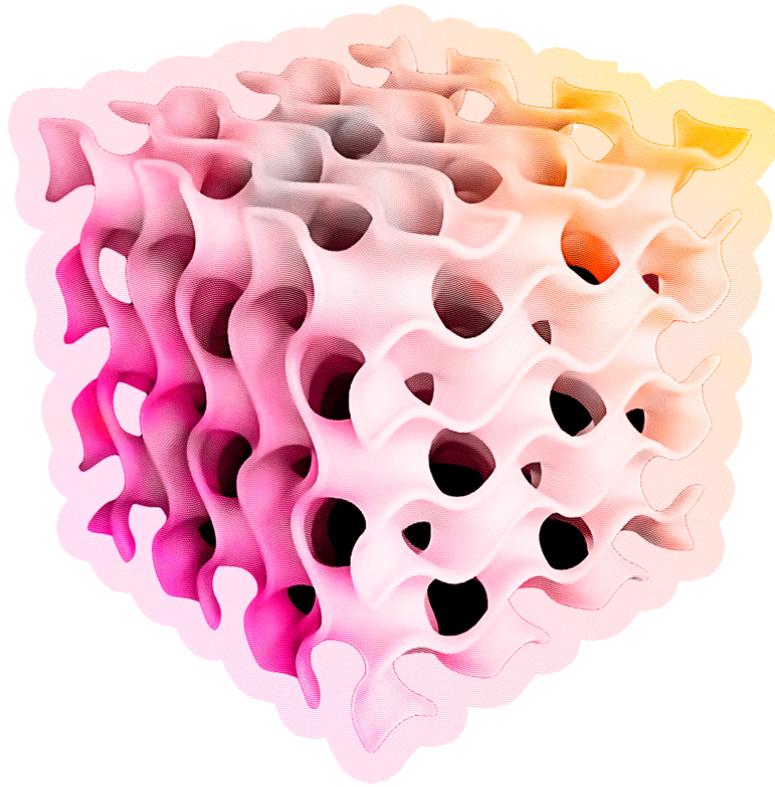


10 - 11 ноября 2022

Москва

| ИНЭОС РАН

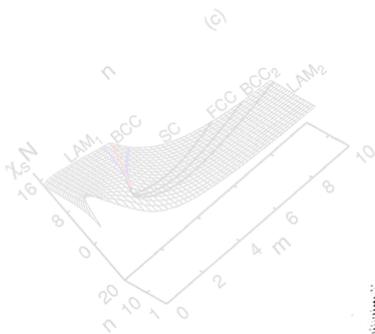


ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ

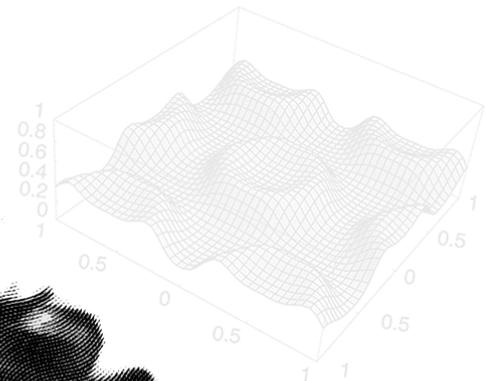
# САМООРГАНИЗАЦИЯ

В «МЯГКИХ» СРЕДАХ

Достижения и современное состояние



$$\sigma(\alpha, \lambda, \beta) = \downarrow + \dots$$



$$Z(\lambda) = (\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow) + (\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow) + (\downarrow \downarrow \downarrow) + (\downarrow \downarrow) + (\downarrow) + \dots$$



памяти  
И.Я.Ерухимовича  
1947-2022

Книга тезисов школы-конференции для  
молодых ученых - **Самоорганизация в  
«мягких» средах: достижения и  
современное состояние**



## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

акад. РАН Хохлов А. Р. (председатель)

проф. РАН Потемкин И.И.  
(сопредседатель)

к.ф.-м.н. Глаголева А.А. (ученый  
секретарь)

д.х.н. Серенко О.А.

д.х.н. Гринберг В.Я.

к.ф.-м.н. Бурова Т. В.

к.ф.-м.н. Рудов А.А.

к.ф.-м.н. Портнов И.В.

к.ф.-м.н. Лазутин А.А.

к.ф.-м.н. Ушакова А.С.

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

д.ф.-м.н. Василевская В.В. (председатель)

д.ф.-м.н. Филиппова О.Е.

проф. РАН Потемкин И.И.

РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ФОНД  
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМЕНИ А.Н.НЕСМЕЯНОВА РАН  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

### Контакты

[soft-matter@poly.phys.msu.ru](mailto:soft-matter@poly.phys.msu.ru)

г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Сайт конференции: <https://polymer.phys.msu.ru/CMC22>



“

Дорогие участники конференции – школы молодых ученых. Как Вы знаете, это особая конференция, посвященная памяти Игоря Яковлевича Ерухимовича. Игорь Яковлевич был великолепным математиком и замечательным физиком. Он занимался многими проблемами полимерной физики, включая самоорганизацию полимеров и микрорасслоения в слабозаряженных полимерных системах. Я работала с Игорем Яковлевичем, когда я была в аспирантуре. Мы опубликовали совместно 3 статьи. Игорь Яковлевич был весьма отзывчивым, приятным в общении человеком, с хорошим чувством юмора. Я бы с удовольствием приняла участие в конференции, но путешествия в наше время дело непростое, так что придется пока ограничиться этим посланием. Я хочу пожелать участникам конференции продуктивной работы, учитесь, дерзайте, открывайте новое. Вы будущее российской полимерной школы, которая внесла немалый вклад в развитие полимерной физики. Есть много интересных и важных проблем, которые ждут своих исследователей, и я надеюсь, что среди Вас найдутся достойные продолжатели теоретического направления, в котором работал Игорь Яковлевич. Успеха Вам в вашей научной работе. До встречи на будущих конференциях.

Елена Евгеньевна Дормидонтова



**ЧЕТВЕРГ - 10 ноября**

9.30-10.00	регистрация	
	Модератор В. В. Василевская	
10.00–10.15	А.Р.Хохлов, И.И. Потемкин	
	Открытие	
10.15-10.40	<b>А. Р. Хохлов</b>	<b>П1</b>
	<u>Современные экологические требования и жизненный цикл полимерных материалов</u>	
10.40-11.05	<b>С. А. Патлажан</b>	<b>П2</b>
	<u>Гидродинамика неньютоновских жидкостей в микроскопических каналах</u>	
11.05-11.30	<b>С. В. Панюков</b>	<b>П3</b>
	<u>Скейлинговая теория полиэлектролитов и их коацерватов</u>	
<b>11.30-12.00 кофе-брейк</b>		
	Модератор А.А. Глаголева	
12.00-12.15	В. В. Палюлин	<b>У1</b>
	<u>Конформационные свойства разветвленных активных полимеров</u>	
12.15-12.30	М. Д. Малышев	<b>У2</b>
	<u>Самоорганизация цистеин-серебряного раствора как пример сложного поведения относительно простой системы</u>	
12.30-12.45	А. О. Курбатов	<b>У3</b>
	<u>Механические свойства расплавов графт-сополимеров различного строения</u>	
12.45-13.00	Н. В. Бушуев	<b>У4</b>
	<u>Моделирование монослоев диблок-сополимерных микрогелей с различными морфологиями на жидкой межфазной границе</u>	
13.00-13.15	Н. Д. Кондратюк	<b>У5</b>
	<u>Прогнозирование свойств углеводов и водных растворов органических молекул методами молекулярной динамики</u>	
<b>13.30-14.30 обед</b>		
	Модератор С. А. Патлажан	
14.30-14.55	<b>В.В. Василевская</b>	<b>П4</b>
	<u>О некоторых необычных самоорганизующихся структурах амфифильных макромолекул</u>	
14.55-15.20	<b>А. Ю. Бобровский</b>	<b>П5</b>
	<u>Процессы фотоориентации в гребнеобразных фотохромных азобензол-содержащих ЖК полимерах</u>	
15.20-15.35	П. В. Долганов	<b>У6</b>
	<u>Самоорганизация в жидкокристаллических средах: достижения и новые вызовы</u>	
15.35-15.50	С. А. Горбачев	<b>У7</b>
	<u>Мезоморфные свойства и синтез цианобифенильных олигомеров с центральным звеном, содержащим уретановый фрагмент</u>	
16.00-17.00	Стендовая сессия 1   С1.1 - С1.27	<b>кофе-брейк</b>



17.00-17.25	<b>А. А. Ярослав</b>	<b>П6</b>
	<u>Анионные липосомы в контакте с катионными полимерами: Экспериментальные результаты и нерешенные проблемы</u>	
17.25-17.40	А. С. Оспенников	<b>У8</b>
	<u>Влияние молекул с различной полярностью на смешанные цилиндрические мицеллы поверхностно-активных веществ</u>	
17.40-17.55	Т. Г. Стаценко	<b>У9</b>
	<u>Полимерные наночастицы на основе латексов как перспективные компоненты чернил для 3D-печати механически активируемых акюаторов</u>	
17.55-18.10	О. В. Лагунова	<b>У10</b>
	<u>Дизайн автоколебательных гелей на основе нового катализатора реакции Белоусова-Жаботинского</u>	
18.10-18.35	<b>В. С. Молчанов</b>	<b>П7</b>
	<u>Восприимчивые вязкоупругие коллоидные сетки нового типа</u>	



## ПЯТНИЦА - 11 ноября

9.30-10.00 Регистрация

Модератор И. И. Потемкин

10.00-10.25 **Е. Ю. Крамаренко** П18

Микрофазное расслоение в растворах слабозаряженных полиэлектролитов и интерполиэлектролитных комплексах

10.25-10.50 **Ю. А. Будков** П19

Теория макроскопических сил в пространственно-неоднородных растворах полиэлектролитов

10.50-11.15 **А. А. Полоцкий** П10

Теоретическое изучение адсорбции случайных и периодических сополимеров на химически неоднородных поверхностях

11.15-11.30 А. Л. Талис У11

Структуры спиральных биополимеров, реализующие некристаллографические симметрии

### 11.30-12.00 кофе-брейк

Модератор В. С. Молчанов

12.00-12.15 К. Б. Шишханова У12

Мягкие нанокompозиты на основе катионного ПАВ и нанотрубок галлуазита

12.15-12.30 Д. В. Вишневецкий У13

Низкомолекулярные гелеобразователи на основе серосодержащих аминокислот и солей серебра: получение и перспективы применения

12.30-12.45 А. А. Беляева У14

Фибриллярные биосовместимые коллоидные гели на основе нанокристаллической целлюлозы и поли(N-изопропилакриламида) для 3D печати

12.45-13.00 С. С. Голубков У15

Формирование фибриллярной структуры в коллоидных гелях на основе нанокристаллической целлюлозы и латексных наночастиц

13.00-13.15 В. А. Пигарева У16

Модификация полидиаллилдиметиламмоний хлорида полиакрилатом натрия и полистиролсульфонатом натрия для создания стойких к смыванию биоцидных покрытий

13.15-13.30 М. М. Авдеев У17

Синтез и анализ «умных» покрытий, полученных методом графтинга «через поверхность», для иммобилизации молекул ПАВ

### 13.30-14.30 обед

Модератор А. А. Полоцкий

14.30-14.55 **К. В. Шайтан** П11

Эффекты вязкости в динамике самоорганизации пространственной структуры биополимеров

14.55-15.20 **А.В. Субботин** П12

Механизмы фазового распада нитей растворов полимеров

15.20-15.35 М. А. Устимова У18

ДНК-индуцированная агрегация бисстириловых красителей



15.35-15.50 В. Н. Морозов У19

Дозиметрические приложения жидкокристаллических дисперсий ДНК

16.00-17.00 Стендовая сессия 2 | С2.1 - С2.27

кофе-брейк

модератор О. Е. Филиппова

17.00-17.15 Е. В. Кузнецова У20

Мицеллы на основе стереокомплексов амфифильных блок-сополимеров лактида и оксида этилена как перспективные средства направленной доставки лекарств

17.15-17.30 О. А. Иванова У21

Влияние изомерного состава на механическое поведение полилактида в различных средах

17.30-17.45 Д. Е. Бурмистров У22

Свойства композитных материалов на основе поли(лактид-ко-гликолида) и боросилоксана с добавлением наночастиц оксидов металлов (ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

17.45-18.00 Е. П. Аксенов У23

Полиимиды, проявляющие обратный электрореологический эффект

18.00-18.25 С.В. Люлин П13

Использование синтетических баз данных для предсказания температуры стеклования полиимидов с помощью графовых сверточных нейронных сетей

18.30-18.40

Подведение итогов, награждение победителей конкурсов стендовых и устных докладов



- C1.1**
- А.С. Рыжова, О.Ю. Колосова, В.И. Лозинский*
- Криогели поливинилового спирта в качестве носителей для «депо-форм» аминокислот одного гомологического ряда
- C1.2**
- Д.А. Мичуров*
- Композитные криогели на основе поливинилового спирта и поли-3-оксибутирата в качестве систем для доставки лекарственных веществ
- C1.3**
- А.И. Герасенкова, И.В. Бакеева, В.И. Лозинский*
- Влияние условий формирования на физико-механические свойства гибридных криогелей ПВС, полученных из ДМСО-растворов полимера с добавками ТМОС
- C1.4**
- К.Д. Бакланова, В.К. Долганов, П.В. Долганов*
- Топология капель и их трансформация в процессе фазового перехода жидкий кристалл – изотропная жидкость
- C1.5**
- Н.А. Спириденко, П.В. Долганов, Е.И. Кац*
- Взаимодействие и самоорганизация топологических дефектов в ограниченной геометрии жидкокристаллических капель
- C1.6**
- И.А. Кузнецов, А.Л. Квятковский, О.Е. Филиппова*
- Экспериментальное изучение влияния добавления декана на форму мицелл в водном растворе цетилтриметиламмония бромида и додецилбензолсульфоната натрия
- C1.7**
- А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова*
- Структура «ожерелье» в бессолевом растворе комплексов ионогенного поверхностно-активного вещества и незаряженного полимера
- C1.8**
- А.И. Иноземцева, М.А. Назаров, А.Д. Николенко, Д.М. Иткис, Е.Ю. Кожунова, А.В. Чертович, А.Р. Хохлов*
- Электрохимические свойства редокс-активных микрогелей для применения в проточных аккумуляторах
- C1.9**
- А.В. Сорокин, С.С. Гончарова, М.С. Лавлинская, М.Г. Холявка, В.Г. Артюхов*
- Образование комплекса бромелина, папаина и фицина и графт-сополимера карбоксиметилцеллюлозы и N-винилимидазола повышает активность цистеиновых протеаз
- C1.10**
- Н.О. Гегель, Д.А. Руденко, А.Б. Шиповская*
- Анизотропия оптической активности пленок L- и D-аскорбата хитозана
- C1.11**
- К.М. Шипенко, Е.Ю. Петрова, Т.Н. Луговицкая, А.Б. Шиповская*
- Самоорганизация в растворах L- и D-аспарагината хитозана при формировании микрочастиц
- C1.12**
- В.А. Калинин, Л.А. Антина*
- Солюбилизация BODIPY люминофоров плуроником F-127



- Д.М. Ковалев, В.С. Кравченко, И. И. Потёмкин* **C1.13**  
Компьютерное моделирование самоорганизации смесей различных типов ПАВ в водомасляных растворах
- В.С. Кравченко, И.И. Потёмкин* **C1.14**  
Компьютерное моделирование динамики коллапса заряженных термочувствительных микрогелей в растворителе с противоположно заряженными ПАВ
- Ю.А. Пучкова, Н.Г. Седуш* **C1.15**  
Получение биосовместимых наночастиц на основе амфифильных сополимеров PEG-PLA в качестве носителей противоракового препарата оксалиплатина
- Е.Р. Пархоменко, А.И. Барабанова, А.В. Ворожейкина, И.В. Благодатских, О.В. Вышиванная* **C1.16**  
Конформационное поведение статистических сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола
- А.С. Семкина, Ю.Д. Загоскин, С.Н. Чвалун* **C1.17**  
Гелеобразование в водных растворах амфифильных блок-сополимеров ПЛА-ПЭГ-ПЛА
- М.А. Ракитина, А.Р. Сайфутдинова, К.А. Чередниченко* **C1.18**  
Получение энергосберегающих нанокомпозитов на основе природных волокнистых материалов
- А.Р. Сайфутдинова, М.А. Ракитина, В.А. Винокуров* **C1.19**  
Разработка композитных наноматериалов на основе мицелия грибов
- А.А. Осипенко, И.С. Гаркушина* **C1.20**  
Исследование морфологии сорбентов на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата методом сканирующей электронной микроскопии
- Ю.С. Разуваева, Р.Р. Кашипов, А.Ю. Зиганишина, В.В. Сальников, Л.Я. Захарова* **C1.21**  
Влияние катионного калекс[4]резорцина на самоорганизацию казеината натрия
- И.К. Бакулин* **C1.22**  
Свойства циклических полимеров этиленоксида: метод молекулярной динамики
- В.И. Дещеня, Н.Д. Кондратюк, А.В. Ланкин, Г.Э. Норман* **C1.23**  
Моделирование водных растворов сахаров методом молекулярной динамики
- Ю.А. Будков, Н.Н. Каликин, А.Л. Колесников* **C1.24**  
Молекулярная теория электростатического коллапса дипольного полимерного геля
- Г.А. Шульдяков, Д.Е. Ларин* **C1.25**  
Диаграмма состояний разбавленного раствора амфифильных P-Graft-H макромолекул: влияния ориентационной подвижности боковых групп
- К.А. Литвин, А.О. Курбатов, Е.Ю. Крамаренко* **C1.26**  
Компьютерное моделирование карбосилановых дендримеров различных поколений и строения в плоских щелях



*М.А. Логунов, Н.Д. Орехов*

C1.27

Молекулярно-динамическое исследование роли межмолекулярных зацеплений в процессах образования пор при деформировании полиэтилена

Стендовая сессия 2 | ПЯТНИЦА - 11 ноября

*М.Г. Холявка, С.М. Панкова, В.Г. Артюхов*

C2.1

Гели хитозана и сукцината хитозана как фотопротекторы для трипсина

*М.С. Лавлинская, А.В. Сорокин, С.С. Гончарова, М.Г. Холявка, В.Г. Артюхов*

C2.2

Повышение удельной протеолитической активности фицина путем его конъюгирования с карбоксиметилцеллюлозой и ее производными

*О.Е. Филиппова, А.В. Шибает, И.С. Тимченко*

C2.3

Гидрогели природного полимера, управляемые магнитным полем, для создания «мягких» манипуляторов

*С.А. Костров, Е.Е. Махаева, С.С. Шейко, Е.Ю. Крамаренко*

C2.4

Перестройка магнитных частиц внутри магнитополимерных композиций за счет температурного и магнитного воздействия

*Д.Е. Крюкова, В.В. Спиридонов*

C2.5

Исследование взаимодействия магнитных микрогелей на основе натриевой соли гиалуроновой кислоты с линейными полианионами

*А.Р. Лукманова, В.В. Спиридонов*

C2.6

Получение микрогелей на основе альгината натрия, модифицированного ионами  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , и изучение их ферментативного распада

*Д.А. Степанова, В.А. Пигарева, А.В. Сыбачин*

C2.7

Ансамбли карбоксиметилциклодекстринов на катионных липосомах как ёмкие наноконтейнеры для гидрофобных молекул

*И.С. Чащин, М.С. Рубина, М.А. Пигалева*

C2.8

Исследование закономерностей формирования ультратонких покрытий хитозан/плюроник (F127) при нанесении из водных растворов кислот

*В.А. Курочкина, Т.С. Бабичева, С.Л. Шмаков, А.Б. Шиповская*

C2.9

Влияние природы нейтрализующего реагента на процесс формирования самоорганизованной многослойной гель-плёнки хитозана

*А.В. Самородский, А.А. Глаголева, В.В. Василевская, А.И. Орешкин, Д.А.Музыченко*

C2.10

Адсорбция фторсодержащих фуллеренов на поверхность Au(111): моделирование ReaxFF и эксперимент



<u>З.Р. Сараев, А.А. Лазутин</u>	C2.11
<u>Самоорганизация амфифильных гомополимером, привитых к сферической наночастице</u>	
<u>А.С. Иванова, А.А. Полоцкий</u>	C2.12
<u>Адсорбция случайного сополимера на неоднородной периодической поверхности: теоретическое исследование с помощью частично направленной модели полимера</u>	
<u>С.И. Жолудев, А.А. Ларина, Р.А. Гумеров, И.И.Потемкин</u>	C2.13
<u>Жидкокристаллическое упорядочение цилиндрических микрогелей в растворе: компьютерное моделирование</u>	
<u>И.В. Портнов, И.И. Потемкин</u>	C2.14
<u>Компьютерное моделирование гелеобразования ассоциативных АВА телехеликов в эмульсиях</u>	
<u>А.О. Григорьева, С.Д. Зайцев</u>	C2.15
<u>Амфифильные сополимеры на основе фторакрилатов: поведение на границе раздела фаз вода/воздух</u>	
<u>А.В. Ворожейкина, А.И. Барабанова</u>	C2.16
<u>Ассоциативное поведение стимул-чувствительных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола в катализе</u>	
<u>А.Д.Иваненко, Ю.А.Пучкова, Н.Г.Седуш</u>	C2.17
<u>Линейные блок-сополимеры полилактида: синтез и исследование самоорганизации в водной среде</u>	
<u>Е.И. Лозинская, Д.О. Понкратов, А.В. Чучалов, А. А. Гаврилов, И.А. Малышкина, А.С. Шаплов, Patrick Gryan</u>	C2.18
<u>Блок-сополимеры с одним типом подвижных зарядов: влияние химического строения на свойства и морфологическую организацию</u>	
<u>У. Хао, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова</u>	C2.19
<u>Концентрационные зависимости реологических свойств рН чувствительных растворов червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ</u>	
<u>А.С. Захаров, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова</u>	C2.20
<u>Реологические свойства суспензий наночастиц глины и червеобразных мицелл ПАВ</u>	
<u>А.Ю. Тетерина, В.Э. Фетисова, П.В. Смирнова, В.С. Комлев</u>	C2.21
<u>Тканевые эквиваленты на основе биополимеров с пролонгированным антибактериальным эффектом для лечения поражений кожных покровов</u>	
<u>А.С. Оспенников, А.В. Шibaев, Г.В. Корнилаева, В.Ф. Ларичев, И.Т. Федякина, W.J. Liu, T.M.L. Souza, G.F.Gao, А.С. Тургиев, Э.В. Карамов, О.Е. Филиппова</u>	C2.22
<u>Дезинфицирующие средства на основе комплексов хитозана с поверхностно-активным веществом</u>	
<u>Т.Ю. Мерзлякова, Ю.Д. Гордиевская, Е.Ю. Крамаренко</u>	C2.23
<u>Влияние внешнего электрического поля на растяжение цепи с полярными группами</u>	



- К.А. Белкина, А.И. Буглаков, Д.Е. Ларин, В.В. Василевская* **C2.24**  
Самосборка супрамолекулярных гребнеобразных сополимеров с обратимо изменяемой плотностью пришивки боковых цепей
- Д. М. Мозеров, А. А. Рудов* **C2.25**  
Самоорганизация микрогелей на поверхности заряженной капсулы
- Е.К. Кузнецова, О.Е. Филиппова, А.В. Шибает* **C2.26**  
Создание микрогелей производных гуара методом эмульсионного сшивания
- М.Е. Смирнова, А.А. Гаврилов, Д.Е. Ларин, А.В. Шибает, О.Е. Филиппова* **C2.27**  
Закономерности гелеобразования в растворах поливинилового спирта в присутствии динамического ковалентного сшивателя



## **П1 Современные экологические требования и жизненный цикл полимерных материалов**

*А.Р. Хохлов<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

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



## П2 Гидродинамика неньютоновских жидкостей в микроскопических каналах

*С.А. Патлажан<sup>1,2</sup>, Д.Е. Роцин<sup>1</sup>, С.А. Вагнер<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

<sup>3</sup>Институт бионических технологий и инжиниринга, 1-й Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова

\*e-mail: sapat@yandex.ru

В докладе обсуждаются эффекты неньютоновских полимерных жидкостей при течении в микроканалах. Такие задачи продиктованы необходимостью понимания механизмов интенсификации физическо-химических процессов в микрожидкостных устройствах. В докладе будут затронуты следующие вопросы:

- 1) Снижение гидродинамического сопротивления капилляров.
- 2) Особенности перемешивания низкомолекулярных и полимерных жидкостей в микроканалах с супергидрофобным покрытием.
- 3) Закономерности перемешивания жидкостей в микрокаплях при течении в микроканалах с ньютоновскими и псевдопластичными средами.
- 4) Особенности формирования и деформационного поведения капель в микроканалах.

Результаты исследований получены методами численного моделирования. Будет показано, что в микроканалах с текстурированным супергидрофобным покрытием растворы полимеров могут на порядок увеличить эффективную длину скольжения и, как следствие, значительно сокращать гидродинамическое сопротивление. Этот эффект, однако, приводит к снижению интенсивности смешения полимерных сред. С другой стороны, смешивание жидкостей в микрокаплях также зависит от реологических свойств внешней среды. При этом, как и в предыдущем случае, эффективность перемешивания в микрокапле при обтекании растворами полимеров заметно ниже, чем в ньютоновских жидкостях, а размер формирующихся капель возрастает.

*Работа выполнена при финансовой поддержке госпрограмм № 1021051402771-1-1.4.4 ФИЦ ХФ РАН и 0089-2019-0001 ФИЦ ПХФ МХ РАН.*

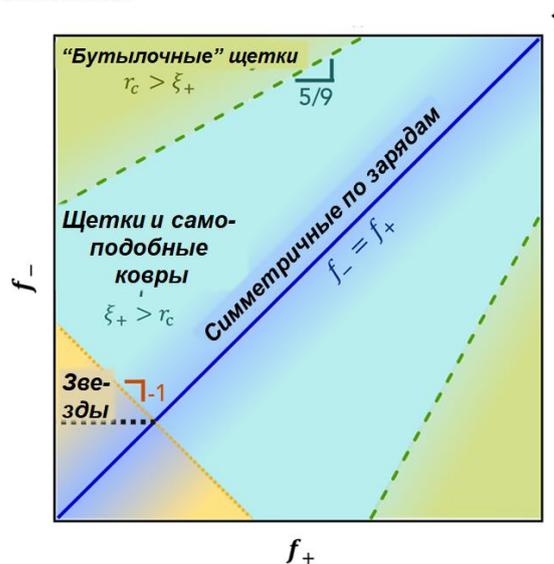
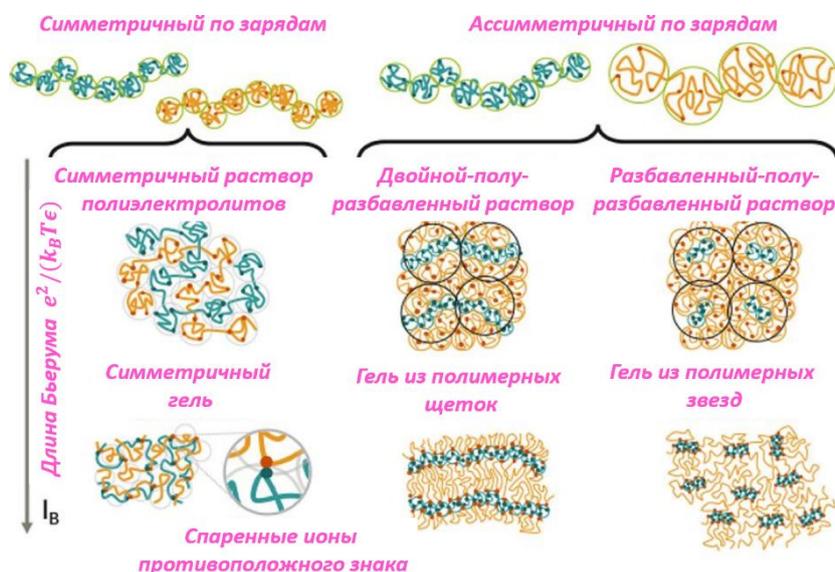


# ПЗ Скейлинговая теория полиэлектролитов и их коацерватов

С. В. Панюков

Отделение теоретической физики им. И.Е. Тамма ФИАН,  
Кафедра Теоретической физики МФТИ, Москва  
e-mail: s.panyukov@gmail.com

Построена скейлинговая теория противоположно заряженных полимеров с различной молекулярной архитектурой, находящихся в хорошем и -растворителях. Асимметрия зарядов цепей полианионов и поликатионов описывается отношением долей  $f_-$  и  $f_+$  их заряженных мономеров. Симметричные по зарядам полиэлектролиты с  $f_- = f_+$  формируют жидкий коацерват, в котором возникающее из-за флуктуационных эффектов притяжение полимерных цепей стабилизируется осмотическим отталкиванием цепочек друг от друга. Спаривание ионов с увеличением силы электростатического взаимодействия приводит к образованию полимерной сетки. При  $f_- > f_+$  цепочки с более высокой линейной плотностью заряда создают сильное электрическое поле, которое притягивает противоположно заряженные полиэлектролиты с более низкой плотностью заряда. Структура полимерного коацервата определяется условием баланса многих сил: электростатического притяжения между противоположно заряженными полиэлектролитами (которое регулируется изменением диэлектрической проницаемости раствора  $\epsilon$ ), отталкивания между одинаково заряженными полиэлектролитами, короткодействующим отталкиванием (регулируется изменением качества растворителя) и энтропийной упругостью полимерных цепей. Полученные результаты находятся в согласии с имеющимися численными симуляциями полиэлектролитных систем.



## П4 О некоторых необычных самоорганизующихся структурах амфифильных макромолекул

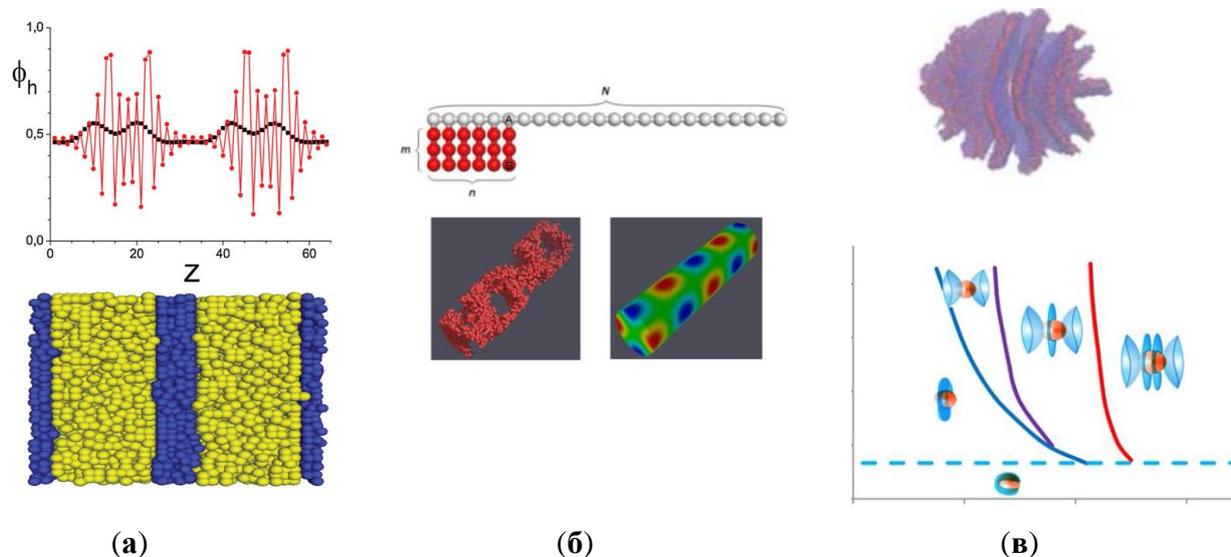
*В. В. Василевская<sup>1,2</sup>, А. А. Глаголева<sup>1</sup>, А. Е. Лазутин<sup>1</sup>, А. С. Ушакова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

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

\*e-mail: vvvvas@polly.phys.msu.ru

В докладе обсуждаются эффекты (Рис.1), которым были посвящены совместные работы с И. Я. Ерухимовичем [1-2], и эффекты, описание которых стало возможным благодаря его советам и обсуждениям [3-4].



**Рисунок 1.** Структурирование растворителя в ламелярной фазе (а), формирование катеноидоподобных ламелей в тонких капиллярах (б), образование тонких ламелей в привитых к сферической частице слоях (в).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20104).*

### Литература

[1] *Glagoleva A., Erukhimovich I., Vasilevskaya V., Voids' microstructuring in lamellar phase of amphiphilic macromolecules, Macromolecul. Theory and Simul. 22, 31 (2013).*

[2] *Glagoleva A.A, Erukhimovich I.E, Vasilevskaya V.V., Microphase separation of amphiphilic diblock copolymers under cylindrical confinement: strong finite effect, INEOS OPEN 2, 55 (2019).*

[3] *Ushakova A. S., Lazutin A. A., Vasilevskaya V. V., Flower-like structures of nanoparticles decorated by amphiphilic homopolymers, Macromolecules 54, 6285 (2021).*

[4] *Ushakova A. S., Vasilevskaya V. V.. Hedgehog, chamomile and multipetal polymeric structures on the nanoparticle surface: theoretical insights, Polymers 14, 4358 (2022).*



## П5 Процессы фотоориентации в гребнеобразных фотохромных азобензол-содержащих ЖК полимерах

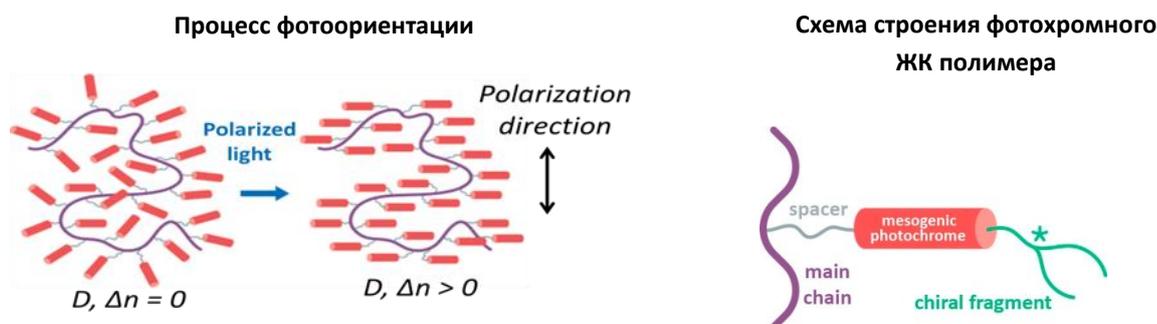
*А.Ю. Бобровский<sup>1\*</sup>, А.И. Бойчук<sup>1</sup>, В.П. Шубаев<sup>1</sup>, М. Cigl<sup>2</sup>, V. Hamplová<sup>2</sup>, А. Bubnov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Химический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова,

\*e-mail: bbrvsky@yahoo.com

<sup>2</sup>Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, 1999/2 Na Slovance, 182 21 Prague 8, Czech Republic

Создание стимул-чувствительных самоорганизующихся материалов является одной из важнейших задач современной науки. Среди таких систем особый интерес представляют жидкокристаллические (ЖК) гребнеобразные полимеры с фотохромными группами, так как они сочетают в себе способность образовывать ЖК фазу, фиксировать её в стеклообразном состоянии и изменять структуру и оптические свойства под действием света. Одним из наиболее эффективных методов фоторегулирования структуры и оптических свойств полимерных ЖК систем являются процессы фотоориентации: при облучении полимерных плёнок поляризованным светом происходит ориентация фотохромных и мезогенных групп в направлении перпендикулярном плоскости поляризации (**рис. 1**).



**Рис. 1.** Схема процесса фотоориентации (слева) и строения фотохромных ЖК полимеров, изученных в работе (справа).

Процессы фотоориентации приводят к появлению линейного дихроизма  $D$  и двулучепреломления  $\Delta n$  в полимерных аморфных или неориентированных пленках, что открывает возможности для создания на их основе материалов для фотоники и оптоэлектроники.

В работе изучены особенности процессов фотоориентации под действием видимого и УФ света в плёнках новых гребнеобразных полиакрилатов и полиметакрилатов с различным строением фотохромных боковых групп на основе азобензола (**рис. 1**). Проведено систематическое исследование влияния структуры различных фрагментов макромолекулы, таких как длина спейсера и концевой хирального фрагмента, тип и длина бокового заместителя в азобензольном фрагменте на скорость процесса фотоориентации и величину индуцированного дихроизма.

Продемонстрированы возможности наноструктурирования поверхности плёнок фотохромных полимеров и, в частности, обнаружено формирование «кратеров» при облучении сфокусированным пучком зелёного лазера (532 нм) и, наоборот, «холмов» при использовании красного лазера (633 нм).

Обнаруженные закономерности представляют значительный интерес с точки зрения фундаментальной науки и для возможных практических применений.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (19-53-26007) и Российского научного фонда (22-13-00055).*



## **П6 Анионные липосомы в контакте с катионными полимерами: Экспериментальные результаты и нерешенные проблемы**

*А.А. Ярославов*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы 1-3  
e-mail: yaroslav@belozersky.msu.ru

В докладе обсуждаются состав и строение электростатических комплексов, полученных при взаимодействии синтетических катионных полимеров и катионных коллоидных частиц с анионными бислойными липидными везикулами (липосомами). Образование поликомплексов сопровождается существенными структурными перестройками (латеральной сегрегацией и трансмембранной миграцией липидов, образованием дефектов в липидном бислое, встраиванием катионных фрагментов в липидный бислой и проч.) и морфологическими изменениями в липосомальных мембранах (слиянием липосом и их разрушением). Полученные результаты представляют интерес для интерпретации биологической активности полиэлектролитов и формирования липосомальных носителей для транспорта лекарственных веществ. Сформулированы нерешенные проблемы, касающиеся механизмов формирования и свойств поликомплексов.



## П7 Восприимчивые вязкоупругие коллоидные сетки нового типа

*В.С. Молчанов\**, *О.Е. Филиппова*

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 199991, Москва, Ленинские Горы ½  
\*e-mail: molchan@polly.phys.msu.ru

Современные коллоидные многокомпонентные гелеподобные системы на основе цилиндрических (червеобразных) мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) и наночастиц различной формы, самоорганизующихся в водной среде, привлекают внимание исследователей как адаптивные или умные мягкие системы, способные к перестроению структуры и изменению механических свойств под воздействием внешних факторов или небольших изменений состава системы. Механизм изменения структуры системы обычно реализуется через влияние на физические взаимодействия: гидрофобные, электростатические, магнитные и т.д. [1,2]. Такие системы используются в косметике, бытовой химии, в нефтедобыче для технологии гидроразрыва пласта.

Червеобразные мицеллы ПАВ – это гибкие цилиндрические мицеллы – полимероподобные цепи, достигающие в длину десятков микрон при поперечном размере 4–6 нм. Такие мицеллярные цепи подобно полимерным способны переплетаться в растворе с образованием трехмерной сетки и придавать им уникальные вязкоупругие свойства [1-3].

В работе были созданы червеобразные мицеллы на основе смеси цвиттерионного и анионного ПАВв. Показано, что реологические свойства растворов немонотонно изменяются при увеличении количества ПАВ, так как кроме роста числа мицелл растет их длина и появляются разветвленные мицеллы [3]. Изменения структуры мицелл вызваны экранировкой электростатических взаимодействий на поверхности мицелл при увеличении количества ионов соли. Обнаружено, что нанопластины глины бентонит могут быть использованы для изменения свойств сеток переплетенных червеобразных мицелл ПАВ [4-5]. Было показано, что червеобразные мицеллы прикрепляются торцевыми частями к слою ПАВ, на поверхности частиц, что является выгодным, так как уменьшается количество энергетически невыгодных торцевых частей мицелл. Таким образом наночастицы работают как мультифункциональные физические сшивки в сетке. Обнаружено, что наиболее прочные сшивки между мицеллами и наночастицами образуются в случае частично разветвленных мицелл, что объясняется тем, что кривизна мицеллы в области ветвления близка кривизне участка мицеллы в области сшивки с нанопластиной. В результате образования физических сшивок время релаксации и вязкость таких вязкоупругих растворов увеличивается в 15 раз.

Таким образом впервые созданы и изучены нанокомпозитные коллоидные гелеподобные сетки червеобразных мицелл и нанопластин глины и обнаружены условия формирования прочных сшивок между ними.

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

### Литература

1. А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова, Полимероподобные червеобразные мицеллы ионогенных поверхностно-активных веществ: структура и реологические свойства, Высокомолекулярные соединения Серия А, **61(2)**, 180–192, (2019).
2. V.S. Molchanov, M.A. Efremova, A.S. Orekhov, Arkharova N.A., Philippova O.E., Soft nanocomposites based on nanoclay particles and mixed wormlike micelles of surfactants, Journal of Molecular Liquids, **315**, 113684 (2020).
3. В.С. Молчанов, А.И. Куклин, А.С. Орехов, Архарова Н.А., Филиппова О.Е., Сетки “живых” мицеллярных цепей, наполненные природными наночастицами, Высокомолекулярные соединения Серия С, **63(2)**, 159–170 (2021).



## П8 Микрофазное расслоение в растворах слабозаряженных полиэлектролитов и интерполиэлектролитных комплексах

Е.Ю. Крамаренко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
физический факультет, г. Москва

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской  
академии наук, г. Москва

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии  
наук, г. Москва

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

Возможность микрофазного расслоения в полуразбавленном растворе слабозаряженного полиэлектролита в плохом растворителе с образованием термодинамически равновесной структуры, характеризующейся чередующимися нанодоменами с повышенной и пониженной плотностью полимера, была теоретически предсказана в работах [1,2], с тех пор это явление изучалось в различных полиэлектролитных системах. В докладе мы обсудим основной физический механизм стабилизации нанодоменной структуры в полиэлектролитах в сравнении с таковой в блок-сополимерах. Кроме того, мы рассмотрим некоторые новые аспекты микрофазного расслоения в ион-содержащих полимерных системах. Во-первых, исследуем влияние ионной ассоциации, т.е. образования ионных пар и мультиплетов между противоионами и ионами на полимерных цепях, а также различия диэлектрической проницаемости полимера и растворителя на стабильность микрофазно-разделенных структур в растворах полиэлектролитов [3]. Будет показана возможность существования качественно нового типа микрофазного разделения, реализуемого при высоких концентрациях полимера, когда наиболее выражены процессы ассоциации ионов. Во-вторых, мы рассмотрим особенности микрофазного расслоения в интерполиэлектролитных комплексах (ИПЭК), образующихся в результате ассоциации противоположно и слабо заряженных полиэлектролитов, которые не смешиваются, когда они не заряжены. Будет обсуждаться фазовая диаграмма раствора противоположно заряженных полиионов в зависимости от концентрации солей и несовместимости полимеров [4]. Будут представлены теоретические результаты, полученные в рамках теории сильной сегрегации, описывающие равновесную морфологию и размеры образующихся в ИПЭК наноструктур, и их сравнение с данными моделирования методом диссипативной динамики частиц (DPD) [5]. Кроме того, проанализировано влияние несовместимости, а также зарядовой асимметрии полиэлектролитных цепей на морфологию и структуру наноагрегатов ИПЭК в разбавленных растворах [6].

### Литература

- [1] Борю, В.Ю., Ерухимович, И.Я., Структурные фазовые переходы в растворах слабозаряженных полиэлектролитов, *ДАН*, **286**, 1373 (1986).
- [2] Borue, V.Yu., Erukhimovich, I.Ya. A statistical theory of weakly charged polyelectrolytes: fluctuations, equation of state, and microphase separation. *Macromolecules*, **21**, 3240 (1988).
- [3] Rumyantsev, A.M., Kramarenko, E.Yu. *Soft Matter*, **13**, 6831 (2017).
- [4] Rumyantsev, A.M., Kramarenko, E.Yu., Borisov O.V. *Macromolecules*, **51**, 6587 (2018).
- [5] Rumyantsev, A.M., Gavrilov, A.A., Kramarenko, E.Yu. *Macromolecules*, **52**, 7167 (2019).
- [6] Saha, B., Gordievskaya, Yu.D., De, P., Kramarenko, E.Yu. *Macromolecules*, **53**, 24, 10754 (2020).



## П9 Теория макроскопических сил в пространственно-неоднородных растворах полиэлектролитов

*Ю.А. Будков<sup>1,2</sup>, Н.Н. Каликин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>МИЭМ НИУ ВШЭ, Департамент прикладной математики, Москва, Таллинская, 34

<sup>2</sup>ИХР РАН, Иваново, Академическая, 1

\*e-mail: ybudkov@hse.ru

Будет представлена теория самосогласованного поля макроскопических сил в пространственно-неоднородных растворах гибкоцепных полиэлектролитов. Будет выведено аналитическое выражение для тензора напряжений, состоящее из трех членов: изотропного гидростатического вклада, электростатического (максвелловского) тензора напряжений и вклада, обусловленного конформационной энтропией полимерных цепей — конформационного тензора напряжения. Будет продемонстрировано применение теории к описанию растворов полиэлектролитов, заключенных в проводящую щелевую нанопору. Будет показано аномальное поведение расклинивающего давления и дифференциальной электрической емкости.



## П10 Теоретическое изучение адсорбции случайных и периодических сополимеров на химически неоднородных поверхностях

*А.А. Полоцкий\**, А.С. Иванова

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

\*e-mail: alexey.polotsky@gmail.com

Адсорбция полимеров на границах раздела фаз играет важную роль в физике полимеров, коллоидной химии, хроматографии и т. д. Случай, когда и полимер, и поверхность неоднородны по химическому составу, наиболее сложен и интересен, поскольку следует учитывать особенности распределений мономерных звеньев в последовательности гетерополимера и сайтов на неоднородной поверхности.

Доклад посвящен теоретическому исследованию адсорбции одиночной макромолекулы случайного или периодического сополимера на химически гетерогенной поверхности с помощью двумерной модели частично направленного полимера, взаимодействующего с одномерной линейной непроницаемой поверхностью. Эта модель является самой простой, то есть, «минимальной», моделью для изучения такой системы. Достоинством направленных моделей полимеров является то, что они допускают точное решение задачи в рамках метода производящих функций. Мы обсудим адсорбцию случайного сополимера на случайной поверхности [1], периодического сополимера на периодической поверхности [2] и случайного сополимера на регулярной периодической поверхности [3] и покажем, в каких случаях мы сталкиваемся с эффектом «молекулярного узнавания», когда сополимер предпочтительно адсорбируется на поверхности с определенным «рисунком».

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00531.*

### Литература

[1] Polotsky A.A. Directed walk model of random copolymer adsorption onto random surface. *J. Phys. A: Math. Theor.*, **45**, 425004 (2012).

[2] Polotsky A.A. Adsorption of a periodic heteropolymer onto a periodic heterogeneous surface: a directed walk model. *J. Phys. A: Math. Theor.*, **47**, 245002 (2014).

[3] Ivanova A.S., Polotsky A.A. Random copolymer adsorption onto a periodic heterogeneous surface: A partially directed walk model, *Phys. Rev. E*, **106**, 034501 (2022).



# П11 Эффекты вязкости в динамике самоорганизации пространственной структуры биополимеров

К.В. Шайтан

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва  
e-mail: shaytan49@ya.ru

Молекулярные и надмолекулярные биологические процессы происходят в вязких средах. Силы трения для частицы при движении в вязкой среде пропорциональны вязкости и приводят к диссипации энергии движения в тепло. Однако у вязкости есть еще одна важная функция, смысл которой раскрывается в докладе. Рассматривается пример молекулярной динамики фолдинга полипептидной цепи из 150 остатков в среде с вязкостью порядка вязкости воды. Полипептидная цепь сворачивается в спиральную конформацию и далее формируется один из характерных фолдов, который встречается в белках. Анализ динамики двугранных углов полипептидной цепи показывает, что имеется высокая степень корреляции поворотов в вязкой среде. Моделирование динамики той же системы в среде с вязкостью ниже критической нарушает корреляцию вращений по торсионным углам и макромолекула сворачивается в стохастическую глобулу. Этот пример демонстрирует "организующее" влияние вязкости на динамику системы из большого числа взаимодействующих частиц.

Проводится анализ динамики в сильно вязких средах из первых принципов с использованием методов многомерной геометрии. Показано, что динамика системы из большого числа взаимодействующих частиц в сильно вязкой среде подчиняется определенным статистическим закономерностям, которые работают тем точнее, чем большее число степеней свободы участвуют в процессе [1]. Используются простые и наглядные геометрические свойства многомерных сфер и теорема о практически постоянном значении хорошей физической функции большого числа переменных на поверхности гиперсферы конечного радиуса. Обсуждаются законы сохранения для механики системы взаимодействующих частиц в сильно вязких средах. Показано, что в сильно вязких средах реализуются несколько экстремальных принципов для динамики макромолекул, которые работают при спонтанном сворачивании:

- Средняя скорость диссипации энергии практически равномерно распределена по всем степеням свободы.
- Движение происходит таким образом, чтобы одновременно выполнялись условия максимально возможной скорости уменьшения потенциальной энергии системы и минимально возможной скорости диссипации энергии по сравнению со всеми другими виртуальными перемещениями.

Обсуждаемые закономерности применены к проблемам спонтанного формирования пространственных структур линейных биополимеров в водной среде [1,2]. Показано, что движение репрезентативной точки по многомерному энергетическому ландшафту с наибольшей вероятностью происходит по условно гладким траекториям, избегая резких изменений потенциальной энергии по относительно небольшому числу степеней свободы. Это уменьшает вероятность попадания репрезентативной точки в "энергетические ловушки" по пути к глобальному минимуму энергии.

## Литература

[1] *Shaitan K.V. Variational Principles in the Mechanics of Conformational Motions of Macromolecules in a Viscous Medium. Biophysics, 63, 1(2018). DOI: 10.1134/S0006350918010165*

[2] *Shaitan K.V. Hidden Symmetry Effects in the Dynamics of Linear Polymers and Biopolymers. Biophysics, 67, 386(2022). DOI: 10.1134/S0006350922030204*



## П12 Механизмы фазового распада нитей растворов полимеров

*А.В. Субботин*

Лаборатория реологии полимеров ИНХС РАН и Лаборатория физикохимии  
модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН  
e-mail: subbotin@ips.ac.ru

В докладе будет обсуждаться капиллярное утонение и фазовый распад нитей разбавленных растворов полимеров, сопровождающийся выделением растворителя. Эксперименты показывают, что на последней стадии утонения, когда макромолекулы разворачиваются вдоль оси растяжения, происходит формирование структуры типа ожерелья из бусин. Эта структура не может быть объяснена классической теорией Плато-Рэлея. Предлагается два механизма, отвечающих за ее образование. В основе первого механизма лежит изменение баланса сил притяжения и отталкивания между макромолекулами при растяжении: ориентированные цепи начинают притягиваться за счет уменьшения их стерического отталкивания. В результате происходит спиnodальный распад раствора с образованием сетки из микрофибрилл. Затем эта сетка коллапсирует, а растворитель выходит на поверхность и образует капли. Второй механизм возникает в ультратонких нитях, диаметр которых меньше длины макромолекул. Разделение фаз здесь происходит за счет капиллярных сил: растворитель выдавливается на поверхность нити, образуя кольцевидные капли различного размера, а полимерная фаза концентрируется в центре, что ведет к уменьшению общей поверхностной энергии. Утонение останавливается, когда осмотическое давление полимера начинает уравнивать капиллярные силы.

*Работа поддержана грантом РФФ № 20-19- 00194*

### Литература

1. Subbotin A.V., Semenov A.N. //Dynamics of Dilute Polymer Solutions at the Final Stages of Capillary Thinning. *Macromolecules*, 55, 2096–2108 (2022).
2. Subbotin A.V., Semenov A.N. //Multiple droplets formation in ultrathin bridges of rigid rod dispersions. *J.Rheol.* 64, 13–27 (2020).
3. Semenov A. N., Subbotin A.V. //Phase separation kinetics in unentangled polymer solutions under high-rate extension. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 55, 623-637 (2017).



## П13 Использование синтетических баз данных для предсказания температуры стеклования полиимидов с помощью графовых сверточных нейронных сетей

*С.В. Люлин<sup>1\*</sup>, И.В. Волгин<sup>1</sup>, Ю.В. Визильтер<sup>2</sup>, В.С. Горбацевич<sup>2</sup>, П.А. Батырь<sup>2</sup>,  
А.В. Мацевич<sup>3</sup>, А.Ю. Добровский<sup>1</sup>, М.В. Андреева<sup>1</sup>, В.М. Назарычев<sup>1</sup>, С.В. Ларин<sup>1</sup>,  
М.Я. Гойхман<sup>1</sup>, А.А. Аскадский<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский институт авиационных систем

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

\*sergey.v.lyulin@gmail.com:

В настоящей работе на примере полиимидов (ПИ) исследована проблема использования методов машинного обучения на основе графовых сверточных нейронных сетей (GCNN) для прогнозирования температуры стеклования  $T_g$ . Для обучения GCNN предложена оригинальная методика использования подхода «обучения с переносом» с помощью «синтетических» (расчетных) баз данных для предварительного обучения и небольшого экспериментального набора данных для окончательной настройки. Разработанная «синтетическая» база данных содержит более 6 миллионов комбинаторно сгенерированных повторяющихся единиц ПИ и теоретические значения их  $T_g$ , рассчитанные с помощью вычислительной схемы А.А. Аскадского.

В результате была разработана GCNN, которая позволяет оценить  $T_g$  ПИ со средней абсолютной ошибкой (MAE) около 20 К, что в 1,5 раза ниже, чем в случае прямого использования метода Аскадского (33 К). Для доказательства эффективности предложенной архитектуры GCNN и методики обучения для прогнозирования свойств полимеров мы также использовали «обучение с переносом» для разработки альтернативной GCNN, предварительно обученной на прокси-характеристиках, взятых из популярной квантово-химической базы данных QM9 для малых соединений, и окончательно настроенной с помощью отобранных экспериментальных значений  $T_g$ . Полученные результаты показывают, что предварительное обучение GCNN на наборе данных «синтетических» полимеров обеспечивает MAE почти в два раза ниже, чем в случае использования набора данных QM9 на этапе предварительного обучения (~41 К).

Полученные результаты подтверждают необходимость использования полимерных наборов данных для разработки глубоких нейронных сетей, и в частности GCNN, для эффективного прогнозирования свойств полимеров. Предложенная методология является достаточно универсальной и может быть обобщена для прогнозирования других свойств различных полимеров и сополимеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00066, (<https://rscf.ru/en/project/22-13-00066/>)*



## У1 Конформационные свойства разветвленных активных полимеров

*В.В. Палюлин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар д.30, стр.1  
Москва 121205, Россия  
\*e-mail: v.palyulin@skoltech.ru

Изучение свойств активной материи является одним из актуальных направлений физики мягкого вещества. В отличие от систем пассивных частиц, системы активных являются термодинамически неравновесными. С одной стороны, неравновесность системы приводит к новым эффектам и явлениям, нетипичным для пассивных систем. С другой стороны, она лучше соответствует многим реальным системам, например, поведению молекул внутри живых клеток и организмов. Среди моделей активных частиц одной из простейших является модель активных Броуновских частиц в вязкой среде. Активность вводится в данную модель за счет наличия движущей силы, направление которой совершает Броуновское движение в векторном пространстве. Если подобные частицы соединяются в цепь, то получившийся объект называется активным полимером. К настоящему моменту, установлено, что линейные активные полимеры обладают определенной универсальностью поведения системы при росте активности. В то же время, в биологических системах часто приходится иметь дело не с линейными, а, скорее, с разветвленными цепями и сетками. Однако, влияние сложной архитектуры на конформационное поведение активных полимеров пока не рассматривалось в литературе.

В данном докладе нами будут представлены результаты моделирования конформационных свойств для активных разветвленных полимеров (звезд и гребнеобразных молекул), а также блок-сополимеров из активных частиц. Показано, что универсальный скейлинг для размеров цепи при росте активности, обнаруженный ранее для линейных активных полимеров, не обобщается на разветвленные структуры. Более того, подобный скейлинг характеризует переход из клубкового состояния в вытянутое, а не является предельным случаем больших величин активности. В области перехода для разветвленных молекул обнаружено сосуществование клубковой и вытянутой конформаций, тогда как в линейном случае наблюдается лишь постепенное увеличение расстояния между концами цепи. Заметна координация направлений вытягивания рук в звездах и боковых цепей и основной в гребнеобразных активных полимерах.



## У2 Самоорганизация цистеин-серебряного раствора как пример сложного поведения относительно простой системы

*М.Д. Малышев<sup>1\*</sup>, П.В. Комаров<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

<sup>2</sup>ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»

\*e-mail: md\_malyshev@mail.ru

В докладе обсуждаются результаты компьютерного моделирования супрамолекулярного гидрогеля на основе L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР). ЦСР является относительно простой в получении системой, способной к желированию и связыванию большого количества воды при чрезвычайно малых концентрациях реагентов ( $\approx 0.007$  М), что можно отнести к числу парадоксальных и редко наблюдаемых явлений. Парадоксальность заключается в том, что система на основе лишь одной простой аминокислоты демонстрирует способность к многоэтапной структурной организации. В начале, при сливании водных растворов L-цистеина и нитрата серебра, происходит формирование цистеината серебра (ЦС) в цвиттер-ионной форме ( $\text{AgS-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-C}(\text{O})\text{O}^-$ ). Однако, переход в гелеобразное состояние возможен только после выдержки ЦСР (созревания), длительность которой в сильной степени зависит от концентрации реагентов и температуры. Далее, переход ЦСР в состояние гидрогеля происходит под воздействием малых концентраций солей металлов ( $\approx 0.0002$  М), выступающих в роли инициатора гелеобразования. Чрезвычайно низкие концентрации реагентов и наличие относительно крупных агрегатов в созревшем ЦСР (их радиусы инерции составляют 2-600 нм) являются основными трудностями при теоретическом изучении этой и подобных систем на основе серосодержащих аминокислот и их производных.

С помощью методологии многомасштабного моделирования (использовались модели на основе теории функционала электронной плотности, полноатомной молекулярной и крупнозернистой Ланжевеновой динамики) нам удалось разобраться в деталях самоорганизации ЦСР на этапе созревания и при добавлении инициатора гелеобразования. Выполненные исследования показывают, что в ходе созревания формируются первичные супрамолекулярные агрегаты (супрамономеры) из ЦС и ионов серебра. Они имеют структуру «ядро-оболочка». Ядро формируется из  $-\text{SAg}$  групп цвиттер-ионов ЦС и ионов серебра, отвечающих за положительный заряд агрегата, а на поверхности кластеров располагаются депротонированные карбоксильные и протонированные аминогруппы. Благодаря комплементарности  $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$  и  $-\text{NH}_3^+$  групп, супрамономеры могут формировать вторичные супрамолекулярные агрегаты, а наличие положительного заряда обеспечивает стабилизацию созревшего ЦСР и приводит к формированию вытянутой формы у вторичных надмолекулярных структур. Введение электролитов нарушает стабилизацию ЦСР и в узком диапазоне концентраций электролита приводит к возникновению волокон гель-сетки. Также нам удалось показать, что возникающие агрегаты могут разрушаться и снова формироваться при циклическом повышении (330К) и понижении (300К) температуры модели раствора.

Таким образом, данная система представляет собой интересный пример поэтапной самоорганизации низкомолекулярной системы в крупномасштабные супрамолекулярные структуры.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М. В. Ломоносова.*



### У3 Механические свойства расплавов графт-сополимеров различного строения

*А.О. Курбатов<sup>1,2\*</sup>, Ю.Д. Гордиевская<sup>1</sup>, Е.Ю. Крамаренко<sup>1,2,3</sup>*

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

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

\*e-mail: kurbatov@poly.phys.msu.ru

Графт-сополимеры - это разветвленные сополимеры, основная цепь которых состоит из одного типа мономерных звеньев, а привитые боковые цепи построены из звеньев другого типа. В данной работе методом компьютерного моделирования изучались структура и механические свойства расплава графт-сополимеров с небольшой долей сегрегирующих боковых цепей, схематический вид которых представлен на Рисунке 1.

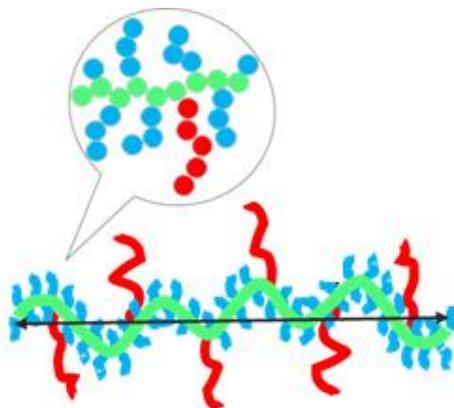


Рисунок 1. Схематическое представление типа исследуемых графт-сополимеров. Зеленым обозначена основная цепь, синим боковые короткие цепи, красным длинные боковые цепи, с варьируемым параметром несовместимости.

Были проварьированы параметр несовместимости между звеньями разных типов, а также соотношения длин основной, коротких и длинных боковых цепей. Было показано, что в зависимости от параметров в системе наблюдаются сферические, червеобразные и цилиндрические агрегаты, а также ламели. Кроме того, были исследованы механические свойства полученных расплавов и локальные особенности конформационного поведения отдельных цепей при растяжении. Показано усиление упругого отклика при увеличении скорости растяжения, продемонстрирован механизм изменения формы агрегатов в процессе растяжения в зависимости от параметров системы. Показано, что при достаточно высоком параметре несовместимости существует два режима упругости, соответствующих разным механизмам перестройки системы и поведения агрегатов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №19-13-00340-П), с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.*



## У4 Моделирование монослоёв диблок-сополимерных микрогелей с различными морфологиями на жидкой межфазной границе

*Н.В. Бушув<sup>1\*</sup>, И.И. Потёмкин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова  
\*e-mail: bushuev@polly.phys.msu.ru

Микрогели – макромолекулярные сетки размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Благодаря своей пористой структуре, микрогели способны поглощать низкомолекулярные вещества и набухать в растворителях. Помимо этого, обладая высокой поверхностной активностью, они являются перспективными кандидатами для стабилизации мелкодисперсных эмульсий. В то же время, в отличие от твёрдых частиц, микрогели проницаемы, и это свойство, в частности, может быть применено для межфазного катализа. На сегодняшний день малоизученным остается вопрос, как будут вести себя микрогели более сложной архитектуры (например, при наличии как гидрофильных, так и гидрофобных групп внутри) на межфазных границах.

В данной работе методом диссипативной динамики частиц (ДДЧ) были изучены монослои полимерных микрогелей [1], сформированные на границе двух жидкостей. Рассматривались микрогели на основе диблок-сополимеров. Было изучено влияние плотности сшивки, и композиции гелей (соотношения длин блоков) на структуру монослоя при различной степени сжатия. Также было изучено формирование цилиндрической структуры и возможность её пропации между частицами. Результаты показали, что внутри одиночных частиц происходит нанодоменное упорядочение с формированием цилиндрической структуры. По мере сжатия из-за деформации микрогелей и в зависимости от плотности сшивки отдельные цилиндрические нанодомены переориентируются вдоль межфазной границы в горизонтально направленные ламеллы. Кроме того, было показано, что в зависимости от степени совместимости с растворителями из полученной цилиндрической структуры могут быть получены как сферические, так и ламеллярные морфологии. В случае же, когда нанодомены в микрогелях изначально представляют собой ламеллы, коллапс монослоя не приводит к полному разрушению образованных изначально структур.

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

### Литература

[1] S. Ida, S. Toda, M. Oyama, H. Takeshita, S. Kanaoka, Multiarm Star-Crosslinked Hydrogel: Polymer Network with Thermoresponsive Free-End Chains Densely Connected to Crosslinking Points, *Macromol. Rapid Commun.* **42** 2000558 (2021).



## У5 Прогнозирование свойств углеводородов и водных растворов органических молекул методами молекулярной динамики

В.И. Дещеня<sup>1</sup>, И.К. Бакулин<sup>1</sup>, Н.Д. Кондратюк<sup>1,2\*</sup>, В.В. Писарев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

\*e-mail: kondratyuk.nd@mipt.ru

Исследование существующих углеводородных жидкостей, а также поиск новых соединений с необходимыми параметрами, представляют большой промышленный интерес, так как углеводороды и различные растворы лежат в основе смазочных, топливных жидкостей, а также Red/Ox систем. Умение теоретически и вычислительно описывать физико-химические процессы, происходящие в жидкостях при увеличении давлений до нескольких ГПа, позволяет дополнить экспериментальный подход.

В докладе будут продемонстрированы методики по молекулярно-динамическому расчету уравнений состояния и коэффициентов переноса для жидких углеводородов и растворов органических молекул [1-6]. Проведено сравнение потенциалов межатомного взаимодействия по их предсказательной способности. Предсказанные без наличия экспериментальных данных коэффициенты вязкости для нормальных, разветвленных алканов и ароматических соединений в диапазоне давлений от 0.1 МПа до 1 ГПа совпадают с опубликованными позднее экспериментальными работами. Показан универсальный скейлинг между коэффициентами диффузии и вязкости при давлениях вплоть до 500 МПа.

*Работа подготовлена в ходе исследования в рамках Программы академического лидерства «Приоритет 2030» в МФТИ (НИУ), а также при поддержке Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.*

### Литература

- [1] Kondratyuk N.D., Pisarev V.V., Calculation of viscosities of branched alkanes from 0.1 to 1000 MPa by molecular dynamics methods using COMPASS force field, *Fluid Phase Equilib.*, **498**, 151-159, (2019).
- [2] Kondratyuk N., Lenev D., Pisarev V., Transport coefficients of model lubricants up to 400 MPa from molecular dynamics, *J. Chem. Phys.*, **152**, 191104, (2020).
- [3] Kondratyuk N.D., Pisarev V.V., Ewen J.P., Probing the high-pressure viscosity of hydrocarbon mixtures using molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.*, **153(15)**, 154502, (2020).
- [4] Kondratyuk N.D., Pisarev V.V., Predicting shear viscosity of 1,1-diphenylethane at high pressures by molecular dynamics methods, *Fluid Phase Equilib.*, **544-545**, 113100, (2021).
- [5] Bakulin I., Kondratyuk N., Lankin A., Norman G., Properties of aqueous 1, 4-dioxane solution via molecular dynamics, *J. Chem. Phys.*, **155 (15)**, 154501, (2021).
- [6] Deshchenya V.I., Kondratyuk N.D., Lankin A.V., Norman G.E., Molecular dynamics study of sucrose aqueous solutions: from solution structure to transport coefficients, *J. Mol. Liq.*, **367(B)**, 120456 (2022).



## У6 Самоорганизация в жидкокристаллических средах: достижения и новые вызовы

П.В. Долганов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук, 142432  
Московская область, Черноголовка, Россия  
\*e-mail:pauldol@issp.ac.ru

В докладе представлены результаты исследований самоорганизации в жидкокристаллических средах. Основы механизма самоорганизации частиц в жидких кристаллах изложены в обзоре по самоорганизации [1] и в опубликованных оригинальных работах [2-5]. В докладе представлены также недавно полученные неопубликованные результаты.

Замечательной особенностью жидкокристаллической среды является возможность появления особого дальнедействующего взаимодействия между находящимися в среде частицами. Частицы в жидком кристалле могут эффективно взаимодействовать, находясь на больших расстояниях порядка десятков и сотен микрон. Взаимодействие реализуется посредством топологических дефектов поля молекулярного упорядочения жидкого кристалла. На больших расстояниях частицы взаимодействуют как топологические мультиполи. В докладе описан механизм взаимодействия в различных средах (в нематическом жидком кристалле, неполярных и полярных смектических мембранах). Динамика самоорганизации будет демонстрироваться в частности при скоростной видеосъемке. Представлены самоорганизующиеся структуры в виде линейных цепочек, двумерных кластеров, периодических двумерных (гексагональных и квадратных) структур. Показаны результаты по «управляемой» самоорганизации, перестройке упорядоченных структур из частиц. Описаны самоорганизованные структуры с многоуровневым упорядочением, которые могут образовываться вблизи температур фазовых переходов [6].

Большинство опубликованных исследований самоорганизации частиц с мультипольным взаимодействием в жидкокристаллических плёнках было выполнено в ИФТТ РАН, часть исследований проведена совместно с Университетом Бордо, Университетом Лилля (Франция), ИТФ им. Л.Д. Ландау РАН.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-12-00108.*

### Литература

[1] Dolganov P.V., Cluzeau P., Dolganov P.V., Interaction and self-organization of inclusions in two-dimensional free-standing smectic films, *Liquid Crystals Reviews*, **7**, 1-29 (2019).

[2] Dolganov P.V., Dolganov V.K., Director configuration and self-organization of inclusions in two-dimensional smectic membranes, *Phys. Rev. E*, **73**, 041706 (2006).

[3] Dolganov P.V., Nguyen H.T., Joly G., Dolganov V.K., Cluzeau P., Ferroelectricity-induced effects in interaction and self-organization of inclusions in smectic membranes, *Europhys. Lett.*, **76**, 250-256 (2006).

[4] Dolganov P.V., Nguyen H.T., Kats E.I., Dolganov V.K., Cluzeau P., Rearrangement of topological defects and anchoring on the inclusion boundary in ferroelectric smectic membranes, *Phys. Rev. E*, **75**, 031706 (2007).

[5] Dolganov P.V., Response of structures formed by individual and self-organized inclusions to electric field in ferroelectric smectic nanofilms, *Journal of Molecular Liquids*, **267**, 249-252 (2018).

[6] Dolganov P.V., Baklanova K.D., Dolganov V.K., Peculiarities of focal conic structure formed near the cholesteric-isotropic phase transition, *Phys. Rev. E*, **106**, 014703 (2022).



## У7 Мезоморфные свойства и синтез цианобифенильных олигомеров с центральным звеном, содержащим уретановый фрагмент

*С.А. Горбачев<sup>1,2</sup>, В.В. Зуев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Национальный Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Российская Федерация

<sup>2</sup> Военно-медицинская Академия им. С.М.Кирова, Санкт Петербург, Российская Федерация

\*e-mail: stas89755@mail.ru

В последнее время большой интерес ученых связан с жидкокристаллическими соединениями, кото-рые представляют собой обширный класс новых материалов. [1] Такой интерес к жидкокристаллическим олигомерам связан с возможностью использования таких структур в качестве модельных систем для понимания гораздо более сложноустроенных и трудных для исследования жидкокристаллических (ЖК) полимеров и биологических систем. Многие биологические системы, например мышечные ткани, способны формировать жидкокристаллическое состояние, изучение которых представляет большой интерес.

Для формирования жидкокристаллического состояния необходимо ввести жесткоцепные структур-ные элементы, одним из таких элементов является цианобифенил. С наличием такого структурного элемента как цианобифенил, связан первоначальный прогресс в развитии коммерческих ЖК материалов. Уретановый фрагмент позволяет ввести в потенциально ЖК соединения фрагмент, обеспечивающий формирование межцепных водородных связей, что позволяет существенно стабилизировать ЖК состояние, обогатить его фазовую природу. Синтез димеров в соответствии с теоретическим рассмотрением Flory, позволяет на индивидуальных соединениях моделировать поведение полимерных и биологических систем. [2-3]

В данной исследовании был синтезирован набор ЖК олигомеров, полученных из 1,6-гексаметилендиизоцианата и его двух- или тримеров (уретдиона, биурета или изоцианурата) и гидроксиалкилированных цианобифенилов. Мезоморфные и оптические свойства полученных ЖК олигомеров были исследованы методами ИК, ЯМР спектроскопии и поляризационной оптической микроскопии. На мезоморфные свойства решающее влияние оказала структура центрального ядра (уретана, уретдиона, биурета или изоцианурата). Показано, что присутствие уретановых групп в димерах приводит к формированию развитой сетки межмолекулярных водородных связей (их доля достигает 80% по сравнению с примерно 25% в низкомолекулярных аналогах). Подобная ситуация приводит к получению высокоплавких систем (с температурами плавления более 280 оС), что препятствует формированию стабильной ЖК фазы. В тоже время низкомолекулярные аналоги являются потенциально смектогенными (формируют структуру смектика С), что отличает их от традиционных производных цианобифенилов, которые являются нематогенными.

### Литература

1. Блинов Л.М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. - М.: Либроком, 2013. - 480 с.
2. DeMEUSE M.T., Kiss G. Liquid crystal polymers as a reinforcement in high temperature polymer blends // Woodhead Publishing Limited. - 2014. - P. 141-164.
3. Corrie T. Imrie, Geoffrey R. Luckhurst Liquid crystal trimers. The synthesis and characterisation of the 4,4'-bis[ $\nu$ -(4-цианобифенил-4'-yloxy)alkoxy]biphenyls // J. Mater. Chem.. - 1998. - №8 (6). - P. 1339-1343.



## У8 Влияние молекул с различной полярностью на смешанные цилиндрические мицеллы поверхностно-активных веществ

*А.С. Оспенников<sup>1\*</sup>, Е.К. Кузнецова<sup>1</sup>, А.В. Шибачев<sup>1</sup>, А.И. Куклин<sup>2</sup>, О.Е. Филиппова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

\*aleks-16-1999@mail.ru:

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут самособираться в длинные цилиндрические мицеллы, которые часто называют червеобразными. Они могут запутываться и образовывать сетку с вязкоупругими свойствами даже при умеренных концентрациях ПАВ. Супрамолекулярные цепи поверхностно-активных веществ очень чувствительны к внешним факторам из-за природы нековалентных взаимодействий, которые связывают молекулы ПАВ внутри мицеллы. Мицеллярные цепи очень чувствительны к добавлению углеводов, которые могут разрушать мицеллы. Вязкоупругость и отзывчивость мицеллярных сеток широко используются в практических приложениях. Например, это ключевые свойства для применения растворов поверхностно-активных веществ в качестве жидкостей для гидроразрыва пласта при добыче нефти. Поэтому поиск новых систем поверхностно-активных веществ с высокой вязкоупругостью и отзывчивостью является весьма востребованным. В настоящей работе мы исследуем влияние низкомолекулярных добавок с различной гидрофобностью на вязкоупругую систему поверхностно-активных веществ, состоящую из смеси анионного (олеат калия) и катионного (бромид октилтриметиламмоний) ПАВ.

Во-первых, мы исследовали структуру и реологические свойства смешанной системы катионного и анионного поверхностно-активных веществ при добавлении разных низкомолекулярных добавок – акриламида, N-изопропилакриламида и фенилгексана. Данные малоуглового рассеяния нейтронов показывают, что смешанная система поверхностно-активных веществ реагирует на низкомолекулярные добавки изменением структуры – при добавлении небольших концентраций добавок длинные цилиндрические мицеллы превращаются в сферические. В работе выделены два ключевых фактора, влияющих на восприимчивость сеток цилиндрических мицелл к неполярным добавкам. Во-первых, чем более гидрофобная добавка, тем меньшая ее концентрация необходима, чтобы привести к разрушению цилиндрических мицелл до сфер. Во-вторых, чем больше доля молекул добавки, находящейся в мицелле по сравнению с водным раствором, тем легче разрушаются мицеллы. Выявленные закономерности влияния низкомолекулярных добавок на цилиндрические мицеллы ПАВ подтверждены реологическим методом, а также методами динамического светорассеяния и ЯМР.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20133).*



## У9 Полимерные наночастицы на основе латексов как перспективные компоненты чернил для 3D-печати механически активируемых актюаторов

*Т.Г. Стаценко<sup>1,2\*</sup>, С.М. Морозова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>НОЦ «Композиты России» МГТУ им. Баумана, 105005, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка, Россия

\*e-mail: tatianastatsenko@emtc.ru

Актюаторы на основе полимерных частиц способны изменять свою форму или размер на ответ раздражителей, такие материалы находят широкое применение в разработке мягкой мехатроники и робототехнике. Новизна данной работы заключается в получении нового механизма актюации, в котором движение обусловлено паттернированием двух типов материалов, отличающихся механической релаксацией.

Ранее нами было показано, что при комбинировании положительно и отрицательно заряженных латексных (НЧ) формируются тиксотропные гели [1]. В данной работы мы разработали новые чернила на основе латексов, в которых варьирование механических свойств чернил осуществлялось изменением природы латексных НЧ. Методом эмульсионной полимеризации латексов различной природы на основе сополимеров бутилакрилата (БуА) и винилацетата (ВА) в различных соотношениях (0,25-4) (рис. 1А). Диаметр НЧ на основе БуА/ВА варьировался от 54 до 82 нм, дзета-потенциал от -47 до -37 для отрицательно заряженных частиц и от +51 до +65 мВ для положительно заряженных частиц.

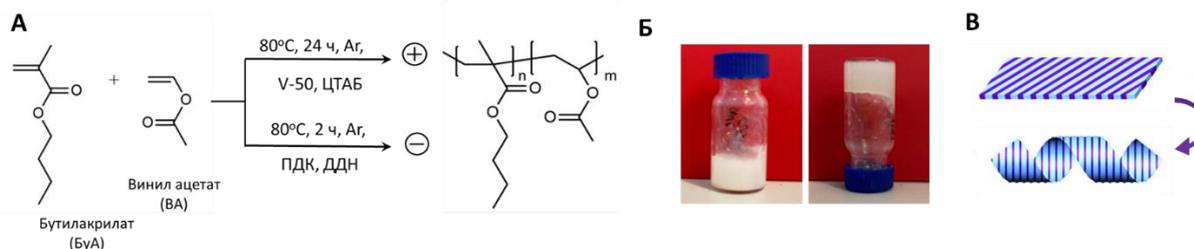


Рис.1 – А - схема синтеза эмульсионной полимеризации БуА и ВА с использованием инициаторов (V-50 - 2,2'-азобис(2-амидинопаран)дигидрохлорид, ПДК - пероксодисульфат калия) и поверхностно-активных веществ (ЦТАБ - цетилтриметиламмония бромид, ДДН - додецилсульфат натрия), Б - пример образования гелеобразной системы на основе латекса БуА/ВА (400 мкл, 10вес%) 60/40, НКЦ (0,2 г, 10вес%) и (50 мкл, 10вес%) Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, В - пример паттернирования 3D структур

Температура стеклования полученных полимеров варьировалась от -44 до 35 °С в зависимости от соотношения БуА/ВА, что позволяло менять эластичность пленок на их основе от 5 до 400%. Устойчивые коллоидные гели были получены на основе латексных НЧ, нанокристаллической целлюлозы и солей двухвалентных металлов (рис. 1Б). Реологическими исследованиями были подтверждены тиксотропные свойства гелей. В настоящий момент ведется оптимизация параметров экструзионной 3D печати на модернизированном в рамках данной работы FDM- принтере.

*Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.*

### Литература

[1] Morozova S. M., Statsenko T. G., Ryabchenko E. O., Gevorkian A., Adibnia V., Lozhkin M. S., Kireynov A. V., Eugenia Kumacheva., Multicolored Nanocolloidal Hydrogel Inks, *Advanced Functional Materials*, **31**(52), 2105470 (2021).



# У10 Дизайн автоколебательных гелей на основе нового катализатора реакции Белоусова-Жаботинского

*О.В. Лагунова\*, И.Л. Мальфанов, И.С. Проскуркин*

Центр нелинейной химии Балтийского федерального университета им. И. Канта  
\*e-mail: OVLagunova1@kantiana.ru

Химико-механическое поведение в автономных автоколебательных гелях [1] при протекании реакции Белоусова-Жаботинского (БЖ) имитирует сложное адаптивное поведение, характерное для живых систем, что вдохновляет на разработку актуаторов (искусственных мышц) для мягких роботов, демонстрирующих биомиметическое поведение. Над дизайном таких гелей работают научные группы разных стран [2, 3], что указывает на актуальность и перспективность данной тематики.

Нами были получены гели на основе двух различных мономеров – изопропилакриламида и акриламида. Первый автоколебательный гель был синтезирован сополимеризацией N-изопропилакриламида, N,N'-метилденбисакриламида (сшивающий реагент), 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой кислоты (мономер, создающий гетерогенную микроструктуру) и (5-акриламидо-1,10-фенантролин)бис(2,2'-бипиридил)рутения (II) хлорида (катализатор БЖ реакции) (рисунок 1А). Исходными материалами для второго сополимера были акриламид, акриловая кислота (ионогенный мономер) (5-акриламидо-1,10-фенантролин)бис(2,2'-бипиридил)рутения (II) хлорид, N,N'-метилденбисакриламид.

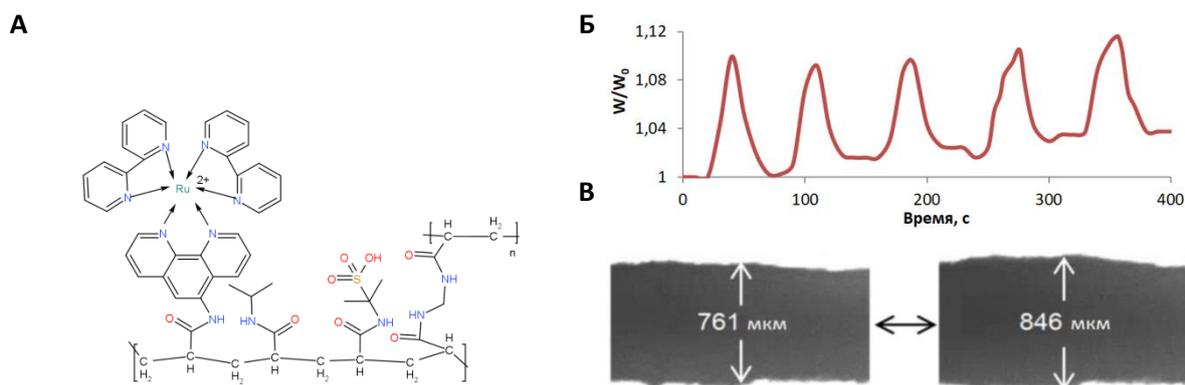


Рис.1 – (А) Структура полученного геля на основе изопропилакриламида, (Б) Хемомеханические изменения ширины  $W$  кусочка геля на основе изопропилакриламида относительно начального состояния  $W_0 = 761$  мкм, (В) Размер кусочка геля в восстановленном (слева) и окисленном (справа) состояниях.

При погружении в водную БЖ смесь (не содержащую катализатора) полученные гели демонстрируют периодические изменения геометрических параметров при окислительно-восстановительных переходах встроенного в полимерную цепь комплекса рутения (рисунки 1Б и 1В).

Исследование было поддержано из средств гранта № 22-71-00099 Российского научного фонда (РНФ).

## Литература

[1] *Yoshida R.* Self-oscillating gels driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction as novel smart materials, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 22(31), 3463–3483 (2010).

[2] *Kramb R.C., Buskohl P.R., Dalton M.J., Vaia R.A.* Self-oscillating gels driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction as novel smart materials, *Chemistry of Materials* 27(16), 5782-5790 (2015).

[3] *Конотон И. Ю., Насимова И. Р., Рамбиди Н. Г., Хохлов А. Р.* Химико-механические колебания в полимерных гелях: влияние размера образцов, *Высокомолекулярные соединения (серия Б)* 53(1), 121–125 (2011).



# У11 Структуры спиральных биополимеров, реализующие некристаллографические симметрии

А.Л. Талис

ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, Москва.  
e-mail: talishome@mail.ru

Берущая начало от Платона идея геометризации физики позволяет рассматривать относящиеся к мягким конденсированным средам биологические системы как 3-мерные евклидовы реализации конструкций алгебраической геометрии. Для спиральных биополимеров, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров, в качестве универсальной строительной единицы определен тетраблок – 7-вершинное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров, которое реализуется в линейном (правом и левом) и плоском вариантах. Группа симметрии линейного тетраблока изоморфна проективной специальной линейной группе  $PSL(2,7)$  порядка 168, т.е. группе автоморфизмов минимальной конечной проективной плоскости (плоскости Фано), определяемой минимальным полем Галуа [1]. Спираль с винтовой осью 40/11 (вращение на  $11 \times 360^0 / 40 = 99^0$ ) из тетраблоков является структурной основой  $\alpha$ -спирали (полипептидной цепи белков), позволяет (с точностью до 2%) определить экспериментально установленные структурные параметры  $\alpha$ -спирали [2] и объясняет ее почти универсальность в белках [3].

Единообразие в строении подавляющего большинства углеводородных цепей фосфолипидов биомембран должно определяться соответствием их структур однотипным некристаллографическим симметриям. Строительными единицами тетракоординированной (углеводородной) цепи являются (7+7)-вершинный составной тетраблок (объединение двух конгруэнтных тетраблоков - условно “белого” и “черного”) и (7+7-3)-вершинный декорированный тетраблок (объединение “белого” тетраблока и “черного” тетраэдра), в вершинах которых сходятся 1 или 4 ребра. Бихроматический граф составного тетраблока задается 13 знаками инцидентности, находящимися на пересечении столбца и строки таблицы инцидентности  $7 \times 7$ , определяемой комбинаторной конструкцией матроида Фано [4,5]. Знаку инцидентности соответствует ребро между белой (столбец) и черной (строка) вершинами графа. Возможными оказались только 3 неэквивалентные подтаблицы таблицы инцидентности, определяющие 3 “конформационных” варианта графа составного тетраблока, которые в рамках “С, Н” – реализации определяют граф бутана в трех возможных (транс, гош<sup>+</sup> и гош<sup>-</sup>) конформациях. Для декорированного тетраблока все подтаблицы эквивалентны и задают граф пропана [4]. Законы объединения матроидов Фано (или производных от него матроидов) задаются самим исходным матроидом [5], что определяет самоорганизацию матроидных цепей («кирпич является и архитектором»), а значит и соответствующих им углеводородных цепей фосфолипидов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## Литература

- [1] Талис А.Л., Рабинович А.Л., Симметрия структур, аппроксимируемых цепями правильных тетраэдров, *Кристаллография*, **64**, 341 (2019)
- [2] Samoylovich M. I., Talis A. L., Symmetry of helicoidal biopolymers in the frameworks of algebraic geometry:  $\alpha$ -helix and DNA structures, *Acta Crystallographica*, **A70**, 186 (2014).
- [3] Sadoc J., Rivier N, Voerdijk-Coxeter helix and biological helices, *Eur. Phys. J.* **B12**, 309 (1999).
- [4] Рабинович А.Л., Талис А.Л., Структурная единица для описания некристаллографической симметрии углеводородных цепей – компонентов молекул фосфолипидов, *Известия РАН. Серия физическая*, **85**, 1116 (2021)
- [5] Johnson S. L. A Dual Fano and Dual Non-Fano Matroidal Network. *California State University, San Bernardino*, (2016).



# У12 Мягкие нанокомпозиты на основе катионного ПАВ и нанотрубок галлуазита

*К.Б. Шишханова<sup>1\*</sup>, В.С. Молчанов<sup>1</sup>, О.Е. Филиппова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова  
\*e-mail: kamillashishkhanova@gmail.com

Длинные червеобразные мицеллы ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) образуются в водной среде за счет баланса гидрофобных и электростатических взаимодействий. Переплетаясь, они образуют трёхмерную сетку в растворе, придавая ему вязкоупругие свойства, которые характеризуются такими параметрами, как модулем упругости при кратковременных воздействиях, высокой вязкостью, временем релаксации. Данные характеристики варьируются в зависимости от концентрации соли, ПАВ, pH среды, температуры [1-2]. Поэтому червеобразные мицеллы широко используют как загустители с управляемыми свойствами в нефтедобыче, косметике, бытовой химии.

Существует задача увеличения вязкоупругих свойств для расширения областей применения растворов червеобразных мицелл. Ранее в литературе было показано, что неорганические частицы могут встраиваться в мицеллярную сетку в качестве физических сшивок и приводить к увеличению вязкости и времени релаксации в сетке [1,3]. В данной работе мы предлагаем добавить в систему глину галлуазит – легкодоступный нетоксичный материал, который представляет собой алюмосиликатные трубки наноразмеров.

Были получены мягкие вязкоупругие нанокомпозиты на основе переплетенных линейных червеобразных мицелл катионного ПАВ хлорида эруцил бис(гидроксиэтил) метиламмония и нанотрубок галлуазита с поверхностным зарядом, зависящим от pH. Данные нанокомпозитные вязкоупругие сетки были исследованы методами реометрии, измерения  $\zeta$ -потенциала, термогравиметрического анализа и крио-ПЭМ.

Было показано, что нанотрубки индуцируют увеличение вязкости, что можно объяснить их включением в сетку переплетенных червеобразных мицелл ПАВ посредством прикрепления мицелл торцами к бислою ПАВ, адсорбированному на поверхности нанотрубок. Соединения между мицеллами и нанотрубками были визуализированы с помощью крио-ПЭМ. Мягкие нанокомпозиты демонстрируют своеобразные кривые течения с двумя участками падения вязкости при сдвиге и плато между ними. Два наклона можно объяснить ориентацией сначала нанотрубок (при более низких скоростях сдвига), а затем мицеллярных цепей (при более высоких скоростях сдвига) вдоль направления течения. Полученная нанокомпозитная система чувствительна к pH. Увеличение вязкости с увеличением pH было объяснено увеличением поверхностного заряда нанотрубок, благоприятствующего взаимодействию с противоположно заряженными мицеллами. Такие мягкие материалы с легко контролируемыми реологическими свойствами очень перспективны в различных областях, особенно в нефтедобыче.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013).*

## Литература

- [1] O.E. Philippova, Wormlike Micelles: Advances in Systems, Characterisation and Applications, Soft Matter Series No.6, Chapter 5 (2017).
- [2] A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, Entangled versus Multiconnected Network of Wormlike Micelles, *Langmuir*, **9**, 933-939 (1993).
- [3] M.E. Helgeson, T.K. Hodgdon, E.W. Kaler, N.J. Wagner, M. Vethamuthu, K.P. Ananthapadmanabhan, Formation and Rheology of Viscoelastic "Double Networks" in Wormlike Micelle-Nanoparticle Mixtures, *Langmuir*. **26** 8049 (2010).



## У13 Низкомолекулярные гелеобразователи на основе серосодержащих аминокислот и солей серебра: получение и перспективы применения

*Д.В. Вишневецкий<sup>1\*</sup>, Д.В. Аверкин<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, пгт. Менделеево, Россия

\*e-mail: rickashet@yandex.ru

Исследования в области молекулярной самосборки продолжают притягивать внимание ученых со всего мира. Это связано с многообразием структур, формирующихся при самоорганизации, и как следствие различными свойствами материалов. Изучением одной из подобных систем на основе водных растворов серосодержащих аминокислот и солей серебра (САС) занимается коллектив авторов ТвГУ. Интерес к данной системе вызван тем, что аминокислота выступает одновременно в роли восстанавливающего, стабилизирующего и гелеобразующего агента. Конечный материал – это тиксотропный гидрогель, в матрице которого равномерно распределены стабилизированные аминокислотой наночастицы серебра (НЧС). При этом, химическая природа аминокислоты и соли серебра существенно влияет на биоактивные свойства конечного материала и различные возможности его модификации. Мы докладываем о недавно полученных результатах. Во-первых, введение в САС, полученную на основе L-цистеина (ЦИС) и AgNO<sub>3</sub>, различных водорастворимых биосовместимых полимеров - поливинилового спирта, полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона позволило получить антибактериальные тиксотропные гели и макропористые пленки на их основе [1]. Во-вторых, при изучении систем на основе ЦИС и различных солей серебра – нитрита, нитрата и ацетата было показано, что химическая природа соли серебра сильно влияет на размеры формирующихся агрегатов и величину их поверхностного заряда, что в свою очередь определяет активность систем по отношению к раковым и нормальным клеткам человека [2]. В-третьих, оказалось, что замена ЦИС на N-ацетил-L-цистеин дает возможность изменить механизм самосборки и в итоге управлять противораковыми, антибактериальными и антибиопленочными свойствами систем [3]. В-четвертых, была синтезирована новая композитная система на основе САС и соли молибдена, которая показала высокую фотокаталитическую активность [4]. Наконец, было выяснено, что САС могут выступать в качестве стандартных образцов для измерения дзета-потенциала [5].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (проект №13846ГУ/2018), Совета по грантам Президента РФ (проект № СП-80.2019.4), РФФИ (проект № 21-73-00134). Выражаем благодарность за участие в исследованиях: ИБМХ им. В.Н. Ореховича (Мехтиева А.Р.), ИЭМ (Шамовой О.В.), МГУ (Абрамчуку С.С.), МФТИ (Ефимову А.А.), ТГМУ (Червинцу В.М.).*

### Литература

[1] *Vishnevetskii D.V., Ivanova A.I., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M.*, Macroporous films based on the L-cysteine/AgNO<sub>3</sub>/PVA supramolecular system, *Fibre Chemistry*, **53**, 5 (2021).

[2] *Vishnevetskii D.V., Mekhtiev A.R., Perevozova T.V., Ivanova A.I., Aeverkin D.V., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M.*, L-Cysteine as a reducing/capping/gel-forming agent for the preparation of silver nanoparticle composites with anticancer properties, *Soft Matter*, **18**, 3031 (2022).

[3] *Данные готовятся к публикации.*

[4] *Vishnevetskii D.V., Aeverkin D.V., Efimov A.A., Lizunova A.A., Ivanova A.I., Pakhomov P.M., Ruehl E.*, Ag/α-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/h-MoO<sub>3</sub> nanoparticle based microspheres: synthesis and photosensitive properties, *Soft Matter*, **17**, 10416 (2021).

[5] *Belenkii D.I., Aeverkin D.V., Vishnevetskii D.V., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M.*, Development and creation of a zeta potential reference material of particles in a liquid medium, *Measurement Techniques*, **64**, 328 (2021).



## У14 Фибриллярные биосовместимые коллоидные гели на основе нанокристаллической целлюлозы и поли(N-изопропилакриламида) для 3Д печати

*А.А. Беляева<sup>1,2\*</sup>, И. В. Третьяков<sup>1</sup>, А. В. Кирейнов<sup>1</sup>, Ю. А. Нащечкина<sup>3</sup>, В. И. Солодилов<sup>1</sup>,  
Е. Г. Коржикова-Влакх<sup>4</sup>, С. М. Морозова<sup>1,5</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва

<sup>2</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка

<sup>3</sup>Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург

<sup>4</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

<sup>5</sup> Химический факультет Университета Торонто, Торонто

\*e-mail: belanastal\_a@mail.ru

Физические гели на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) могут быть получены добавлением солей, наночастиц или полимеров. Добавление в гель стимул-чувствительных свойств позволит создавать «умные» материалы, реагирующие на стимул, что востребовано для биомедицинских применений, например, в качестве имплантов, швов, систем доставки лекарств и др. Поли(N-изопропилакриламид) (ПНИПАМ) является одним из наиболее распространенных термочувствительных материалов, вследствие обратимого перехода «клубок-глобула» выше нижней критической температуры раствора.

В данной работе исследовано физическое гелеобразование коллоидной системы, основанное на физическом взаимодействии между НКЦ и ПНИПАМ (рис. 1а) в зависимости от состава (общей концентрации ( $c_{\text{tot}}$ ) и массовых соотношений  $P_{\text{ПНИПАМ/НКЦ}}^m$ ) и температуры.

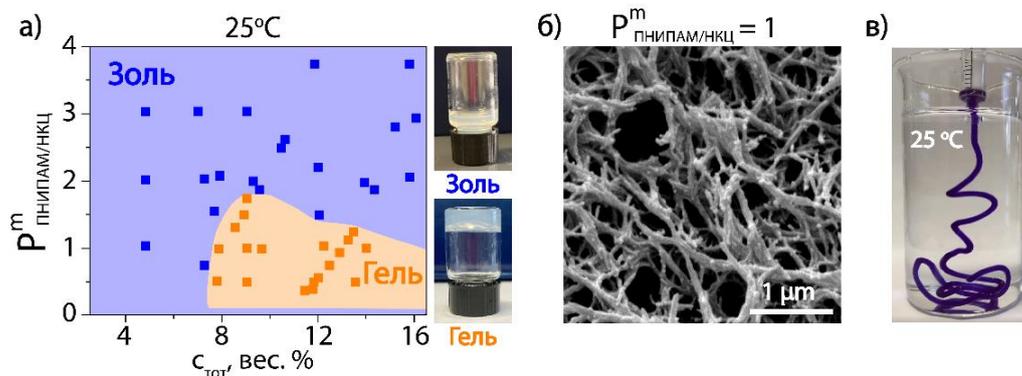


Рисунок 1: а) диаграмма состояния водной дисперсии НКЦ и ПНИПАМ при 25°C; б) изображения СЭМ геля с  $c_{\text{tot}} = 9$  мас.% и  $P_{\text{ПНИПАМ/НКЦ}}^m = 1.0$ ; в) экструзия образца геля при 25°C (добавлен краситель бромфеноловый синий для достижения большей контрастности в водной среде).

Показано, что коллоидные гели ПНИПАМ / НКЦ обладают фибриллярной структурой (рис. 1б), термочувствительной прозрачностью и биосовместимостью с клетками. Физически сшитые гидрогели были термочувствительными и могли обратимо изменять свою прозрачность от полупрозрачной (25°C) до непрозрачной (37°C). Механические свойства этого материала можно регулировать изменением соотношения ПНИПАМ к НКЦ. На рис. 1в показано, что полученные чернила выдавливались в виде непрерывной однородной нити при 25°C. Эти свойства гидрогеля, наряду с простотой его приготовления, делают гидрогель ПНИПАМ / НКЦ перспективным материалом для культивирования клеток, тканевой инженерии, раневых повязок и 3Д-биопечати.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.*



# У15 Формирование фибриллярной структуры в коллоидных гелях на основе нанокристаллической целлюлозы и латексных наночастиц

*С.С. Годубков<sup>1,2\*</sup>, А.А. Беляева<sup>2,3</sup>, С.М. Морозова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несменяева РАН, 119991 г. Москва, Россия

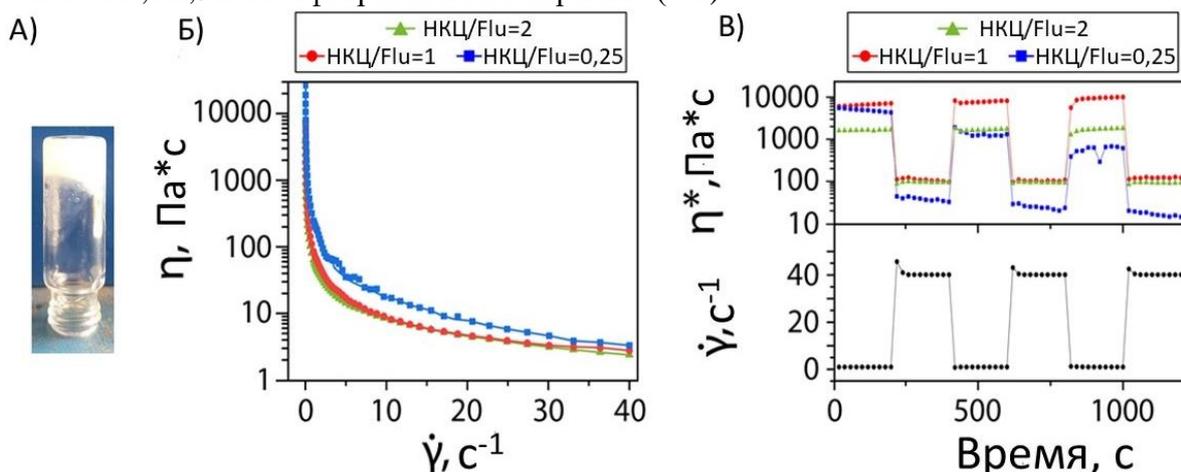
<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1

<sup>3</sup>Институт физиологически активных соединений РАН, 142432, Россия, Черноголовка, Северный пр., д. 1

\*e-mail: GolSerg97@yandex.ru

Коллоидные гели на основе наночастиц востребованы для применения в биомедицине, косметической и пищевой промышленности. Их механические свойства, размер и форму пор, скорость формирования можно регулировать соотношением компонентов. Было показано, что коллоидные гели на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) вследствие ее анизотропной формы имеют фибриллярную структуру, в то время как коллоидные гели на основе изотропных частиц, например, латексов, имеют структуру фрактальной сетки. В данной работе исследуется структурный переход от фибриллярных структур к кластерам в гелях на основе НКЦ и латексных наночастиц (НЧ).

В качестве анизотропной компоненты были использована НКЦ, полученные кислотным гидролизом, а в качестве изотропных НЧ положительно и отрицательно заряженные латексы на основе 1Н,1Н,5Н-октафторпентил метакрилата (Flu).



**Рисунок 1.** А) Флип-тест геля из НКЦ и латекса в соотношении НКЦ/латекс 0,25. Б) Зависимость вязкости от скорости сдвига для гелей НКЦ/латекс с разным соотношением. В) Восстановление систем после нагрузки для гелей с различным соотношением компонентов.

Исследована диаграмма состояния коллоидной системы на основе латекса и НКЦ для общей концентрации 5-10 масс. % и соотношения НКЦ/латекс в диапазоне от 0,25 до 2. Показано, что образуется устойчивый гель в области отношений НКЦ/латекс от 0,25 до 2.0 при общей концентрации от 7,5 до 10 масс. % и при НКЦ/латекс 0,25 при общей концентрации 5 масс. % (Рис. 1А). Все изученные гели обладали тиксотропными свойствами (рис. 1Б), однако скорость восстановления для каждой системы была разной и зависела от соотношения НКЦ и латексной компоненты (рис. 1В). Структура гелей согласно данным сканирующей электронной микроскопии была фибриллярной для геля с соотношением НКЦ/латекс равным 2.0 и нефибриллярной для геля с преобладанием латексных частиц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ



## У16 Модификация полидиаллилдиметиламмоний хлорида полиакрилатом натрия и полистиролсульфонатом натрия для создания стойких к смыванию биоцидных покрытий

*В.А. Пугарева<sup>1\*</sup>, В.И. Марина<sup>1</sup>, А. В. Большакова<sup>1,2</sup>, А. В. Сыбачин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

\*e-mail: vla\_dislava@mail.ru

Применение низкомолекулярных биоцидов для обработки помещений с высокими санитарными нормами имеет существенные недостатки, связанные со способами нанесения, эффективностью действия в течение длительного времени, а также резистентностью бактерий к широкому спектру существующих антибиотиков. Биоцидные композиции на основе интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) представляют потенциальный интерес для практического применения так как содержат как области со свободными заряженными катионными группами, способными обеспечить и биоцидное действие, и адгезию к гидрофильным поверхностям, так и гидрофобные области, позволяющие улучшить адгезию к гидрофобным поверхностям. В данной работе исследуются свойства водорастворимых ИПЭК на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ), который, как было показано, обладает биоцидной активностью, и двух полианионов - полистиролсульфоната натрия (ПСС) и полиакрилата натрия (ПАНа), а также возможность формирования из них антибактериальных покрытий.

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

Для подтверждения целесообразности дальнейших исследований была оценена биоцидная активность ПДАДМАХ, а также его водорастворимых ИПЭК. Был проведен скрининг антимикробной активности с помощью репортерной бактериальной системы рDualRep2, а также осуществлено сравнение с действием двух низкомолекулярных антибиотиков, левофлоксацина и эритромицина (Еry). Было обнаружено, что ПДАДМАХ и ИПЭК имеют сходный красный ореол свечения, как и Еry, и, по-видимому, влияют на стадию биосинтеза белка в клетках. Для поликатиона и его ИПЭК были определены минимальные ингибирующие концентрации, при которых происходит полное подавление роста бактерий различных культур. Установлено, что ИПЭК сохраняют антибактериальную активность при увеличении доли полианиона в составе.

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

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

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



## У17 Синтез и анализ «умных» покрытий, полученных методом графтинга «через поверхность», для иммобилизации молекул ПАВ

М.М. Авдеев<sup>1,3\*</sup>, Ю.Е. Горшкова<sup>3</sup>, К.И. Маслаков<sup>2</sup>, С.В. Дворяк<sup>2</sup>, Г.В. Корнилаева<sup>4</sup>, В.Ф. Ларичев<sup>4</sup>, И.Т. Федякина<sup>4</sup>, W.J. Liu<sup>5</sup>, T.M.L. Souza<sup>6</sup>, G.F. Gao<sup>7,8</sup>, А.С. Тургиев<sup>4</sup>, Э.В. Карамов<sup>4</sup>, А.В. Шибяев<sup>1</sup>, О.Е. Филиппова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

<sup>3</sup>Объединённый Институт Ядерных Исследований, г. Дубна

<sup>4</sup>НИЦ эпидемиологии и микробиологии имени Н.Ф. Гамалеи

<sup>5</sup>NHC Key Laboratory of Biosafety, National Institute for Viral Disease Control and Prevention, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing

<sup>6</sup>Center of Technological Development in Health/National Institute of Science and Technology for Innovation on Neglected Population Diseases, FIOCRUZ, Rio de Janeiro

<sup>7</sup>Key Laboratory of Pathogenic Microbiology & Immunology, Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing

<sup>8</sup>National Institute for Viral Disease Control and Prevention, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing

\*e-mail: avdeev@polly.phys.msu.ru

Полимерные щётки, закреплённые на поверхностях, применяются в большом количестве исследовательских направлений: в качестве агента, снижающего поверхностное трение, для исследования одиночных молекул и др. На сегодняшний день существуют стандартные методы формирования подобных полимерных слоев: “grafting to” и “grafting from”, - когда поверхность покрывается линейными полимерными цепями. В данной работе было предложено исследовать альтернативный метод подготовки поверхности, “grafting through”: сополимеризация мономеров акриламида и “анкерных” мономеров (TMSPMA), связанных с поверхностью. Предполагается, что два типа мономеров в равной степени участвуют в радикальной полимеризации, в результате чего на поверхности SiO<sub>2</sub> появляется прикреплённый слой переплетённой полимерной сетки.

В эксперименте использовались фиксированные концентрации компонентов, но варьировалась температура синтеза полимера. Задачей нашего исследования является анализ структуры, качества полимерной пленки, её химического состава и отмываемости. Методом рентгеновской рефлектометрии (РР) получены профили плотности длин рассеяния высушенных полимерных пленок. С помощью атомно-силовой микроскопии проводилось исследование морфологии плёнок. Методом динамического рассеяния света (ДСР) получены гидродинамические радиусы закреплённых макромолекул в воде, а в результате совместного анализа данных РР и ДСР был оценен скейлинг такого класса полимерных щёток. Химический состав щетки подтвержден методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На следующем этапе планируется исследовать набухшую полимерную пленку в воде методом нейтронной рефлектометрии, так как набухание может наблюдаться в качестве изменения кривых РР [1].

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Национального фонда естественных наук Китая и Национального совета по научно-техническому развитию Бразилии в рамках научного проекта № 20-53-80005. Acknowledgement. The reported study was funded by RFBR, NSFC, and CNPq (BRICS research project 085-ChitoTarCoV).*

*Измерения XPS (РФЭС) проведены на базе НИЦ КП "Нанохимия и атмосферная химия"*

### Литература

[1] Artykulnyi O. et al., Neutron investigation of interaction between anionic surfactant micelles and poly (ethylene glycol) polymer brush system, *Nucl. Phys. At. Energy*, **22**, 149 (2021).



## У18 ДНК-индуцированная агрегация бисстириловых красителей

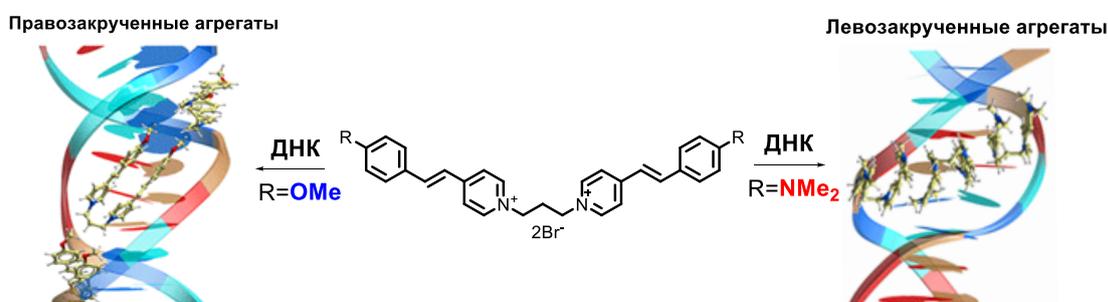
*М.А. Устимова<sup>1\*</sup>, Ю.В. Федоров<sup>1</sup>, В.Б. Цветков<sup>2</sup>, О.А. Федорова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия

\*e-mail: ustimova.maria@yandex.ru

Контролируемая сборка четко определенных супрамолекулярных наноструктур опирается на формирование специфических межмолекулярных контактов. Направленность этих взаимодействий позволяет отдельным молекулярным компонентам удерживаться вместе, образуя стабильные одно-, двух- или трехмерные структуры. В этих случаях состав и строение супрамолекулярного ансамбля во многом зависит от строения молекулярных компонентов. Данная стратегия используется в природе для сборки различных функциональных структур, таких как клеточные мембраны и мультиферментные комплексы, также в литературе представлены примеры самоорганизации синтетических компонентов.[2,3]



**Рис.1.** Структуры бисстириловых красителей и их агрегатов в комплексе с ДНК

В данной работе проводились исследования механизма взаимодействия двух симметричных бисстириловых красителей с ДНК тимуса теленка (тТ-ДНК). Структуры красителей различались заместителями OMe/NMe<sub>2</sub> в фенильном ядре. С использованием методов оптической спектроскопии было установлено, что красители взаимодействуют с тТ-ДНК путем залегания в малую бороздку. Результаты исследований спектроскопии кругового дихроизма показали, что взаимодействие молекул с тТ-ДНК при высокой концентрации красителя происходит через образование агрегатов различной хиральности (рис.1.), метоксипроизводные образуют правозакрученные агрегаты, диметиламинопроизводные – левозакрученные, что было также подтверждено квантово-химическими расчётами. Таким образом, проведённые исследования взаимодействия бис(стириловых) красителей с ДНК показывают, какие структурные фрагменты в составе красителя обеспечивают желаемый тип комплекса. Исследование может быть очень важным для разработки улучшенных флуоресцентных зондов и терапевтических агентов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20158.*

### Литература

- [1] *Desiraju G.R.* Chemistry beyond the Molecule. *Nat.*, **412**, 397 (2001).
- [2] *Cuccia L.A., Lehn J.-M., Homo J.-C., et al.* Encoded Helical Self-Organization and Self-Assembly into Helical Fibers of an Oligoheterocyclic Pyridine - Pyridazine Molecular Strand, *Angew.Chem., Int. Ed.*, **39**, 233 (2000).
- [3] *Boal A.K., Ilhan F., Derouchey J.E., Thurn-Albrecht T., Russell T.P., Rotello V.M.*, Self-Assembly of Nanoparticles into Structured Spherical and Network Aggregates. *Nat.*, **404**, 746 (2000).



## У19 Дозиметрические приложения жидкокристаллических дисперсий ДНК

М.А. Колыванова<sup>1,2</sup>, М.А. Климович<sup>1,2</sup>, А.В. Белоусов<sup>2</sup>, В.А. Кузьмин<sup>1,2</sup>, В.Н. Морозов<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

<sup>2</sup>Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна ФМБА России

\*e-mail: morozov.v.n@mail.ru

Дозиметрия является краеугольным камнем эффективного и безопасного использования ионизирующих излучений (ИИ). В настоящее время перед ней стоит задача регистрации доз от  $10^{-6}$  до  $10^{10}$  Гр, создаваемых источниками излучения различной природы и характеристик в самых разных условиях. Для этого могут использоваться как физические (ионизационный, калориметрический, активационный, сцинтилляционный и т. д.), так и химические методы. В последнем случае маркерами радиационного воздействия являются химические превращения веществ под действием ИИ и сопутствующие изменения их свойств. Например, дозовая зависимость может сопоставляться с изменением цвета красителей, светопропускания стекол, плотности и/или вязкости полимерных гелей, интенсивности свечения флуорофоров, а также оптической активности хиральных молекул или надмолекулярных систем.

Значительный интерес для радиационных измерений благодаря своим физико-химическим свойствам, относительной простоте и низкой стоимости производства могут представлять жидкие кристаллы. Однако информации о взаимодействии таких систем с ИИ критически мало, а системные исследования в этом направлении практически не проводились. Поэтому в отличие от других химических систем (радиохромных пленок, полимерных гелей, детекторов на основе органических красителей) жидкие кристаллы в настоящее время не имеют применения в дозиметрической практике.

В качестве примера для демонстрации дозиметрических возможностей систем этого класса мы изучили оптический отклик холестерических жидкокристаллических дисперсий (ХЖКД) на основе ДНК на радиационное воздействие. Эти системы, получаемые в результате конденсации низкомолекулярных ( $\leq 1 \times 10^6$  Да) ДНК в присутствии полиэтиленгликоля и высокой концентрации соли (т. н. *psi*-конденсация (акроним от *Polymer and Salt Induced*)), обладают выдающейся оптической активностью, крайне просты в приготовлении, дешевы и доступны.

Основные результаты этого исследования резюмированы в настоящем сообщении. В частности, показано, что ХЖКД ДНК позволяют с достаточно высокой точностью регистрировать дозы электромагнитного ИИ в диапазоне от сотен Гр до сотен тысяч Гр, что делает их весьма привлекательными для дозиметрического сопровождения таких процедур как промышленная радиационная обработка и стерилизация. Маркером радиационного воздействия при этом может выступать аномальный сигнал кругового дихроизма ХЖКД ДНК. Чувствительность этой системы к радиационному воздействию возможно изменять в весьма широких пределах посредством модификации процедуры ее приготовления. Кроме того, добавление в ХЖКД ДНК противолучевых соединений, способных ингибировать протекание радикальных процессов, позволяет заметно уменьшить ее чувствительность к лучевому воздействию и в целом представляет многообещающий способ расширения дозиметрического потенциала этой системы.

Авторы благодарят А.В. Шibaеву, Е.Д. Кошевую, В.Е. Крючихина, М.Л. Ганжелюка за помощь в проведении экспериментов.



## У20 Мицеллы на основе стереокомплексов амфифильных блок-сополимеров лактида и оксида этилена как перспективные средства направленной доставки лекарств

*Е.В. Кузнецова<sup>1\*</sup>, Ю.А. Пучкова<sup>1\*</sup>, Е.В. Ястремский<sup>1</sup>, А.В. Бакиров<sup>1,2</sup>, С.Н. Чвалун<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

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

Мицеллы типа «ядро-корона», образуемые в растворе в результате самоассоциации цепей амфифильных блок-сополимеров, активно исследуют в качестве перспективных носителей для адресной доставки различных лекарственных препаратов [1]. В настоящее время одной из актуальных задач в биомедицинской области является повышение стабильности мицеллярных носителей, поскольку при введении в кровоток мицеллы могут распадаться до свободных блок-сополимерных цепей, при этом преждевременно высвобождая молекулы загруженного лекарственного вещества (вследствие резкого разбавления, изменения температуры, ионной силы, pH). В данной работе для получения мицелл, стабильных к изменениям внешних условий, использовали физическую сшивку сегментов цепей гидрофобного блока, а именно их стереокомплексообразование.

Полимеризацией с раскрытием цикла L,L-, D,D- и D,L-лактида в присутствии метилового эфира поли(этиленоксида) мПЭО со среднечисловой молекулярной массой 5 кДа синтезировали биосовместимые и биоразлагаемые амфифильные блок-сополимеры с близкими молекулярно-массовыми характеристиками: поли(L,L-лактид)-*б*-поли(этиленоксид) (П(L,L)ЛА<sub>46-б</sub>-ПЭО<sub>113</sub>), поли(D,D-лактид)-*б*-поли(этиленоксид) (П(D,D)ЛА<sub>56-б</sub>-ПЭО<sub>113</sub>) и поли(D,L-лактид)-*б*-поли(этиленоксид) (П(D,L)ЛА<sub>66-б</sub>-ПЭО<sub>113</sub>) [2]. Мицеллы на основе синтезированных ПЛА-*б*-ПЭО сополимеров готовили наноосаждением. Установлено влияние условий получения мицелл (порядка смешения органической и водной фаз, объемного соотношения фаз, концентрации органической фазы, состава органической фазы) на параметры формируемых ПЛА-*б*-ПЭО мицелл. Для получения мицелл с повышенной стабильностью смешивали эквимольное количество П(L,L)ЛА<sub>46-б</sub>-ПЭО<sub>113</sub> и П(D,D)ЛА<sub>56-б</sub>-ПЭО<sub>113</sub> сополимеров, в результате чего происходила со-кристаллизация цепей П(L,L)ЛА и П(D,D)ЛА блоков с образованием П(L,L)ЛА/П(D,D)ЛА стереокомплекса, формирование которого в растворе подтвердили методом широкоугольного рентгеновского рассеяния. Влияние со-кристаллизации П(L,L)ЛА и П(D,D)ЛА цепей на размер, термодинамическую и кинетическую стабильность, сорбционную емкость мицелл, а также скорость высвобождения загруженных модельных лекарственных препаратов (гидрофобного и гидрофильного) исследовали методами динамического рассеяния света, аналитического ультрацентрифугирования, просвечивающей электронной микроскопией, УФ-спектрофотометрией.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-00071).*

### Литература

[1] *Sedush N.G., Kadina Y.A., Razuvaeva E.V. et al.*, Nanof formulations of drugs based on biodegradable lactide copolymers with various molecular structures and architectures, *Nanobiotechnology Reports*, **16**, 421 (2021).

[2] *Desyatskova A.M., Kuznetsova E.V., Puchkova Y.A. et al.*, Effect of stereocomplex formation between enantiomeric poly(L,L-lactide) and poly(D,D-lactide) blocks on self-organization of amphiphilic poly(lactide)-*block*-poly(ethylene oxide) copolymers in dilute aqueous solution, *Mendeleev Commun.*, **33** (2023). In press.



## У21 Влияние изомерного состава на механическое поведение полилактида в различных средах

*О.А. Иванова\**, *Е.С. Трофимчук.*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова  
\*e-mail: olga12hf@gmail.com

Полилактид (ПЛ) - биоразлагаемый и биорезорбируемый полиэфир, широко используемый в различных целях. Интересной задачей является изучение поведения ПЛ в различных средах при структурной модификации по механизму крейзинга. Известно [1], что одноосная деформация аморфной пленок ПЛ происходит по механизму классического крейзинга.

Цель работы – изучение особенностей деформационного поведения пленок ПЛ различного состава в этаноле и водно-спиртовых растворах различной концентрации.

В работе использовали изотропные аморфные пленки ПЛ с различным содержанием D-изомерных звеньев: 2, 4, 8 и 50% соответственно, полученные из гранул полимеров горячим прессованием с быстрым охлаждением холодной водой. Одноосная деформация всех трех типов аморфных пленок ПЛ в ненабухающих и слабо набухающих жидких средах протекает по механизму классического крейзинга, сопровождается формированием фибриллярно-пористой структуры нанометрического уровня дисперсности с межфибрилярным расстоянием 20-40 нм и характеризуется приростом объемной пористости вплоть до максимального значения 50-55%. Важно отметить, что ПЛ(50) показывает достаточно высокие деформации в воде – порядка 150%, что может быть интересным для развития экологически чистых подходов создания пористых материалов. Методами динамометрии и ДСК установлено, что для кристаллизующихся пленок с содержанием D-звеньев 2-8% наблюдается увеличение деформируемости за счет упрочнения фибрилл в результате их низкотемпературной кристаллизации в процессе растяжения в адсорбционно активной среде. При этом величина температуры стеклования  $T_{ст}$  для образцов с содержанием D-звеньев 2%, набухших в спирте, снижается примерно на 5°C с введением каждого 1 мас.% этанола, и для полимера с максимальной степенью набухания снижается до  $T_{комн}$ .

В работе также обнаружено влияние D-изомерного состава на механическое поведение ПЛ(2) и ПЛ(4), предварительно закристаллизованных в среде этанола при 50°C. Показано, что растяжение ПЛ(2) со степенью кристалличности около 40% в этаноле приводит к формированию открыто-пористой структуры по механизму делокализованного крейзинга [2], которую можно легко стабилизировать путем удаления жидкой среды. В этих же условиях ПЛ(4), характеризующийся более низкой степенью кристалличности, деформируется с образованием классических крейзов.

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

### Литература

- [1] Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Sedush N.G., Ivanova O.A., et al. Cold crystallization of glassy polylactide during solvent crazing, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **V.9**, p. 34325-34336 (2017).
- [2] Trofimchuk E.S., Moskvina M.A., Ivanova O.A., et al. Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials, *Mendeleviev Communications*, **V.30**, p. 171-173 (2020).



## У22 Свойства композитных материалов на основе поли(лактид-ко-гликолида) и боросилоксана с добавлением наночастиц оксидов металлов (ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

*Д.Е. Бурмистров<sup>1\*</sup>, А.В. Симакин<sup>1</sup>, Р.М. Саримов<sup>1</sup>, Д.А. Серов<sup>1</sup>, С.В. Гудков<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН),  
119911, Москва, ул. Вавилова, д.38.  
\*e-mail: dmitriiburmistroff@gmail.com

В настоящее время растёт интерес к наночастицам (НЧ) оксидов металлов и материалам на их основе как перспективным материалам, проявляющим антибактериальные свойства.

Методом лазерной абляции в деионизированной воде были синтезированы НЧ оксидов металлов (ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Полученные коллоидные растворы НЧ являлись стабильными. Максимумы распределений ζ-потенциала полученных коллоидных растворов НЧ составляли -25, 20, 20 мВ для НЧ ZnO, Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. Состав и морфологические особенности полученных НЧ установлены при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), спектрометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Средний гидродинамический диаметр НЧ оценивался с помощью метода динамического светорассеяния (DLS) и составлял 47, 35 и 53 нм для НЧ ZnO, Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. Распределения размеров НЧ были одномодальными. На основе полученных коллоидных растворов НЧ и полимеров поли(лактид-ко-гликолида) (ПЛГА) и боросилоксана (БС) были получены образцы композитных материалов с конечными концентрациями НЧ 0.001, 0.01, 0,1%. Поверхность материалов оценивалась с помощью атомно-силовой микроскопии, распределение наночастиц в объеме полимера оценивалось с помощью модуляционно-интерференционной микроскопии, реологические характеристики были измерены с помощью портативного реометра. Было установлено, что поверхность образцов композитных материалов была бездефектной, а НЧ распределены в объеме полимерной матрицы неоднородно. Отмечалось формирование кластеров НЧ, размер которых увеличивался с ростом концентрации допанта. Увеличение концентрации НЧ не приводило к изменению реологических характеристик композитного материала. Было показано, что все полученные нанокомпозиты проявляли бактериостатические свойства в отношении *E. coli*. Важно отметить, что данный эффект был обнаружен при использовании композитов с минимальной концентрацией НЧ в составе. Данный эффект обусловлен образованием перекиси водорода, гидроксильных радикалов и долгоживущих реактивных форм белков; полученные композиты обладали генотоксическим действием, приводили к образованию 8-оксогуанина в ДНК *in vitro* при воздействии высоких температур. Материалы, на основе НЧ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляли биоактивность слабее, по сравнению с материалами, содержащими наноксиды железа и цинка. Были проведены исследования цитотоксичности полученных нанокомпозитов в отношении клеток линии SH-SY5Y. Поверхность пленок композитных материалов как на основе БС, так и ПЛГА, подходила для роста и развития эукариотических клеток. Благодаря низкой цитотоксичности и бактериостатическим свойствам полученные композитные материалы представляют большой интерес для применения в качестве упаковки и покрытий в пищевой промышленности, сухого дезинфицирующего средства, а также в качестве компонентов протезов в биомедицине.

*Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на крупные научные проекты по приоритетным направлениям научно-технического развития (грант № 075-15-2020-775).*



# У23 ПОЛИИМИДЫ, ПРОЯВЛЯЮЩИЕ ОБРАТНЫЙ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

*Е.П. Аксенов<sup>1</sup>, Н.А. Семенов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, 125040, Россия

\*e-mail: egoraksenof@gmail.com

Электрореологические (ЭР) жидкости — это коллоидные суспензии состоящие из поляризуемой жидкой или твердой дисперсной фазы и диэлектрической дисперсионной среды. Реологические свойства в таких жидкостях быстро и обратимо изменяются с приложением электрического поля [1].

В данный момент в мире рассматривается два типа электрореологических материалов: ЭР жидкости прямого действия, ЭР жидкости обратного действия [2].

У ЭР жидкости прямого действия с приложением электрического поля механические характеристики, такие как вязкость и модуль сдвига мгновенно возрастают, а у ЭР жидкостей обратного действия механические характеристики резко падают.

Обратный эффект у ЭР жидкостей сопровождается двумя факторами: электровращения частиц (вращение Квинке) и фазовое разделение, что наглядно демонстрируют суспензии полиимидов различного состава.

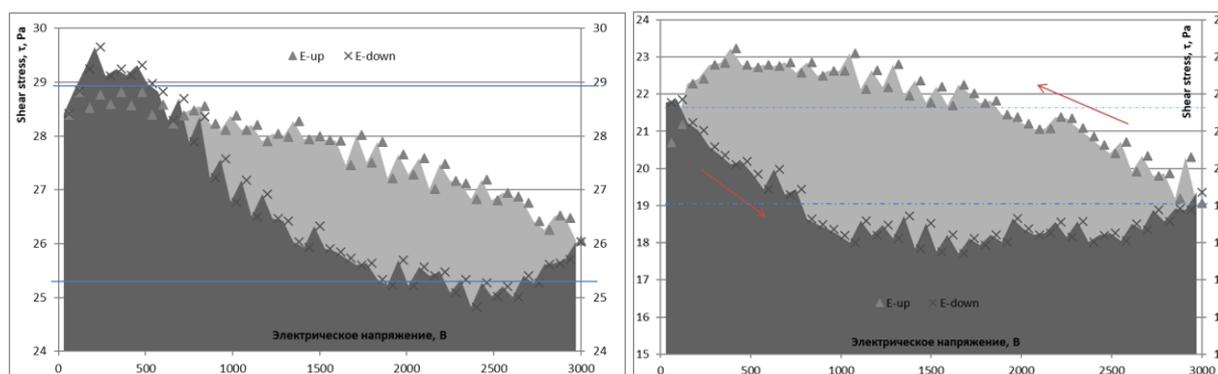


Рис. 1 Зависимость касательных напряжений от электрического поля, при постоянной скорости сдвига  $30\text{с}^{-1}$ : слева-при температуре  $25^\circ\text{C}$ ; справа-при температуре  $40^\circ\text{C}$

Результаты исследований 10% суспензии полиимида при  $24^\circ\text{C}$  (рис. 1 слева) и  $40^\circ\text{C}$  (рис. 1 справа) в среде полидиметилсилоксановой жидкости показывают устойчивое уменьшение динамической вязкости системы с ростом электрического поля при постоянной скорости сдвига  $30\text{с}^{-1}$  [3].

Видно, как суспензия полностью восстанавливается со снятием электрического поля, что свидетельствует об обратимости данного эффекта. Так же результаты испытаний свидетельствуют о том, что при повышении температуры вклад среды в реологические свойства суспензии уменьшается.

## Литература

[1] Feng, P., Q. Wan, X. Q. Fu, and T. H. Wang. “Anomalous electrorheological behavior of ZnO nanowires,” *Appl. Phys. Lett.* 87, 033114 (2005).

[2] Gun Ko, Y., & Su Choi, U. “Negative electrorheological fluids” *Journal of Rheology*, 57(6), 1655–1667. (2013)

[3] Семенов Н.А., Келбышева Е.С., Власов А.Н., Рабинский Л.Н. “Полиимиды, проявляющие обратный электрореологический эффект” *Журнал: Технология Металлов* стр.18-25. УДК 53.097/538.956 (2016)



## С1.1 Криогели поливинилового спирта в качестве носителей для «депо-форм» аминокислот одного гомологического ряда.

*А.С. Рыжова*<sup>1,2\*</sup>, *О.Ю. Колосова*<sup>1</sup>, *В.И. Лозинский*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений А.Н. Несмеянова РАН

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

\*e-mail: alex.r@mail.ru

В настоящее время всё большую популярность приобретают гелевые покрытия на раны и ожоги. Как правило, в качестве основы для таких покрытий используют гидрогелевые материалы, поскольку гидрогели не нарушают воздухообмен на поверхности раны, а также способствуют оптимальному увлажнению раны благодаря воде, входящей в состав геля. Одними из таких перспективных материалов являются криогели поливинилового спирта.

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – нековалентные (физические) макропористые гели, образующиеся в результате замораживания-оттаивания концентрированных растворов ПВС. Эти материалы сочетают в себе высокую прочность и эластичность, наличие системы взаимосвязанных макропор, превосходную биосовместимость и нетоксичность, и поэтому используются в биомедицинских и биотехнологических областях [1-3].

В данной работе была изучена кинетика высвобождения из такого носителя аминокислот гомологического ряда общей формулы  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  ( $n=1-5$ ). Предварительно сформированные криогели ПВС были насыщены в растворах этих аминокислот различных концентраций, а затем была исследована кинетика высвобождения аминокислот из гелевого носителя.

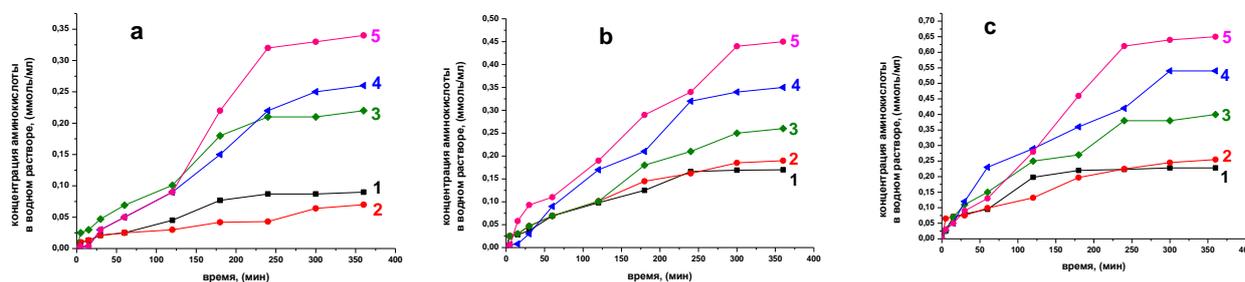


Рис. 1. Кинетика высвобождения аминокислот (1 – глицин; 2 – аланин; 3 – аминокислотная кислота; 4 – аминвалериановая кислота; 5 – аминокислотная кислота) из криогелей ПВС при насыщении образцов растворами аминокислот следующих концентраций : а – 0.1 моль/л; б – 0.2 моль/л; с – 0.3 моль/л.

Показано, что высвобождение аминокислот протекает свободно и в отсутствие диффузионных препятствий. Таким образом, криогели поливинилового спирта могут быть потенциальными носителями в «депо-формах» биологически активных веществ схожей природы.

### Литература

- [1] Лозинский В.И., Успехи химии, **1998**, 67(7), 641-670.
- [2] Hassan SM, Stewart JE, Peppas NA. Eur J Pharm Biopharm **2000**,49,161-165.
- [3] Lozinsky V.I., Okay O. Adv Polym Sci; **2014**, 263,49-102.



## С1.2 Композитные криогели на основе поливинилового спирта и поли-3-оксибутирата в качестве систем для доставки лекарственных веществ

*Д.А. Мичуров<sup>1,2\*</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова  
\*dmitriial7.8@gmail.com

Криогели на основе поливинилового спирта (ПВС) представляют большой интерес как в научном, так и в прикладном аспектах. Эти полимерные материалы нашли широкое применение в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности и др. Во многом этот интерес обусловлен превосходными механическими, диффузионными и теплофизическими свойствами криогелей ПВС, доступностью самого полимера, его нетоксичностью и биосовместимостью, а также относительной несложностью методики формирования геля (замораживание, выдерживание в замороженном состоянии и последующее оттаивание).

Поли-3-оксибутират (ПОБ), основной полимер гомологичного ряда полиоксиалканоатов (ПОА) – наиболее известный микробиологический полиэфир, который является перспективной альтернативой биоразлагаемым синтетическим термопластикам и другим полимерам медицинского назначения.

Высокопористые композитные криогели ПВС, загруженные микрогранулами ПОБ, содержащими лекарственное вещество симвастатин (СВН), были приготовлены путем криогенной обработки (замораживание - инкубация в замороженном состоянии - размораживание) суспензии гранул в водном растворе ПВС. Жесткость полученных композитных криогелей возрастала с повышением содержания наполнителя. Оптическая микроскопия тонких срезов таких гелевых матриц выявила макропористую морфологию как непрерывной (криогели ПВС), так и дискретной (микрогранулы ПОБ) фаз. Кинетические исследования высвобождения СВН из микрогранул с лекарственным веществом, ненаполненного криогеля ПВС и композитного материала показали, что композитная система на основе криогеля потенциально может служить кандидатом на роль долговременной терапевтической системы для контролируемой доставки лекарств. Ранее такие композитные носители для доставки лекарственных средств, содержащие ПОБ-микрогранулы, были неизвестны; их получение и исследование проведено впервые [1].

### Литература

[1] Michurov D.A.; Makhina T.K.; Siracusa V.; Bonartsev A.P.; Lozinsky V.I.; Iordanskii A.L. Cryo-Structuring of Polymeric Systems. Poly(Vinyl Alcohol)-Based Cryogels Loaded with the Poly(3-hydroxybutyrate) Microbeads and the Evaluation of Such Composites as the Delivery Vehicles for Simvastatin, *Polymers*, **14**, article 2196 (2022).



### С1.3 Влияние условий формирования на физико-механические свойства гибридных криогелей поливинилового спирта, полученных из ДМСО-растворов полимера с добавками тетраметоксисилана

*А.И. Герасенкова<sup>1\*</sup>, И.В. Бакеева<sup>1</sup>, В.И. Лозинский<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

\*e-mail: gerasenkova.a.i@mail.ru

В результате криотропного гелеобразования (КТГ) растворов поливинилового спирта (ПВС) получают макропористые криогели. Известно [1], что в зависимости от прикладного назначения свойства криогелей ПВС можно существенно изменить путем введения в раствор ПВС сорастворимых добавок или нерастворимых частиц наполнителя, варьирования концентрации компонентов гелеобразующей системы, а также в результате изменения условий проведения КТГ (температуры замораживания, времени выдерживания в замороженном состоянии, скорости оттаивания, количества циклов замораживания-оттаивания). Кроме этих основных способов, на свойства криогелей ПВС можно влиять с помощью дополнительной обработки уже сформированного криогеля.

Объектом настоящего исследования являлись гибридные криогели поливинилового спирта (ГКГПВС), сформированные на основе растворов ПВС в диметилсульфоксиде с добавлением тетраметоксисилана (ТМОС). Использовали двухстадийную методику получения ГКГПВС, которая включала проведение КТГ на первой и затем инкубацию криогеля в воде или в кислотном растворе на второй стадии для протекания химических превращений ТМОС в матрице образованного криогеля ПВС.

Сравнительный анализ физико-механических характеристик ГКГПВС, полученных в разных условиях, приведен в таблице. Определяемыми характеристиками ГКГПВС были условно-мгновенный модуль сдвига ( $G_0$ ) (характеризующий упругие свойства) и модуль сдвига через 20 минут действия статической нагрузки ( $G_{20}$ ) (показатель пластических свойств).

Концентрация ТМОС в исходном растворе, моль/л	Модули сдвига, кПа							
	1 стадия		2 стадия					
	после завершения КТГ		обработка водой		обработка кислотным раствором (0.05 N HCl)		обработка кислотным раствором (0.2 N HCl)	
	$G_0$	$G_{20}$	$G_0$	$G_{20}$	$G_0$	$G_{20}$	$G_0$	$G_{20}$
0	1,0±0,2	-	5,3±0,6	2,2±0,2	5,4±0,6	2,1±0,2	5,2±0,6	2,1±0,3
0,068	1,6±0,1	1,3±0,1	9,1±0,2	3,5±0,4	11,8±1,2	4,7±0,1	21,2±1,9	7,5±0,3
0,209	5,6±0,5	3,9±0,3	36,7±2,8	12,2±1,1	45,9±4,2	15,1±1,6	55,5±4,6	16,8±1,0
0,356	14,1±1,1	9,4±0,9	58,1±5,8	16,2±1,6	63,2±2,7	17,8±0,9	106,7±6,2	22,8±2,3

Показано, что в зависимости от среды обработки на 2 стадии изменяются физико-механические свойства криогелей: жесткость криогелей возрастает с повышением концентрации кислоты в растворе.

#### Литература

[1] Лозинский В.И., Савина И.Н. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 22. Композитные криогели поливинилового спирта, наполненные дисперсными частицами разной гидрофобности, Коллоидный журнал, **64**, 3, с. 372-380 (2002).



## **С1.4 Топология капель и их трансформация в процессе фазового перехода жидкий кристалл – изотропная жидкость**

*К.Д. Бакланова<sup>1,2\*</sup>, В.К. Долганов<sup>1</sup>, П.В. Долганов<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук, 142432  
Московская область, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, 101000, Москва,  
Россия

\*e-mail: kdbaklanova@edu.hse.ru

Слияние капель и фрагментация струй жидкости – примеры хорошо известных явлений, при которых происходит изменение топологии жидких тел. Исследования этих процессов представляют фундаментальный физический интерес, а также важны для различных практических приложений. В частично упорядоченных («мягких») средах процессы слияния и фрагментации изучены значительно меньше, чем в изотропных жидкостях.

В докладе представлены результаты исследований поведения квазидвумерных капель жидкого кристалла (нематик, холестерик) и изотропной жидкости в плоских ячейках с различными граничными условиями. Нами было обнаружено, что процесс коалесценции капель при фазовых переходах нематик – изотропная жидкость [1,2] и холестерик – изотропная жидкость может сопровождаться динамической нестабильностью перешейка внешней среды, разделяющего коалесцирующие капли. Нестабильность перешейка приводит к его разрыву с образованием сателлитных капель. Исследования в поляризованном свете с использованием скоростной видеосъемки с высоким пространственным разрешением позволили визуализировать динамику процесса, восстановить трехмерный профиль перешейка.

Показано, что трансформация перешейка происходит в несколько этапов. На начальном этапе перешеек имеет наименьшую толщину в центре. В дальнейшем образуется тонкий длинный перешеек, который испытывает нестабильность типа неустойчивости Рэлея-Плато. Развитие нестабильности приводит к появлению наиболее тонких участков вблизи краев перешейка, где происходит его разрыв. Разрыв перешейка может происходить каскадным образом с образованием нескольких поколений сателлитных капель. В каждом следующем поколении линейный размер сателлитных капель уменьшается в несколько раз.

Изучена динамика утоньшения перешейка на этапах, предшествующих разрыву. На раннем этапе утоньшения динамика может в основном определяться начальными условиями. На последующем этапе динамика процесса утоньшения универсальна и соответствует вязкому режиму.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.*

### **Литература**

[1] Dolganov P.V., Zverev A.S., Baklanova K.D., Dolganov V.K., Dynamics of capillary coalescence and breakup: Quasi-two-dimensional nematic and isotropic droplets, *Phys. Rev. E*, **104**, 014702 (2021).

[2] Dolganov P.V., Zverev A.S., Baklanova K.D., Dolganov V.K., Quasi-two-dimensional coalescence of nematic and isotropic droplets and Rayleigh-Plateau instability in flat optical cells, *Soft Matter*, **18**, 126-136 (2022).



## С1.5 Взаимодействие и самоорганизация топологических дефектов в ограниченной геометрии жидкокристаллических капель

*Н.А. Спириденко<sup>1\*</sup>, П.В. Долганов<sup>1</sup>, Е.И. Кац<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук, 142432  
Московская область, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау Российской академии наук, 142432  
Московская область, Черноголовка, Россия

\*e-mail:spiridenko@issp.ac.ru

Топологические дефекты повсеместно встречаются в конденсированных средах. Во многих случаях дефекты играют существенную роль в статических и динамических свойствах среды. В жидкокристаллических средах дефекты поля молекулярного упорядочения могут приводить к нетривиальным процессам, в частности, индуцировать самоорганизацию частиц с образованием многообразия упорядоченных структур [1,2].

Нами исследованы топологические дефекты нематического жидкого кристалла, связанные с каплями в жидкокристаллической среде. Наличие дефектов вызвано жесткими граничными условиями для директора жидкого кристалла на поверхности капель. Случай планарных (ориентация на границе параллельна поверхности) и гомеотропных (директор перпендикулярен поверхности) граничных условий описан в литературе. При наклонных граничных условиях топология приводит к необходимости одновременного существования на границе капель дефектов двух типов: точечных топологических дефектов и линейных ориентационных дефектов. В тонких ячейках линейный экваториальный дефект трансформируется в пару локализованных линейных дефектов [3].

Мы исследовали эволюцию топологических дефектов во время коалесценции капель. Топологические ограничения требуют рождения новых дефектов на границе изотропная жидкость – нематик в начале коалесценции. Наблюдается одновременное рождение линейных дефектов и точечных дефектов, имеющих противоположный топологический заряд по отношению к дефектам, существовавшим до коалесценции. На более поздней стадии происходит аннигиляция пар дефект-антидефект. Исследована динамика аннигиляции дефектов. Нами проанализировано влияние эффектов конечного размера на динамику аннигиляции пары дефект-антидефект. Результаты сравниваются с более простым случаем аннигиляции в отсутствие границ.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-12-00108.*

### Литература

[1] Dolganov P.V., Nguyen H.T., Kats E.I., Dolganov V.K., Cluzeau P., Rearrangement of topological defects and anchoring on the inclusion boundary in ferroelectric smectic membranes, *Phys. Rev. E*, **75**, 031706 (2007).

[2] Dolganov P.V., Kats E.I., Dolganov V.K., Cluzeau P., Dimer structures formed in smectic films by inclusions with parallel and antiparallel topological dipole moments, *Письма в ЖЭТФ*, **90**, 424-428 (2009).

[3] Dolganov P.V., Spiridenko N.A., Birth and annihilation of topological defects on the nematic–isotropic interface during droplet coalescence, *Liquid Crystals*, (2022). <https://doi.org/10.1080/02678292.2022.2076947>



## С1.6 Создание микрогелей производных гуара методом эмульсионного сшивания

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

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия  
\*e-mail: kuznetsova@polly.phys.msu.ru

Во многих сферах жизни, от косметологии до биоинженерии, микрогели природных полимеров занимают важную нишу благодаря своим свойствам. Для получения биосовместимых микрогелей могут быть использованы различные полимеры, в том числе и производные гуара, до сих пор являющиеся плохо изученными макромолекулами. Производные гуара биосовместимы и биоразлагаемы, а также могут быть сшиты различными сшивателями. Эти свойства гидроксипропилгуара (ГПГ) и карбоксиметилгидроксипропилгуара (КМГПГ) являются ключевыми для создания из них микрогелей. Известны различные методы получения микрогелей природных полимеров - десольватация, комплексная коацервация – и одним из этих методов является эмульсионное сшивание. Эмульсионное сшивание может быть использовано для создания гелей с широким спектром размеров, от 10 нм до >1 мкм [1].

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

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

### Литература

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



## **С1.7 Структура «ожерелье» в бессолевом растворе комплексов ионогенного поверхностно-активного вещества и незаряженного полимера**

*А.Л. Квятковский<sup>1\*</sup>, В.С. Молчанов<sup>1</sup>, О.Е. Филиппова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Физический факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова  
\*e-mail: kvyatkovskij@physics.msu.ru

В результате самоорганизации амфифильных молекул ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в бессолевых водных растворах образуются агрегаты, называемые сферическими мицеллами. Образование мицелл вызвано стремлением гидрофобных частей молекул ПАВ уменьшить термодинамически невыгодный контакт с водой [1,2]. Отталкивание одноименно заряженных гидрофильных частей ПАВ препятствует агрегации. Наличие объемного гидрофобного ядра сферических мицелл делает возможным их применения в качестве наноконтейнеров для доставки гидрофобных лекарственных веществ.

Одним из методов модификации сферических мицелл является внедрение в них макромолекул полимера. Было показано, что введение макромолекул незаряженного гидрофобного полимера поли(4-винилпиридина) (П4ВП) в раствор анионного ПАВ олеата калия вызывало образование комплексов, представляющих собой «ожерелье» из сферических мицелл ПАВ, соединенных цепью полимера. Образование комплексов сферических мицелл с полимером позволяет в несколько раз увеличить количество солюбилизированного лекарственного вещества.

Данная работа посвящена экспериментальному изучению формы и структуры таких комплексов рядом комплементарных методов: крио-просвечивающая микроскопия, малоугловое рассеяние нейтронов, флуоресцентная спектроскопия, одномерная и двумерная ядерная магнитно-резонансная спектроскопия (ЯМР) и динамическое рассеяние видимого света.

Была проведена прямая визуализация полученных комплексов крио-просвечивающей микроскопией. Применение вариации контраста в методе малоуглового рассеяния нейтронов позволило подтвердить структуру комплексов «ожерелье». По данным флуоресцентной спектроскопии при добавлении П4ВП в раствор олеата калия наблюдалось увеличение агрегационного числа сферических мицелл, что указывало на их объединение в «ожерелье». ЯМР применяли для определения локализации цепей полимера внутри комплексов.

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



## С1.8 Электрохимические свойства редокс-активных микрогелей для применения в проточных аккумуляторах

А.И. Иноземцева<sup>1,2\*</sup>, М.А. Назаров<sup>2</sup>, А.Д. Николенко<sup>2</sup>, Д.М. Иткис<sup>1</sup>, Е.Ю. Кожунова<sup>2,3</sup>,  
А.В. Чертович<sup>1,2</sup>, А.Р. Хохлов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

\*e-mail: a.inozemtseva@chph.ras.ru

На данный момент проточные аккумуляторы являются одними из перспективных устройств для использования в крупных стационарных системах хранения энергии, благодаря их масштабируемости и относительно низкой стоимости. В настоящее время в области разработки проточных аккумуляторов наблюдается тенденция перехода от традиционных неорганических редокс-систем (например, на основе ванадия или цинка) к усовершенствованным органическим системам [1]. Замена редокс-систем на основе дорогих и, зачастую, токсичных неорганических соединений металлов на редокс-активные органические соединения может способствовать созданию более дешевых, экологичных и безопасных проточных аккумуляторов.

Как известно, применение в проточных аккумуляторах низкомолекулярных редокс-активных компонентов сопряжено с использованием дорогостоящих ионообменных мембран для предотвращения саморазряда аккумулятора вследствие эффекта кроссовера. При этом, использование высокомолекулярных (полимерных) систем с «пришитыми» редокс-активными группами позволяет существенно снизить требования к материалам мембраны, вплоть до использования диализных мембран с субмикронными или даже микропорами [2]. Основным недостатком такого подхода является высокая вязкость растворов полимера даже при низких концентрациях.

В данной работе предложен подход, предполагающий использование в качестве редокс-активных систем слабо сшитых полимерных сеток субмикронного размера (т.н. микрогелей). Такие системы обладают низкой вязкостью, характерной для мицеллярных или коллоидных растворов, в то время как концентрации редокс-активных групп могут быть такими же высокими, как и для линейных полимерных систем. На данный момент были получены различные редокс-активные микрогели, однако их электрохимические свойства не были всесторонне изучены.

В настоящей работе мы исследуем электрохимические свойства микрогелей на основе поли-N-изопропилакриламида (ПНИПА), модифицированных редокс-активными группами 4-(3-карбоксихпропанамидо)-ТЕМПО. По данным ДСР, данные микрогели имеют довольно узкое распределение по размерам, средний диаметр составляет 50 нм. Электрохимические свойства были исследованы в трехэлектродной электрохимической ячейке на стеклоуглеродном рабочем электроде, с использованием платинового и хлорсеребряного электродов в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения, соответственно. Электролит представлял собой раствор микрогеля в 0.1 М растворе KCl. С помощью методов циклической вольтамперометрии на неподвижном и вращающемся электроде были определены эффективный коэффициент диффузии частиц микрогеля и эффективная концентрация редокс-центров, участвующая в электрохимической реакции. Также было показано, что, в отличие от низкомолекулярной редокс-системы 4-(3-карбоксихпропанамидо)-ТЕМПО, при ее иммобилизации на частицах микрогеля возникает эффект слабой специфической адсорбции на электроде, который приводит к переходу от квазиобратимого переноса электрона к более быстрому обратимому. Полученные данные будут использованы в дальнейшем для изучения механизма переноса электрона на редокс-активную частицу микрогеля.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект No 22-13-00115).*

### Литература

[1] Gentil, S.; Reynard, D.; Girault, H. H. Aqueous Organic and Redox-Mediated Redox Flow Batteries: A Review. *Curr. Opin. Electrochem.* 2020, 21, 7–13.

[2] Sukegawa, T.; Masuko, I.; Oyaizu, K.; Nishide, H. Expanding the Dimensionality of Polymers Populated with Organic Robust Radicals toward Flow Cell Application: Synthesis of TEMPO-Crowded Bottlebrush Polymers Using Anionic Polymerization and ROMP. *Macromolecules* 2014, 47 (24), 8611–8617.



## **С1.9 Образование комплекса бромелина, папаина и фицина и графт-сополимера карбоксиметилцеллюлозы и *N*-винилимидазола повышает активность цистеиновых протеаз**

*А.В. Сорокин\**, С.С. Гончарова, М.С. Лавлинская, М.Г. Холявка, В.Г. Артюхов

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

\*e-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com

Целью настоящей работы является исследование механизма взаимодействия бромелина, папаина и фицина с графт-сополимером натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и *N*-винилимидазола и оценка влияния этого взаимодействия на протеолитическую активность конъюгированных энзимов.

Графт-сополимеры получали растворной радикальной полимеризацией в воде в присутствии иницирующей смеси персульфат калия-метабисульфит натрия (1:1 мол.). Синтезированные продукты охарактеризовывали методами ИК-спектроскопии, лазерного доплеровского микроэлектрофореза, динамического рассеяния света. Для привитых боковых цепей определены значения молекулярных масс. Выявлено, что все полученные графт-сополимеры растворимы в воде и обладают склонностью к самоассоциации в водном растворе. Более того, полученные продукты характеризуются рН-чувствительностью и проявляют амфифильные свойства в зависимости от рН среды.

Исследование механизмов взаимодействия цистеиновых протеаз и синтезированных графт-сополимеров осуществляли методами ИК-спектроскопии, а также гибким молекулярным докинггом. Выявлено, что между макромолекулами носителя и бромелина, папаина, фицина происходит конъюгирование, в которое вовлечены как функциональные группы карбоксиметилцеллюлозы, так и боковые привитые цепи поли-*N*-винилимидазола. Исследование *in silico* показало, что в процессе образования комплекса фермент-носитель участвуют аминокислотные остатки, формирующие активные центры протеаз.

Протеолитическая активность (в ед на мл раствора) полученных ферментных препаратов, измеренная в реакциях гидролиза субстрата азоказеина, составила  $159 \pm 2.6$  для бромелина,  $137 \pm 5.8$  для папаина и  $157 \pm 3.2$  для фицина, что составляет 161, 144 и 163 % от активности нативных ферментов. Анализ содержания белка в комплексном ферментном препарате (мг белка на г носителя), осуществленный по модифицированному методу Лоури, показал следующие значения:  $32.8 \pm 1.5$  мг/г для бромелина,  $37.5 \pm 1.1$  мг/г для папаина и  $30 \pm 1.8$  мг/г для фицина. Удельная активность (в ед на мг белка) иммобилизованных ферментных препаратов составила  $102.9 \pm 2.2$  для фицина,  $73 \pm 3.1$  для папаина,  $95 \pm 1.5$  для бромелина.

Исследование стабильности полученных препаратов было осуществлено путем измерения остаточной каталитической активности (в ед на мл раствора) после инкубации образцов при 37 °С в 50 мМ Трис-НСl буфере, рН 7.5. После 1 суток иммобилизованные ферменты сохраняли более 80 % своей каталитической активности. По истечению 21 суток активность свободных ферментов составила для бромелина 5.8 %, для папаина 15 %, для фицина 3.8 %, а иммобилизованных ферментов – 31% для бромелина, 25 % для папаина и 39 % для фицина.

Таким образом, использование графт-сополимеров натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и *N*-винилимидазола в качестве матрицы для получения комплексных препаратов бромелина, папаина и фицина с высокой протеолитической способностью является перспективным для потенциального создания лекарственных препаратов и биокатализаторов нового поколения.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-74-20053)*



## С1.10 Анизотропия оптической активности пленок *L*- и *D*-аскорбата хитозана

*Н.О. Гегель\**, *Д.А. Руденко*, *А.Б. Шиповская*

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов, Россия  
\*e-mail: gegelno@yandex.ru

Анизотропия оптической активности – яркий пример самоорганизации хиральных полимерных систем. Впервые это свойство было открыто для лиотропных жидкокристаллических фаз уксусно-кислых эфиров целлюлозы [1], а в последствии обнаружено для ориентированных пленок уксусно-кислого и основного хитозана [2]. Данное явление состоит в проявлении четкой функциональной зависимости удельного оптического вращения  $[\alpha]$  от угла ориентации  $\theta$  образца относительно направления вектора поляризации падающего луча света в плоскости, перпендикулярной этому лучу. Разложение индикатрис  $[\alpha] = f(\theta)$  на отдельные синусоиды (гармоники) позволяет сделать некоторые выводы о надмолекулярных оптически активных структурах, образовавшихся в полимерном материале в процессе его получения.

Целью работы явилось исследование хирооптических свойств солевых плёнок хитозана (CS), полученных из его растворов в *L*- и *D*-аскорбиновой кислоте (AscA), с целью выявления и количественного описания анизотропии оптической активности.

Установлено, что водные растворы CS в *L*- и *D*-AscA различаются хирооптическими показателями: длиной волны максимума дихроичной полосы изначениями ее удельной эллиптичности. Кривые дисперсии удельного оптического вращения (ДОВ) пленок диастереомерно-обогащенных солей относятся к нормальному типу и характеризуются близкими по модулю, но противоположными по знаку значениями  $[\alpha]$ : отрицательными для CS·*L*-AscA и положительными для CS·*D*-AscA. С увеличением молекулярной массы CS модуль  $[\alpha]$  пленочных образцов CS·*L*-AscA повышается, CS·*D*-AscA – понижается.

Обнаружено, что в анализируемых системах имеет место анизотропия оптической активности и индикатрисы  $[\alpha]$  показывают нерегулярный характер. Для обработки угловых зависимостей  $[\alpha] = f(\theta)$  применён алгоритм с выделением постоянного члена ( $[\alpha]_0$ ) и четырёх гармоник ( $[\alpha]_i$ , ряд Фурье), определяемых элементом структуры с соответствующей симметрией:  $[\alpha]_1$  отвечает структурам неправильной формы,  $[\alpha]_2$  – палочкообразным в плоскости плёнки,  $[\alpha]_3$  – спиральным, расположенным перпендикулярно поверхности пленки,  $[\alpha]_4$  – кристаллическим. Показано, что среднеугловое удельное оптическое вращение  $[\alpha]_0$  отражает оптическую активность аморфной фазы образца, характеризуется простой дисперсией и удовлетворительным совпадением с экспериментальными кривыми ДОВ. Для пленок CS·*L*-AscA наибольшую амплитуду имеет четвертая гармоника  $[\alpha]_4$ , вслед за ней идёт  $[\alpha]_2$ . Для пленочных образцов CS·*D*-AscA преобладает преимущественно  $[\alpha]_1$ , затем по уменьшению интенсивности идет  $[\alpha]_4$ . При этом, с увеличением молекулярной массы полимера в пленках, полученных из раствора CS в *L*-AscA, интенсивность всех гармоник возрастет, в *D*-AscA – уменьшается.

Обнаруженные закономерности предопределяют перспективы получения на основе диастереомерно-обогащенных солевых комплексов CS с *L*- или *D*-AscA хирооптических пленочных материалов с новыми функциональными свойствами.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00320, <https://rscf.ru/project/22-23-00320/>*

### Литература

- [1] *Shipovskaya A.B., Shmakov S.L., Kazmicheva O.F., Shchyogolev S.Yu.*, Optical activity of the anisotropic solutions of cellulose acetates in mesophasogenic solvents, *Liquid Crystal*, **38**, 361 (2011).
- [2] *Shipovskaya A.B., Shmakov S.L., Gegel N.O.*, Optical activity anisotropy of chitosan-based films, *Carbohydrate Polymers*, **206**, 476 (2019).



## С1.11 Самоорганизация в растворах *L*- и *D*-аспарагината хитозана при формировании микрочастиц

*К.М. Шипенок*<sup>1\*</sup>, *Е.Ю. Петрова*<sup>1</sup>, *Т.Н. Луговицкая*<sup>2</sup>, *А.Б. Шиповская*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов, Россия

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина», Институт новых материалов и технологий, г. Екатеринбург, Россия

\*e-mail: kshipenok@gmail.com

Противоионная ассоциация является частным случаем самоорганизации полиэлектролитных систем и успешно применяется при получении рН-чувствительных материалов для направленно-контролируемого транспорта лекарств, стабилизации полиэлектролитных комплексов, создании искусственных мышц и молекулярных «пробок».

Ранее нами обнаружена кинетическая нестабильность кислотно-основных, вязкостных и электрохимических свойств водных растворов хитозана (CS) в биологически активной *L*-аспарагиновой кислоте (AspA), обусловленная эффектами ассоциации поликатион–анионы с образованием ионных пар и мультиплетных структур, приводящая к фазовой сегрегации полимерного вещества на уровне нано- и микрочастиц [1, 2]. В настоящей работе исследовано влияние *L*-(*D*-)энантиомеров AspA на структуру и свойства *L*-(*D*-)аспарагината хитозана, а также на его способность к самоорганизации в водной среде и размерные характеристики формирующихся гидрофобных ассоциатов.

Установлено, что энантиобогащенные солевые комплексы CS с *L*- и *D*-AspA в водном растворе проявляют свойства полиэлектролита с частично компенсированным зарядом, т.е. часть противоионов  $\text{HAsp}^-$  находится в ассоциированном состоянии с  $-\text{NH}_3^+$  группами макроцепи. Подавление полиэлектролитного эффекта наблюдается при  $I = 0.17 \text{ M NaCl}$  ( $0.15 \text{ M KCl}$ ). Повышение мольного соотношения  $[\text{Asp}^-]/[-\text{NH}_2]$  сопровождается уменьшением числа вязкости и предельного числа вязкости раствора, в наибольшей степени выраженное при малом мольном соотношении кислота/полимер. При этом  $\text{CS}\cdot\text{L-AspA}$  и  $\text{CS}\cdot\text{D-AspA}$  существенно различаются эффективным радиусом макромолекулярного клубка.

Оценка кинетической стабильности выявила значимое изменение физико-химических параметров системы  $\text{CS}\cdot\text{L}-(\text{D})\text{AspA} + \text{H}_2\text{O}$  после её приготовления, эффекты противоионной ассоциации с переходом макромолекул в иономерное состояние и фазовую сегрегацию полимерной фазы в форме микрочастиц. Средний размер частиц для  $\text{CS}\cdot\text{L-AspA}$  составил  $\sim 1.2$  мкм,  $\text{CS}\cdot\text{D-AspA}$  –  $\sim 0.7$  мкм. ИК-спектры порошков  $\text{CS}\cdot\text{L-AspA}$  и  $\text{CS}\cdot\text{D-AspA}$ , выделенных из соответствующих ассоциированных систем, свидетельствуют о наличии меж- и внутримолекулярных водородных контактов в надмолекулярной структуре образцов. Наиболее развитой системой Н-связей характеризуется  $\text{CS}\cdot\text{D-AspA}$ , что согласуется с данными элементного анализа порошков.

Показано, что микрочастицы  $\text{CS}\cdot\text{L-AspA}$  и  $\text{CS}\cdot\text{D-AspA}$  нетоксичны и биосовместимы, а также проявляют высокую ростостимулирующую активность в отношении тест-растений с наибольшим эффектом в случае использования  $\text{CS}\cdot\text{D-AspA}$ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00320, <https://rscf.ru/project/22-23-00320/>

### Литература

[1] *Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shmakov S.L., Shipenok X.M.*, Formation, structure, properties of chitosan aspartate and metastable state of its solutions for obtaining nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, **277**, 118773 (2022).

[2] *Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shipenok X.M.*, Kinetic instability of a chitosan – aspartic acid – water system as a method for obtaining nano- and microparticles, *Chimica Techno Acta*, **8**, 20218405 (2021).



## С1.12 Солюбилизация BODIPY люминофоров плуроником F-127: подбор оптимальных условий, спектральные свойства и перспективы применения наноразмерных систем краситель-полимер

*В.А. Калинкина<sup>1,2\*</sup>, Л.А. Антина<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской Академии Наук им. Г.А. Крестова, г. Иваново

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

\* vsokol37548@gmail.com

В настоящее время особый интерес представляют борфторидные комплексы дипиррометенов (BODIPY), обладающие интенсивным поглощением и флуоресценцией в области «фототерапевтического окна». Биосовместимость BODIPY люминофоров обуславливает возможность их применения в качестве биомаркеров и молекулярных зондов. Но, как и для большинства других органических красителей, для них характерны высокая гидрофобность и склонность к агрегации в средах с высоким содержанием воды, что препятствует их практическому применению в биомедицине. Известно, что для повышения водорастворимости биоактивных соединений часто используют плуроники, способные в растворах к самосборке в мицеллы различной морфологии и образованию стабильных супрамолекулярных ассоциатов с красителями. Плуроники представляют собой биосовместимые тройные блок-сополимеры этиленоксида (ЭО) и пропиленоксида (ПО) с различными значениями длин гидрофобных и гидрофильных блоков. (Рисунок 1)

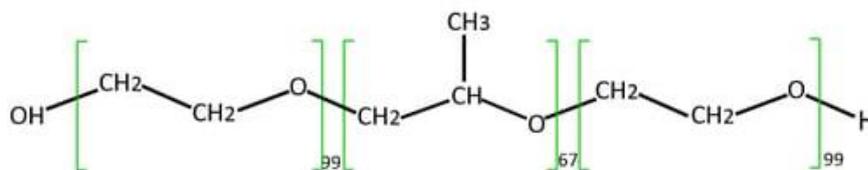


Рисунок 1. Структура плуроника F-127

В связи с этим, цель исследования заключалась в изучении взаимодействий молекул красителей BODIPY с биосовместимым плуроником F-127 и подбор оптимальных условий инкапсулирования молекул люминофоров в мицеллы полимера. Были синтезированы и идентифицированы BODIPY красители различной структуры, для которых характерны интенсивное поглощение и флуоресценция в области от 600-750 нм. Подбор методики показал, что наибольшая эффективность солюбилизации красителей (выше 70%) получена при инкапсулировании люминофоров в мицеллы плуроника методом «тонких пленок». Максимальная эффективность солюбилизации наблюдалась при содержании плуроника ( $C_{PI}=3,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л), что приблизительно соответствует его значению ККМ при 25 °С. Получены стабильные водные мицеллярные дисперсные системы, демонстрирующие интенсивную флуоресценцию. Изучено влияние компонентного состава мицеллярного раствора на спектральные свойства и эффективность солюбилизации красителя плуроником. В зависимости от структуры красителей, подобраны оптимальные концентрационные диапазоны, исключающие формирование агрегатов BODIPY. Размер полученных супрамолекулярных систем варьировался от 35 до 68 нм в зависимости от концентрации красителей. Полученные результаты позволяют рекомендовать амфифильный блок-сополимер плуроник F-127 в качестве наноразмерного средства доставки биоактивных высокогидрофобных BODIPY красителей и исследования возможности применения полученных систем в качестве биомаркеров.



## С1.13 Компьютерное моделирование самоорганизации смесей различных типов ПАВ в водомасляных растворах

*Д.М. Ковалев<sup>1\*</sup>, В.С. Кравченко<sup>1,2</sup>, И. И. Потёмкин<sup>1</sup>*

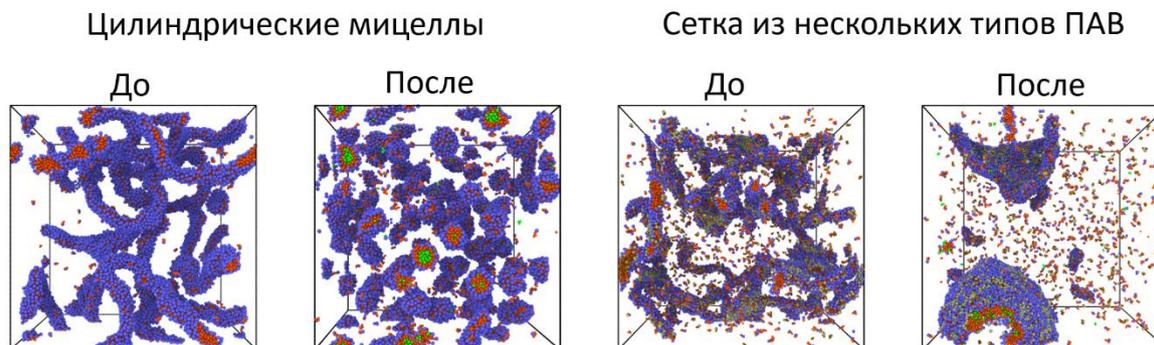
<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1-2, г. Москва, 119991

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, ул. Вавилова 28, г. Москва, 119334

\*e-mail: kovalev.daniil.kdm@yandex.ru

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

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



**Рисунок 1.** Моментальные снимки смесей ПАВ с углеводородами.

*Благодарности:* работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-30013. Моделирование производилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

### Литература

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



## **С1.14 Компьютерное моделирование динамики коллапса заряженных термочувствительных микрогелей в растворителе с противоположно заряженными ПАВ**

*В.С. Кравченко<sup>1,2\*</sup>, И.И. Потёмкин<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1-2, г. Москва, 119991

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, ул. Вавилова 28, г. Москва, 119334

<sup>3</sup> Южно-Уральский государственный университет, проспект Ленина 76, г. Челябинск, 454080  
\*e-mail: kravchenko@polly.phys.msu.ru

Термочувствительные микрогели имеют большое количество разнообразных областей применений, таких как: доставка лекарств, катализ, функциональные покрытия и адаптивные сенсоры. Важной особенностью подобных микрогелей является то, что они способны набухать или коллапсировать в зависимости от внешнего стимула, а точнее температуры. При этом в реальных экспериментальных системах помимо заряженных микрогелей и растворителя могут еще содержаться противоположно заряженные микрогелю поверхностно-активные вещества (ПАВ). Процесс коллапса в таких системах иногда может проходить несамоподобно [1]. Т.е. микрогель коллапсирует неравномерно и в процессе коллапса может терять сферическую форму. Физика данного эффекта на сегодняшний момент неясна.

В нашей работе была поставлена задача повторить экспериментальную систему в компьютерном эксперименте и добиться вышеописанного эффекта. Это позволит понять, что происходит со структурой микрогеля в процессе коллапса. Т.к. в реальном эксперименте для объектов такого масштаба исследовать в динамике структуру проблематично. Более того, это даст возможность найти причину такого поведения микрогелей. И, возможно, будут найдены способы для управления эффектом несамоподобного коллапса микрогелей.

В качестве отправной точки была взята самая простая система для моделирования – однородный сферический незаряженный микрогель в растворителе. После того, как была изучена динамика его коллапса, исследуемая система стала усложняться. Микрогель был помещен на гладкую поверхность. После исследования новой системы, микрогель был заряжен. Затем в систему был помещен заряженный ПАВ. Для самой простой системы было показано, что микрогель коллапсирует неравномерно и коллапс начинается с периферии. Микрогели адсорбированные на гладкую поверхность и заряженные микрогели продемонстрировали принципиально схожую динамику коллапса с коллапсом микрогелей в простых системах. Системы с заряженным ПАВ в свою очередь показали ряд интересных эффектов. ПАВ заходя в микрогель способен самоорганизовываться в его теле в агрегаты различной формы. Причем форма данных агрегатов может отличаться от формы агрегатов из ПАВ, находящихся в растворе вне микрогеля. Коллапс микрогелей с агрегатами ПАВ самоподобен.

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

### **Литература**

[1] *Jelken, J., Jung, S.-H., Lomadze, N., Gordievskaya, Yu. D., Yu., E., Pich, A., Santer, S., Tuning the Volume Phase Transition Temperature of Microgels by Light, Adv. Funct. Mater.* **32**, 2107946 (2022).



## **С1.15 Получение биосовместимых наночастиц на основе амфифильных сополимеров PEG-PLA в качестве носителей противоракового препарата оксалиплатина**

*Ю.А. Пучкова<sup>1,2\*</sup>, Н.Г. Седуш<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия.

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: puchkova.yuliia@gmail.com

Одним из основных направлений изучения самоорганизации линейных амфифильных блок-сополимеров, содержащих гидрофильный полиэтиленоксидный блок и гидрофобный полилактидный блок является разработка не только профилактических, но и эффективных терапевтических лекарственных комплексов для лечения и инфекционных (ВИЧ, туберкулез и др.), и неинфекционных (рак), а также аутоиммунных заболеваний и аллергии [1]. Первым этапом в создании таких систем является получение стабильных нетоксичных монодисперсных наночастиц заданного размера, характеристики которых сохраняются в процессе лиофилизации и последующего ресуспендирования. Как правило, средний размер исследуемых частиц-носителей составляет 100-300 нм, однако эффективное проникновение и накопление в опухоли со сниженной проницаемостью (гиповаскулярные) происходит при размере наносомальных форм менее 50 нм [2].

Целью работы является исследование влияния строения линейных блок-сополимеров поли(этиленгликоля-блок-полилактида) PEG<sub>x</sub>-PLA<sub>n</sub> на характеристики получаемых в водной среде наночастиц и загрузку противоракового препарата оксалиплатина. Полимеризацией с раскрытием цикла лактида в присутствии органического безметаллового катализатора 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена были синтезированы амфифильные двойные и тройные блок-сополимеры PEG<sub>x</sub>-PLA<sub>n</sub>, отличающиеся соотношением блоков. Синтезированные образцы характеризовались хорошей корреляцией между расчётными и экспериментальными значениями длины PLA-блока, мономодальным молекулярно-массовым распределением и значением индексов полидисперсности не более 1.15. На основе PEG<sub>x</sub>-PLA<sub>n</sub> методом наносождения получены водные суспензии со сферическими наночастицами, средний размер и дзета-потенциал которых составлял 20-30 нм и -15±5 мВ, соответственно. С помощью МТТ-теста была подтверждена биосовместимость полученных наночастиц на нескольких линиях клеток (MCF7, SW837, CT26, WI38). Содержание и эффективность загрузки оксалиплатина в наночастицы составили 4.6 масс. % и 92 %, соответственно. Методом лиофильной сушки водных суспензий были получены лиофилизаты наночастиц. Установлено, что характеристики частиц на основе двойных блок-сополимеров с длиной гидрофобного блока 14 и 33 звеньев после ресуспендирования лиофилизатов хорошо коррелируют с исходными. Способность к полному ресуспендированию, наряду с размером и стабильностью частиц на основе двойных блок-сополимеров поли(этиленгликоля-блок-полилактида) делают их перспективными для создания наносомальных лекарственных форм адресного действия.

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

### **Литература**

- [1] *Sur S., Rathore A., Recent developments in functionalized polymer nanoparticles for efficient drug delivery system, Nano-Structures & Nano-Objects, 20, 100397 (2019).*
- [2] *Kang H., Pho S., Size-Dependent EPR Effect of Polymeric Nanoparticles on Tumor Targeting, Advanced Healthcare Materials, 9, 1901223 (2019).*



## С1.16 Конформационное поведение статистических сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола

*Е.Р. Пархоменко<sup>1\*</sup>, А.И. Барабанова<sup>2</sup>, А.В. Ворожейкина<sup>2</sup>, И.В. Благодатских<sup>2</sup>,  
О.В. Вышиванная<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Физический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии  
наук

\*e-mail: egrparh@gmail.com

Восприимчивые или «умные» полимеры, способные менять свою морфологию в ответ на различные внешние воздействия, такие как температура, рН среды, состав растворителя и др., уже давно привлекают внимание ученых. Среди них термочувствительные полимеры занимают особое место в связи с потенциальным практическим применением в качестве систем контролируемой доставки лекарственных препаратов или наноконтейнеров для химических или биохимических реакций. Одним из представителей термочувствительных полимеров является поли-N-винилкапролактама, ключевыми преимуществами которого являются его низкая токсичность, хорошая биосовместимость и тот факт, что его нижняя критическая температура растворения лежит в физиологической области температур. Помимо этого, термочувствительные сополимеры, содержащие звенья N-винилимидазола, демонстрируют каталитическую активность в различных реакциях, например, в гидролизе п-нитрофенилпропионата.

Целью данной работы является изучение конформационного поведения статистических сополимеров N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ), синтезированных свободно-радикальной сополимеризацией ВКЛ и ВИ в массе, выявление границ по рН существования областей с различным термоиндуцированным конформационным поведением, а также изучение влияния на конформационное поведение концентрации сополимера в растворе, его состава и молекулярной массы.

Методами динамического и статического рассеяния света были исследованы разбавленные растворы двух сополимеров со следующими характеристиками: П(ВКЛ-со-ВИ) 55/45 ([ВКЛ] : [ВИ] = 55 : 45,  $M_w = 4.51 \times 10^5$ ) и П(ВКЛ-со-ВИ) 60/40 ([ВКЛ] : [ВИ] = 60 : 40,  $M_w = 7.69 \times 10^5$ ). Показано, что все растворы сополимеров являются частично агрегированными. В зависимости от рН среды агрегаты имеют форму или мицеллы типа ядро–корона, или полидисперсного клубка. Для обоих сополимеров обнаружено, что при изменении рН среды происходит изменение термоиндуцированного поведения. При уменьшении рН от щелочного до кислого области термоиндуцированного конформационного поведения можно разделить на три типа: I – фазовое расслоение, II – конформационный переход без фазового разделения, III – отсутствие конформационных изменений. Для области II с ростом температуры характерен заметный рост интенсивности рассеянного света и изменение размера агрегатов, однако растворы остаются прозрачными. Выявлено, что диапазон существования по рН области конформационного перехода без фазового разделения более узкий для образца П(ВКЛ-со-ВИ) 60/40. На примере полимера П(ВКЛ-со-ВИ) 60/40 показано, что все три типа конформационного поведения наблюдаются вплоть до концентрации 5 мг/мл. Для области I продемонстрировано, что температура фазового расслоения уменьшается с увеличением молекулярной массы полимера, концентрации и рН среды. Область III характеризуется тем, что с увеличением температуры интенсивность практически не изменяется, а размер агрегатов или не меняется, или слабо уменьшается при более высоких концентрациях полимера.



## С1.17 Гелеобразование в водных растворах амфифильных блок-сополимеров ПЛА-ПЭГ-ПЛА

*А.С. Семкина<sup>1,2\*</sup>, Ю.Д. Загоскин<sup>2</sup>, С.Н. Чвалун<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

\*e-mail: anya.semkina.97@bk.ru

Многие десятилетия большое внимание уделяют материалам на основе гидрогелей за наилучшую схожесть с «мягкими» тканями человека. Гидрогели с физической сшивкой, обладающие золь-гель переходом, являются очень перспективными материалами в различных областях биомедицины благодаря возможности их использования в инъекционных средствах доставки лекарств, а также 3D-печати. Трехмерная (3D) биопечать – это новая технология в области тканевой инженерии. Способность быстро создавать сложные биомиметические структуры с высокой точностью путем послойного осаждения делает её многообещающим инструментом для новых техник лечения пациентов.

Несмотря на большое количество работ, посвященных разработке биочернил для получения искусственных тканей и органов, до сих пор есть нерешенные проблемы. Основной проблемой в области 3D-биопечати по-прежнему является отсутствие «идеального» материала, который был бы не только совместим с биологическими тканями и процессом печати, но и мог бы обеспечить требуемые механические и функциональные свойства тканевых конструкций.

Синтез амфифильных биосовместимых сополимеров и установление влияния молекулярного строения на структуру и свойства гидрогелевых материалов на их основе является актуальной научно-практической задачей.

В нашей работе были синтезированы сополимеры на основе кристаллизующихся и аморфных полилактидных блоков со степенями полимеризации от 15 до 60. Важной особенностью работы является использование более биосовместимого катализатора – 1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен. Соотношение ПЛА/ПЭГ: от 15/104 до 66/104 и от 15/45 до 25/45.

Были приготовлены водные растворы триблок-сополимеров и получены гидрогели на их основе.

Определено, что для образования гидрогелей с D,L-лактидным блоком требуется меньшая степень полимеризации, чем с L-лактидным блоком в сополимере. Процесс гелеобразования для систем с D,L-лактидным блоком начинается при больших концентрациях сополимера в растворе, чем для систем с L-лактидным блоком. Температуру гелеобразования можно регулировать в физиологически важном диапазоне температур путем изменения молекулярной массы, длины блока и концентрации полимера, что позволяет подобрать таким образом параметры для инъекционных форм и 3D печати.



## С1.18 Получение энергосберегающих нанокompозитов на основе природных волокнистых материалов

М.А. Ракитина<sup>1</sup>, А.Р. Сайфутдинова<sup>1</sup>, К.А. Чередниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина  
\*rakitina.mariya@bk.ru:

Разработка фазово-переходных материалов (ФПМ), способных накапливать и высвобождать тепловую энергию в виде скрытой теплоты обратимых фазовых переходов, может решить проблему рационального использования энергии путем накопления избыточного тепла и его последующего перераспределения. Однако для эффективного использования таких материалов необходимо использовать носитель, который позволял бы контролировать высвобождение тепловой энергии, предотвращать потерю материала (утечки), защищать ФПМ от разрушения в ходе циклов поглощения/высвобождения тепла, увеличивать площадь поверхности и теплопроводность [1].

Наряду с использованием полимерных волокон Мицелий грибов представляет собой пространственную сетку из самоорганизованных биополимерных волокон, диаметр которых колеблется от 2 до 10 микрон в зависимости от штамма гриба. Архитектуру и плотность образующегося мицелия можно регулировать на микроуровне в зависимости от выбранного субстрата (источника углерода для роста гриба) и условий культивирования [2]. За счет высокой удельной поверхности, пористой структуры, экологичного профиля мицелий грибов можно использовать в качестве носителя ФПМ.

В данной работе проводилось получение энергосберегающих материалов на основе парафинов, адсорбированных на природных волокнах мицелия гриба *Trametes Hirsuta*. В качестве источника углерода в процессе культивирования гриба использовалась микрофибрилярная целлюлоза, биотрансформация проводилась в течение двух недель методом твердофазного культивирования. Успешная адсорбция парафинов на волокнах мицелия подтверждалась с помощью электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Термические свойства полученных материалов и их стабильность в ходе многократных циклов плавления-кристаллизации изучались с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

*Исследование выполнено при поддержке гранта Президента Российской Федерации (номер проекта: МК-4932.2022.1.3).*

### Литература

[1] Voronin D.V., Mendgaziev R.I., Rubtsova M.I., Cherednichenko K.A., Demina P.A., Abramova A.M., Shchukin D.G., Vinokurov V.A., Facile synthesis of shape-stable phase-change composites via the adsorption of stearic acid onto cellulose microfibrils, *Materials Chemistry Frontiers*, **6(8)**, 1033-1045 (2022).

[2] Sayfutdinova A.R., Samofalova I.D., Barkov A.V., Cherednichenko K.A., Rimashevskiy D.V., Vinokurov V.A., Structure and Properties of Cellulose/Mycelium Biocomposites, *Polymers*, **14(8)**, 1519 (2022).



## С1.19 Разработка композитных наноматериалов на основе мицелия грибов

*А.Р. Сайфутдинова<sup>1</sup>, М.А. Ракитина<sup>1</sup>, В.А. Винокуров<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина  
\*e-mail: sayfutdinova.a@gubkin.ru

Разработка материалов на основе мицелия грибов является относительно новым и быстроразвивающимся направлением исследований, находящемся на стыке таких дисциплин как химия, микология, материаловедение, биотехнология. Мицелий грибов представляет собой саморастущий организм (вегетативная часть высших грибов), состоящий из биополимерных волокон, которые, переплетаясь, образуют пространственно-сшитую сетку [1-2]. Получение мицелия не требует больших затрат энергии и химической обработки для выделения волокон, а его свойства можно настраивать путем подбора условий культивирования [3].

Применение волокон мицелия в качестве матричного наполнителя для различных полимеров представляет большой интерес в связи с возможностью получения новых возобновляемых, биоразлагаемых композитных материалов с улучшенными механическими и физическими свойствами.

В данной работе были получены композитные материалы на основе мицелия гриба и полистирола. Сначала проводилось культивирование мицелия, затем на полученных волокнах проводилась полимеризация стирола. Оценивалось влияние соотношения компонентов на свойства получаемых композитов. Были изучены механические, физические свойства полученных материалов, а также исследовалась их способность к биоразложению.

### Литература

- [1] *Nawawi W., Jones M., Murphy R.J., Lee K.Y., Kontturi E., Bismarck, A., Nanomaterials Derived from Fungal Sources—Is It the New Hype?, *Biomacromolecules*, **21(1)**, 30-55 (2020).*
- [2] *Vandelook S., Elsacker E., Van Wylick A., De Laet L., Peeters E., Current state and future prospects of pure mycelium materials, *Fungal Biology and Biotechnology*, **8(1)**, 20 (2021)*
- [3] *Sayfutdinova A.R., Samofalova I.D., Barkov A.V., Cherednichenko K.A., Rimashevskiy D.V., Vinokurov V.A., Structure and Properties of Cellulose/Mycelium Biocomposites, *Polymers*, **14(8)**, 1519 (2022).*



## С1.20 Исследование морфологии сорбентов на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата методом сканирующей электронной микроскопии

*А.А. Осипенко\**, *И.С. Гаркушина*

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

\*e-mail: osipeno4kalex@mail.ru

Для оценки влияния условий синтеза на морфологию поверхностей гранульных полимерных сорбентов, предназначенных для извлечения холестерина (ХС), методом свободнорадикальной полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата (при их соотношении 86 мол.% и 14 мол.%, соответственно, и общей концентрации 30% по массе) с использованием иницирующей системы персульфат аммония – аскорбиновая кислота были получены полимерные сорбенты: КП-1 – эмульсионной полимеризацией в эмульсиях Пикеринга с использованием нанокомпозитов селен-поли-*N*-винилпирролидон в качестве стабилизатора полимер-мономерных капель, и КП-2 – осадительной полимеризацией в *n*-пропиловом спирте. Модификация полимерных матриц сорбентов осуществлялась методом поверхностного импринтинга при введении ХС в количестве 6 мол.% (МИП-1-6, МИП-2-6), рассчитанных по отношению к массе мономеров, в качестве темплата в полимеризационную смесь на завершающей стадии формирования гранул. В результате происходила самоорганизация мономеров, еще не вступивших в реакцию полимеризации, вокруг молекул темплата. В результате сшивания темплатные молекулы фиксировались в полимерной сетке, формируя вместе со сшитыми цепями импринтированные ячейки.

Морфология синтезированных КП и МИПов была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 1).

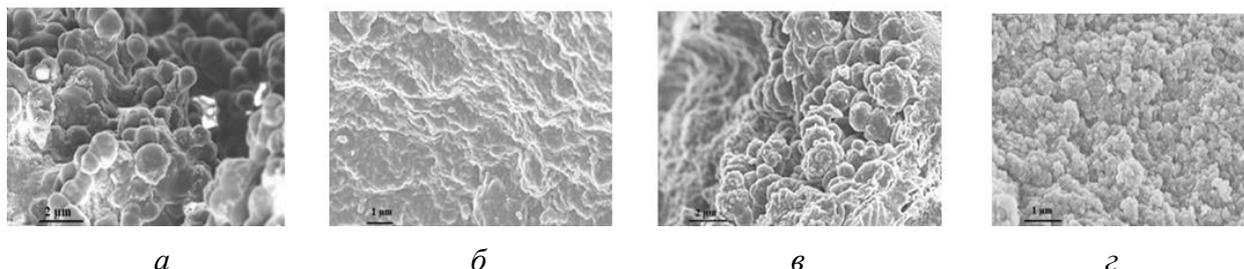


Рисунок 1 – Микрофотографии КП-1 (а) и КП-2 (б); МИП-1-6 (в) и МИП-2-6 (г).

Как видно из микрофотографий, поверхность КП-1 состоит из сшитых микроглобул (Рисунок 1, а), а поверхность КП-2 является более гладкой и однородной (Рисунок 1, б). Это обусловлено формированием гранул КП-1 в результате сшивания микроглобул при проведении полимеризации в эмульсиях Пикеринга, в то время как образование гранул КП-2 осуществлялось только за счет диспергирования полимеризационной смеси при синтезе в растворителе. Гранулы МИП-1-6 и МИП-2-6 (Рисунок 1, в, г) имели более сегрегированные поверхности, по сравнению с полимерными гранулами КП-1 и КП-2 (Рисунок 1, а, б), что обусловлено формированием импринт-сайтов и коррелирует с литературными данными [1].

Таким образом, показано, что сегрегация поверхностей МИПов была обусловлена модификацией полимерных матриц посредством молекулярного импринтинга при введении холестерина в полимеризационные смеси в количестве 6 мол.%.

### Литература

[1] *Gonzalez G. P., Hernando P. F., Alegria J.S.D.* A morphological study of molecularly imprinted polymers using the scanning electron microscope. *Anal. Chim. Acta.* **557**, 179 (2006).



## С1.21 Влияние катионного каликс[4]резорцина на самоорганизацию казеината натрия

*Ю.С. Разуваева<sup>1\*</sup>, Р.Р. Кашипов<sup>1</sup>, А.Ю. Зиганшина<sup>1</sup>, В.В. Сальников<sup>2</sup>, Л.Я. Захарова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

<sup>2</sup> Казанский институт биохимии и биофизики – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань  
\*e-mail: julianner@mail.ru

Биополимеры и поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко применяются в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности, производстве агрохимикатов. Такая популярность обуславливает необходимость понимания механизмов их взаимодействия для прогнозирования конечных свойств смешанных композиций. Хотя многое известно о взаимодействиях между ПАВ и белками, исследования, посвященные более сложным структурам, например, макроциклическим амфифилам, встречаются гораздо реже. В отличие от традиционных ПАВ, для макроциклических амфифилов наблюдается предорганизация их функциональных групп, способствующая проявлению специфических свойств, отличных от свойств мономерных аналогов. Среди различных биополимеров наибольший интерес представляет казеин, который является реоморфным, т.е. подстраивающим структуру под окружение белком, что обуславливает его гибкость и способность изменять морфологию частиц в присутствии дополнительных компонентов. В качестве амфифильной добавки нами был выбран виологеновый каликс[4]резорцин, содержащий н-додецильные фрагменты на нижнем ободе (ВР, рис.1). Набором физико-химических методов было изучено влияние макроцикла на агрегационное поведение казеината натрия, его спектральные характеристики и солубилизирующую способность.

Хотя сам ВР не изменяет поверхностного натяжение, его добавление к раствору казеината натрия приводило к значительному снижению критической концентрации агрегации белка. Образующиеся при этом агрегаты были в 1.5–2 раза крупнее, чем частицы в растворе индивидуального биополимера. На основе результатов эксперимента по тушению флуоресценции триптофанового фрагмента белка подтвержден стационарный механизм комплексообразования между ВР и казеинатом. Методом турбидиметрического титрования определено весовое соотношение компонентов, соответствующее совместной агрегации в растворе. Добавление к казеину первых порций ВР приводит к частичному разворачиванию молекулы белка. При соотношении ВР:казеинат=1:5 эллиптичность практически отсутствует. Интересно, что при дальнейшем увеличении содержания макроцикла вторичная структура белка, наоборот, восстанавливается. Наконец, была изучена способность совместных агрегатов ВР–казеинат солубилизировать гидрофобный флавоноид кверцетин. Показано, что растворимость субстрата в смешанной системе ВР–казеинат в несколько раз выше, чем в растворе индивидуального полимера.

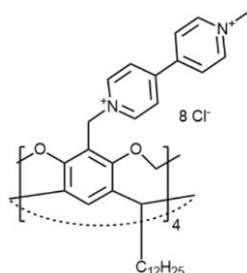


Рисунок 1. Структура виологенового каликс[4]резорцина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10050.*



## С1.22 Свойства циклических полимеров этиленоксида: метод молекулярной динамики

И.К. Бакулин<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН

\*e-mail: bakulin.ik@phystech.edu

Молекулярное моделирование полимерных соединений представляет большой интерес для поиска принципиально новых функциональных материалов в случаях, когда эксперимент либо слишком дорог, либо трудно осуществим. Одним из таких примеров является создание полимерных мембран с селективной проводимостью ионов в проточных Red/Ox элементах – перспективных систем накопления энергии. Метод молекулярной динамики позволяет быстро искать состав и конформации полимерных соединений, удовлетворяющих нужным свойствам мембран. Однако для его корректного применения необходим подбор силовых полей, удовлетворяющих экспериментальным данным.

В работе проводится сравнительный анализ силовых полей Смита [1] и OPLS-AA/CM1A [2] в тройной системе полиэтиленоксид-вода-ионы. Для описания воды используется модель TIP4P, параметры взаимодействия ионов взяты из модели Йоргенсена [3].

Взаимодействие полимер-вода проверяется на примере водного раствора диоксана [4] (циклический димер этиленоксида). Рассчитываются теплофизические свойства раствора (плотность, вязкость, энтальпия растворения), а также среднее число водородных связей на молекулу воды на всем диапазоне молярных концентраций диоксана. Сравнение с экспериментом показывает, что модель Смита достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные данные по энтальпии растворения, в то время как OPLS-AA/CM1A сильно ее занижает. Малый размер кластеров диоксана в модели OPLS-AA/CM1A, по сравнению с моделью Смита, согласуется с занижением энтальпии в этой модели. Анализ количества молекул в кластерах диоксана согласуется с экспериментальными данными по рентгеновскому рассеянию [5] на образцах малой концентрации.

Взаимодействие полимер-ион проверяется на примере образования комплексов молекулой 18-краун-6 эфира [6] (циклический полимер этиленоксида, 6 звеньев) с ионами щелочных металлов. Расчет энергий образования комплексов проводится при помощи потенциала средней силы. Сравнение рассчитанных энергий с экспериментальными данными показывает, что модель OPLS-AA/CM1A воспроизводит свойство селективности краун-эфира, начиная с иона  $K^+$ , а в модели Смита образование комплекса не происходит.

*Работа подготовлена в ходе исследований в рамках гранта Российского научного фонда #18-19-00734, а также Программы академического лидерства «Приоритет 2030» в МФТИ (НИУ).*

### Литература

- [1] Smith G. D. et al., J. Comput. Chem., **23**, 1480–1488 (2002).
- [2] Jorgensen W.L., Tirado-Rives J., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 6665–6670 (2005)
- [3] Jensen, K.P., Jorgensen W.L., J. Chem. Theory Comput. **6**, 1499-1509 (2006).
- [4] Bakulin I.K. et al., J. Chem. Phys., **155**, 154501 (2021).
- [5] Takamuku T. et al., J. Mol. Liq., **83**, 163–177 (1999).
- [6] Bakulin, I.K. et al., J. Phys. Conf. Ser., **1787**, 012010 (2021).



## С1.23 Моделирование водных растворов сахаров методом молекулярной динамики

*В.И. Дещеня<sup>12\*</sup>, Н.Д. Кондратюк<sup>123\*</sup>, А.В. Ланкин<sup>12\*</sup>, Г.Э. Норман<sup>123\*</sup>*

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, г. Москва

\*e-mail: deshchenia.vi@phystech.edu

Целлюлоза является распространенным материалом, широко применяющимся в промышленности. Одно из перспективных направлений её использования – полимерные мембраны на основе эфиров целлюлозы в Red/Ox элементах высокой ёмкости. Поиск подходящего материала для создания мембраны является одной из центральных проблем разработки несимметричных проточных Red/Ox аккумуляторов.

Подбор такого материала практически невозможен без использования компьютерного моделирования в силу большого числа модификаций целлюлозы. Использование методов молекулярно-динамического моделирования позволит осуществить перебор соединений, расчет необходимых параметров и поиск наиболее подходящих материалов.

Для получения корректных результатов необходимо иметь подходящую модель, точно описывающую взаимодействия в системе. В данной работе [1, 2] проводится исследование одной из наиболее перспективных моделей для описания сахаров в водных растворах, основанной на использовании модификации силового поля OPLS-AA/1.14\*CM1A [3] и воды TIP4P/2005. Для оценки модели исследуется воспроизводимость ею экспериментальных характеристик водных растворов сахарозы при концентрациях от 10 % до 50 % в температурном диапазоне от 273 К до 343 К. Рассчитываются температурные зависимости плотности, коэффициентов вязкости и диффузии при разных концентрациях сахара. Исследуется зависимость гидродинамического радиуса от массовой доли сахарозы в растворе и от температуры. Рассчитывается взаимное распределение торсионных углов вблизи гликозидной связи молекулы сахарозы, строятся карты Рамачандрана, проводится поиск устойчивых конформаций молекулы в растворе.

По всем исследуемым параметрам проводится сравнение с доступными экспериментальными данными и с результатами, полученными для других моделей. Показывается, что предлагаемая модель не уступает моделям, разработанным конкретно для растворов сахарозы, а то и превосходит их для некоторых физических величин. Данная модель является перспективной для описания мембран на основе эфиров целлюлозы.

*Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (№ 18-19-00734).*

### Литература

[1] Дещеня В.И., Кондратюк Н.Д., Ланкин А.В., Норман Г.Э., Моделирование транспортных свойств водных растворов сахарозы методом молекулярной динамики, *Журнал физической химии*, **96** (3), 556-563 (2022)

[2] Deshchenya V.I., Kondratyuk N.D., Lankin A.V., Norman G.E., Molecular dynamics study of sucrose aqueous solutions: From solution structure to transport coefficients, *Journal of Molecular Liquids*, **367**, 120456 (2022).

[3] Dodda L.S., Vilseck J.Z., Tirado-Rives J., Jorgensen W.L., 1.14\*CM1A-LBCC: Localized Bond-Charge Corrected CM1A Charges for Condensed-Phase Simulations, *The Journal of Physical Chemistry B*, **121**, 3864–3870 (2017).



## C1.24 Молекулярная теория электростатического коллапса дипольного полимерного геля

Ю.А. Будков,<sup>1,2</sup> Н.Н. Каликин<sup>1,2\*</sup>, А.Л. Колесников<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский Институт Электроники и Математики им. А.Н. Тихонова, Национальный Исследовательский Университет Высшая Школа Экономики, Россия

<sup>2</sup>Институт Химии Растворов РАН им. Г.А. Крестова, Россия

<sup>3</sup>Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Германия

\*e-mail: nnk@isc-ras.ru

Была разработана [1] молекулярная теория жидкофазного дипольного полимерного геля. Мономерные звенья полимерной сетки моделировались как пара заряженных центров, разделенных флуктуирующим расстоянием. Модель учитывает конформационную энтропию полимерной сетки в рамках представления о независимых подцепочках, исключенный объем и дисперсионные взаимодействия мономерных звеньев в рамках теории среднего поля Флори-Хаггинса, а также электростатические взаимодействия в рамках приближения случайных фаз (RPA). Было обнаружено, что при достаточно малых объёмных долях полимера наличие диполь-дипольных взаимодействий между мономерными звеньями может приводить к отрицательным значениям второго вириального коэффициента даже в режиме хорошего растворителя. При достаточно сильных электростатических взаимодействиях между мономерными звеньями может происходить коллапс полимерного геля в режиме хорошего растворителя, который при достаточно малых объёмных долях полимера проявляется как фазовый переход первого рода. С некоторого значения объёмной доли полимера переход сглаживается. Обнаруженный фазовый переход может наблюдаться при разумных физических параметрах, и может применяться как способ контроля степени набухания полимерных гелей.

*Авторы благодарны поддержке РФФ (грант № 22-13-00257).*

### Литература

[1] *Budkov Y. A., Kalikin N. N., Kolesnikov A. L., Molecular theory of the electrostatic collapse of dipolar polymer gels, Chemical Communications. 57, 33, 3983-3986 (2021).*



## C1.25 Диаграмма состояний разбавленного раствора амфифильных P-Graft-N макромолекул: влияния ориентационной подвижности боковых групп

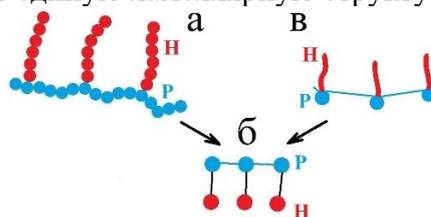
Г.А. Шульдяков<sup>1\*</sup>, Д.Е. Ларин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

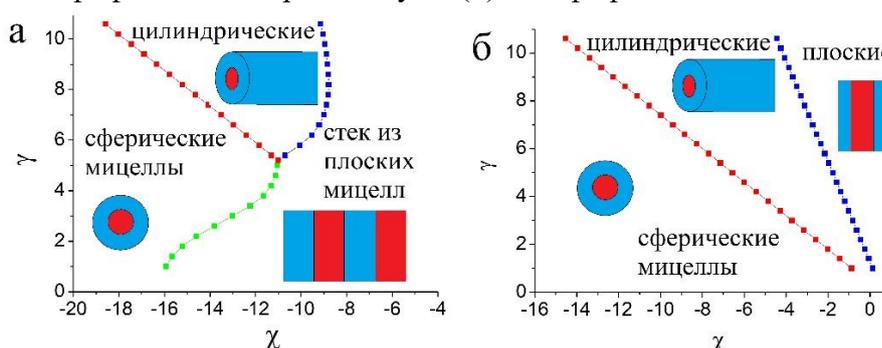
\*e-mail: shuldyakov.ga@phystech.edu

Макромолекулы с локальной амфифильностью – амфифильные гребнеобразные сополимеры (Рис. 1а) и амфифильные гомополимеры (Рис. 1в) – благодаря поверхностной активности способны формировать в растворах мицеллы и мультидоменные структуры с различной геометрией.

Теоретическая модель локально амфифильных макромолекул, обладающей гидрофильной основной цепью и гидрофобными боковыми группами, основывалась на огрубленной двухчастичной модели (Рис. 1б). Была построена количественная теория для раствора P-Graft-N макромолекул с учетом ориентационной подвижности боковых Н групп, результаты (Рис. 2а) которой сравнивались с диаграммой состояния (Рис. 2б), рассчитанными на основе теории [1], пренебрегающей соответствующим ориентационным вкладом в свободную энергию. Было найдено, что ориентационный вклад существенно влияет на вид диаграммы: область существования сферических и цилиндрических мицелл уменьшается, а отдельные плоские мицеллы не образуются вовсе. Ориентационная подвижность боковых групп приводит к появлению ориентационно-индуцированного притяжения [2], из-за которого плоские мицеллы объединяются в единую ламеллярную структуру – стек из плоских мицелл.



**Рисунок 1.** Амфифильный гребнеобразный сополимер (а), огрубленная модель P-Graft-N локально амфифильной макромолекулы (б) и амфифильный гомополимер (в).



**Рисунок 2.** Диаграммы состояния в координатах поверхностное натяжение  $\gamma$  на границе гидрофобной области из Н групп и растворителя - параметр Флори-Хаггинса  $\chi$  для Р групп и растворителя.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-73-00323.

### Литература

[1] Buglakov A.I., Larin D.E., Vasilevskaya V.V., Self-assembly in Solutions of Amphiphilic Homopolymers: Computer Modeling and Analytical Theory, *Macromolecules*, **53**, 4783 (2020).

[2] Buglakov A.I., Larin D.E., Vasilevskaya V.V., Orientation- and cosolvent-induced self-assembly of amphiphilic homopolymers in selective solvents, *Polymer*, **232**, 124160 (2021).



## С1.26 Компьютерное моделирование карбосилановых дендримеров различных генераций и строения в плоских щелях

*К.А. Литвин<sup>1\*</sup>, А.О. Курбатов<sup>1,2</sup>, Е.Ю. Крамаренко<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup>Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

\*e-mail: litvin@polly.phys.msu.ru

Особый интерес при изучении дендримерных макромолекул представляют карбосилановые дендримеры, особенности конформационного поведения которых определяются регулярной внутренней структурой ввиду отсутствия специфических взаимодействий.

В данной работе методом молекулярной динамики проведено моделирование одиночных макромолекул двух гомологических рядов карбосилановых дендримеров с четырехфункциональным ядром и трех- (Рис. 1(а)) и четырехфункциональными (Рис. 1(б)) точками ветвления с четвертой по седьмую и с третьей по пятую генерацию соответственно. Было изучено конформационное поведение карбосилановых дендримеров в плоских щелях с целью улучшения понимания влияния внешнего воздействия на внутреннюю структуру. Были определены размеры щели, в которых дендримеры способны изменять форму без потери энергии. Построены зависимости энергии взаимодействия мономерных звеньев дендримера со стенками, профилей плотности, формы и некоторых других характеристик дендримера от размера щели. Изучен характер упругого отклика и проведен сравнительный анализ конформационного поведения дендримеров различных генераций и гомологических рядов. Произведена оценка скорости распространения возмущения в дендримерах данного типа.

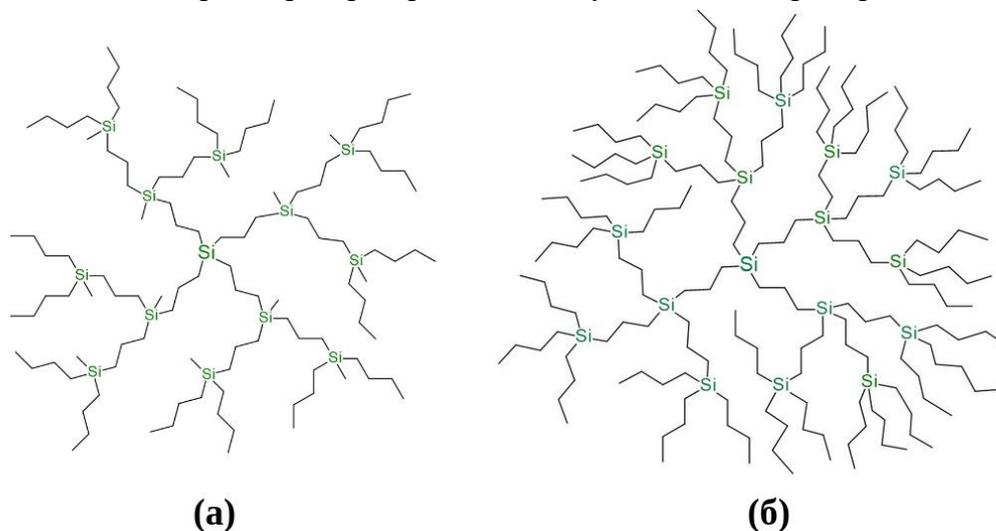


Рисунок 1. Схематическое изображение исследованных дендримеров второй генерации с (а) трех- и (б) четырехфункциональными точками ветвления

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-30030) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.*



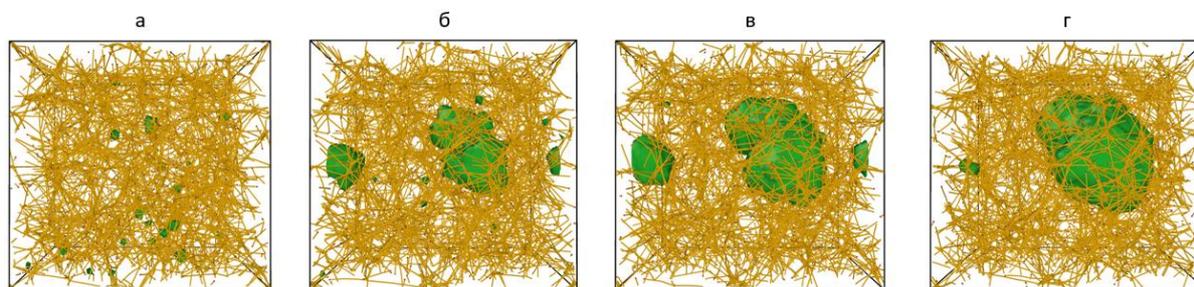
## С1.27 Молекулярно-динамическое исследование роли межмолекулярных зацеплений в процессах образования пор при деформировании полиэтилена

*М.А. Логунов<sup>1,2\*</sup>, Н.Д. Орехов<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)  
<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур РАН  
\*e-mail: mikhail.logunov@phystech.edu

Взаимосвязь между локальной топологией молекулярных зацеплений на наноразмерных масштабах и механическими свойствами на макроскопическом уровне является одним из открытых вопросов науки о полимерах. Свойства полимерных цепей, находящихся в контакте с поверхностью наноразмерного наполнителя, неизбежно отличаются от свойств чистого полимера. Дополнительные топологические ограничения создаются протяженными нановключениями, воздействующими на подвижность молекул полимера.

В данной работе в рамках метода молекулярной динамики моделируется процесс одноосного растяжения аморфного полиэтилена и исследуется, как изменение концентрации межмолекулярных зацеплений влияет на динамику образования наноразмерных пор. С помощью методики расчета примитивного пути [1] анализируется изменение топологии зацеплений полимерных цепочек полиэтилена. Проводилось изучение динамики двух систем аморфного полиэтилена с различными начальными концентрациями межмолекулярных зацеплений - в одном случае концентрация была больше, чем в другом [2]. Результаты статистического анализа размеров пор свидетельствуют о том, что межмолекулярные зацепления замедляют процессы их роста и агрегации в объеме полимера.



Примитивный путь и образующиеся в ходе деформации поры в расчетной ячейке: а – 5% растяжения (в ячейке присутствуют только поры докритического размера), б – 6.25% растяжения (первые стабильные поры закритического размера), в – 7.5% растяжения (агрегирование закритических пор), г – 10% растяжения.

### Литература

1. Sukurmaran S.K., Grest G.S., Kremer K., Everaers R. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., **43** (8), 917 – 933 (2005).
2. Logunov M. A., Orekhov N. D. Polym. Sci., Ser. A. **63** (5), 591-599 (2021).



## С2.1 Гели хитозана и сукцината хитозана как фотопротекторы для трипсина

*М.Г. Холявка<sup>1\*</sup>, С.М. Панкова<sup>1,2</sup>, В.Г. Артюхов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,

Воронеж, Россия

\*e-mail: holyavka@rambler.ru

Одной из наиболее перспективных задач современной биотехнологии является создание биокатализаторов на основе иммобилизованных ферментов для использования в лечебных и фармацевтических целях. Иммобилизация путем включения в гели полимера в наибольшей степени способствует сохранению нативной структуры молекул фермента и высокого уровня их каталитической активности за счет отсутствия химической модификации, что может приводить к повышению стабильности катализатора по отношению к денатурирующим факторам, в частности, УФ-облучению. В качестве такого носителя для иммобилизации трипсина можно использовать гель хитозана и сукцината хитозана.

Хитозан является природным катионным полиэлектролитом, получаемым путем экстенсивного деацетилирования хитина, выделенного из раковин ракообразных. Наличие в молекуле полисахарида большого количества положительно заряженных аминогрупп обуславливает связывание ионов, которые в большинстве случаев несут отрицательный заряд. Доказана способность данного полимера инактивировать супероксидный, гидроксильный и алкильные радикалы.

Трипсин (КФ 3.4.21.4) — фермент класса гидролаз, расщепляющий пептиды и белки; обладает также эстеразной (гидролиз сложных эфиров) активностью. Его широко используют для изготовления лекарств. Препараты трипсина обладают противовоспалительным и противоотечным действием (при внутривенном и внутримышечном введении). В медицине трипсин применяют для лечения ран, ожогов, тромбозов, часто в сочетании с другими ферментами и с антибиотиками.

В связи с этим целью нашей работы было изучить особенности воздействия УФ-излучения на процессы фотомодуляции молекул трипсина, свободного и включенного в гели хитозана и сукцината хитозана.

В качестве объекта исследования был выбран трипсин быка фирмы “MP biomedical”, субстратом для гидролиза служил бычий сывороточный альбумин (БСА) фирмы “Sigma Aldrich”, носителями для иммобилизации – хитозан (<100 кДа) и сукцинат хитозана фирмы ЗАО «Биопрогресс». Иммобилизацию трипсина осуществляли методом включения в гель. Определение количества белка в препаратах и каталитической активности фермента проводили модифицированным методом Лоури. Облучение образцов биокатализаторов осуществляли по методике, разработанной на кафедре биофизики и биотехнологии ВГУ, дозы облучения составили 151, 453, 755, 1510, 3020, 4530 и 6040 Дж/м<sup>2</sup>.

Установлено, что иммобилизованный трипсин проявляет более высокую устойчивость к действию УФ-излучения по сравнению со свободным. Снижение каталитической активности фермента, включенного в гели хитозана и сукцината хитозана, не зафиксировано во всем диапазоне используемых нами доз: 151–6040 Дж/м<sup>2</sup>. Таким образом, мы можем констатировать фотопротекторный эффект хитозана и сукцината хитозана, который, возможно, обусловлен следующим: матрица полисахарида может вступать во взаимодействие с молекулой трипсина, образуя фоторезистентный комплекс.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-74-20053)*



## С2.2 Повышение удельной протеолитической активности фицина путем его конъюгирования с карбоксиметилцеллюлозой и ее производными

*М.С. Лавлинская\**, А.В. Сорокин, С.С. Гончарова, М.Г. Холявка, В.Г. Артюхов

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

\*e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

Целью настоящей работы является исследование механизма взаимодействия фицина с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и ее графт-сополимером с *N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом (КМЦ-ПДМАЭМА) и оценка влияния этого взаимодействия на протеолитическую активность конъюгированного энзима.

Графт-сополимер получали растворной радикальной полимеризацией в воде в присутствии иницирующей смеси персульфат калия-метабисульфит натрия (1:1 мол.). Продукт охарактеризовывали методами ИК-спектроскопии, лазерного доплеровского микроэлектрофореза, динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии. Выявлено, что графт-сополимер КМЦ-ПДМАЭМА характеризуется термо- и рН-чувствительностью.

Исследование механизма взаимодействия фицина и синтезированного графт-сополимера осуществляли методами ИК-спектроскопии, а также *in silico* гибким молекулярным докинг. Установлено, что между макромолекулами графт-сополимера и фицина происходит конъюгирование, в процесс которого вовлечены как функциональные группы карбоксиметилцеллюлозы, так и боковые привитые цепи. Молекулярный докинг показал, что в образовании комплекса фермент-носитель не участвуют аминокислотные остатки, формирующие активные центр энзима.

Протеолитическая активность (в ед на мл раствора) полученных препаратов, измеренная в реакциях гидролиза субстрата азоказеина, составила  $49.3 \pm 3.2$  для фицина, иммобилизованного на натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, и  $60.2 \pm 1.4$  для энзима, конъюгированного с графт-сополимером, что составляет 51 и 63 % от активности нативного фермента. Анализ содержания белка в комплексных препаратах (мг белка на г носителя), осуществленный по модифицированному методу Лоури, показал следующие значения:  $26.1 \pm 3.4$  мг/г и  $19.7 \pm 2.4$  мг/г для КМЦ и КМЦ-ПДМАЭМА, соответственно. Удельная активность (в ед на мг белка) иммобилизованных препаратов составила  $188 \pm 12.3$  и  $61.1 \pm 1.4$  для немодифицированного полисахарида и графт-сополимера, соответственно, то есть 392 и 127 % от активности нативного фицина.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что взаимодействие фицина с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы и ее графт-сополимером с *N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом приводит к повышению удельной протеолитической активности биокатализатора (явление гиперактивации), что делает полученные ферментные препараты перспективными для практического использования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-74-20053*



## С2.3 Гидрогели природного полимера, управляемые магнитным полем, для создания «мягких» манипуляторов

*О.Е. Филиппова<sup>1</sup>, А.В. Шубаев<sup>1</sup>, И.С. Тимченко<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет  
\*e-mail: timchenko.is20@physics.msu.ru

Полимерные гели могут быть использованы в качестве «умных» материалов, то есть материалов, способных реагировать на изменения во внешней среде. Такие полимерные гели называют восприимчивыми. Фактор внешней среды, на который возникает реакция, определяется структурой геля и наличием определенных групп атомов. Восприимчивые гели применяются во многих отраслях, например, микроэлектронике, в том числе их применяют для создания «мягких» роботов.

Как говорилось выше, реакция на внешнее воздействие определяется структурой геля. Особый интерес представляют восприимчивые гели, которые быстро откликаются на внешние изменения. К таким гелям можно отнести магнитовосприимчивые или магнитные гели. В состав полимерной сетки такого геля внедряются магнитные наночастицы, например, феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Благодаря быстрому отклику на изменения внешнего магнитного поля, магнитные гели можно использовать для создания «мягких» роботов. Однако большое количество магнитных гелей обладают низкой упругостью и хрупкостью, что не позволяет использовать их в качестве полноценных манипуляторов.

Комбинирование разных гомогенных гелей позволяет получать новые гели с новыми характеристиками и свойствами. Это приводит к созданию негомогенных гелей, состоящих из нескольких частей с различными свойствами. Примером является гель, состоящий из оболочки и сердцевины с различными упругостями. Негомогенная структура позволяет объединить, например, магнитные свойства слабоупругого геля с высокой упругостью невосприимчивого геля.

Объединение восприимчивости и вязкоупругих свойств гелей используется для создания «мягких» роботов. Такие роботы обладают гибкой структурой и могут применяться для создания «мягких» сенсоров, проведения неинвазивных операций, создания замаскированных устройств, манипуляторов со сложным трехмерным движением и так далее. Несмотря на преимущества, «мягкие» роботы имеют ряд недостатков перед классическими, к которым относятся: меньшая предельная нагрузка и сила, сложность контролирования, меньшая прочность.

Основной задачей данной работы является создание «мягкого» магнитного манипулятора цилиндрической формы, способного менять свою длину при воздействии магнитного поля. Был получен образец, состоящий из слабоупругой магнитовосприимчивой сердцевины и высокоупругой оболочки. Сердцевина и оболочка образованы гелем на основе природного полимера - гидроксипропил гуара. Магнитная восприимчивость получена путем внедрения магнитных наночастиц феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в полимерную сетку. Упругая оболочка получена из гидроксипропил гуара, ковалентно сшитого глутаровым альдегидом.



## С2.4 Перестройка магнитных частиц внутри магнитополимерных композиций за счет температурного и магнитного воздействия

*С.А. Костров<sup>1,2,\*</sup>, Е.Е. Махаева<sup>1</sup>, С.С. Шейко<sup>3</sup>, Е.Ю. Крамаренко<sup>1,2,4</sup>*

<sup>1</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет,  
г. Москва

<sup>2</sup> ИСПМ им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,  
г. Москва

<sup>3</sup>Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill 27599, United States

<sup>4</sup>ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,  
г. Москва

\*e-mail:sergeykostrov1996@gmail.com

В работе были созданы и изучены магнитоактивные полимерные композиции на основе молекулярных щеток с боковыми цепями из полидиметилсилоксана и с небольшой долей более длинных боковых цепей из полистирола. В качестве наполнителя использовали магнитные микрочастицы карбонильного железа размером 5 мкм. При комнатной температуре композиции находятся в высокоэластичном состоянии за счет физических сшивок, образованных агрегатами цепей полистирола. При повышенной температуре за счет разрушения агрегатов материал переходит в жидкое состояние.

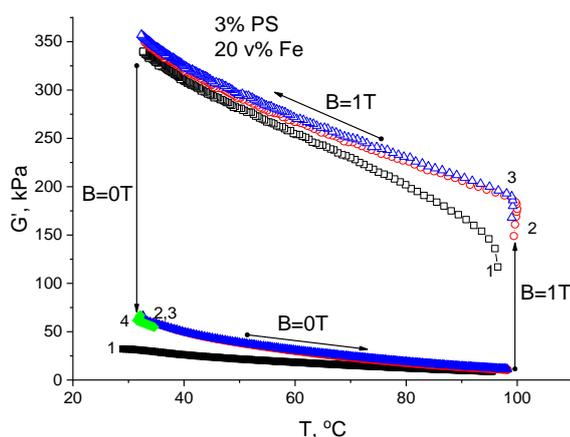


Рисунок 1. Зависимость модуля упругости магнитной композиции от температуры для нескольких циклов нагрева при нулевом поле и охлаждения в магнитном поле 1 Тл.

Последовательные циклы указаны на графике номерами 1,2,3 и 4.

Изучены вязкоупругие свойства полученных композитов в зависимости от температуры и величины магнитного поля (рис.1). При росте температуры упругий модуль материала падает в несколько раз (нижняя ветвь кривой 1), материал становится более податливым, поэтому магнитные частицы в магнитном поле легко упорядочиваются в цепочки, вследствие чего модуль упругости растет более чем на порядок величины (на рис.1 скачок в области высоких температур с нижней ветви на верхнюю). При дальнейшем охлаждении материала в магнитном поле (верхняя ветвь кривой 1) его модуль не возвращается к исходному значению при выключении магнитного поля (кривая 2). Таким образом, удается «заморозить» упорядоченное распределение магнитных частиц внутри материала и оно сохраняется даже после выключения магнитного поля.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00340-П). Костров С.А. благодарит Фонд развития теоретической физики и математики “БАЗИС” за финансовую поддержку.*



## **C2.5 Исследование взаимодействия магнитных микрогелей на основе натриевой соли гиалуроновой кислоты с линейными полианионами**

*Д.Е. Крюкова<sup>1\*</sup>, В.В. Спиридонов<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>Лаборатория нанобиоструктур, кафедра высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

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

В работе был синтезирован образец магниточувствительного микрогеля на основе гиалуроната натрия в качестве матрицы, стабилизирующей магнитные наночастицы маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) в количестве 17,9 % вес. К полученному микрогелю добавляли водные растворы линейных Na-полиакрилатов с молекулярными массами, составлявшими от 2100 до 15000 г/моль. Модифицированные образцы высушивали лиофильно.

Гидродинамические свойства полученных систем были изучены методами динамического рассеяния света и лазерного микроэлектрофореза. Установлено, что взаимодействие магнитных гелей с Na-полиакрилатами приводит к уменьшению гидродинамического диаметра частиц геля от 135 нм для исходного геля до 85 и 95 нм в случае полиакрилатов 2100 и 15000 г/моль. Это свидетельствует о встраивании добавленных полианионов в магнитный микрогель. Добавка полиакрилатов приводит к существенному изменению значения электрофоретической подвижности полученных систем по сравнению с исходным микрогелем. Поверхностные заряды частиц систем были определены методом турбидиметрического титрования. Установлено увеличение числа отрицательно заряженных функциональных групп на поверхности частиц геля в результате модификации более, чем в 3 раза. Методом РФА были изучены морфологические свойства полиакрилат-модифицированных микрогелей. Установлено, что размер частиц магнитной фазы в модифицированных микрогелях увеличивается по сравнению с исходным микрогелем, что свидетельствует о кластеризации наночастиц маггемита, обусловленной их взаимодействием с полиакрилатами. Методом магнитометрии было обнаружено, что намагниченность насыщения значительно повышается при модификации нанокомпозитов полианионами.

Таким образом, в работе проведена модификация магнитных микрогелей на основе гиалуроната натрия линейными полианионами, сопровождающаяся резким увеличением числа отрицательно заряженных функциональных групп на поверхности частиц микрогелей, кластеризации наночастиц маггемита внутри микрогеля, значительным усилением магнитных свойств полученных систем.

*Благодарности: Алехиной Ю.А., асп. 4 з/о, физический факультет, 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.*

### **Литература**

[1] Spiridonov V., Panova I., Antonova Y., Makarova L., Zezin S., Yaroslavov A., Magnetosensitive Water-Soluble Nanocomposite Based on Sodium Alginate and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles, *Macromol. Symp.*, **389**, 1900082 (2020).



## С2.6 Получение микрогелей на основе альгината натрия, модифицированного ионами $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}$ , и изучение их ферментативного распада

*А.Р. Лукманова<sup>1\*</sup>, В.В. Спиридонов<sup>2</sup>*

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

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

\*e-mail: lukmanovaalina@mail.ru

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

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

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

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



## **С2.7 Ансамбли карбоксиметилциклодекстринов на катионных липосомах как ёмкие наноконтейнеры для гидрофобных молекул**

*Д.А. Степанова\*, В.А. Пизгарева, А.В. Сыбачин*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991, Россия

\*e-mail: [dasha552010@gmail.com](mailto:dasha552010@gmail.com)

Липосомы- сферические бислойные липидные везикулы, давно используются как средства доставки лекарственных средств. Однако, ёмкость таких наноконтейнеров по отношению к гидрофобным молекулам невелика и редко превышает несколько процентов. Для решения данной проблемы в данной работе был предложен способ модификация поверхности липосомы молекулами с дополнительным сродством к гидрофобным соединениям. Карбоксиметилциклодекстрины (КМЦД) представляют собой небольшие биосовместимые циклические полисахариды с размерами менее 1 нм. Структура внутренней полости КМЦД позволяет образовывать комплексы «гость-хозяин» с ароматическими фрагментами биоактивных молекул. Модификация поверхности липосом с помощью КМЦД может значительно улучшить ёмкость липосомального наноконтейнера по отношению к гидрофобным молекулам. В качестве ядра для адсорбции КМЦД мы предлагаем использовать липосомы, образованные смесью электронейтрального липида диолеилфосфатидилхолина и катионного липидов диолеилтриметиламмонийпропана (ДОТАП). В то время как карбоксильные группы КМЦД обеспечивают электростатическую адсорбцию на поверхности липидного бислоя, содержащего катионные группы, дополнительная стабилизация комплексов может быть достигнута за счет гидрофобных взаимодействий КМЦД с бислоем. Взаимодействие липосом с КМЦД и их состав изучали с помощью лазерного микроэлектрофореза, динамического светорассеяния и кондуктометрии. Способность комплексных наноконтейнеров по отношению к гидрофобным молекулам изучали спектрофотометрически с использованием фенолфталеина и куркумина. Наноконтейнеры визуализировали с помощью атомно-силовой микроскопии.

Установлено, что на их поверхности катионных липосом могут адсорбироваться несколько сотен молекул КМЦД, причём увеличение размера липосомы приводит к увеличению максимально возможного количества молекул КМЦД. Важно подчеркнуть, что коллоидно-стабильные системы могут быть образованы с использованием различного соотношения молекул КМЦД и ДОТАП в широком диапазоне. Продемонстрировано, что модифицированные КМЦД катионные липосомы способны включать гидрофобные молекулы биоактивных соединений в количестве многократно превышающем ёмкость индивидуальных липосом по этим соединениям.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00723)*



## C2.8 Исследование закономерностей формирования ультратонких покрытий хитозан/плюроник (F127) при нанесении из водных растворов кислот

*И.С. Чащин<sup>1\*</sup>, М.С. Рубина<sup>1</sup>, М.А. Пигалева<sup>2</sup>.*

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

\*e-mail: chaschin@polly.phys.msu.ru

<sup>2</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет

Применение полимерных мицелл является одной из стратегий, используемых в настоящее время для улучшения всасывания лекарств и повышения их биодоступности в биомедицинских приложениях, в частности в офтальмологии [1]. Плюроник является одним из наиболее известных полимеров, используемых для получения мицелл и представляет собой биосовместимый и биodeградируемый амфифильный блок-сополимер. Этот блок-сополимер состоит из гидрофильных блоков поли(оксиэтилена) (ПЭО) и гидрофобных поли(оксипропилена) (ППО), расположенных в трехблочной структуре ПЭО-ППО-ПЭО [2]. В водных растворах эти сополимеры самоорганизуются в мицеллы при концентрациях выше критических. Недостатком плюроника является его слабые мукоадгезивные свойства, которые можно повысить путем получения *хитозан содержащих* мицелл [1].

Цель работы - впервые исследовать закономерности формирования покрытия *плюроника F127* с обычным водонерастворимым *хитозаном* и без него на модельной атомарно гладкой подложке при нанесении из различных водных систем (водные растворы *угольной* и *уксусной* кислот). Выбранные условия эксперимента имеют большое значение с точки зрения стабильности смешанных систем при хранении и во время возможного применения (например, в качестве лечебного покрытия на поверхности глаза). Исследование проводилось с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ), которая является неразрушающим методом для изучения адсорбированных пленочных структур с высоким разрешением.

Показано, что в зависимости от природы растворителя изменяется интенсивность кулоновского воздействия на полимерные структуры со стороны подложки, что определяет морфологию ультратонкого покрытия на поверхности - от *фракталоподобных структур* с открытыми участками подложки (в случае угольной кислоты, где степень заполнения подложки ~30 % и толщина покрытия ~15 нм) до полного, покрытия поверхности (в случае уксусной кислоты, где степень заполнения подложки ~95 % и толщина покрытия ~25 нм) при одинаковом соотношении плюроника и хитозана (5:1). Для полного покрытия подложки отрицательно заряженной слюды из угольной кислоты необходимо кратно большее количество хитозана, чем в случае уксусной. Основываясь на обнаруженной морфологии пленок, адсорбированных на атомарно гладкие подложки с различным зарядом, можно предположить, что в случае малого количества хитозана по отношению к плюрониду (1:5), независимо от природы растворителя, комплексы представляют собой сферические частицы с сердцевинкой в виде цепей хитозана и оболочками из плюроника, развернутые отрицательно заряженной полиоксиэтиленовой частью во внешнюю среду.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-73-10180*

### Литература

[1] Mainardes R.M., Urban M.C., Cinto P.O., Khalil N.M., Chaud M.V., Evangelista R.C., Gremiao M.P., Colloidal carriers for ophthalmic drug delivery, *Curr. Drug Targets*, **6**,363 (2005).

[2] Kozlov M., Melik-Nubarov N., Batrakova E., Kabanov A., Relationship between pluronic block copolymer structure, critical micellization concentration and partitioning coefficients of low molecular mass solutes, *Macromolecules*, **33**, 3305 (2000).



## С2.9 Влияние природы нейтрализующего реагента на процесс формирования самоорганизованной многослойной гель-плёнки хитозана

*В.А. Курочкина\**, Т.С. Бабичева, С.Л. Шмаков, А.Б. Шиповская

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов, РФ  
\*e-mail: kurockinavalentina609@gmail.com

Самоорганизованные многослойные материалы на основе хитозана представляют практический интерес для создания систем с адресной доставкой лекарств. Нами показано, что гель-плёнки хитозана со слоисто-ориентированной структурой могут быть получены межфазной реакцией полимераналогичного превращения соль → основание хитозана. Данный процесс протекает на границе раздела двух фаз, в частности, на границе раздела двух контактирующих жидкостей: раствор солевой формы хитозана – раствор нейтрализующего реагента [1]. В результате заторможенной однонаправленной диффузии ионов  $\text{OH}^-$  в вязком растворе хитозана происходит поэтапное депротонирование поликатиона с формированием многослойной гель-плёнки (содержание воды ~90%). Установлено, что процесс подчиняется классическим закономерностям ионно-обменных реакций, а соотношение положений периодических полос и кинетика их образования описываются законом времени и пространства, характерным для явления Лизеганга.

В настоящей работе изучено влияние природы нейтрализующего реагента на процесс формирования гель-плёнки хитозана. Для получения солевой формы полимера применяли фармакопейную гликолевую кислоту, в качестве нейтрализующего реагента – сильную щелочь NaOH и более слабое органическое основание триэтаноламин (ТЭА). Выявлено, что структура всех гель-плёнок хитозана характеризуется слоисто-периодическим упорядочением, представленным массивом микроколец. Однако, в морфоструктуре образцов, полученных с использованием NaOH и ТЭА, наблюдаются существенные различия. В материале, полученном в среде NaOH, фиксируется 7 визуально видимых колец с характеристическими размерами 2–6 мкм. Использование ТЭА приводит к уплотнению полимерного материала, повышает количество микроколец до 16, а их ширина варьируется в диапазоне 0.5–250 мкм.

Особенности морфоструктуры гель-плёнок мы связываем с кинетическими параметрами массопереноса при протекании химической реакции. Константа скорости ( $k$ ) реакции нейтрализации с использованием раствора NaOH составила  $5 \cdot 10^{-5}$  л/моль·мин, а применение ТЭА приводит к замедлению скорости процесса –  $k = 8 \cdot 10^{-6}$  л/моль·мин. Рассчитанный средний коэффициент диффузии ( $D$ ) гидроксид-ионов зависит от концентрации хитозана в растворе. При использовании NaOH значения  $D$  составляют  $(6-17) \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с и возрастают с повышением концентрации полимера. Данная закономерность прослеживается и при использовании ТЭА, однако различия более существенны, вплоть до повышения значения  $D$  на десятичный порядок.

Таким образом, на процесс формирования и структуру многослойной гель-плёнки существенное влияние оказывает природа нейтрализующего реагента. Варьирование данным химическим соединением, а также концентрацией хитозана в растворе позволяет управлять процессом самоорганизации при формировании полимерного материала, определяя его морфоструктуру. Обнаружено, что слоисто-ориентированная структура гель-плёнок хитозана позволяет загружать не только гидрофильные, но и гидрофобные биологически активные вещества, в частности, холекальциферол (витамин  $D_3$ ).

### Литература

[1] *Babicheva T.S., Konduktorova A.A., Shmakov S.L., Shipovskaya A.B.*, Formation of Liesegang structures under the conditions of the spatiotemporal reaction of polymer-analogous transformation (salt→base) of chitosan, *The Journal of Physical Chemistry B.*, **124**, 9255 (2020).



## C2.10 Адсорбция фторсодержащих фуллеренов на поверхность Au(111): моделирование ReaxFF и эксперимент

*А.В. Самородский*<sup>1\*</sup>, *А.А. Глаголева*<sup>2</sup>, *В.В. Василевская*<sup>2</sup>, *А.И. Орешкин*<sup>1</sup>, *Д.А.Музыченко*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет  
<sup>2</sup>ИНЭОС РАН

\*e-mail: and.legkov@yandex.ru

Потенциальной областью прикладной физики является изучение различных аллотропных изменений углерода и связанных с ним соединений. Для развития технологий микроэлектроники и оптоэлектроники в настоящее время большой интерес представляют самоорганизующиеся наноструктуры и тонкие пленки органических материалов, совместимые с кремниевыми полупроводниковыми системами. Например фуллерен, перспективный материал обладающий широким спектром физических и химических свойств, включая высокую склонность к самоорганизации [1]. Изучение адсорбции фуллеренов на поверхностях полупроводников и металлов стимулировало прогресс к пониманию таких явлений и методов, как самоорганизация [2], одномолекулярная спектроскопия и визуализация молекулярных орбиталей [3], а также манипулирование и контролируемое позиционирование отдельных молекул с использованием зондов [4]. В настоящее время исследователи заинтересованы в изучении эндо- и экзо-производных фуллерена. Актуальной является задача использования размера и формы молекул для достижения химической реакции в наномасштабных размерах. Молекулы фторфуллерена, являющиеся экзо-производной формой фуллерена C<sub>60</sub>, являются многообещающим объектом для проведения таких исследований. Поверхностные наноструктурированные материалы и наноструктуры на основе молекул фторфуллерена могут быть использованы для решения различных научно-технических задач в области наноэлектроники и физики наносистем.

Для изучения структурных и электронных свойств молекул фторфуллеренов на поверхности металлов в данной работе применялся метод сканирующей туннельной микроскопии, который позволяет проводить исследования поверхностных структур в атомном масштабе в режиме реального времени, а также полноатомное компьютерное моделирование ReaxFF [5].

В результате эксперимента были получены СТМ изображения поверхности золота с адсорбированными на нем атомами фтора. Сканирование проходило в непрерывном режиме и было обнаружено, что фторированная поверхность не является стабильной. Атомы фтора самоорганизуются собираясь в отдельные островки. Скорость самоорганизации зависит от фуллерена-носителя.

Методом ReaxFF с использованием потенциала [6], включающего в себя взаимодействия Au, C и F, проведено моделирование процессов самоорганизации фуллеренов C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>, C<sub>60</sub>F<sub>36</sub>, C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> на золотой поверхности Au(111).

### Литература

- [1] Керл Р.Ф., Смолли Р.Э., Фуллерены, *В мире науки*, **12**, 14 (1991).
- [2] Елецкий А.В., Смирнов В.М., Фуллерены, *УФН*, **2**, 33 (1993).
- [3] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [4] Процесс получения фуллеренов, используя испарение углерода лазерным лучом // Патент 5300203 США, МКИ5 С 01 В 31/00. Smalley R.E., William March Rice University. - No799404; НКИ 204 / 157.41
- [5] van Duin A. C. T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W. A., ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9396 (2001).
- [6] Monti S., Carravetta V., Ågren H., Simulation of Gold Functionalization with Cysteine by Reactive Molecular Dynamics, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 272 (2016).



## С2.11 Самоорганизация амфифильных гомополимеров, привитых к сферической наночастице

*З.Р. Сараев<sup>1\*</sup>, А.А. Лазутин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

\*e-mail: saraev.zr@phystech.edu

Использование сферических наночастиц с привитыми на их поверхности слоями из амфифильных гомополимеров представляет прикладной интерес и уже зарекомендовало себя в нефтедобывающей промышленности [1]. Материал на основе такой системы за счет процессов самоорганизации полимера может проявлять различные свойства в зависимости от параметров внешней среды, выступая так называемым «умным» материалом [2]. Лабораторное исследование таких систем весьма трудоемко и изучение подробностей микроскопического строения системы часто затруднено, поэтому все чаще для их изучения обращаются к компьютерному моделированию. Данная работа посвящена исследованию процессов самоорганизации амфифильных полимерных цепей в зависимости от качества и селективности растворителя. Привитой слой из подобных полимеров в селективном для полимерной системы растворителе будет проявлять тенденцию к микросегрегации групп. Поэтому полимерная оболочка, в хорошем растворителе образывавшая защитную поверхность, самособирается в агрегаты различной структуры, оставляя часть поверхности наночастицы незащищенной [3,4].

Компьютерное моделирование производилось для наночастицы радиусом  $R=5$ , на поверхность которой прививалось  $M = 100$  полимеров со степенью полимеризации  $N = 50$ . Модель цепи для компьютерного эксперимента представляет из себя цепь гантелей A-graft-B, состоящих из бусинок двух типов. Бусинки основной цепи А являлись гидрофобными, а боковые подвески В – гидрофильными. Растворитель моделировался неявно, качество растворителя задавалось посредством притяжения между бусинками А с энергетическим параметром  $\epsilon_{AA}$ , а несовместимость групп А и В задавалась потенциалом отталкивания с энергетическим параметром  $\epsilon_{AB}$  потенциалом Юкавы. Кроме того, учитывался исключенный объем бусинок и наночастицы и неизменность длины связи.

В результате, было обнаружено, что привитой слой может образовывать четыре различные структуры: плотно упорядоченную глобулярную оболочку, цилиндрические жгуты радиально отходящие от поверхности частицы, полимерную щетку и жгуты со слившимися торцами, в зависимости от энергетических параметров  $\epsilon_{AA}$  и  $\epsilon_{AB}$ . Итого, была построена диаграмма состояний всех перечисленных выше структур в координатах приведенных параметров порядка, на которой указаны области существования указанных состояний привитого слоя.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №19-73-20104).*

### Литература

- [1] Zou H., Wu S., Shen J., Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications, *Chem. Rev.* **108**, 3893–3957 (2008).
- [2] Wu L., Glebe U., Böker A., Surface-initiated controlled radical polymerizations from silica nanoparticles, gold nanocrystals, and bionanoparticles. *Polym. Chem.* **6**, 5143–5184 (2015).
- [3] Pu W.-F., Ushakova A., Liu R., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V., Self-assembly in amphiphilic spherical brushes. *J. Chem. Phys.* **152**, 234903 (2020).
- [4] Ushakova A.S., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V., Flowerlike Multipetal Structures of Nanoparticles Decorated by Amphiphilic Homopolymers. *Macromolecules* **54**, 6285–6295 (2021).



## С2.12 Адсорбция случайного сополимера на неоднородной периодической поверхности: теоретическое исследование с помощью частично направленной модели полимера

*А.С. Иванова\**, *А.А. Полоцкий*

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
г. Санкт-Петербург  
\*e-mail: sasinaas@yandex.ru

Теоретически исследована адсорбция одиночной цепи случайного сополимера  $AB$  на неоднородной поверхности с регулярным периодическим распределением сайтов двух типов –  $a$  и  $b$  [1]. Задача решалась в рамках модели частично направленного случайного блуждания в двух измерениях, которая является наиболее простой, или «минимальной», моделью для изучения этой многопараметрической системы. Для вычисления статсуммы полимерной цепи использовался метод производящих функций, усреднение по ансамблю случайных последовательностей мономерных звеньев в сополимере выполнялось в рамках приближения «размороженного» беспорядка [2]. Для системы с симметричным набором параметров взаимодействия, когда контакты  $Aa$  и  $Bb$  отвечают притяжению:  $\varepsilon_{Aa} = \varepsilon_{Bb} = -1$ , а контакты  $Ab$  and  $Va$  нейтральны:  $\varepsilon_{Ab} = \varepsilon_{Ba} = 0$ , установлено существование «оптимального» состава сополимера и степени корреляции в последовательности звеньев, при которых обратная температура, отвечающая точке адсорбционного перехода, имеет локальный минимум. Это характерно для симметричных и слабо асимметричных по составу поверхностей, тогда как для поверхностей с ярко выраженной асимметрией такого локального минимума нет. Наилучшим адсорбатом для сильно асимметричной поверхности является гомополимер, состоящий из мономерных звеньев, комплементарных большинству участков на поверхности. Результаты для точки перехода адсорбции, полученные в приближении «размороженного» беспорядка, сравнивались с численными результатами для случайно-периодических  $AB$ -сополимеров с длинным периодом, представляющим собой фиксированную («замороженную») случайную последовательность звеньев  $A$  и  $B$ . Сравнение показало, что приближение размороженного дает практически точную количественную оценку для точки адсорбционного перехода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00531.*

### Литература

- [1] *Ivanova A.S., Polotsky A.A.* Random copolymer adsorption onto a periodic heterogeneous surface: A partially directed walk model, *Phys. Rev. E*, **106**, 034501 (2022).
- [2] *Полоцкий А.А.* Теоретическое изучение адсорбции случайных и регулярных гетерополимеров с помощью метода производящих функций. *Высокомолек. соед. С*, **60**, 97 (2018).



## С2.13 Жидкокристаллическое упорядочения цилиндрических микрогелей в растворе: компьютерное моделирование

*С.И. Жолудев,<sup>1\*</sup> А.А. Ларина,<sup>1</sup> Р.А. Гумеров,<sup>1</sup> И.И. Потемкин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия  
Лаборатория теории полимерных систем и «мягких сред»  
\*e-mail: zholudev@polly.phys.msu.ru

Полимерные микрогели – макромолекулярные объекты, представляющие собой набухшую в растворителе полимерную сетку, полученную соединением линейных цепей поперечными сшивками. Отличительной особенностью микрогелей является их высокая чувствительность к изменению внешних условий, таких как температура и pH среды, что проявляется в виде значительного изменения их объема (набухания или коллапса). Несмотря на то, что поведение микрогелей сферической формы хорошо изучено, особый научный интерес привлекают сетки цилиндрической формы, подходы к синтезу которых появились совсем недавно [1]. Благодаря анизотропии формы оказывается возможным возникновение квазижидкокристаллического упорядочения цилиндрических микрогелей в растворе, при котором параметр ориентационного порядка может изменяться при набухании или коллапсе микрогелей. Данное явление имеет важное прикладное значение, поскольку позволяет использовать несферические микрогели в качестве основы для создания матриц для направленного роста биологической ткани, плёнок с изменяющимся цветом и проницаемостью и других функциональных систем.

Компьютерное моделирование в данной работе [2] проводилось методом диссипативной динамики частиц. В первой части работы было изучено поведение одиночных микрогелей в растворе. Исследовалось влияние параметров модели: длины субцепи, соотношения сторон, массы - на коллапс цилиндрического микрогеля и его структуру. Показано, что в зависимости от параметров модели и качества растворителя цилиндрический микрогель в растворе может принимать одну из трёх форм: капсулы, цилиндра и шарообразную. Характер коллапса определяется всеми тремя параметрами архитектуры, при этом форма микрогеля может оставаться цилиндроподобной при изменении качества растворителя. Исходя из жёсткости одиночных частиц сделано предположение о возможности описания поведения микрогелей при ЖК упорядочении в приближении частично гибкой цепи.

Во второй части работы проведено исследование поведения ансамбля цилиндрических микрогелей в растворе. На примере сжатия ячейки моделирования была продемонстрирована возможность возникновения жидкокристаллического упорядочения цилиндрических микрогелей. Показано, что склонность к упорядочению растёт с увеличением соотношения сторон. Кроме того, определён характер зависимости параметра порядка от сродства полимера и растворителя. Зафиксировано образование агрегатов в виде вязанок в области плохого растворителя.

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

### Литература

- [1] A. J. D. Krüger, J. Köhler, S. Cichosz, J.C. Rose, D.B. Gehlen, T. Haraszti, M. Möller, L. DeLaporte A Catalyst-Free, Temperature Controlled Gelation System for in-Mold Fabrication of Microgels // *Chem. Commun.*, **2018**, V. 54, P. 6943–6946.
- [2] S.I. Zholudev, R.A. Gumerov, A.A. Larina, I.I. Potemkin Swelling, Collapse and Ordering of Rod-like Microgels in Solution: Computer Simulation Studies // *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, 629, 270–278. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.09.050>.



## С2.14 Компьютерное моделирование гелеобразования ассоциативных АВА телехеликов в эмульсиях

*И.В. Портнов<sup>1,2\*</sup>, И.И. Потемкин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>МГУ, Физический факультет, Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119991

<sup>2</sup>ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28, 119334

\*e-mail: portnov@polly.phys.msu.ru

Вопросу гелеобразования в растворах АВА телехеликов, где блоки А гидрофобны, а средняя часть В гидрофильна, посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ. Мицеллы, образованные в растворе АВА телехеликов состоят из плотного ядра, содержащего нерастворимые блоки А, и короны, состоящей из блоков В [1,2]. При увеличении температуры или концентрации АВА телехеликов в растворе увеличивается связанность или запутанность мицелл, что приводит к образованию полимерной сетки. Иными словами, в системе происходит золь-гель переход [3]. Можно выделить четыре конформации полимерных цепей внутри структуры геля: мостики, петли, свободные цепи и цепи с одним свободным концом. Гелеобразование происходит в основном за счет конформаций типа мостик [4]. Наравне с гелеобразованием в растворе можно рассматривать формирование гелей в эмульсиях при помощи методов микрофлюидики. В таком случае возможно получение сферических гелей микро- и макроразмера с заданными свойствами, которые будут зависеть от качества растворителя, длины блоков А и В, а также концентрации цепей в эмульсии.

Нами было проведено компьютерное моделирование эмульсий нейтральных АВА телехеликов. Моделирование проводилось при помощи метода молекулярной динамики частиц. Исследовалось влияние на гелеобразование в системе концентрации полимерных цепей, изменение параметра растворимости концевых блоков А, изменение длин А и В блоков. В каждом случае были найдены критические концентрации гелеобразования, которая определялась изменением агрегационного числа в системе. В случае телехеликов с композицией блоков  $A_1B_{10}A_1$  чем больше концентрация полимера, тем меньшая энергия притяжения А блоков нужна для гелеобразования в эмульсии. Рассматривая распределение типов соединений цепей внутри геля, можно видеть, как с уменьшением притяжения блоков А друг к другу преобладающие петли в геле перераспределяются в мостики, затем снова в петли, образуя «flower-like» мицеллы и, наконец, в области ниже точки гелеобразования сферический гель разваливается на отдельные «flower-like» мицеллы, которые далее распадаются на отдельные цепи.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 21-73-30013.*

### Литература

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



## С2.15 Амфифильные сополимеры на основе фторакрилатов: поведение на границе раздела фаз вода/воздух

*А.О. Григорьева<sup>1\*</sup>, С.Д. Зайцев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

\*e-mail: alexx.grigoreva@gmail.com

Амфифильные сополимеры представляют собой перспективную группу материалов для применения в различных областях, включая нанотехнологии, формирование сложных наноразмерных сборок и фотолитографических шаблонов, медицину, в частности доставку лекарств и синтез биологических мембран [1–3]. В отличие от других сополимеров, амфифильные diblock-сополимеры содержат отдельные гидрофобные и гидрофильные части, образуя, таким образом, особый вид блок-сополимеров. Важнейшим свойством амфифильных блок-сополимеров является их самоорганизация в селективных растворителях. Разнообразие упорядоченных микроструктур, образуемых сополимерами, напрямую связано с их строением, а именно с гидрофильно-липофильным балансом. Метод Ленгмюра-Блоджетта, который включает формирование межфазных слоев и последующий перенос на твердую подложку, является одним из наиболее универсальных средств для характеристики самоорганизации блок-сополимеров.

Целью данной работы является исследование влияния структуры амфифильных сополимеров, а также pH и ионной силы субфазы на поверхностные свойства в монослоях Ленгмюра.

В работе изучено поведение амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов различного строения (ПФА) с рядом мономеров гидрофильной природы (акриловой кислотой, N-винилпирролидоном, глицидилметакрилатом) на границе раздела фаз вода/воздух путем анализа изотерм Ленгмюра. Описано влияние строения фторированного фрагмента, состава и микроструктуры сополимера, pH и ионной силы субфазы на способность к самоорганизации. Получены мономолекулярные пленки методом Ленгмюра-Блоджетт. Наличие надмолекулярных структур подтверждено методом атомно-силовой микроскопии (Рис. 1.).

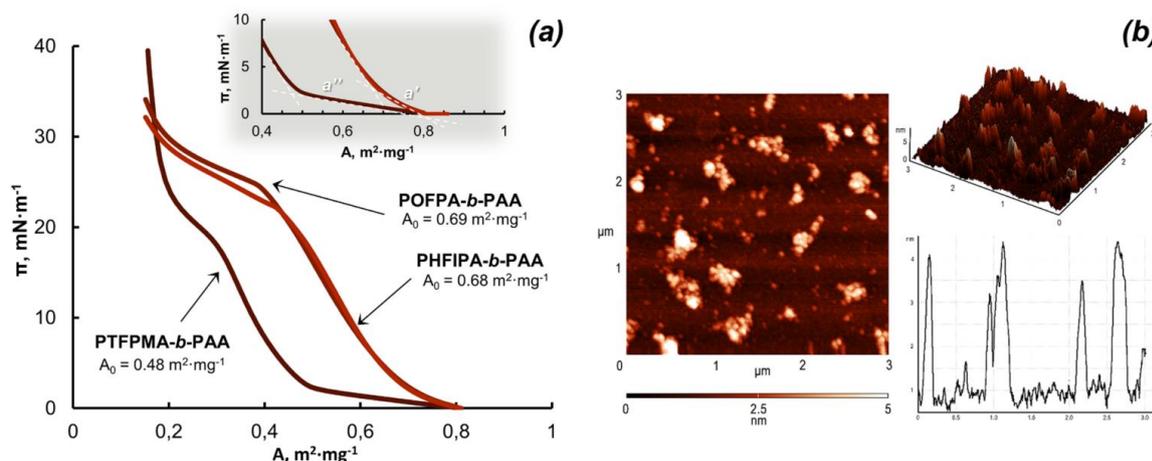


Рис. 1. а)  $\pi$ -A изотермы блок-сополимеров ПФА-блок-ПАК; б) АСМ изображение пленки сополимера ПОФПА-блок-ПАК, полученной методом Ленгмюра-Блоджетт.

### Литература

- [1] Varlas S, Lawrenson SB, Arkinstall LA, O'Reilly RK, Foster JC. Prog Polym Sci, **107**, 101278 (2020).
- [2] Lu Y, Lin J, Wang L, Zhang L, Cai C. Chem Rev, **120**, 4111 (2020).
- [3] Brassat K, Lindner JK. Adv Mater Interfaces, **7**, 1901565 (2020).



## C2.16 Ассоциативное поведение стимул-чувствительных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола в катализе

*А.В. Ворожейкина\**, *А.И. Барабанова.*

ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова  
\*polylesya@mail.ru:

Стимул-чувствительные амфифильные полимеры способны направленно изменять свойства под влиянием внешних воздействий (температура, pH, ионная сила раствора, природа растворителя и др.). Среди них особое внимание привлекают термочувствительные полимеры, в частности, сополимеры N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ), демонстрирующие температурно-зависимое поведение в растворах, проявляющие каталитическую активность в ряде химических реакций (реакции Хека, Сузуки, цианирования арилгалогенидов, эстеролиз и др.).

В работе изучена свободнорадикальная сополимеризация ВКЛ и ВИ в массе до высоких степеней превращения. Определены константы сополимеризации  $k_{ВКЛ} = 0.19 \pm 0.02$ ,  $k_{ВИ} = 5.21 \pm 1.11$ . Установлено, что сополимеры во всей области составов обогащены звеньями ВИ по сравнению с составом исходной мономерной смеси, состав сополимера практически не изменяется с конверсией мономеров ( $q$ ) вплоть до полного исчерпания ВИ в реакционной смеси (Рис. 1, а), а соотношение звеньев ВКЛ/ВИ в сополимере при всех составах мономерных смесей составляет  $d[ВКЛ]/d[ВИ] \sim 5$ . (рис. 1, б). Одной из причин наблюдаемых закономерностей является ассоциативное поведение растущих макрорадикалов, которое обеспечивает постоянство локальной концентрации мономеров вблизи активного центра реакции.

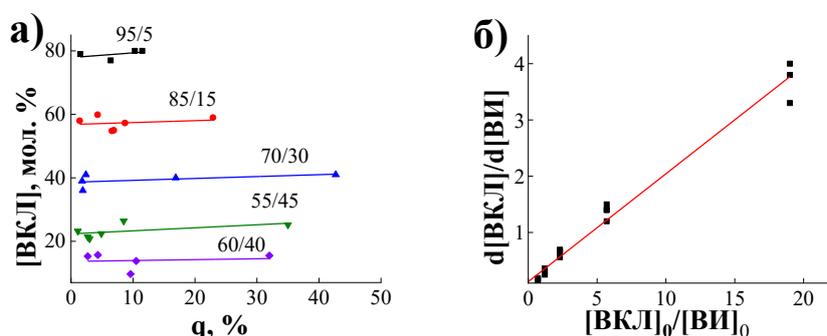


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от конверсии мономеров (а) и состава исходной мономерной смеси (б).

Исследована каталитическая активность и способность к рециклизации комплексов сополимеров ВКЛ-ВИ с Cu (I) ( $Cu/VИ = 1/4$ ) в зависимости от их состава в реакции [3+2]-циклоприсоединения. В качестве модельной, выбрана реакция п-нитробензилазида с фенилацетиленом в смешанном растворителе вода-ТГФ. Показано, что самую высокую каталитическую активность и способность к рециклизации проявляют комплексы сополимеров, содержащих 25 мол. % и 60 мол. % звеньев ВИ. Повышенная активность и устойчивость комплексов, вероятно, обусловлены ассоциативным поведением этих сополимеров в условиях реакции, приводящим к формированию глобулярных агрегатов, на поверхности которых преимущественно расположены последовательности звеньев ВИ. Высокая локальная концентрация звеньев ВИ обеспечивает повышенную основность катализатора и благоприятствует связыванию с ионами меди.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ 2022-04/02 «Деполимеризация поли(N-винилкапролактама) и сополимеров N-винилкапролактама с N-винилимидазолом и повторное использование продуктов деполимеризации для синтеза полимеров RAFT/MADIX полимеризацией»*



## С2.17 Линейные блок-сополимеры полилактида: синтез и исследование самоорганизации в водной среде

*А.Д. Иваненко<sup>1\*</sup>, Ю.А. Пучкова<sup>2</sup>, Н.Г. Седуш<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт»

\*e-mail: antoninaiv2001@mail.ru

Способность к самоорганизации в наночастицы в водной среде в совокупности со свойствами биосовместимости и биоразложения обуславливает актуальность исследования линейных амфифильных блок-сополимеров полиэтиленоксид-полилактид для биомедицинского применения. Активно исследуется адресная доставка лекарственных средств (ЛС) с использованием частиц-носителей, инкапсулирование препаратов в которые позволяет использовать меньшие концентраций ЛС, снизить интенсивность побочных эффектов и повысить терапевтическую эффективность за счет высокой селективности [1]. Преимущество сополимеров полиэтиленоксид-блок-полилактид заключается в возможности регулирования их состава и строения на стадии синтеза, что позволяет управлять параметрами получаемых на их основе наночастиц [2]. Возможность контролировать характеристики частиц-носителей, полученных в результате самоорганизации блок-сополимеров в водной среде, является важным фактором успешной адресной доставки ЛС. Целью работы является синтез амфифильных линейных блок-сополимеров полиэтиленоксид-полилактид и получение наночастиц для адресной доставки противораковых препаратов.

Органокаталитической полимеризацией с раскрытием цикла лактида были синтезированы амфифильные двойные и тройные блок-сополимеры с длиной PLA-блока 15, 30 и 70 звеньев. Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров были определены методом гель-проникающей хроматографии, индексы полидисперсности не превышали 1.15. Методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии была подтверждена блочная структура сополимеров и определена средняя степень полимеризации блока PLA. Методом замены растворителя были получены водные суспензии наночастиц на основе двойных блок-сополимеров. По результатам динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что двойные блок-сополимеры с кристаллизующимся гидрофобным блоком в водной среде образуют смесь частиц сферической и стержнеобразной морфологии, а также агрегатов с размерами от 10 до 500 нм. Наночастицы на основе блок-сополимеров с аморфным PLA-блоком характеризуются сферической морфологией, средним гидродинамическим диаметром 24±10 нм и дзета-потенциалом -12±5 мВ. С увеличением длины гидрофобного PLA-блока наблюдается уменьшение значения ККА от 7.3·10<sup>-6</sup> до 1.9·10<sup>-6</sup> М. Полученные характеристики наночастиц на основе двойных блок-сополимеров с аморфным PLA-блоком перспективны для создания на их основе наносомальных форм противораковых препаратов.

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

### Литература

- [1] Jianhua Chen [et al.], Docetaxel loaded mPEG-PLA nanoparticles for sarcoma therapy: preparation, characterization, pharmacokinetics, and anti-tumor efficacy, *Drug Delivery*, **28**, 1389–1396 (2021).
- [2] Порфирьева Н.Н., Мустафин Р.И., Хуторянский В.В., Пэгилированные системы в фармацевтике, *Высокомолекулярные соединения*, **62**, 66 (2020).



## С2.18 Блок-сополимеры с одним типом подвижных зарядов: влияние химического строения на свойства и морфологическую организацию

Е.И. Лозинская<sup>1</sup>, Д.О. Понкратов<sup>1\*</sup>, А.В. Чучалов<sup>1</sup>, А. А. Гаврилов<sup>2</sup>, И.А. Малышкина<sup>2</sup>,  
А.С. Шаплов<sup>3</sup>, Patrick Gryan<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119334 Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

<sup>3</sup>Luxembourg Institute of Science and Technology, 5 Avenue des Hauts-Fourneaux, L-4362 Esch-sur-Alzette, Luxembourg

\*e-mail: mattur@mail.ru

Растущий спрос на возобновляемые источники энергии и электротранспорт стимулирует разработку недорогих и безопасных вторичных источников тока с высокой плотностью энергии, в том числе на основе твердотельных электролитов, не содержащих органические растворители [1]. Полиэлектролиты с одним типом подвижных зарядов, в которых свободно перемещаются исключительно противоионы, относятся к перспективным материалам для решения этой задачи [2]. Придание им блочной структуры способствует сочетанию нескольких свойств: высокой ионной проводимости, механической прочности и гибкости. В настоящей работе синтезированы и исследованы новые полиэлектролиты блочного строения, в которых неионный блок обеспечивает механическую стабильность, а ион-содержащий – является источником катионов Li<sup>+</sup> (рис. 1а).

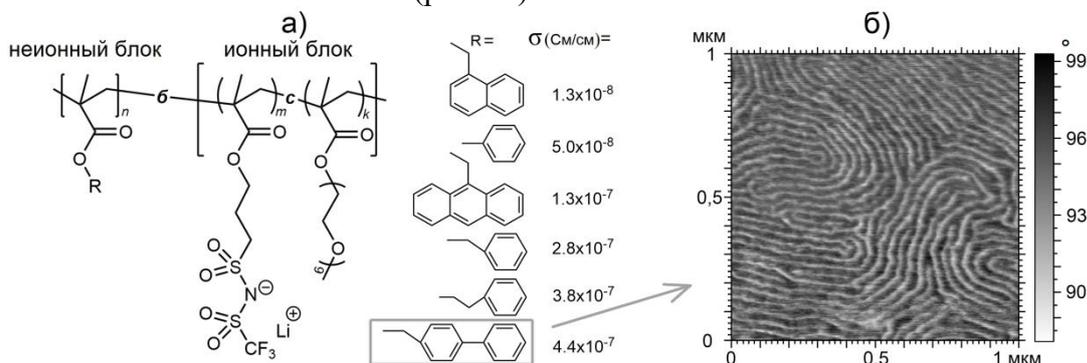


Рис. 1. Структура блок-сополимеров и их проводимость при соотношении блоков  $M_{И}/M_{Н} = 2$  (а) и АСМ-изображение блок-сополимера на основе бифенилметилметакрилата (б)

Показано, что при соотношении молекулярных масс ионного и неионного блоков  $M_{И}/M_{Н} = 2$  может происходить образование упорядоченных наноразмерных доменов (например, ламелей) (рис. 1б), внутри которых формируются каналы с высокой концентрацией носителей заряда, способствующие повышению ионной проводимости [2, 3].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00173.

### Литература

- [1] Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M. et al., Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments *J. Power Sources*. **479**, 228708 (2020).
- [2] Lozinskaya E.I., Ponkratov D.O., Malysheva I.A. et al. Self-assembly of Li single-ion-conducting block copolymers for improved conductivity and viscoelastic properties. *Electrochim. Acta*, **413**, 140126 (2022).
- [3] Meek K.M., Elabd Y.A. Polymerized ionic liquid block copolymers for electrochemical energy, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 24187 (2015).



## **С2.19 Концентрационные зависимости реологических свойств рН чувствительных растворов червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ**

*У. Хао\*, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова*

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 199991, Москва, Ленинские Горы ½  
\*e-mail: theohao51@gmail.com

Цвиттерионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) в водном растворе могут агрегировать друг с другом за счет гидрофобных взаимодействий с образованием длинных червеобразных мицелл. Эти мицеллы переплетаются друг с другом, образуя сетчатую структуру, которая придает вязкоупругие свойства растворам. Несмотря на то, что в целом ПАВ заряжен нейтрально, существует электростатическое взаимодействие между гидрофильными группами, что сильно отличает их от неионных ПАВ. Когда в раствор добавляют вспомогательное ПАВ, его молекулы будут встраиваться в мицеллы, меняя их длину и форму, что приведет к изменению реологических свойств раствора. В литературе большая часть исследований посвящена влиянию анионного вспомогательного ПАВ, которое приводит к объединению мицелл в более длинные за счет экранирования диполь-дипольного отталкивания между головками цвиттерионного ПАВ. В нашей работе изучено влияние вспомогательного ПАВ, имеющего положительный или нейтральный заряд.

Растворы смешанных мицелл ПАВ были изучены при разной общей концентрации и заряде вспомогательного ПАВ. В качестве объектов исследования использовали цвиттерионный ПАВ олеил амидопропилдиметилбетаин и вспомогательный рН зависимый олеил амидопропилдиметиламин. Данное исследование сосредоточено на влиянии заряда вспомогательного ПАВ на реологические свойства растворов мицелл цвиттерионного ПАВ.

Показано, что в случае катионного со-ПАВ, их головные группы и группы цвиттерионных ПАВ отталкивают друг друга, что способствует уменьшению длины мицелл и снижению вязкости растворов. Обнаружено, что электростатическое взаимодействие может быть экранировано небольшими концентрациями ионов соли. В случае неионного со-ПАВ дополнительное отталкивание головных групп отсутствует. Показано, что образование сетки переплетенных мицелл при этих условиях происходит при меньших концентрациях ПАВ, что объясняется увеличением средней длины мицелл. При этом эффект заряда со-ПАВ уменьшается по мере возрастания концентрации ПАВ, так как растет число ионов в растворе и происходит экранировка электростатических взаимодействий. Таким образом реологические свойства растворов смешанных мицелл зависят от рН. Образование червеобразных мицелл в различных условиях было подтверждено крио-ПЭМ. В растворах с катионным со-ПАВ обнаружены более короткие червеобразные мицеллы, чем с неионным ПАВ.

В результате выполнения работы обнаружены закономерности изменения реологических свойства растворов червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ и со-ПАВ при разном заряде и ионной силе. Показана роль концентрации ПАВ и заряда со-ПАВ на реологические свойства растворов смешанных мицелл.

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



## **С2.20 Реологические свойства суспензий наночастиц глины и червеобразных мицелл ПАВ**

*А.С. Захаров\*, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова*

Московский государственный университет, физический факультет, лаборатория  
ассоциирующих полимеров и коллоидных систем

\*zakharov.as17@physics.msu.ru

Вязкоупругие растворы червеобразных мицелл (мицеллярных цепей) поверхностно-активных веществ (ПАВ) и гелеподобные суспензии на основе коллоидных пластинок глины привлекают внимание исследователей благодаря специфическим реологическим свойствам и способности к восстановлению свойств и структуры после разрушения. В промышленности подобные системы используются как загустители, которые могут повысить вязкость системы на 4-7 порядков выше вязкости воды, как и придать системе свойства упругого тела при кратковременных воздействиях или невысоких механических напряжениях. Вязкоупругие растворы мицелл используются в косметической, лако-красочной и нефтедобывающей промышленности. Суспензии глины, например, используют в нефтедобывающей отрасли и косметической промышленности. Системы, содержащие обе трехмерные коллоидные структуры ранее не были изучены, но в то же время являются перспективными для практических применений.

Длинные гибкие мицеллярные цепи, образуя трехмерную пространственную сетку, придают водным растворам вязкоупругие свойства. Вязкоупругие растворы ПАВ могут обладать вязкостью на 4-7 порядков выше вязкости воды и проявляют свойства вязкоупругого тела при кратковременных воздействиях. Поэтому особый интерес представляют растворы длинных цилиндрических мицелл, которые называют червеобразными мицеллами. В последние годы в литературе появились статьи, в которых показано, что добавление небольшого количества нанопластинок глины в мицеллярную сетку приводит к увеличению времени релаксации на порядки и соответствующему увеличению вязкости. В литературе показано, что мицеллы могут прикрепляться торцевыми частями к поверхности частиц, покрытой ПАВ. Таким образом частицы играют роль физических сшивок в мицеллярной сетке. В нашей работе предлагается исследовать систему при относительно больших концентрациях частиц глины, при которых они могут образовывать структуру, называемую «карточным домиком».

В настоящей работе были разработаны и исследованы гелеподобные коллоидные суспензии частиц глины бентонита совместно с мицеллярными цепями анионного ПАВ олеата калия в присутствии соли хлорида калия. Водные суспензии глины без добавления ПАВ при концентрациях выше концентрации образования структуры «карточный домик» образуют суспензию с пределом текучести. При добавлении ПАВ обнаружены условия перехода из состояния коллоидного геля к вязкоупругой жидкости. Изучены зависимости реологических свойства от концентрации ПАВ, а так же влияние добавления соли, экранирующей отталкивание одноименно заряженных частиц и мицелл, но при этом способствующая образованию более длинных мицеллярных цепей. Полученные гели обладают высокими модулями упругости за счет взаимодействия мицелл и глины, а также обратимо восстанавливаются после разрушения.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013)*



## **С2.21 Тканевые эквиваленты на основе биополимеров с пролонгированным антибактериальным эффектом для лечения поражений кожных покровов**

*А.Ю. Тетерина\**, В.Э. Фетисова, П.В. Смирнова, В.С. Комлев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук  
119334, Москва, Ленинский пр-т, д. 49  
\*e-mail: teterina\_imet@mail.ru

Прогрессирующее увеличение количества больных сахарным диабетом приводит к значительному росту пациентов с его поздними осложнениями. В связи с этим современное консервативное лечение хронических раневых дефектов нижних конечностей и предотвращение возможной ампутации остается актуальным в современной медицине. В соответствии с существующими научными разработками в данной области очевидно, что перспективным подходом является использование природных полимеров, способных осуществлять контроль синтеза и ориентации волокнистых структур. Альтернативой для тканевой инженерии и реконструкции кожных покровов стало применение биополимеров благодаря их высокой биосовместимости и безопасности. Для подобных целей в качестве основного компонента наиболее интересным кажется альгинат натрия, который обладает уникальными свойствами, позволяющими ему образовывать прочные трехмерные матриксы различных структур и широко применяться для регенерации других видов ткани. Еще одним несомненным преимуществом является возможность использования биополимерного материала не только как кожного эквивалента, но и как матрикса для локальной доставки лекарств, факторов роста и прочих биологических агентов, что важно в случае пациентов с низким регенеративным потенциалом.

В данном исследовании получены двухслойные полимерные матриксы на основе альгината натрия с разной архитектурой поверхностей - внешний поверхностный слой в виде тонкой, беспористой «пленки» и внутренний слой с сетью взаимосвязанных пор разного размера для эффективной васкуляризации. Исследованы способы насыщения экспериментальных тканевых эквивалентов на основе альгината натрия антибактериальными препаратами: инфильтрация раствора лекарственных препаратов непосредственно в матриксы и получение исходных гидрогелей с антибактериальной активностью. Включение лекарственных средств обеспечивает антибактериальный эффект, заключающийся в адресной доставке и пролонгированном выходе препарата в зоне поражения. В ходе работы была подробно изучена совместимость альгината натрия и лекарственных препаратов в одной системе и исследование кинетики выхода антибактериального препарата из композиционных конструкторов в модельных системах, имитирующих внеклеточные жидкости организма в условиях, приближенных к физиологическим.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-4573.2022.1.3.*

### **Литература**

- [1] Кузнецова Т.А., Беседнова Н.Н., Усов В.В., Андрюков Б.Г. Биосовместимые и биодegradуемые раневые покрытия на основе полисахаридов из морских водорослей (обзор литературы), *Вестник хирургии имени И.И. Грекова*. Т.179, №4 (2020).
- [2] Barone A.A.L., Mastroianni M., Farkash E.A., Mallard C., Albritton A., Torabi R., Leonard D.A., Kurtz J.M., Sachs D.H., Cetrulo Jr C.L. Genetically modified porcine split-thickness skin grafts as an alternative to allograft for provision of temporary wound coverage: preliminary characterization, *Burns*, Т. 41. №. 3. С. 565-574 (2015).



## **С2.22 Дезинфицирующие средства на основе комплексов хитозана с поверхностно-активным веществом**

*A.C. Oshennikov<sup>1\*</sup>, A.B. Shibaev<sup>1</sup>, G.V. Kornilova<sup>2</sup>, V.F. Larichev<sup>2</sup>, I.T. Fedякина<sup>2</sup>, W.J. Liu<sup>3</sup>, T.M.L. Souza<sup>4</sup>, G.F.Gao<sup>5,6</sup>, A.C. Turgiev<sup>2</sup>, Э.В. Карамов<sup>2</sup>, О.Е. Филиппова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет

<sup>2</sup> НИЦ эпидемиологии и микробиологии имени Н.Ф. Гамалеи

<sup>3</sup> NHC Key Laboratory of Biosafety, National Institute for Viral Disease Control and Prevention, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing, China

<sup>4</sup> Center of Technological Development in Health (CDTS)/National Institute of Science and Technology for Innovation on Neglected Population Diseases (INCT-IDPN), FIOCRUZ, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>5</sup> Key Laboratory of Pathogenic Microbiology & Immunology, Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

<sup>6</sup> National Institute for Viral Disease Control and Prevention, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing, China

\*aleks-16-1999@mail.ru:

Носители лекарственных средств на основе полимеров могут выполнять целый ряд функций: обеспечивают пролонгированное выделение лекарства, его доставку в нужное место организма, защиту лекарственного препарата. Одним из наиболее перспективных полимеров для создания носителей для лекарственных средств является хитозан, который является нетоксичным, биосовместимым и способным к биодegradации с образованием безвредных метаболитов. Будучи поликатионом, хитозан способствует проникновению лекарственных препаратов в клетки. В работе проведена химическая модификация хитозана и получены образцы гидрофобно модифицированного (ГМ) хитозана с 1,7 мол.% привитых н-додецильных групп. Получены стабильные в водных растворах комплексы хитозана и ГМ хитозана с антисептическими агентами – додецилбензолсульфонатом, лактатом и каприлатом. Построена фазовая диаграмма, и определена область совместимости полимера с антисептиками. Показано, что большинство молекул антисептиков оказываются включенными в комплекс, и комплексы являются достаточно стабильными вследствие электростатического взаимодействия между протонированными аминогруппами хитозана и противоположно заряженными карбоксильными группами антисептиков. Наиболее эффективным антисептиком в отношении вируса SARS-CoV-2 является додецилбензолсульфонат. Использование ГМ-хитозана улучшает его противовирусное действие – образование комплекса додецилбензолсульфонат / ГМ хитозан позволяет добиться противовирусной активности при меньших концентрациях антисептика, при которых вирулицидное действие компонентов комплекса по отдельности не проявляется. При этом хитозан, ГМ-хитозан, использованные кислоты и их комплексы не проявляют токсичности для клеток, что важно для их потенциального применения в качестве носителей лекарств и антисептических агентов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Национального фонда естественных наук Китая и Национального совета по научно-техническому развитию Бразилии в рамках научного проекта № 20-53-80005. Acknowledgement. The reported study was funded by RFBR, NSFC, and CNPq (BRICS research project 085-ChitoTarCoV).*



## С2.23 Влияние внешнего электрического поля на растяжение цепи с полярными группами

*Т.Ю. Мерзлякова<sup>1\*</sup>, Ю.Д. Гордиевская<sup>1</sup> и Е.Ю. Крамаренко<sup>1,2</sup>*

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

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия  
\*e-mail: merzlyakova@polly.phys.msu.ru

В данной работе методом молекулярной динамики изучено конформационное поведение дипольной цепи при одновременном воздействии внешнего электрического поля и механической растягивающей силы. Диполи моделируются как два противоположно заряженных звена, одно из которых принадлежит основной цепи, а другое является боковой группой и может свободно вращаться. Растяжение проводилось путем приложения внешней силы к концевому звену, при этом другой конец цепи фиксировался. Особое внимание уделено изучению конформаций, образующихся при разворачивании глобулы в малополярных растворителях.

Было показано, что в отсутствие электрического поля при определенных значениях внешней механической силы образуется внутренняя цепь из полярных групп, препятствующая растяжению (Рис.1) и построена диаграмма состояний дипольной цепи в зависимости от полярности среды и величины растягивающей силы. Внешнее электрическое поле приводит к ориентированию диполей [1], что способствует увеличению зоны, в которой наблюдается дипольная цепь при воздействии поля вдоль направления действия силы, и не изменяет характер растяжения цепи при воздействии поля, перпендикулярно направлению действия силы.

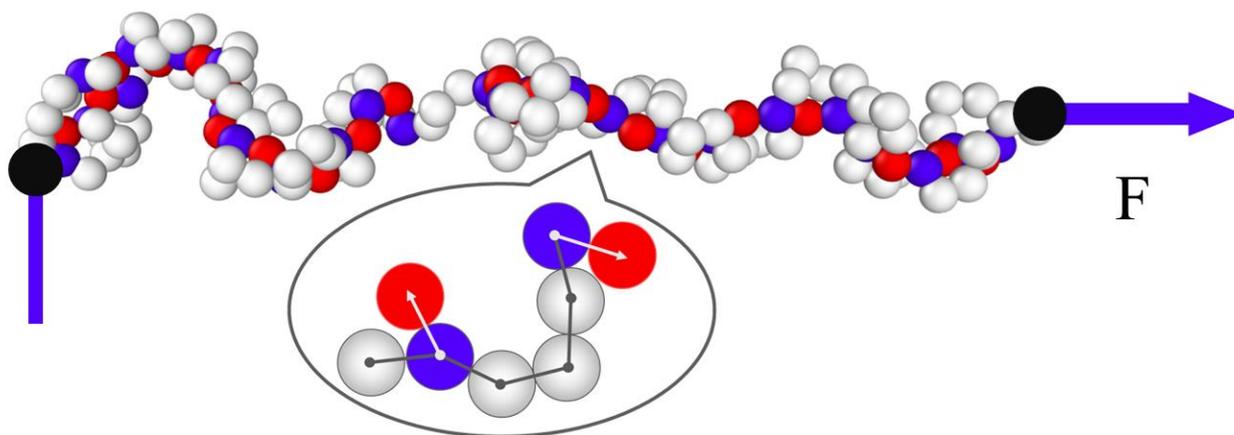


Рис.1 Снимки растяжения полимерной цепи с полярными группами. Вставка иллюстрирует модель дипольной цепи. Синие и красные шарики являются отрицательно и положительно заряженными звеньями, образующими полярные группы. Белым цветом отмечены нейтральные звенья основной цепи. Черным выделены зафиксированное звено и звено, к котором приложена растягивающая сила.

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

### Литература

[1] *Gordievskaya Yu.D., Kramarenko E.Yu.*, Conformational transitions and helical structures of a dipolar chain in external electric fields, *Soft Matter*, 17, 1376-1387 (2021).



## С2.24 Самосборка супрамолекулярных гребнеобразных сополимеров с обратимо изменяемой плотностью пришивки боковых цепей

*К.А. Белкина<sup>1\*</sup>, А.И. Буглаков<sup>2</sup>, Д.Е. Ларин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет), 141701,

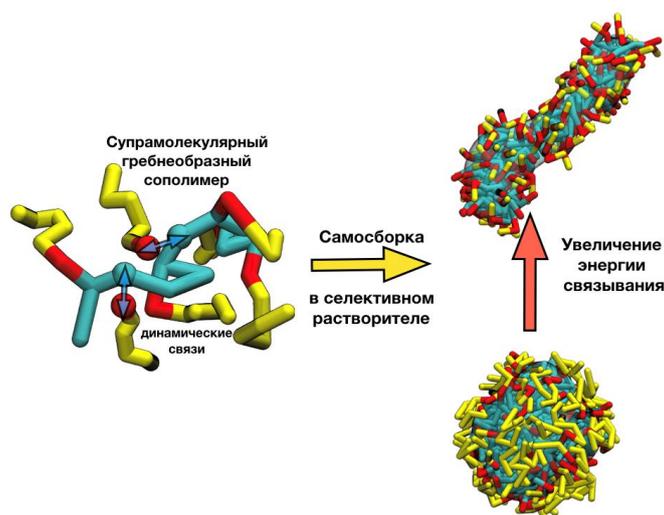
Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9, Россия

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

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

Амфифильные гребнеобразные сополимеры, обладающие высокой поверхностной активностью, являются перспективным классом макромолекул для создания новых функциональных материалов. Использование супрамолекулярной химии на основе межмолекулярных водородных взаимодействий открывает возможность для синтеза перерабатываемых сополимеров с обратимо изменяемой плотностью пришивки боковых цепей [1].

В данной работе методами мезоскопического компьютерного моделирования [2] и аналитической теории исследован процесс спонтанного упорядочения в растворах супрамолекулярных амфифильных гребнеобразных макромолекул, с боковыми подвесками, пришитыми к основной цепи с помощью короткоживущих насыщенных связей [3]. Показано, что в селективном растворителе при увеличении энергии связывания основной цепи и подвесок система переходит из режима сосуществования линейных и гребнеобразных макромолекул в режим формирования только гребнеобразных сополимеров с высокой плотностью пришивки боковых цепей. Для первого режима характерно образование сферических мицелл с ядром из сольвофобных линейных макромолекул, стабилизированных супрамолекулярным сополимером, для второго — формирование как сферических, так и червеобразных мицелл, в зависимости от степени совместимости боковых подвесок и растворителя.



### Литература

[1] *Amrita Sikder, Cem Esen, Rachel K. O'Reilly*, Nucleobase-Interaction-Directed Biomimetic Supramolecular Self-Assembly, *Acc. Chem. Res.*, **55**, 1609 (2022).

[2] *Robert D. Groot and Patrick B. Warren*, Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation, *J. Chem. Phys.*, **107**, 4423 (1997).

[3] *Komarov P.V., Rudyak V.Yu., Gavrilov A.A.*, Accounting for  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions in the mesoscopic models of conjugated polymers, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **5**, 1137 (2020).



## C2.25 Самоорганизация микрогелей на поверхности заряженной капсулы

*Д.М. Мозеров<sup>1</sup>, А.А. Рудов<sup>1\*</sup>, И.И. Потемкин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Физический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва 119991  
\*e-mail: rudov@polly.phys.msu.ru

Микрогели являются привлекательными объектами для создания “интеллектуальных” материалов из-за способности быстро реагировать на изменения внешних условий, например, температуры, давления, рН, ионной силы. Большое разнообразие таких мягких чувствительных объектов различной архитектуры, формы и состава вызывает интерес к фундаментальному пониманию их структуры в объеме и на границе раздела фаз. В процессе синтеза в микрогели зачастую вводятся функциональные группы, наличие которых может повлечь образование суперструктур, способных к самосборке и контролируемому распаду.

В настоящей работе методами компьютерного моделирования исследовались комплексы, образующиеся в результате адсорбции гостевых полиэлектролитных микрогелей на мягкую полиэлектролитную мембрану (капсулу), имеющую сферическую форму. Адсорбция происходит при определенном значении рН, когда микрогели и капсула противоположно заряжены. Биологическими аналогами подобной капсулы являются клеточные мембраны или везикулы.

В результате исследования были рассчитаны основные характеристики деформаций микрогелей и капсул. Было обнаружено два режима взаимодействия в системе капсула-микрогели. В одном из них более жёсткие микрогели обволакивались более мягкой капсулой, при этом сохраняя свою форму. В другом режиме более мягкие микрогели растекались по более жёсткой капсуле, занимая значительную площадь поверхности. Переход между двумя режимами осуществлялся регулированием относительных жесткостей микрогелей и капсулы. Были определены агрегационные числа образовавшихся комплексов, на основе которых были рассчитаны суммарные заряды. Комплексы оказались перезаряженными, причём перезарядка увеличивалась с увеличением мягкости капсулы, а для фиксированной капсулы перезарядка была максимальной в случае наиболее жёстких гостевых микрогелей.

*Исследование выполнено при поддержке гранта Президента Российской Федерации (номер проекта: МК-2245.2020.3).*



## **С2.26 Экспериментальное изучение влияния добавления декана на форму мицелл в водном растворе цетилтриметиламмония бромида и додецилбензолсульфоната натрия**

*И.А. Кузнецов<sup>1</sup>, А.Л. Квятковский<sup>1\*</sup>, О.Е. Филиппова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Физический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва 119991  
\*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, ламелли и т.д.

Форма и размер мицелл ПАВ зависят от внешних условий, таких как ионная сила раствора, температура или добавки гидрофобных веществ. Так, множество экспериментальных научных работ посвящены изучению влияния углеводорода на сферические [2,3] и червеобразные мицеллы ПАВ [4]. Методом компьютерного моделирования была продемонстрирована коалесценция везикул ПАВ при добавлении углеводорода [5]. Хотя данный эффект интересен, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения (т.к. может быть использован при сборе разливов нефти в водоемах), экспериментально влияние углеводорода на растворы везикул не изучали.

Целью данного исследования является экспериментальное изучение влияния углеводорода на везикулы ПАВ. В работе везикулы получали из смеси катионного ПАВ цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) и анионного ПАВ додецилбензолсульфоната натрия (ДБСН). В качестве исследуемого углеводорода использовали декан.

Для изучения влияния декана на растворы везикул ЦТАБ и ДБСН использовали несколько комплиментарных экспериментальных методов: малоугловое рассеяние нейтронов, динамическое рассеяние видимого света, УФ-спектроскопию и просвечивающую электронную микроскопию.

Было показано, что в растворе мицелл без углеводорода присутствуют везикулы и агрегаты из них. При добавлении декана была обнаружена коалесценция везикул, приводящая к образованию бластул размером несколько микрометров. Показано, что движение везикул в растворе с углеводородом не является хаотичным, а представляет собой их обмен между бластулами.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-73-3001)*

### **Литература**

- [1] *Israelachvili J. N.*, Intermolecular and Surface Forces (2015).
- [2] *Weiss J., Coupland J.N., McClements D.J.*, Solubilization of hydrocarbon emulsion droplets suspended in nonionic surfactant micelle solutions, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1066–1071 (1996).
- [3] *Todorov P.D. et al.*, Kinetics of solubilization of n-decane and benzene by micellar solutions of sodium dodecyl sulfate, *J. Colloid Interface Sci.*, **245**, 371–382 (2002).
- [4] *Shibaev A.V., Kuklin A.I., Philippova O.E.*, Different responsiveness to hydrocarbons of linear and branched anionic/cationic-mixed wormlike surfactant micelles, *Colloid Polym. Sci.*, **297**, 351–362 (2019).
- [5] *Kovalev D.M., Kravchenko V.S., Potemkin I.I.*, Nanofoam-Like Structure of Surfactants in Oil-Water Mixtures, *J. Mol. Liq.*, **360**, 119568 (2022).



## **С2.27 Закономерности гелеобразования в растворах поливинилового спирта в присутствии динамического ковалентного сшивателя**

*М.Е. Смирнова,<sup>1\*</sup> А.А. Гаврилов,<sup>1</sup> Д.Е. Ларин,<sup>2</sup> А.В. Шибаетов,<sup>1</sup> О.Е. Филиппова<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений (ИНЭОС) имени А.Н. Несмеянова РАН

\*e-mail: smirnova.me15@physics.msu.ru

Полимерные гидрогели широко применяются в различных областях благодаря своей восприимчивости, то есть способности контролируемым образом реагировать на внешние воздействия. Восприимчивые свойства «традиционных» полимерных гелей, в которых макромолекулы сшиты прочными ковалентными связями, чаще всего заключаются в способности претерпевать набухание и коллапс. Спектр восприимчивых свойств можно существенно расширить, если ввести в гели «лабильные» динамические связи, специфически откликающиеся на то или иное воздействие. Одним из таких примеров являются гели поливинилового спирта (ПВС), сшитого динамическими ковалентными связями при помощи борат-ионов. Сшивки борат-ионами имеют небольшую энергию (порядка нескольких кТ), благодаря чему они постоянно разрываются и рекомбинируют. Несмотря на то, что гели ПВС, сшитого борат-ионами, известны давно, закономерности влияния концентрации динамического сшивателя на их свойства остаются не до конца изученными. Целью настоящей работы является изучение закономерностей гелеобразования ПВС в присутствии динамического ковалентного сшивателя – борат-ионов.

В работе экспериментально обнаружено, что при увеличении концентрации борат-ионов сначала происходит переход золь-гель, сопровождающийся увеличением модуля упругости, а затем модуль упругости приобретает максимальное значение и уменьшается, что при больших концентрациях сшивателя сопровождается переходом обратно к золю. Этот эффект объясняется смещением динамического равновесия между различными состояниями борат-ионов – свободными, прикрепленными к одной цепи (моно-диольными комплексами) и прикрепленными к двум цепям (ди-диольными комплексами). Методом <sup>11</sup>B ЯМР показано, что сначала происходит рост количества ди-диольных комплексов, то есть сшивков между макромолекулами. Однако затем их концентрация уменьшается, и растет количество моно-диольных комплексов, которые преобладают при больших концентрациях динамического сшивателя. Данный эффект наблюдается для различных концентраций и молекулярных масс ПВС. Экспериментальные данные полностью согласуются с результатами компьютерного моделирования и теоретической моделью, учитывающей динамическое равновесие между различными состояниями борат-ионов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20133).*

