

*Министерство образования и науки РФ  
Российская академия наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН  
Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина*

Всероссийская конференция

**«Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров»,**

посвященная 100-летию со дня рождения  
М.В. Волькенштейна и А.А. Тагер



**М.В. Волькенштейн**  
(1912 – 1992)



**А.А. Тагер**  
(1912 – 1999)

## ***Сборник тезисов***

*Москва  
15 – 17 октября 2012 г.*

## ОРГКОМИТЕТ

### **Председатель:**

А.Р. Хохлов

### **Заместители председателя:**

Т.М. Бирштейн

С.А. Вшивков

### **Программный комитет:**

А.М. Музафаров

А.А. Аскадский

Ю.Я. Готлиб

В.Н. Кулезнев

А.Я. Малкин

### **Члены Оргкомитета:**

Ю.Н. Бубнов

В.В. Василевская

А.А. Вазина

А.А. Даринский

А.Б. Зезин

М.А. Лившиц

А.А. Макаров

Е.Ф. Панарин

А.Е. Чалых

В.П. Шибяев

### **Локальный оргкомитет:**

В.В. Василевская

Т.В. Бурова

Н.В. Гринберг

А.А. Лазутин

И.Р. Насимова

О.М. Шамардина

А.А. Глаголева

М.К. Глаголев

### **Адрес Организационного комитета конференции:**

Институт элементоорганических соединений РАН

ул. Вавилова, 28

119991 г. Москва

тел. + 7 499 783 3273

e-mail: [conference@polly.phys.msu.ru](mailto:conference@polly.phys.msu.ru)

### **Конференция проходит при финансовой поддержке:**

Российской академии наук,

Российского фонда фундаментальных исследований,

Фонда некоммерческих программ Дмитрия Зимина «Династия»,

Компании L'Oréal,

Научно-образовательного центра по физике и химии полимеров

*Тезисы пленарных докладов*

**PL-1      М.В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ**

*Т.М. Бириштейн, Б.З. Волчек, Ю.Я. Готлиб*

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Представлен краткий обзор основополагающих теоретических и экспериментальных исследований М.В. Волькенштейна по структуре и свойствам полимеров (ИВС РАН 1948–1967 гг.).

**PL-2**            **МОСКОВСКИЙ ПЕРИОД В НАУЧНОЙ ЖИЗНИ**  
**М.В. ВОЛЬКЕНШТЕЙНА**

*М.А. Лившиц*

*Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва*

В 1967–1992 г. М.В.Волькенштейн возглавлял Лабораторию физики биополимеров в Институте молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН.

Обаяние разносторонне одаренной личности М.В. Волькенштейна, его заразительный живой интерес к науке и завидное трудолюбие создавали уникальную творческую атмосферу, в которой выросло немало самостоятельных видных ученых-биофизиков. Научная школа Волькенштейна является ценнейшим наследием наряду с его оригинальными научными достижениями и многими замечательными книгами.

## **PL-3            А.А. ТАГЕР И ЕЕ РОЛЬ В РАЗВИТИИ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ**

*С.А. Вишивков*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург*

Рассмотрены основные вехи жизненного пути известного в нашей стране и за рубежом специалиста в области высокомолекулярных соединений профессора Анны Александровны Тагер, стоявшей у истоков полимерной науки в СССР, основателя научной школы «Уральская школа физикохимии полимеров» в Уральском государственном университете им. А.М. Горького: обучение в аспирантуре в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, защита кандидатской и докторской диссертаций под руководством В. А. Каргина, работа в военные годы в Свердловске на оборонном заводе РТИ, где она прошла путь от лаборанта до заместителя начальника цеха, педагогическая деятельность с 1948 г. в УрГУ, где А.А. Тагер создала первую на Урале и вторую в СССР (после МГУ) университетскую кафедру высокомолекулярных соединений.

Описаны основополагающие работы А.А. Тагер в области теории растворов, фазовых равновесий, термодинамики, диэлектрических и реологических свойств полимерных систем, исследований параметров пористой структуры и плотности упаковки полимеров, сольватации макромолекул, пластификации и антипластификации полимеров.

Изложены результаты исследований А.А. Тагер и ее учеников, а также литературные данные по изучению самоорганизации наноразмерных молекул в полимерных системах: методы обнаружения и структура супрамолекулярных частиц, степень ассоциации макромолекул и факторы, ее определяющие, изменение размеров, конформации макромолекул и степени ассоциации при приближении к фазовому разделению системы, самоорганизация в растворах кристаллизующихся и жесткоцепных полимеров, расчет числа молекул в ассоциатах, закономерности влияния магнитного, электрического и механического полей на структуру растворов полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-08-00381-а).

*Тезисы приглашенных докладов*

# I-1 «ЗОЛОТОЙ ТРЕУГОЛЬНИК» ДЛЯ СКОРОСТЕЙ СВОРАЧИВАНИЯ ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ И ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ СВОРАЧИВАНИЯ БЕЛКА ОТ ЕГО РАЗМЕРА, УСТРОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТИ

*С. А. Гарбузинский, Д. Н. Иванков, Н. С. Богатырёва, А. В. Финкельштейн*  
*Институт белка РАН, Пущино*

Ранее, на основе полимерной теории, нами было теоретически показано, что: (1) скорость сворачивания однодоменного глобулярного белка *in vitro*, в точке термодинамического равновесия его нативного и денатурированного состояний, должна лежать в пределах  $\approx 10^8 \text{ с}^{-1} \times \exp\left(-\frac{1}{2} L^{2/3}\right) \div \approx 10^8 \text{ с}^{-1} \times \exp\left(-\frac{3}{2} L^{2/3}\right)$ , где  $\approx 10^8 \text{ с}^{-1}$  – определенная на опыте скорость конформационной перестройки одного аминокислотного остатка, а  $L$  – число остатков в цепи белка; (2) если  $\Delta G$  – разность свободной энергии нативного и денатурированного состояния белка, то скорость его сворачивания должна падать примерно в  $\exp(-\Delta G / 2RT)$  раз, где  $T$  – температура, а  $R$  – газовая постоянная. Кроме того, по понятным биологическим причинам, скорости сворачивания белков не должны быть меньше, чем  $\sim 10^{-3} \div 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Очерченные выше условия создают «золотой треугольник», в который, теоретически, должны попадать скорости сворачивания однодоменных глобулярных белков любой величины и стабильности. Теперь мы показываем, что все наблюдаемые на опыте скорости сворачивания белков – а их около двух сотен – действительно, попадают в этот «золотой треугольник». Кроме того, мы предсказываем (1) предел величины белкового домена, самоорганизация которого находится под чисто термодинамическим контролем, (2) максимально возможный размер однодоменного глобулярного белка или белкового домена, и (3) зависимость скорости сворачивания белка от его размера, устройства и стабильности. Работа выполнена при поддержке Программы "Молекулярная и клеточная биология" Президиума РАН (грант № 01200957492), Федерального агентства по науке и инновациям (грант № 02.740.11.0295), РФФИ (грант № 10-04-00162а), Грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых российских учёных (МК-4894.2009.4, МК-5540.2011.4) и Фонда "Династия".

## I-2 ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКАПСУЛ

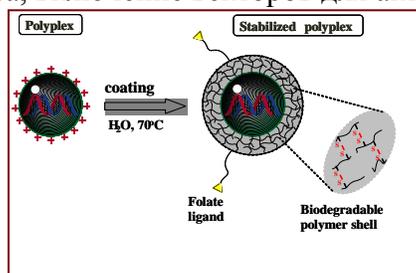
Христо Б. Цветанов

Институт полимеров Болгарской академии наук, София, Болгария

В последние десятилетия наблюдается огромный интерес к синтезу и изучению свойств так называемых „восприимчивых” полимерных материалов. Такие полимеры способны резко и, что особенно важно, обратимо реагировать на изменение внешних условий, и прежде всего на изменение температуры или pH среды. Благодаря кооперативным взаимодействиям при определенной температуре (low critical solution temperature, LCST) термочувствительные полимеры в водной среде могут претерпевать „самосборку” в мезоглобулы с коллоидными размерами.

В настоящем докладе показано, как термочувствительные полимеры и блок-сополимеры, содержащие термочувствительные блоки, могут быть использованы для следующих целей:

1. Получение полимерных нанокapsул с использованием мезоглобул в качестве матрицы с последующим образованием на ней сетчатой полимерной оболочки, растворением и извлечением матрицы из ядра нанокapsулы при температурах ниже LCST [1-5].
2. Получение и исследование свойств полиэлектролитных комплексов на основе ДНК и блок-сополимеров, содержащих термочувствительные и поликатионные блоки (полиплексы).
3. Капсулирование полиплексов с температурно-чувствительной полимерной оболочкой с сетчатой структурой [6-8].
4. Усовершенствование внешней оболочки нанокapsул для облегчения доставки ДНК в клетки: регуляция толщины и проницаемости, биodeградируемость, регулирование гидрофильно-гидрофобного баланса, включение векторов для активной доставки и т.д. [6].



5. Генная трансфекция защищенных полиплексов [8].

**Благодарность:** Настоящие исследования сделаны при поддержке Фонда научных исследований Болгарии, проект „Идеи” ДО 02-247/2008 г.

### Литература:

- [1] P.Weda, B.Trzebicka, A.Dworak, Ch.B.Tsvetanov. - Polymer, **49**, 1467-1474 (2008).
- [2] Ph.Dimitrov, N.Toncheva, P.Weda, S.Rangelov, B.Trzebicka, A.Dworak, Ch.B. Tsvetanov. - Macromol.Symposia, **278**, 89-95 (2009) Special Issue:Molecular Order and Mobility in Polymer Systems.
- [3] B. Trzebicka, P. Weda, A. Utrata-Wesolek, A. Dworak, Ch. Tsvetanov. - J.Polymer Sci., Part A: Polymer Chemistry, **2010**, **48**, (18) 4074-4083.
- [4] N. Toncheva-Moncheva, Ph. Dimitrov, St. Rangelov, Ch. B. Tsvetanov, B. Robak, B.Trzebicka, and A.Dworak. - Polymer Bulletin, **2011**, **67** (7) 1335-1346.
- [5] S. Rangelov, P.Simon, N.Toncheva-Moncheva, Ph.Dimitrov, B.Gajewska, Ch. B.Tsvetanov. - Polymer Bulletin, **68** (8) 2175-2185 (2012).
- [6] I.Dimitrov, R.Kozareva, M.Apostolova and Ch. B. Tsvetanov.-Soft Matter, **2011**, **7** (18) 8002-8004.
- [7] E. Haladjova, S. Rangelov, Ch.B. Tsvetanov, S. Pispas. - Soft Matter, **2012**, **8**, 2884-2889.
- [8] P.D.Petrov, N.I.Ivanova, M.D.Apostolova, Ch.B.Tsvetanov, **2012** submitted.

### **I-3 СВЕРХСШИТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ. ОТ ПЕРВОНАЧАЛЬНОЙ ИДЕИ ДО ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ И РАЗРАБОТКИ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

*В.А. Даванков, М.П. Цюрупа,*

*З.Н. Блинникова, Л.А. Павлова, А.В. Пастухов*

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

При разработке хиральной лигандообменной хроматографии на стирол-дивинилбензольных сорбентах с группировками оптически активных аминокислот было предложено увеличить набухание этих малополярных полимеров в воде нетривиальным способом. Исходный сополимер подвергался интенсивной сшивке бифункциональным реагентом в сильно набухом состоянии. Этим путем полистирольный гель превращался в жесткую ажурную сетку, не коллапсирующую при удалении растворителя. Этот путь оказался общим для получения разнообразных сверхсшитых полимерных сеток – первых нанопористых полимеров. Степень сшивки полистирола может варьироваться от 50 до 500 %, придавая полимеру ряд необычных свойств. Сухой сверхсшитый полистирол имеет кажущую удельную поверхность 1000-2000 м<sup>2</sup>/г при объеме пор до 0.5 см<sup>3</sup>/г, не переходит в стеклообразное состояние даже при –100 °С, при сшивке более 400 % дает сильный ЭПР сигнал и теряет свойства диэлектрика, способен сильно набухать в любых жидких средах, вода в его нанопорах не замерзает до –80 °С, является великолепным сорбентом.

Совместно с фирмой Purolite Int. (UK) организовано крупномасштабное производство серии сверхсшитых полистирольных сорбентов (СПС) нового поколения. Они легко регенерируются и широко применяются в обезвреживании токсичных промышленных сточных вод и газовых выбросов, очистке технологических растворов, улавливании ценных компонентов. Послужили основой для разработки принципиально новых технологий, например, разделения минеральных кислот, солей и оснований методом ситовой хроматографии. Метод не требует использования реагентов и позволяет получать разделенные вещества в концентрации, превышающей их концентрацию в исходной смеси, метод перспективен для использования в гидрометаллургии и металлообработке. В отличие от стирол-дивинилбензольных сорбентов, СПС обладают уникальной гемосовместимостью и рекомендованы для комплексной детоксикации крови в случае заражения крови и при острых отравлениях. В аналитической химии являются лучшими сорбентами для концентрирования микропримесей из водных, спиртовых и неполярных углеводородных сред (метод твердофазной экстракции), а также из газовых сред.

Лит.: V. Davankov and M. Tsyurupa, *Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials*, Elsevier< USA, 2011, 670 pp.

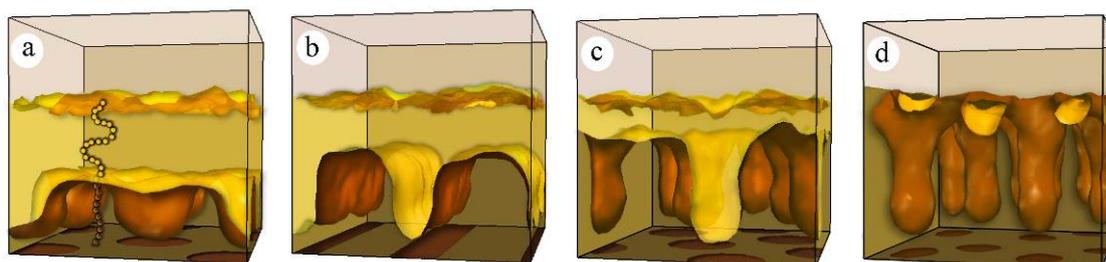
# I-4 ВЛИЯНИЕ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И «ПРИШИВКИ» МАКРОМОЛЕКУЛ К ПОДЛОЖКЕ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

И.И. Потёмкин

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

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

Известно, что наряду с нагреванием и последующим охлаждением до начальной температуры полимерных плёнок (thermal annealing), ускорение достижения равновесного состояния можно осуществлять и за счет экспонирования пленок в различных парах растворителей, которое ведет к частичному набуханию пленок, и последующей их «сушки» до исходного состояния (vapor annealing). В данной работе излагаются результаты теории и компьютерного моделирования набухания пленок диблок-сополимера в парах растворителя, которые формируют ламели, ориентированные параллельно подложке. Было показано, что в начальный момент времени набухание происходит афинным образом, однако позднее происходит увеличение числа ламелей и уменьшение их толщины (по сравнению с сухой пленкой). Результаты теории и компьютерного моделирования количественно согласуются с экспериментальными данными [1].



**Рисунок.** Возможные структуры в плотнопривитых планарных щетках диблок-сополимеров. а) Гексагонально упорядоченные «лунки для гольфа»,  $10_A-20_B$ , б) «холмы и овраги»,  $14_A-16_B$ , с,d) «сталактиты», упорядоченные с симметрией гексагональной решетки,  $18_A-12_B$  и  $22_A-8_B$ .

Также мы изучаем структуру планарных плотнопривитых щеток диблок-сополимеров [2]. Нами была предсказана стабильность перпендикулярно-ориентированных доменов различной формы, которые отделены от свободной поверхности и подложки однородными слоями (рисунок). Были рассмотрены режимы хорошего и плохого неселективного растворителя. Предложено объяснение наблюдаемой ориентации доменов.

## Литература

- [1] Zh. Di, D. Posselt, D.-M. Smilgies, R. Li, M. Rauscher, I. I. Potemkin, C. M. Papadakis, Stepwise swelling of a thin film of lamellae-forming poly(styrene-*b*-butadiene) in cyclohexane vapor, *Macromolecules* **2012** 45, 5185-5195.
- [2] A. A. Rudov, P. G. Khalatur, I. I. Potemkin, Perpendicular domain orientation in dense planar brushes of diblock copolymers, *Macromolecules* **2012**, 45, 4870-4875.

## I-5 МОЖЕТ ЛИ ПОЛИМЕРНАЯ ПЛЕНКА С НАНОМЕТРОВЫМ ПОКРЫТИЕМ МОДЕЛИРОВАТЬ ПРИРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ?

*А.Л. Волынский<sup>1</sup>, С.Л. Баженов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

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

При исследовании структурно-механического поведения полимерных пленок с твердым нанометровым покрытием выявлен ряд особенностей общего характера.. При деформировании таких систем покрытие на поверхности полимерных пленок распадается на систему фрагментов примерно одинакового размера, а сами фрагменты приобретают регулярный волнистый микрорельеф (рис. 1 а). Показано, что возникновение указанных морфологических форм имеет общий характер и присуще любым системам «твердое покрытие на податливом основании» ТППО. В работах [1,2]. была установлена количественная взаимосвязь между параметрами микрорельефа (размер фрагментов разрушения покрытия и период микрорельефа) с механическими характеристиками материала покрытия и подложки. Указанное обстоятельство позволило разработать метод оценки механических характеристик и прочности покрытий нанометровых размеров. В природе системы ТППО широко распространены и типичным их представителем является планета Земля. Действительно относительно тонкая (несколько км) твердая земная кора покоится на протяженной (2900 км) пластичной мантии Земли. Более того, вещество мантии Земли находится а неустойчивом состоянии и медленно движется, создавая механические напряжения, ответственные за дрейф континентов, вулканизм, рельефообразование в земной коре. Возникающий рельеф поверхности поразительно похож на рельеф деформированных полимерных пленок с твердым нанометровым покрытием (сравните рис 1а и рис. 1б)

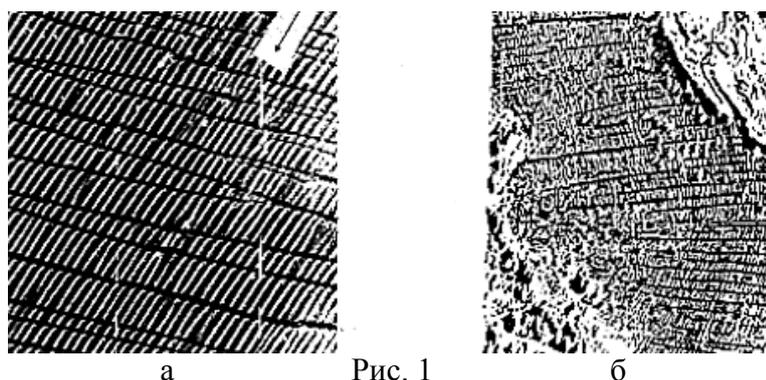


Рис. 1

В работе использовали подходы, развитые в [1,2], для первой оценки прочности и долговечности земной коры [3].

### Литература

[1] *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547-554.

[2] *Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F.* // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2002. V.40.P.10-18..

[3] *A.L. Volynskii, S.L. Bazhenov* Eur. Phys. J. E 24, 317–324 (2007)

## I-6 КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

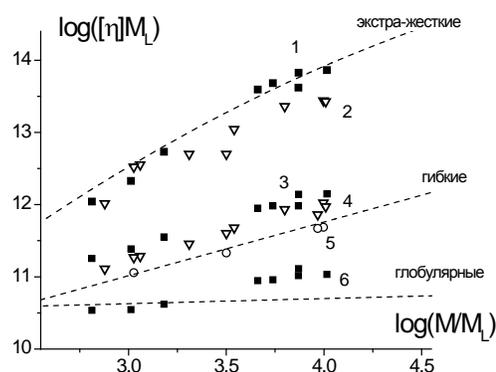
*Е.Ф. Панарин, Г.М. Павлов*

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Исследованы конформационные свойства широкого круга карбоцепных водорастворимых функциональных полимеров биомедицинского назначения и полимерных систем на их основе. Целью работ было установление влияния молекулярных и конформационных характеристик на биологические свойства макромолекул. Рассмотрены три основных класса полимеров: нейтральные, полианионы и поликатионы, а также более сложные полимерные системы на их основе. Интерес к этим классам полимеров обуславливается использованием их в качестве полимеров-носителей, а также наличием у них собственной биологической активности (мембранотроной, антимикробной, противовирусной, иммуностимулирующей и способностью транспортировки ДНК). Полимеры синтезировали гомо- и сополимеризацией функциональных моно- и сомономеров методами радикальной полимеризации. Образцы и фракции полимеров были исследованы комплексом методов молекулярной гидродинамики и оптики в широком интервале молекулярных масс и структур боковой цепи. Конформационный статус исследованных гомологических рядов полимеров устанавливали на основе анализа нормированных скейлинговых соотношений, связывающих гидродинамические характеристики с молекулярной массой. Для сополимеров с регулируемым гидрофобно-гидрофильным балансом наиболее ярко проявляются влияние природы боковых алкильных радикалов и конформации макромолекул на их антимикробные свойства. В тоже время антимикробная активность гомополимеров слабо зависит от их молекулярной массы.

Сравнение поведения заряженных гидрофильных (сополимер N-метил-N-винилацетамида - 0.56 и N-метил-N-виниламина гидрохлорида - 0.44) и гидрофобных (поли-4-сульфоната натрия - 1.0) линейных макромолекул в растворах разной ионной силы (от  $\sim 10^{-6}$ М до 5.3М)

$[\eta]M_L \sim \langle h^2 \rangle^{3/2} / L \sim V/L$ , где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость,  $L$  – контурная длина макромолекулы,  $M_L$  – линейная плотность макромолекулы,  $V$  – объем, занимаемый ею в растворе



**I-7 ЭЛЕКТРОННО-КОНФОРМАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО  
М.В. ВОЛКЕНШТЕЙНУ И СТРУКТУРА БИОПОЛИМЕРОВ**

*В. Г. Туманян*

*Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва*

## I-8 ELECTRON TRANSFER AND PROTEIN ELECTROSTATICS OR “CONFORMON”-ELECTRON INTERACTIONS

Boris P. Atanasov

*Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, Bulgaria Academy of Sciences,  
Sofia, Bulgaria*

Electron Transfer (ET) is the simplest reaction in the Nature and of great importance in Physics, Chemistry and Biology as well as many of their interdisciplinary branches. Because in ET an electron has to change its position within or between molecular systems, in first importance is its interaction with any type of molecular charges (whole and partial). This produces polarization (change in position) of these molecular charges depending of the molecular structure. In globular proteins (natural polypeptides) binding of electron will influence full set of electrostatic interactions and is of primary interest to protein electrostatics (PE).

Starting with elegant phenomenological electrostatic model by R. Marcus up to now, more than half century, great amount of variants and “improved” models were developed. For most of them the protein molecule is only “a **media** between Donor (D) and Acceptor (A) sites”. At that times M.V. Volkenstein defines that electron [charged ligand] have to change protein conformation (i.e. dihedral angles) in the way that borrow his “hole”. He named this state “conformon” as a product of changed electronic structure. The advantage from this “new” term is not high but it was very important to direct phenomenon to conformational degree of freedom in protein structure. Independently combining theory and experiment it was shown that the ET depend from distance  $R_{DA}$ , from molecular dynamics and motions, from hydration and from D-A positions relative to the protein-solvent boundary. First A. Warshel shows that interaction of electron with a protein molecule spread out the parabolic potential surfaces and thus decreases reorganization energy ( $\lambda$ ) and respectively activation energy of the ET in proteins. Independently it was shown by Normal Mode Analysis (NMA) that not all vibrations are coupled to ET in proteins. At last, applying FDPB method at atomic details, K. Sharp show that “the reorganization energy depends only of that part of the [macromolecular electrostatic] potential ( $\Phi_i$ ) that changes upon charge transfer”.

At present we can find in PDB many redox proteins at both **Reduced** and **Oxidized** states which can undergo detail pH-dependent PE analysis to obtain  $\Phi_i$  on each  $i$ -th atom. Using R-O differences between  $B_i$  (Weller factor) as average atomic position polarization ( $\Delta B_i$ ); R-O differences between electrostatic potential of given peptide unit ( $\Delta\Phi_{p,i}$ ) and it amino acid residue, AAR ( $\Delta\Phi_{r,i}$ ) as well as R-O differences between atomic relative positions to the protein-solvent boundary [  $(1-SA_i)$ ] we can multiply them in producing **ET coupling factor (CF)**:

$$CF = \sum_i \Delta B_i \cdot \Delta\Phi_i \cdot \Delta(1-SA_i),$$

where  $\Delta B_i$  – difference in isotropic Weller (thermal fluctuation) factors of RED minus Oxid states;  $\Delta\Phi_i$  - difference of electrostatic potentials of RED *minus* OXID and  $SA_i$  – static accessibility by Lee&Richards of each  $i$ -th atom/residue with non-zero  $\Delta\Phi_i$ .

We create CF/Residual Number histograms for several redox pairs. From them is visible that participation of AAR in ET are very different, even differ by direction of ET process. CF is sensitive and trace “ET path”. It depends of presence of protein complexes (in the way how  $\Phi_i$  depends on complex formation). Even prolonged metal orbitals are not sufficient to explain by orbital overlapping (and evaluate FC term) in such way as it is possible to set of coupled motion of atomic clusters carrying great  $\Phi_{p,i}$ . Such we have the detail structure of **ET-polaron(s)** or “**ET-conformon(s)**” for different ET processes. In imagination if we omit the electron at fixed surrounding, on its place from the protein will be focused such a negative  $\Phi_i$ , which will simulate its presence. The charged AAR with big ( $\Delta\Phi_{r,i}$ ) are obviously target objects for mutation changes if we want to alter the ET process. Now using anisotropic B-factors and specific molecular dynamics (MD) procedures are in development to obtain better description of electron-induced conformational polarization.

## I-9 БИОЛОГИЧЕСКИЕ МИКРОЧИПЫ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ

Д.А. Грядунов, В.М. Михайлович, Т.В. Наседкина, А.Ю. Рубина,  
А.В. Чудинов, А.С. Заседателев

Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, Москва



В ИМБ РАН разработана, запатентована и внедрена в медицинскую практику технология биологических микрочипов (биочипов), которая позволяет проводить экспресс-диагностику социально значимых заболеваний. Тест-системы на основе биочипов применяются в более 40 клиниках и диагностических центрах РФ для идентификации и анализа:

- лекарственно-устойчивых штаммов микобактерий туберкулеза;
- хромосомных транслокаций, определяющих течение и выбор стратегии лечения лейкозов;
- генетической предрасположенности к некоторым онкологическим и сердечно-сосудистым заболеваниям, а также к индивидуальной переносимости определенных лекарств;
- вариантов вируса гепатита С (36 подтипов), а также вируса гриппа А (30 подтипов), включая птичий грипп H5N1 и «свиной» грипп H1N1;
- генетических маркеров личности для применения в криминалистике;
- белковых маркеров онкологических заболеваний.

Приоритет технологии биочипов, созданной в ИМБ РАН, защищен 60 отечественными и международными патентами и патентными заявками.

Подробную информацию о разработках и клиническом применении биочипов можно найти на нашем сайте [www.biochip.ru](http://www.biochip.ru) и в последних обзорах:

[1] Gryadunov D, Dementieva E, Mikhailovich V, Nasedkina T, Rubina A, Savvateeva E, Fesenko E, Chudinov A, Zimenkov D, Kolchinsky A, Zasedatelev A. (2011) Gel-based microarrays in clinical diagnostics in Russia. *Expert Review of Molecular Diagnostics*, 11(8), 839-853.

[2] Nasedkina T, Guseva N, Gra O, Mityaeva O, Chudinov A, Zasedatelev A. Diagnostic microarrays in hematologic oncology: applications of high- and low-density arrays. *Mol Diagn Ther*. 2009;13(2):91-102.

[3] Rubina A, Kolchinsky A, Makarov A, Zasedatelev A. "Why 3-D? Gel-based microarrays in proteomics" (2008) *Proteomics*, v. 8, 817-831.

## I-10 КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН

А.А. Гуртовенко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

E-mail: a.gurtovenko@biosimu.org; Web: biosimu.org

Клеточные (плазматические) мембраны являются исключительно важным классом биомолекулярных систем. Они не только выполняют функции барьера между цитоплазмой и окружающей средой, но отвечают также и за процессы переноса вещества, а, значит, играют ключевую роль в различных физиологических процессах в клетке. Клеточные мембраны имеют сложное строение и состоят в основном из молекул липидов и белков: липидные молекулы организованы в клеточной мембране в бислойную структуру, которая выполняет функцию липидной матрицы для всех остальных компонентов, включая мембранные белки. Ввиду такой сложной внутренней организации в экспериментальных и теоретических исследованиях структурных свойств клеточных мембран часто используются упрощенные модельные липидные мембраны. Бурное развитие компьютерной техники, а также появление в последнее время высокоэффективных, оптимизированных численных алгоритмов сделало компьютерное моделирование одним из основных методов изучения сложных молекулярных систем. В данном докладе будут представлены несколько примеров успешного применения современных методов компьютерного моделирования для изучения свойств клеточных мембран. В частности, будет рассмотрен ряд вопросов, связанных с присущей клеточным мембранам асимметрией липидного состава противоположных монослоев [1]. Кроме того, будут рассмотрены неравновесные динамические процессы, связанные с формированием дефектов (пор) в липидных мембранах под действием сильного электрического поля (электропорация) [2,3], а также небольших амфифильных молекул [4], что представляет значительный интерес для биотехнологических и биомедицинских приложений [5].

[1] A. A. Gurtovenko, I. Vattulainen, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5358-5359 (2007).

[2] A. A. Gurtovenko, I. Vattulainen, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17570-17571 (2005).

[3] A. A. Gurtovenko, I. Vattulainen, *Biophys. J.* **92**, 1878-1890 (2007).

[4] A. A. Gurtovenko, J. Anwar, *J. Phys. Chem. B* **111**, 10453-10460 (2007).

[5] A. A. Gurtovenko, J. Anwar, I. Vattulainen, *Chemical Reviews* **110**, 6077-6103 (2010).

## **I-11 НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕДСКАЗАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ И РЕАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИТОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

*А.А. Аскадский, Л.М. Голенева, Е.С. Афанасьев, М.Д. Петунова*

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

Развиты расчетные схемы, позволяющие оценивать ряд новых физических свойств линейных и сетчатых полимеров на основе их химического строения. К ним относятся оценка тангенса угла диэлектрических потерь на разных частотах, проницаемость воды через полимеры и влияние на нее температуры, определение параметра Флори-Хаггинса и др. Для композиционных систем имеется возможность оценивать зависимость температуры размягчения от концентрации растворителя и пластификатора (или их смесей), модуль упругости, барьерные свойства. Для композитов, содержащих наполнители, в том числе и наночастицы, рассчитываются такие свойства, как модуль упругости в стеклообразном и высокоэластическом состоянии, проницаемость, температуры стеклования и текучести и др. Учитываются размеры наночастиц, их концентрация, химический состав реагентов, применяемых для модификации поверхности наночастиц, количество полярных групп на поверхности одной наночастицы и т.д. Все расчеты компьютеризованны, что позволяет на основе химического строения полимера и всех компонентов композита, изображенных на экране дисплея, проводить количественный анализ в автоматическом режиме. Решается и обратная задача компьютерного синтеза полимеров, желаемые интервалы свойств которых введены в компьютер.

На основе проведенного анализа была предсказана возможность получения полимерных сеток, которые имеют низкие температуры стеклования, но экстремально высокие модули высокоэластичности. Значения этих модулей изменяются от 2 до 3000 МПа, и они соответствуют модулям упругости полимеров, находящихся в переходной зоне из высокоэластического состояния в стеклообразное. Однако в отличие от обычных полимеров, проявляющих в этой зоне вязкоупругое поведение, данные сетки проявляют квазиупругое поведение при любом значении модуля. Получаемые сетки содержат объемистые узлы сшивки и очень короткие и гибкие линейные цепи, соединяющие эти узлы. В качестве узлов сетки выступают изоциануратные циклы с примыкающими развязками, а в качестве линейных цепей – короткие полидиметилсилоксановые, простые полиэфирные, полибутADIеновые и др. аналогичные фрагменты. Учитывая необычное механическое поведение полученных сеток, были получены многочисленные градиентные материалы, в которых наблюдается плавный переход от мягкой резины к жесткой пластмассе в заданном направлении материала.

Разработаны двух-, одностадийные и модифицированные методы синтеза таких сеток, а также способы получения композиционных градиентных материалов.

## **I-12 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СМЕШЕНИЯ**

*А.Е. Чалых*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Предложена классификация видов исследований в области физической химии полимеров и полимерного материаловедения. Показано, что физико-химическая и структурно-морфологическая информация о фазовой структуре конкретных смесей полимеров отличается от информации о составах сосуществующих фаз, размерах межфазных границ, значений парных параметров взаимодействия, которая следует из диаграмм фазового равновесия. На примере ряда смесей эластомеров, термопластов, полимеров и олигомеров показано, что эти эффекты связаны с неравновесным состоянием конкретных полимерных материалов. Предложены методики количественной оценки неравновесного состояния смесей.

Методами оптической интерферометрии, рентгеновского микроанализа, электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии исследована кинетика установления составов сосуществующих фаз при температурах выше температур термодеструкции полимеров и при испарении общего растворителя в процессе перехода трехкомпонентных систем «полимер–полимер–растворитель» к двухкомпонентным – «полимер–полимер».

Показано, что в области термодеструкции характер изменения составов сосуществующих фаз в процессе смешения определяется скоростью изменения молекулярной массы полимеров, законами термодеструкции компонентов, накоплением в расплаве продуктов деструкции. Предложена методика прогнозирования эволюции положения пограничных кривых диаграммы состояния в зависимости от термической предыстории получения смесевых композиций.

Установлено, что при формировании бинарных смесей полимеров из их растворов в общем растворителе, как правило, возникают материалы неравновесные по фазовой структуре, конформационному состоянию, составу сосуществующих фаз, распределению остаточного растворителя.

Предложено рассматривать бинарные полимерные системы как многокомпонентные, в качестве которых могут выступать конформеры, свободный объем. На примере ряда полимерных систем показано, что следствием этих предположений является построение, например, объемных диаграмм аморфного расслоения. Последние позволяют объяснить различные специфические эффекты фазовой организации смесей полимеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект N 11-03-00785.

## **I-13 КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*С.В. Люлин, С.В. Ларин, А.А. Гуртовенко, В.М. Назарычев, Н.В. Лукашева, В.Е. Юдин,  
В.М. Светличный, А.В. Якиманский*

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Одними из наиболее распространенных современных полимерных связующих для производства термостойких нанокомпозитов являются пластичные полиимиды, которые применяются в различных областях промышленности. Даже небольшая модификация химической структуры таких полиимидов может приводить к существенному изменению их физических свойств. В ИВС РАН синтезировано несколько типов пластичных полиимидов (Р-ОДФО, Р-СОД и Р-ООД) на основе диангирида Р (1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокси)бензола) и диаминов ОДФО (4,4'-бис-(4''-аминофенокси)дифенила), СОД (4,4'-бис(4''-аминофенокси)дифенилсульфона) и ООД (4,4'-бис(аминофенокси)бифенилоксида). Эффективным методом, позволяющим понять взаимосвязь модификации химической структуры диаминовой части полиимидов с изменением физических характеристик, является многомасштабное компьютерное моделирование.

Для проведения подобных исследований необходима разработка эффективных методов и алгоритмов моделирования. На первом этапе основной проблемой является создание равновесного полимерного расплава как чистого полимера, так и полимерного нанокомпозита, включающего одностенную углеродную нанотрубку (ОСУНТ). Оказалось, что характерное время уравнивания систем, состоящих из ~ 20 000 атомов, при учете электростатических взаимодействий с помощью полноатомной молекулярной динамики (МД) может превышать 10 мкс (при использовании многопроцессорного моделирования методом МД, реализованного в пакете Gromacs). Поэтому на первом этапе было проведено уравнивание нейтральных полимерных расплавов. В зависимости от начальных условий, а также гибкости макромолекул время достижения равновесного состояния снижается до 600-800нс. Оценка достижения равновесия проводилась с помощью расчета характерных размеров отдельных полимеров в расплаве и сравнения их со значениями, рассчитанными теоретически на основе модели виртуальных связей. Оказалось, что точность расчета температуры стеклования исследуемых систем сильно зависит от степени уравниваемости системы. При увеличении степени уравниваемости точность расчета повышалась в 1,5-2 раза. Общее время моделирования нейтральных расплавов при 600 К достигала 3 мкс.

На втором этапе моделировались системы с учетом электростатических взаимодействий, при этом расчет парциальных зарядов проводился различными квантово-химическими методами.

В результате удалось установить влияние гибкости полимерных молекул и силы электростатических взаимодействий в системе на значения температуры стеклования исследуемых блочных образцов. Введение в диаминовый фрагмент полиимидов сульфоновой группы, обладающей наибольшим дипольным моментом, приводит к заметному повышению температуры стеклования.

При добавлении в нейтральный расплав исследуемых полиимидов ОСУНТ наблюдалась преимущественная ориентация фенольных колец полиимидов вдоль поверхности ОСУНТ, что согласуется с известными экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации в рамках государственного контракта № 16.523.12.3001 и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-00944-а). Компьютерное моделирование проведено с использованием ресурсов компьютерного кластера ИВС РАН и суперкомпьютеров СКИФ МГУ «Чебышев» и «Ломоносов».

# **I-14 ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ**

*А.П. Сафронов<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

<sup>2</sup> *Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*

Использование неорганических наполнителей в полимерных композиционных материалах является одним из традиционных и хорошо разработанных технологических приемов. Основные физико-химические закономерности процесса наполнения описаны в литературе. В частности, отмечается определяющая роль взаимодействий на межфазной границе полимерной матрицы и частицы наполнителя, которые обуславливают формирование протяженных адгезионных слоев, обеспечивающих упрочнение композита и улучшение ряда его механических свойств. Вместе с тем, признание важности межфазных явлений в композитах часто опирается лишь на качественные рассуждения о возможных процессах на межфазной границе, что не может служить надежным фундаментом научного прогноза поведения композитов.

Экспериментальное исследование межфазных явлений в конденсированной многофазной высокодисперсной системе композита является сложной задачей. Основы термодинамического подхода к анализу композиционных материалов были заложены в работах А.А. Тагер с сотр., в которых был предложен метод оценки значения термодинамических параметров смещения наполненных композитов, основанный на использовании термодинамического цикла, включающего процессы растворения композита и смачивания поверхности наполнителя.

В докладе представлено развитие этого метода и его особенности его приложения к наполненным композитам на основе эластомерных и стеклообразных полимерных матриц. Развита представления о суперпозиции различных вкладов в энтальпию смещения композита, которые включают изменения энтальпии в результате адгезионного взаимодействия на межфазной границе и структурных превращений полимера в граничных слоях вблизи поверхности наполнителя. Предложена термодинамическая модель, учитывающая особенности стеклообразного состояния полимерной матрицы и позволяющая описать сложный характер концентрационных зависимостей энтальпии смещения наполненных композитов. Представлены и проанализированы экспериментальные термодинамические результаты измерения энтальпии смещения в ряде композитов на основе эластических и стеклообразных полимерных матриц, наполненных наночастицами металлической и оксидной природы.

# I-15 ФАКТОР ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ ПОЛИМЕРОВ

*С.И. Кучанов*

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

К настоящему времени в области статистической физики полимерных жидкостей достигнуты значительные успехи. Существенный прогресс в данной области связан с развитием строгой теории самосогласованного поля, позволяющей предсказывать фазовое поведение расплавов и растворов гомополимеров, а также гетерополимеров различного состава и химического строения. Однако наряду с достоинствами этой теории она обладает рядом важных недостатков. Одним из них является тот, что область её применимости строго ограничена лишь моодисперсными образцами полимеров, состоящими из одинаковых макромолекул. Поскольку всем реальным синтетическим полимерам присуща та или иная степень полидисперсности, то возникает необходимость изучения её влияния на фазовое поведение полимерных образцов. Для этой цели наряду с экспериментальными исследованиями весьма эффективными могут быть теоретические подходы.

При переходе от моодисперсных к полидисперсным полимерам в теории, описывающей зависимости их фазового состояния от температуры и химического строения макромолекул, возникают принципиальные осложнения. Они связаны с тем, что при расчёте свободной энергии полидисперсных полимеров, знание которой необходимо при построении фазовых диаграмм, требуется производить её усреднение по конфигурации всех макромолекул рассматриваемого образца. Задачи такого рода относятся к статистической физике неупорядоченных систем и требуют для своего решения применения нетрадиционных подходов. В своём докладе я планирую изложить основные идеи этих подходов и дать краткое введение в современную статистическую термодинамику полидисперсных полимеров.

## I-16 ВОДА В ЖИВОЙ И НЕЖИВОЙ ПРИРОДЕ

*Г.Г. Маленков*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Вода – самое распространённое вещество на Земле. Встречается она и на других телах Вселенной. Особенно много воды на некоторых спутниках больших планет. Кометы состоят в основном из воды в форме льда II. Считается, что мелкие космические пылинки, летающие в межзвёздном пространстве, покрыты слоем аморфного льда. Вода – исключительно полиморфное вещество. Известно 16 модификаций кристаллического льда и по крайней мере три модификации аморфного льда. Вода играет исключительно важную роль в живой природе. Все живые организмы содержат большое количество воды. Для нормального функционирования биополимеров необходимо присутствие воды. Однако необходимо отметить, что многие биополимеры, в том числе и ферменты, сохраняют нативную конформацию и способность выполнять свои биологические функции в таких растворителях, как этиленгликоль и глицерин. В этих жидкостях, как и в воде, молекулы образуют непрерывную трехмерную сетку водородных связей. Сетка водородных связей в воде очень лабильна. Вода и биологические макромолекулы взаимно подстраиваются друг к другу. Распределение времён жизни водородных связей в жидкой воде очень широко. Это приводит к существованию в единой сетке водородных связей групп молекул, участвующих в коллективных (согласованных) движениях.

## **I-17 ГИДРОГЕЛИ ПОЛИСАХАРИДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

*Ю. А. Щипунов, И. В. Постнова*

*Институт химии, Дальневосточное отделение, Российская Академия наук, Владивосток*

Полиэлектrolитные комплексы (ПЭК) получены сочетанием анионных – альгината, гиалуронана, каррагинанов, ксантана, фукоидана – и катионных – хитозана, катионных производных гидроксиэтилцеллюлозы (кат-ГЭЦ) – полисахаридов. Рассматриваются особенности формирования, структурной организации и механические свойства гидрогелей в зависимости от структуры, плотности заряда и гидрофобных заместителей в макромолекуле.

Гидрогели с кат-ГЭЦ приготовлены смешением растворов полисахаридов, с хитозаном – методом регулируемого заряжения, осуществляемого постепенным подкислением раствора в присутствии противоположно заряженного компонента. Метод позволил исключить расслоение систем и выпадение осадка. Установлено, что желирование растворов в большинстве случаев обусловлено формированием трехмерной сетчатой структуры, составленной из фибрилл ПЭК. Увеличение плотности заряда на макромолекуле и молекулярной массы приводило к упрочнению гидрогелей. Влияние гидрофобного заместителя определялось местом его расположения. Когда он был присоединен к заряженной группе, то формирование ПЭК затруднялось из-за ее экранирования, когда отдельно, то усиливалось за счет суммирования электростатических взаимодействий и гидрофобного эффекта.

Роль гибкости цепи полисахаридов в гелеобразовании, обусловленного ПЭК, изучена на примере альгината, блоки которого составлены из остатков гулуруновой и маннуруновой кислот. Установлено, что механическая прочность гидрогелей возрастала с увеличением жесткости цепи. Комплексы с каррагинанами, способными к термообратимому переходу спираль-клубок, формировали термочувствительные гидрогели. Их свойства определялись как конформационными перестройками, так и электростатическими взаимодействиями противоположно заряженных полисахаридов.

## I-18 АГРЕГАЦИЯ ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

*О.Е. Филиппова, Е.В. Корчагина*

*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Хитозан является природным полисахаридом, выделяемым, главным образом, из отходов переработки морепродуктов. Он нетоксичен, биосовместим и биоразлагаем. Благодаря своим уникальным свойствам хитозан используется в медицине, фармацевтической, пищевой, парфюмерно-косметической промышленности. Большинство применений хитозана связано с его водными растворами, поэтому важно понимать поведение полимера в этой среде, в частности, его способность к самопроизвольной агрегации.

В настоящей работе представлены результаты исследования агрегации макромолекул хитозана и его гидрофобных производных в разбавленных водных растворах при помощи методов светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии.

Показано, что размер агрегатов хитозана и ГМ хитозана не зависит от длины составляющих их полимерных цепей, что связано с электростатической природой их стабилизации. Число макромолекул, образующих агрегат, увеличивается при уменьшении молекулярной массы полимера, в то же время содержание в агрегате заряженных и гидрофобных групп остается неизменным. Агрегаты хитозана и ГМ хитозана представляют собой наногели с более плотным ядром и разреженным поверхностным слоем.

Обнаружено, что введение в хитозан *n*-додецильных гидрофобных групп приводит к увеличению доли агрегированных макромолекул и агрегационного числа, что связано с дополнительным вкладом гидрофобных взаимодействий в энергию ассоциации. Повышение концентрации соли вызывает поджатие агрегатов и увеличение доли агрегированных макромолекул, что объясняется подавлением электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев и осмотического давления противоионов. В то же время при изменении концентрации соли агрегационное число остается постоянным, благодаря двуслойной структуре агрегатов, обеспечивающей низкую поверхностную энергию.

Полученные результаты представляют большой интерес для создания новых носителей лекарственных препаратов на основе наногелей хитозана и его производных.

Литература:

- [1] Korchagina E.V., Philippova O.E. *Biomacromolecules* 2010, v.11, №12, pp.3457-3466.
- [2] Philippova O.E., Korchagina E.V., Volkov E.V., Smirnov A.V., Khokhlov A.R., Rinaudo M. *Carbohydrate Polym.* 2012, v.87, № 1, pp. 687-694.
- [3] Филиппова О.Е., Корчагина Е.В. *Высокомолек. Соед., Сер. С* 2012, в печати.

# I-19 ЧТО НАМ КАЖЕТСЯ МЫ ЗНАЕМ О НЕНЬЮТОНОВСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОЛИМЕРОВ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

*А.Я. Малкин*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*Неньютоновское течение* (аномалия вязкости, или нелинейность вязкостных свойств) представляется важнейшим и наиболее очевидным проявлением особенностей реологии полимерных и коллоидных систем. Обычно, обсуждая природу неньютоновского поведения, употребляют столь же общий сколь и неоднозначный термин «структура», которая предполагается зависящей от внешнего механического воздействия.

В докладе предпринята попытка выяснить, что скрывается за этим понятием.

В случае однофазных расплавов и растворов гибкоцепных полимеров их начальное состояние рассматривается как статистически гомогенное (на определенном масштабе) и изотропное. Однако при деформировании происходит изменение релаксационного спектра с обеднением диссипативных и ростом упругих составляющих. Это сопровождается возникновением ориентации системы. Поэтому в данном случае под структурой следует понимать изменение релаксационного спектра, возникновение анизотропии свойств и определенного параметра порядка во взаимном расположении макромолекул. Этот же механизм количественно объясняется зависимостью неньютоновского поведения от молекулярно-массового распределения полидисперсных полимеров.

В многокомпонентных системах дисперсная фаза может образовывать твердообразную структуру, природа которой зависит от физико-химического состава фаз. Внешним проявлением этого служат: независимость модуля упругости от частоты (что характерно для твердых сред) и наличие предела текучести при переходе из твердообразного в текучее состояние. Переход через предел текучести может носить как ступенчатый характер типа фазового перехода, так и происходить в течение длительного времени и в некотором интервале напряжений (что характерно для «мягких» тиксотропных структур). Особое внимание уделено обсуждению области низких напряжений, ниже предела текучести. Серия недавних опубликованных работ говорит, что наибольшая ньютоновская вязкость, часто наблюдаемая в этой области, является артефактом. Между тем, возможны ситуации, когда в области очень низких напряжений всё же возможно пластическое течение, хорошо известное для реальных твердых тел.

## **I-20 ПОЛИМЕРНО-КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ: ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ФЛУКТУАЦИИ**

*И.Я. Ерухимович*

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

Совместимость полимерно-коллоидных систем является одним из актуальных вопросов физики полимеров, привлекающих к себе внимание экспериментаторов и теоретиков. В моём сообщении будут представлены некоторые новые теоретические результаты, полученные с помощью методов теории подобия и теоретико-полевых методов статистической физики полимеров с учётом как стерического взаимодействия полимер-коллоид (т.е. эффекта исключённого объёма коллоидных частиц), так и адсорбции полимерных звеньев на поверхности коллоидных частиц. В частности, мы обсудим условия совместимости полуразбавленных и концентрированных полимер-коллоидных систем, фазовые диаграммы последних, а также индуцированный наличием коллоидных частиц переход клубок-глобула в отдельной длинной полимерной цепи и возможность применения методов малоуглового рассеяния для анализа состояния полимер-коллоидных систем.

# I-21 ЛОКАЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ГЕЛЕЙ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

*А.М. Вассерман<sup>1</sup>, М.В. Мотякин<sup>1</sup>, Л.Л. Ясина<sup>1</sup>, Н.А. Чурочкина<sup>2</sup>, В.Г. Васильев<sup>2</sup>,  
Л.З. Роговина<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

*E-mail: pinchem@chph.ras.ru*

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

*E-mail: victor@ineos.ac.ru*

Методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов исследована локальная подвижность узлов физических сеток гелей гидрофобно модифицированных полиакриламидов. Узлы образуются в результате самоассоциации алкильных групп макромолекулы. Локальная подвижность в узлах сетки геля приблизительно на порядок меньше, чем в гидрофобном ядре мицеллы низкомолекулярного ПАВ с той же длиной углеводородного фрагмента. Изменение количества и длины гидрофобных групп ( $C_9$  или  $C_{12}$ ), их способа распределения по макромолекуле («статистическое» или «блочное»), способа связывания с полимерной цепью (через эфирную или амидную группы) практически не влияет на локальную подвижность узлов. Введение «заряженных» групп в макромолекулу приводит к небольшому (не более, чем в 1,5 раза) увеличению локальной подвижности узлов; этот эффект вызван «разрыхлением» узлов из-за электростатического отталкивания заряженных групп. Особый интерес представляет взаимодействие узлов сеток с длинноцепочечными ПАВ, содержащими насыщенные углеводородные радикалы (от  $C_{16}$  до  $C_{22}$ ). Во всех случаях при введении ПАВ в полимерный гель узлы сеток становятся более лабильными; это объясняется образованием смешанных мицелл, состоящих из углеводородных фрагментов, формирующих узлы сеток, и молекул ПАВ. Такие мицеллы обнаружены и определена их подвижность. Вязкость геля изменяется по-разному в зависимости от строения полимера и ПАВ. При введении ПАВ ( $C_{18}$ ) в гель полимера без заряженных групп его вязкость уменьшается, тогда, как вязкость геля полимера с заряженными группами возрастает. Для ПАВ с длинным алкильным радикалом ( $C_{22}$ ) вязкость геля бинарного полимера возрастает, несмотря на увеличение локальной подвижности узлов. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых закономерностей.

## **I-22 ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПЛЕКСАМИ, ОБРАЗОВАННЫМИ ЛИНЕЙНЫМИ И РАЗВЕТВЛЕННЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

*А.А. Даринский, С.В. Ларин*

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Интерполиэлектродитные комплексы, образованные разветвленными макроионами и противоположно заряженными линейными полиэлектролитами (ПЭ) представляют интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения приложений, в частности, в биологии и медицине. Обсуждаются результаты компьютерного моделирования взаимодействий между такими комплексами в водном растворе. Эти взаимодействия определяют устойчивость комплексов или их способность к агрегации. Рассмотрены два типа разветвленных макроионов: дендримеры с заряженными концевыми группами и полимерные звезды с ионизованными лучами. В каждом комплексе варьируется число заряженных групп в линейном ПЭ, т.е. степень нейтрализации макроиона. Используются крупно-зернистые модели, учитывающие топологию полимеров, жесткость связей, объемные и электростатические взаимодействия. Получены зависимости средней силы и свободной энергии от расстояния между центрами комплексов.

Комплексы, образованные дендримерами, начинают притягиваться друг к другу уже при сравнительно малой степени нейтрализации. Это связано с конденсацией противоионов внутри дендримера и, как следствие, малой величиной силы электростатического отталкивания. Комплексы продолжают притягиваться к друг другу и когда заряд линейного ПЭ превышает заряд дендримера. В этом случае причиной притяжения являются корреляционные взаимодействия. Комплексы начинают отталкиваться лишь тогда, когда степень перезарядки дендримера достигает максимального значения.

Комплексы, образованные звездами и линейными ПЭ образуют квазимицеллярные структуры с коллапсированным ядром и заряженной короной. Их взаимодействие сопоставлено с взаимодействием между звездами, лучи которых представляют собой блоксополимеры с гидрофобным внутренним блоком и заряженным внешним блоком. Такие звезды также образуют квазимицеллярные структуры. Показано, что между комплексами возникает дополнительное отталкивание по сравнению с блоксополимерными звездами с аналогичными характеристиками. Это отталкивание имеет энтропийную природу и связано с эффектом микрофазного разделения лучей звезды между ядром и короной (лучи либо полностью входят в ядро, либо остаются в короне).

## I-23 НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ДНК И ЕЕ КОМПЛЕКСОВ С ЛИГАНДАМИ

Н. А. Касьяненко

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

Молекула ДНК представляет собой уникальный объект исследования не только для понимания ее функционирования *in vivo*, но и в качестве возможного объекта для создания различных наноструктур в новых технологических разработках. При этом используются ее свойства – большая жесткость двуспиральной структуры и гибкость одноцепочных молекул, высокая плотность заряда в водных растворах и способность изменения зарядовых свойств при вариации рН, самоорганизующаяся двойная спираль комплементарных нитей, конформационные изменения при связывании с лигандами. Изучение конформационных возможностей ДНК *in vitro* при взаимодействии с биологически активными агентами дает возможность оптимального использования ДНК при создании таких различных по своему назначению структур, как генные векторы, нанопроволоки, нанокомпозиты и др.

В основе создания невирусных генных векторов лежит явление конденсации ДНК - образованию дискретных наноразмерных частиц в водных растворах, содержащих конденсирующие агенты, к которым относятся и поликатионы. Анализ влияния структуры и длины поликатионов на процесс конденсации молекулы ДНК в растворе позволил выявить ряд особенностей в образовании комплексов ДНК с конденсирующими агентами. Построены фазовые диаграммы для подобных систем, изучены временные характеристики процесса образования компактных структур. Показано, что в ряде случаев компактизации ДНК предшествует внутримолекулярная реорганизация клубка в растворе.

Обсуждаются способы создания наноструктур на основе ДНК в растворе и на подложке. Рассмотрена возможность формирования ДНК - нанопроволок. Изучены свойства растворов ДНК с металлическими наночастицами. Использовали препараты фирмы Sigma: тимусную ДНК, соли металлов, поли-L-лизин разной степени полимеризации, полиамины, а также кольцевую и линейризованную ферментом EcoRI плазмидную ДНК pFL44s, ряд синтетических полимеров [1], любезно предоставленных Е.Ф. Панариным и О.В. Назаровой (ИВС РАН). Исследования проводили методами вискозиметрии, динамического двойного лучепреломления, электрофореза, динамического светорассеяния, кругового дихроизма, флюоресценции, атомной силовой (NanoScope 4 a), сканирующей (Zeiss Supra 40VP) и просвечивающей электронной (Zeiss Libra 200FE) микроскопии.

[1] Высокомол. Соед., Сер. А, 2012, том 54, № 7, с. 1–12.

## **I-24 WHAT DRIVES PROTEINS INTO THE MAJOR OR MINOR GROOVES OF DNA?**

*Colyn Crane-Robinson<sup>1</sup>, Peter L. Privalov<sup>2</sup>, Anatoly I. Dragan<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Biophysics Laboratories, University of Portsmouth, UK*

*<sup>2</sup>Department of Biology, Johns Hopkins University, Baltimore, USA*

*<sup>3</sup>Institute of Fluorescence, University of Maryland Biotechnology Institute, Baltimore, USA*

The energetic profiles of a significant number of protein–DNA systems at 20 °C reveal that, despite comparable Gibbs free energies, association with the major groove is primarily an enthalpy-driven process, whereas binding to the minor groove is characterized by an unfavorable enthalpy that is compensated by favorable entropic contributions. These distinct energetic signatures for major versus minor groove binding are irrespective of the magnitude of DNA bending and/or the extent of binding-induced protein refolding. The primary determinants of their different energetic profiles appear to be the distinct hydration properties of the major and minor grooves; namely, that the water in the A+T-rich minor groove is in a highly ordered state and its removal results in a substantial positive contribution to the binding entropy. Since the entropic forces driving protein binding into the minor groove are a consequence of displacing water ordered by the regular arrangement of polar contacts, they cannot be regarded as hydrophobic.

## I-25 ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ, АМФИФИЛЬНЫХ НА УРОВНЕ ОТДЕЛЬНОГО ЗВЕНА, В РАЗБАВЛЕННЫХ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

А.Р. Хохлов<sup>1,2</sup>, В.В. Василевская<sup>2</sup>

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

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

В докладе будут представлены основные результаты исследования самоорганизации макромолекул на основе представлений об амфифильности отдельного мономерного звена. Описаны особенности перехода клубок – глобула таких макромолекул в растворах различной концентрации, в зависимости от статистики распределения мономерных звеньев и жесткости цепей. Показана эффективность использования данной модели для интерпретации и анализа экспериментальных данных по изучению синтетических и биологических макромолекул.

### Список литературы:

- [1] V.V. Vasilevskaya, P.G.Khalatur, A.R. Khokhlov. Conformational polymorphism of amphiphilic polymers in a poor solvent. - *Macromolecules* 2003, v.36, n.26, pp. 10103-10111.
- [2] V.V. Vasilevskaya, A.A. Klochkov, A.A. Lazutin, P.G.Khalatur, A.R. Khokhlov. HA (Hydrophobic/Amphiphilic) copolymer model: coil-globule transition versus aggregation. - *Macromolecules* 2004, v.37, n.14, pp.5444-5460
- [3] V.V. Vasilevskaya, V.A. Markov, P. G. Khalatur, A.R. Khokhlov. Semiflexible amphiphilic polymers: cylindrical-shaped, collagen-like, and toroidal structures. – *J.Chem.Phys.* 2006, v.124, 144914
- [4] В.А. Марков, В.В. Василевская, П.Г. Халатур, Г. тен Бринке, А.Р. Хохлов. Конформационные свойства жесткоцепных амфифильных макромолекул: фазовая диаграмма. - *Высокомолекулярные соединения А*, 2008, т. 50, № 6, стр.965-976
- [5] А.А. Старостина, А.А. Клочков, В.В. Василевская, А.Р. Хохлов. Амфифильные гребнеобразные макромолекулы с различной статистикой распределения точек пришивки боковых цепей: математическое моделирование. - *Высокомолекулярные соединения А*, 2008, т. 50, № 9, стр. 1691–1703
- [6] V.V. Vasilevskaya, V.A. Markov, G. ten Brinke, A.R. Khokhlov. Self-organization in solutions of stiff-chain amphiphilic macromolecules. - *Macromolecules* 2008, v.41, pp.7722-7728.
- [7] В.А.Ермилов, В.В. Василевская, А.Р. Хохлов. Вторичная структура глобул сополимеров, состоящих из амфифильных и гидрофильных звеньев: влияние радиуса действия потенциала. - *Высокомолекулярные соединения А* 2010, т. 52А, №3, стр.466-477.
- [8] М.К. Глаголев, В.В. Василевская, А.Р. Хохлов. Компактизация жесткоцепных амфифильных макромолекул с локальной спиральной структурой. - *Высокомолекулярные соединения А* 2010, т. 52А, №7, стр.1152-1166
- [9] А.А. Глаголева, В.В. Василевская, А.Р. Хохлов. Адсорбция гребнеобразных амфифильных макромолекул на паттернированную поверхность. - *Высокомолекулярные соединения А* 2011 т. 53А, №4, стр.582-592
- [10] М.К. Глаголев, В.В. Василевская, А.Р. Хохлов. Формирование фибриллярных агрегатов в концентрированных растворах жесткоцепных амфифильных макромолекул с фиксированными углами вращения и изгиба. - *Высокомолекулярные соединения А* 2011, т. 53А, №8, стр.1421–1432.
- [11] В.В. Василевская, В.А. Ермилов. Компьютерное моделирование макромолекулярных систем с амфифильными мономерными звеньями. Биомиметические модели. - *Высокомолекулярные соединения А* 2011 v.53, № 9, pp. 1603–1626.
- [12] М. К. Glagolev, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov. Self-Organization of Amphiphilic Macromolecules with Local Helix Structure in Concentrated Solutions. – *J.Chem.Phys.* 2012, v. 137, 084901; <http://dx.doi.org/10.1063/1.4745480>

*Тезисы устных докладов*

# **О-1 ПРИНЦИПЫ НАНОСТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ**

*А.А. Вазина*

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино,*

*НИЦ «Курчатовский институт», Москва*

*E-mail: vazina@mail.ru*

Описание структурных особенностей биологических полимеров в наномасштабной шкале открывает принципиально новые возможности для изучения механизмов их функционирования. Концептуальная революция в области изучения наноструктурированных систем обусловлена инструментальной революцией, связанной с развитием структурных методов на основе использования синхротронного излучения, позволяющих исследовать структурную динамику в процессе реализации биологической функции. Мы были пионерами в области использования синхротронного излучения для наноструктурных исследований биологических тканей.

- В активной поперечно-полосатой мышце нами зарегистрировано короткоживущее (около 40 мс) состояние структуры, сформированной взаимодействием миозиновых и актиновых нитей. Механизм генерации силы рассматривается на основе принципа динамического сопряжения разносимметричных наноструктур с несоизмеримыми периодами.
- Установлен уникальный принцип аperiодической упаковки анизотропных доменов белков иммуноглобулинового суперсемейства на примере молекулы тайтина – белка третьей фибриллярной системы мышцы, обеспечивающего сверхвысокую эластичность. Предложена молекулярная модель тайтина с линейной симметрией  $S_M$  и трансляцией  $\tau_\infty$ . Выявлена ведущая роль поля внешних сил в формировании гетерофазных состояний, обеспечивающих функциональный механизм мультидоменных белков иммуноглобулинового суперсемейства.
- Исследована наноструктурная организация протеогликановых фибрилл слизи и межклеточного матрикса эпителиальных тканей в норме и патологии. Выявлен вклад катионов металлов в структурную трансформацию протеогликанов, приводящую к нарушению наноструктурного гомеостаза эпителиальной ткани, в частности, при онкологической патологии и минерализации.
- На примере наноструктурной организации белков шелка рассмотрен структурный механизм модификационной адаптации к широкому спектру внешних воздействий.
- Представлены биофизические аспекты влияния высокочастотной электрохирургической сварки на процессы репарации поврежденной ткани.

Работы поддержаны грантами РФФИ № 11-02-00706 и 10-02-01121.

## **О-2 ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ЩЕТКИ И БЕЛКИ: ОСОБЕННОСТИ ЗАРЯДОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

*О.В. Борисов<sup>1,2</sup>, F.A.M. Leermakers<sup>3</sup>, M. Ballauff<sup>4</sup>, Е.Б. Жулина<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

*<sup>2</sup>Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux, Pau, France*

*<sup>3</sup>Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Berlin, Germany*

*<sup>4</sup>University of Wageningen, the Netherlands*

Изучение взаимодействия и комплексообразования глобулярных белков с коллоидными полимерными структурами важно как для биомедицинских и нано-технологических приложений (создание векторных систем, коллоидных био-нано-реакторов), так и для фундаментального понимания механизмов взаимодействия белков с внутри- и внеклеточными биомолекулярными структурами.

Полиэлектролитные щетки формируются заряженными полимерными цепями, ковалентно связанными концевыми мономерными звеньями с поверхностью раздела фаз жидкость-твердое тело или с коллоидными частицами. Такие щетки способны обратимо связывать макроионы, нано-коллоиды и глобулярные белки.

Экспериментальные данные свидетельствуют о способности полиэлектролитных щеток связывать белки, знак заряда которых совпадает со знаком заряда цепей в щетке. Уменьшение абсорбционной емкости щетки при увеличении ионной силы раствора указывает на электростатическую природу взаимодействия белков со щеткой. Задачей данной работы явилось теоретическое объяснение и исследование этого эффекта.

Прежде всего было исследовано взаимодействие между полиэлектролитной щеткой и белково-подобной пробной частицей с поверхностно-неоднородным распределением заряда. Показано, что выигрыш в свободной энергии при абсорбции белковой глобулы щеткой обусловлен асимметрией взаимодействия цепей щетки с одноименно и противоположно заряженными участками поверхности глобулы. В частности, эта асимметрия обусловлена «освобождением» контрионов, исходно локализованных вблизи участков поверхности глобулы, несущих заряд противоположного знака по отношению к щетке.

Построена количественная теория, учитывающая изменение зарядового состояния белковой глобулы при переносе из раствора внутрь полиэлектролитной щетки, что может являться дополнительной движущей силой абсорбции. Показано, однако, что «инверсия» знака суммарного заряда не является достаточным условием для термодинамической выгодности абсорбции.

### **О-3 ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИИМИДА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

*А.П. Филиппов, Е.В. Беляева, А.С. Красова, М.А. Симонова, Е.Б. Тарабукина,  
Т.К. Мелешко, Д.М. Ильгач, Н.Н. Богорад, А.В. Якиманский  
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Обобщаются результаты исследований методами молекулярной гидродинамики и оптики привитых сополимеров (ПИ-ПММА) с полиимидной (ПИ) основной и полиметилметакрилатными (ПММА) боковыми цепями. Эксперименты проводились в хлороформе, этилацетате (ЭА) и гептаноне-3, термодинамическое качество которых по отношению к компонентам сополимеров сильно различается (хлороформ и ЭА – хорошие растворители для ПММА, гептанон-3 для него  $\theta$ -растворитель при 304 К; ПИ не растворяется в ЭА и гептаноне-3, хлороформ для него плохой растворитель). В растворах ПИ-ПММА с низкой плотностью прививки боковых цепей  $z < 0.4$  и их относительно невысокой ММ вследствие взаимодействия ПИ “хребтов” формируются надмолекулярные структуры. Гидродинамическое поведение ПИ-ПММА с  $z > 0.4$  и/или длинными боковыми цепями изменяется в ряду хлороформ – ЭА – гептанон-3. Например, значения характеристической вязкости  $[\eta]$  в хлороформе в 2 – 2.5 раза превышают  $[\eta]$  в ЭА и в 6 – 10 раз в гептаноне-3; в хлороформе выше радиус инерции  $R_g$  макромолекул и параметр формы  $R_g/R_h$  ( $R_h$  – гидродинамический радиус). Данные факты указывают на существенное различие конформации макромолекул ПИ-ПММА в использованных растворителях. Основной фактор, влияющий на изменение конформации, – термодинамическое качество растворителей по отношению к компонентам ПИ-ПММА. Во всех растворителях основная ПИ цепь стремится уйти внутрь молекулярного клубка. Поджимаясь, она уменьшает продольные размеры макромолекулы и увеличивает поперечные. Наиболее сильное поджатие хребта происходит в гептаноне-3. В хлороформе ПИ также “уходит” от плохого растворителя, но, поскольку ПИ хотя и плохо, но все же растворяется в хлороформе, этот эффект выражен в данном случае слабее. В результате макромолекулы ПИ-ПММА имеют в этом растворителе наиболее вытянутую форму.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00353 -а) и программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.*

## **О-4 ЛИЗИНОВЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И ЯМР**

*И.М. Неелов<sup>1</sup>, С.Г. Фалькович<sup>1</sup>, Д.А. Маркелов<sup>1,2</sup>, М.Ю. Ильях<sup>1</sup>, А.А. Даринский<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург*

*<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

*E-mail: i.neelov@mail.ru*

Дендримеры являются регулярно ветвящимися звездообразными структурами. Большинство дендримеров с симметричным ветвлением имеет одинаковые спейсоры, исходящие из каждой точки ветвления. В лизиновых дендримерах один из двух спейсоров имеет длину существенно большую, чем другой. В нашей работе лизиновые дендримеры разных поколений были исследованы методами компьютерного моделирования и ЯМР. Мы использовали для моделирования метод молекулярной динамики, модель со всеми атомными деталями, силовым полем Amber99-SB-ildn и пакет Gromacs (версия 4.5.5). Были рассмотрены системы, состоящие из одной молекулы дендримера в ячейке с водой и периодическими граничными условиями при температуре  $T = 300\text{K}$ . Все концевые группы дендримера ( $\text{NH}_3^+$ ) были положительно заряжены. Контрионы ( $\text{Cl}^-$ ) добавлялись, чтобы обеспечить электронейтральность системы. Мы исследовали структуру и динамические свойства для дендримеров различных поколений (от 1-го до 5-го). В частности, были рассчитаны анизотропия формы дендримеров разных поколений и зависимость радиуса инерции  $R_g$  от молекулярного веса  $M$  дендримера. Было получено, что размеры дендримера в рассмотренном интервале  $M$  описываются степенной зависимостью  $R_g \sim M^{0.34}$ , а анизотропия формы уменьшается с ростом  $M$ . Радиальные функции распределения плотности для всего дендримера и для концевых групп несколько отличается от аналогичных зависимостей для дендримеров с симметричными спейсорами. Все спейсоры в лизиновом дендримере оказываются довольно сильно растянутыми, а углы между короткими спейсорами довольно жесткими. В целом лизиновые дендримеры оказываются более жесткими, чем широко используемые синтетические ПАМАМ дендримеры. Характерные времена локальной ориентационной релаксации для различных групп дендримеров были получены из моделирования и ЯМР. Было показано, что эти времена хорошо согласуются между собой. Времена релаксации для групп, принадлежащих внутренним поколениям дендримеров, оказываются в несколько раз большими, чем времена для аналогичных внешних групп. Работа выполнена при поддержке РФФИ 10-04-01156-а и ОХМНЗ РАН.

## **О-5 ЩЁТКИ ИЗ ПРИВИТЫХ ЗВЁЗД: СТРУКТУРА ДВУХ ПОПУЛЯЦИЙ И УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ**

*А.А. Полоцкий, Т.М. Бириштейн*

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Методом самосогласованного поля Схойтенса-Флира исследована структура щёток, образованных звездообразными макромолекулами, привитыми за один луч (называемый «стволом») к непроницаемой плоской поверхности. Показано, что в такой щётке происходит разделение звёзд на две популяции со слабо и практически предельно растянутым «стволом», которые можно условно назвать «нижней» и «верхней» соответственно. С увеличением плотности прививки и/или числа ветвей это разделение становится более выраженным, доля звёзд в «верхней» популяции растёт.

Для изучения внутримолекулярных корреляций в привитых звездах рассчитаны условные функции распределения точек ветвления и свободных концов. Установлено, что профили распределения в свободных концах звёзд при зафиксированном положении точек ветвления не зависят от плотности прививки (универсальны), если эти звёзды относятся к «нижней» популяции со слабо растянутым «корневым» лучом. Для звёзд из «верхней» популяции с предельно растянутым «корневым» лучом в распределение концов, напротив, наблюдается существенная зависимость от плотности прививки. Показано, что доля заворотов лучей назад невысока. Она растёт с увеличением числа лучей звезды, но уменьшается с ростом плотности прививки. Вклад в эту величину дают исключительно звёзды из «нижней» популяции. Показано, что эффективная плотность прививки в суб-щётке, образованной лучами звезд в верхней популяции есть универсальная функция произведения плотности прививки в щётке на число свободных лучей.

Установлена внутримолекулярная корреляция положения свободных концов: в каждой отдельной звезде все концы оказываются в среднем равноудаленными от поверхности прививки, хотя различные звезды растянуты по-разному.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-00969-а) и Программы научного и технологического сотрудничества Швейцария-Россия (грант 128308).

## О-6 СВОЙСТВА ЦЕПЕЙ ОЛИГОМЕРОВ В МОЛЕКУЛАХ ЛИПИДОВ МЕМБРАННЫХ СИСТЕМ: МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

*А.Л. Рабинович<sup>1</sup>, А.Р. Lyubartsev<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт биологии Карельского научного центра Российской академии наук,  
Петрозаводск*

<sup>2</sup>*Department of Material and Environmental Chemistry, Stockholm University*

Среди сложных макромолекулярных комплексов, исследование которых является актуальной задачей физики полимеров и биополимеров, большое внимание в последние годы вызывают разные самоорганизующиеся системы (например, мембранные). Их изучение расширяет и углубляет понимание фундаментальных законов природы и отдельных аспектов самоорганизации, а принцип самоорганизации лежит в основе многих современных разработок в нанотехнологии. В настоящей работе методом молекулярной динамики, в идентичных условиях проведено моделирование 16 бислоев, образованных молекулами фосфатидилхолинов (128 молекул липидов и 3840 молекул воды в расчетной ячейке,  $T=303$  К,  $P=1$  атм., длина траектории 100 нс). Одна из олигомерных углеводородных цепей липидной молекулы содержала 16 или 18 атомов углерода, вторая - 18, 20 или 22 атома углерода и 1 – 6 двойных связей *cis*-, разделенных одной метиленовой группой.

Изучен комплекс свойств бислоев: рассчитаны профили плотности масс атомов и групп атомов вдоль нормали к поверхности бислоя, средние положения и среднеквадратичные флуктуации атомов вдоль нормали, профили параметров порядка всех связей, функции распределения связей по ориентациям относительно нормали. Установлены соотношения между формой этих функций и типом связи (простая или двойная *cis*-), расположением в цепи, величиной параметра порядка. Предложена классификация упорядочения связей по степени анизотропии ориентационных распределений. Показано, что существует корреляция характера ориентационного упорядочения связей С-С и С-Н, входящих в один и тот же фрагмент данного строения, и существует ее зависимость от местоположения фрагмента в цепи. Это позволяет осуществлять прогноз свойств ориентационного упорядочения фрагментов разного химического строения и выделять в мембранах определенные зоны с разным характером ориентационного упорядочения. Изучено взаимное влияние цепей ацилов друг на друга в липидных молекулах. Этот эффект описан в терминах (а) упругости углов, вершина которых - атом углерода глицерина, а стороны - на последовательных атомах углерода, расположенных на обеих углеводородных цепях, а также (б) упругости расстояний между упомянутыми парами углеродных атомов цепей ацилов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 10-03-00201а), программы Президента РФ “Ведущие научные школы” НШ-1642.2012.4, Visby programme 00675/2009.

## О-7 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*В.А. Марихин<sup>1</sup>, В.М. Егоров<sup>1</sup>, Л.П. Мясникова<sup>1</sup>, Е.И. Радованова<sup>1</sup>, Б.З. Волчек<sup>2</sup>, Д.А. Медведева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Проведён анализ фазовых переходов в гомологических рядах молекулярных кристаллов монокарбоновых  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  и дикарбоновых  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  кислот. Чётные и нечётные значения  $n$  выбирали в интервале от  $n=0$  до  $n=20$ . Устранение методических ошибок в методе ДСК позволило получить истинные термодинамические характеристики исследованных кристаллов. Изменение фазового состояния при переходах кристалл-расплав и расплав-кристалл в зависимости от значения  $n$  происходит либо в один, либо в два этапа. Строго доказано отнесение наблюдаемых эндо и экзо пиков теплоёмкости к фазовым переходам I рода (структурные переходы), или II рода (переходы порядок-беспорядок). Впервые проведён анализ формы пиков теплоёмкости на основании теории Ландау для переходов II рода и теории самосогласованного поля для размытых фазовых переходов I рода. Показано, что зависимости энтальпии перехода I рода от длины цепи могут быть рассчитаны на основе модельной системы, включающей кинетические единицы из метиленовых групп и из концевых групп. Для переходов I рода определены размеры зародышей новой фазы, возникающие в пределах старой фазы –  $\omega \sim 50 \div 150 \text{ нм}^3$ , т.е. содержащие около 100 молекул кислоты. Найдены относительные вклады в общее изменение энергии межмолекулярного взаимодействия при фазовых переходах из-за нарушения взаимной укладки метиленовых последовательностей и концевых групп, образующих водородные связи в межламелярных промежутках. Низкие значения энтальпии фазовых переходов I рода (от 18 до 60 J/g) для карбоновых кислот свидетельствуют о пониженной плотности упаковки метиленовых последовательностей внутри сердечников ламелей вследствие возникновения дефектов при укладке больших карбоксильных групп в межламелярных прослойках кристаллов. Методом ИК-Фурье спектроскопии при ступенчатом повышении температуры ( $\Delta T \sim 0.1 \div 0.2 \text{ K}$ ) в тридекановой кислоте проанализированы температурные изменения полос поглощения, соответствующих различным модам колебаний. Наблюдаемая зависимость характеристических полос поглощения от температуры в области фазового перехода I рода, свидетельствует об изменении типа элементарной кристаллографической субъединицы при структурном фазовом переходе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, код проекта 10-03-01127.

## **О-8 ДИНАМИКА ЗАРЯЖЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СТРУИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

*А. В. Субботин*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Изучена динамика заряженной струи, формирующейся из полимерного раствора в процессе электроспиннинга, в зависимости от проводимости, вязкости, поверхностного натяжения и других характеристик самой жидкости, а также внешнего поля  $E$  и расхода жидкости  $Q$ . Для описания вязкоупругого поведения раствора использовано реологическое уравнение FENE-R модели, которое учитывает конечную растяжимость полимерных цепей и характеризуется одним временем релаксации. Идентифицировано два механизма стабилизации струи, возникающих соответственно при больших и малых расходах жидкости. Показано, что при малых расходах диаметр струи уменьшается, а величина тока увеличивается с увеличением коэффициента электропроводности и напряженности электрического поля. При этом диаметр и ток растут с увеличением расхода жидкости. В случае больших расходов диаметр струи и величина тока показывают немонотонное поведение с увеличением напряженности поля и практически не зависят от величины расхода жидкости. В координатах  $(E, Q)$  предсказано существование двух типов областей, где возможно формирование стабильной струи. Полученные результаты качественно согласуются с имеющимися экспериментами.

## **О-9 КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ – АМОРФИЗАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК ОБРАТИМЫЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС**

*К.В. Почивалов, Л.Н. Мизеровский*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*

*E-mail: pkv@isc-ras.ru*

Специфика линейных гибкоцепных полимеров как термодинамической фазы состоит в том, что линейные размеры компонента, участвующего в межфазном обмене (макромолекула), и частиц, по отношению к которым в полимере реализуется фазовый переход первого рода – образование областей с дальним трехмерным порядком (элементарные звенья), не сопоставимы. В результате возникает проблема однозначной трактовки фазового состояния такого полимера, находящегося в твердом агрегатном состоянии. При исследовании фазовых равновесий с участием низкомолекулярных жидкостей такие полимеры принято считать однофазными – кристаллическое вещество, состоящее из сильно дефектных кристаллов. При рентгенографических же исследованиях и анализе процессов массопереноса – двухфазными (сосуществуют аморфные и кристаллические фазы). Однако в первом случае игнорируется тот факт, что растворению таких полимеров в жидкости всегда предшествует процесс растворения в нем самой жидкости, а во втором – что области с различным уровнем порядка в расположении элементарных звеньев в принципе не отделимы друг от друга без разрушения какой-либо из них. Непротиворечивая трактовка фазового состояния таких полимеров сводится к утверждению, что частично кристаллический полимер – термодинамически неравновесная (метастабильная) устойчиво микрогетерогенная жидкость, в которой соотношение между количествами аморфных и кристаллических областей, но не фаз, определяется условиями термомеханического равновесия, отвечающего равенству избыточной энергии Гиббса проходных цепей и энергии кристаллической решетки наиболее дефектных (или связанных с большим числом проходных цепей) кристаллитов в расчете на один атом основной цепи полимера.

В докладе на примере ПЭНП и изотактического ПП показано существование значительных температурных интервалов, в которых упомянутое выше термомеханическое равновесие является обратимым, а верхняя граница этого интервала тем ближе к температуре плавления последних кристаллитов полимера  $T_m^0$ , чем ближе к  $T_m^0$  температура начала кристаллизации.

## **О-10 МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТА ИЗ БИОЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ГИДРОКСИАПАТИТА И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ**

*Н.А. Бульенков<sup>1</sup>, Е.А. Желиговская<sup>1</sup>, В.В. Клечковская<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

*<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва*

Композит из гидроксиапатита (ГА) и кристаллической целлюлозы, вырабатываемой бактериями *Acetobacter Xylinum* (КЦ Иβ [1]), имеет практическое значение для фармакологии, а процесс его образования в водной среде из ГА и геля КЦ Иβ был исследован экспериментально [2]. Структурный механизм этого процесса может быть изучен только методом моделирования, так как прямые экспериментальные методы исследования подобных процессов самоорганизации на атомно-молекулярном уровне в настоящее время отсутствуют [3]. Ранее было показано, что самоорганизация биологических и бионеорганических систем в водной среде происходит с обязательным участием связанной воды [4], которая возникает на границах раздела фаз. Мы предполагаем, что в процессе образования указанного нанокompозита ведущая роль также принадлежит связанной воде, структурированной на боковых гранях кристаллов биоцеллюлозы.

Моделирование структурного механизма данного процесса проводится в несколько этапов: (1) подбор модели структуры поверхностного слоя (ПС) воды [5], соразмерной с экспериментально идентифицированными гранями кристаллов КЦ Иβ; (2) иллюстрация соответствия мотивов свободных водородных связей на поверхности данной модели структуры ПС и на имеющихся гранях КЦ Иβ; (3) выявление граней ГА, соразмерных с выбранной моделью структуры ПС воды, адсорбированной на гранях КЦ Иβ; (4) проверка того, что используемая модель структуры ПС воды может играть роль темплаты для образования выявленных граней ГА, так как на ней могут быть иммобилизованы в нужных местах как катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , так и анионы  $\text{PO}_4^{3-}$ . Показано, что параметры двух взаимно перпендикулярных направлений на кристаллическом аппроксиманте структуры ПС воды [5] и на гранях (110) КЦ Иβ и  $[11\bar{2}0]$  ГА соразмерны между собой, что делает возможным эпитаксиальный рост грани  $[11\bar{2}0]$  ГА на ПС воды, смачивающем грань (110) КЦ Иβ. Построены соответствующие структурные модели.

[1] В.В. Клечковская и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 813.

[2] Ю.Г. Баклагина и др. // Высокомолек. соед., Сер. А. 2010. Т. 52. № 4. С. 615.

[3] Н.А. Бульенков // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. СС. 729–746.

[4] Н.А. Бульенков // Биофизика. 2005. Т. 50. № 5. С. 934.

[5] Н.А. Бульенков, Е.А. Желиговская // Ж. физич. хим. 2006. Т. 80. № 10. С. 1784.

## **О-11 ТЕОРИЯ МЕДЛЕННЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ И РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ**

*В.Н. Покровский*

*Московский Государственный Университет Экономики, Статистики и  
Информатики, Москва*

Чтобы интерпретировать релаксационное поведение системы перепутанных линейных полимеров в терминах макромолекулярной динамики, был развит подход, который позволяет систематически изучать отклонения от динамики Рауза при учёте немарковского и анизотропного шума. Введение определенной формы немарковской динамики приводит к появлению промежуточной длины, которая соответствует радиусу трубы и/или длине макромолекулы между смежными переплетениями  $M_e$ . Теория указывает на существование перехода при  $M \approx 10 M_e$  и позволяет получать последовательную интерпретацию экспериментальных данных, связанных с динамическим поведением линейных макромолекул как в слабо (длина макромолекул  $M < 10 M_e$ ), так и сильно (длина макромолекул  $M > 10 M_e$ ) перепутанных системах полимеров в терминах немногих феноменологических (или лучше сказать, мезоскопических) параметров. Обзор полученных результатов содержит монография: V.N. Pokrovskii, *The Mesoscopic Theory of Polymer Dynamics*, Second Ed. Springer, Dordrecht-Heidelberg-London-New York, 2010.

Механизм релаксации различен до и после перехода. Рептационное движение макромолекул возможно лишь в системах очень длинных макромолекул ( $M > 10 M_e$ ), к которых применима также известная модель рептации-трубка. С точки зрения рассмотренной модели основного стохастического движения, радиус трубы и положения частиц в этой модели являются, фактически, средними величинами, непосредственное введение которых приводит к упрощенной, механистической модели. Модель рептации-трубка не имеет никакого смысла по другую сторону точки перехода ( $M < 10 M_e$ ).

Теория формализует знание о динамике макромолекулы. Адекватное мезоскопическое уравнение позволяет нам развить теорию различных явлений (диффузия, вязкоупругость, оптическое двулучепреломление, рассеивание нейтронов, диэлектрическая релаксация и так далее) и, в частности сформулировать определяющие уравнения для линейных полимеров, которые, из-за разницы механизмов релаксации, оказываются различными для двух типов перепутанных систем. Кроме эмпирического оправдания, мезоскопический эффективно-полевой подход нуждается также в надлежащем микроскопическом оправдании.

## **О-12 МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЦВИТТЕРИОНОВ В СРЕДАХ С РАЗНОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ И pH**

*А.А. Лезов<sup>1</sup>, Г.Е. Полушина<sup>1</sup>, П.С. Власов<sup>2</sup>, А.В. Лезов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,*

<sup>2</sup>*Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург*

Полимерные цвиттерионы (ПЦ) привлекают особое внимание в связи с уникальными физико-химическими свойствами, которые обуславливают их широкое практическое использование в качестве материалов биосенсоров, амфотерных буферов для электрофореза, моделей протеинов и др. В последние годы влияние pH и ионной силы среды на конформационные переходы в молекулах ПЦ в водных растворах интенсивно исследуется экспериментально и теоретически. Установлено, что в бессолевом предельно разбавленном растворе молекулы электронейтрального полицвиттериона могут находиться в глобулярной конформации. Увеличение ионной силы раствора вызывает набухание макромолекул и их переход в конформацию статистического клубка. Вместе с тем, исследования влияния химической структуры молекул и свойств среды на конформационные свойства ПЦ остаются немногочисленными. В первую очередь это можно связать с их ограниченной растворимостью в воде в широком диапазоне значений pH.

В последние годы синтезированы новые ПЦ, которые хорошо растворяются в воде в широком диапазоне значений pH, что открывает новые возможности для исследования общих закономерностей влияния pH и ионной силы среды на конформационные свойства макромолекул.

В настоящей работе обсуждаются молекулярные свойства поликарбоксиветаинов с разной длиной алифатического спейсера, соединяющего положительный и отрицательный заряды повторяющегося звена, сополимеров поли(2-(диаллил(метил)аммонио)ацетата) с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом (ДАДМАХ), а также сополимеров ДАДМАХ с малеиновой кислотой разного состава. На основе анализа данных, полученных методами статического и динамического рассеяния света, вискозиметрии установлено влияние химической структуры и состава ПЦ на конформационные свойства молекул в средах с разной ионной силой и pH.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (номер проекта 11-03-00739).

*Тезисы стендовых докладов*

# **Р-1 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ**

*Л.В. Адамова, С.А. Вишневков, Е.Ю. Каракулова*

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

Широкий круг термодинамических исследований полимерных растворов, проведенный А.А. Тагер с сотр., позволил установить взаимосвязи между термодинамическими параметрами смешения и природой растворенного полимера, оценить влияние на термодинамику растворения гибкости и плотности упаковки цепей полимеров, наличия химической сетки, критических температур растворения. В настоящее время большой интерес вызывают полимеры, обладающие повышенной жесткостью макроцепей и способные при растворении в соответствующих растворителях образовывать мезофазу. К таким полимерам относятся эфиры целлюлозы, которые могут формировать как термотропные, так и лиотропные жидкокристаллические фазы. Цель настоящей работы – термодинамический анализ взаимодействия компонентов систем эфиры целлюлозы – низкомолекулярные жидкости.

Изучена статическая изотермическая интервальная сорбция паров хлороформа, диоксана, этанола, воды простыми эфирами целлюлозы, различающимися размером и полярностью заместителей. Рассчитаны изменения химических потенциалов растворителей  $\Delta\mu_1$ , полимеров  $\Delta\mu_2$ , средние удельные энергии Гиббса  $\Delta g^m$  смешения полимеров с низкомолекулярными жидкостями и параметры взаимодействия полимер – растворитель  $\chi_1$  Флори – Хаггинса. Исследована низкотемпературная сорбция паров азота и оценена пористая структура полимеров.

Оценена роль процессов физической адсорбции и набухания в процессах поглощения низкомолекулярных жидкостей полимерами. Показано, что изменение сорбционной способности и термодинамического сродства к растворителям коррелирует с интенсивностью взаимодействий в полимерах за счет водородных связей, обнаруженных с помощью ИК – спектроскопических измерений.

Обнаружено, что параметр взаимодействия полимер – растворитель  $\chi_1$  Флори – Хаггинса, рассчитанный как остаточный химический потенциал растворителя, изменяется симбатно с изотермами сорбции и резко зависит от концентрации раствора. Параметр  $\chi_1$ , рассматриваемая как константа взаимодействия, имеет преимущества в качестве характеристики термодинамического сродства полимера к растворителю.

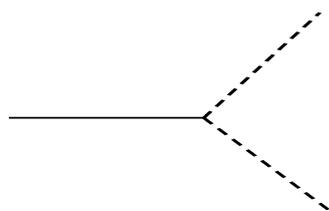
Установлено, что растворимость изученных эфиров целлюлозы в низкомолекулярных жидкостях определяется донорно – акцепторными взаимодействиями, в которых полимеры проявляют донорные свойства.

## Р-2 МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ АВ<sub>2</sub> СОПОЛИМЕРАХ

*М.А. Алиев, Н.Ю. Кузьминых*

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва*

В рамках теории слабой сегрегации исследовано микрофазное расслоение в несжимаемом расплаве полидисперсного трехлучевого звездообразного блоксополимера, макромолекулы которого представляют собой соединенные в одной точке линейные А-блок и два В-блока (Рис.1). В предположении, что количество мономерных звеньев в А-блоке описывается распределением Шульца-Зимма, и приближении первой гармоники построены фазовые диаграммы расплава, содержащие области устойчивости ламеллярной (LAM), гексагональной (HEX) и объемноцентрированной кубической (BCC) мезофаз. В рамках теории среднего поля показано, что увеличение коэффициента полидисперсности  $K_A$  А-блока в рассматриваемом расплаве приводит к повышению температуры перехода в упорядоченное состояние. По сравнению с монодисперсным случаем (Рис.2а) [1],



полидисперсность А-блока приводит к значительному увеличению областей занимаемыми гексагональной и объемноцентрированной кубической мезофазами, в той части фазовой диаграммы, где значение доли полидисперсной компоненты (А)  $X_A$  меньше объемной доли монодисперсной компоненты (В) (Рис. 2е) [2].

Рис. 1. АВ<sub>2</sub> сополимер

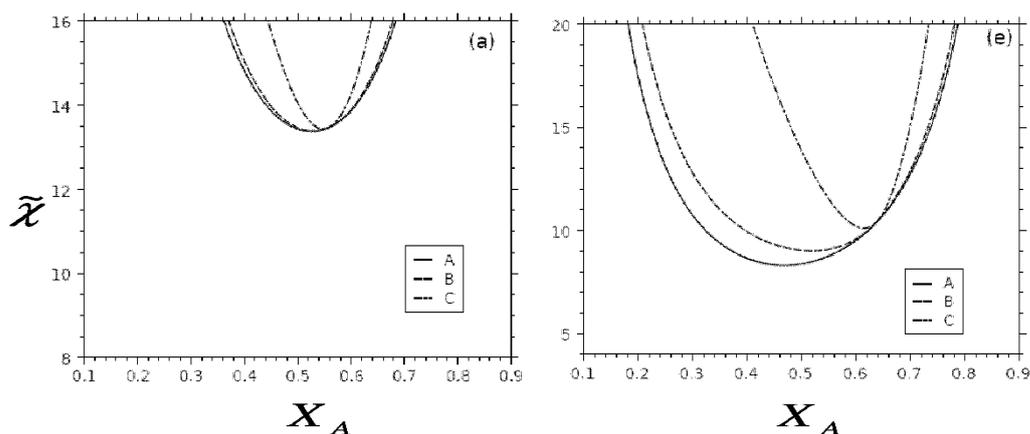


Рис. 2. Фазовые диаграммы в монодисперсном ( $K_A=1$ ) (слева) [1] и полидисперсном ( $K_A=2$ ) [2] (справа) случаях. Линии переходов: А (DIS-BCC), В (BCC-HEX), С (HEX-LAM).

[1] A. V. Dobrynin and I. Ya. Erukhimovich, *Macromolecules* **26**, 276 (1993)

[2] М.А.Алиев and Н.Ю.Кузьминых, *Physica A* **390**, 3245 (2011)

### **Р-3 ИК- И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ TiO<sub>2</sub> (РУТИЛ)**

*Л.Б. Анискина, Р.А. Кастро, Е.А. Карулина, Б.А. Тазенков, О.В. Чистякова  
НИИ физики РГПУ им. А.И.Герцена, Санкт-Петербург*

Исследовались пленки чистого ПЭВД и ПЭВД +0,5% TiO<sub>2</sub> толщиной 70 мкм, а также ПЭВД +2% TiO<sub>2</sub> толщиной 200 мкм и ПЭВД +5% TiO<sub>2</sub> толщиной 120 мкм. Пленки ПЭВД изготавливались из гранул, в качестве наполнителя использовался дисперсный TiO<sub>2</sub> со средним размером частиц 0,1-0,8 мкм. ИК-спектры пропускания получены на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 в диапазоне 400-5000 см<sup>-1</sup>. Измерения диэлектрических параметров проводились в диапазоне частот от 10<sup>-2</sup> Гц до 10МГц на спектрометре «Concept 41» в температурном интервале 20-120<sup>0</sup>С.

В ИК-спектрах пленок с наполнителем наряду с фундаментальными полосами полимерной матрицы чистого ПЭВД отчетливо видны характерные полосы рутила, соответствующие плазменным колебаниям ионов Ti<sup>4+</sup> и ионов O<sup>2-</sup> в структуре рутила. В пленках ПЭВД наблюдаются дублеты, связанные с заряд-дипольными комплексами (вакансии протонов и гидридионов) в полимерных цепях. Из сравнения ИК-спектров образцов чистого ПЭВД и ПЭВД с различным процентным содержанием рутила можно сделать вывод о том, что с введением рутила возрастает концентрация глубоких ловушек носителей заряда, связанных с заряд-дипольными комплексами.

Методом диэлектрической спектроскопии измерялись зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ), тангенса диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) от частоты и температуры для образцов толщиной порядка 300 мкм. Сравнивались зависимости диэлектрической проницаемости от частоты  $\epsilon'(v)$  для образцов ПЭВД с различным содержанием рутила в температурном интервале 20 – 100 °С и зависимости  $\epsilon'(T)$  при частоте примерно 1 кГц. Введение рутила приводит к изменению измеряемой диэлектрической проницаемости. Это можно объяснить изменением надмолекулярной структуры полимерной матрицы, т.к. в присутствии рутила повышается плотность и кристалличность полимера, происходящее уже в процессе изготовления композита.

Интерпретация экспериментальных данных дается на основе предложенной нами ранее полиэлектролитной модели полимерного диэлектрика. Заряженные вакансии возникают при взаимодействии физически сорбированных молекул воды. При достаточной концентрации этих центров реализуется механизм кристаллизации полимера благодаря выпрямлению цепей вследствие электростатического взаимодействия одноименных зарядов в цепи.

## **Р-4 ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРЕЙЗИНГА ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕД**

*О.В. Аржакова, А.А. Долгова, Л.М. Ярышева, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев  
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Изучены закономерности деформирования полимерных синтетических волокон на основе аморфного стеклообразного ПЭТФ в присутствии физически активных жидких сред в периодическом и в непрерывном режиме по механизму классического крейзинга. Исследованы стадии процесса крейзинга (зарождения, роста, уширения крейзов) и выявлены специфические особенности деформирования полимерных волокон ПЭТФ. В широком интервале степеней вытяжки (50 – 400%) методом прямых микроскопических наблюдений изучены особенности формирования и эволюции возникающей в полимерном волокне фибриллярно-пористой структуры в процессе вытяжки. Показано, что при невысоких степенях вытяжки деформирование протекает по механизму 100% крейзинга. По мере увеличения степени вытяжки и ширины раскрытия каждого отдельного крейза наблюдается постепенное сужение поперечного сечения волокна в крейзованной его части за счет коагуляции высокодисперсного фибриллизованного материала крейза. Прямыми микроскопическими наблюдениями установлено, что удаление жидкой активной среды из фибриллярно-пористой структуры волокна ПЭТФ приводит к значительной интенсификации процесса коагуляции и к резкому сужению поперечного сечения волокна, при этом происходит формирование в полимерном крейзованном волокне уникального поперечного рельефа, который составлен чередующимися крейзами в виде цилиндрических микрошеек и зон исходного неориентированного полимера. Показано, что независимо от макроскопической степени вытяжки диаметр волокна в узкой его части представляет собой постоянную величину, которая определяется естественной степенью вытяжки полимера. Факт неизменности диаметров широких и узких фрагментов крейзованного волокна свидетельствует о поверхностном механизме реализации крейзинга на стадии уширения крейзов. Данные исследования представляют интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения для получения различного рода функциональных волокон ПЭТФ за счет введения целевых добавок, например, сенсорных красителей для получения фоточувствительных сенсорных полимерных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 14.740.11.0909, гранта Президента для государственной поддержки Ведущих научных школ НШ-324.2012.3.*

## **Р-5 ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ТОНКИХ СЛОЯХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА С СУЛЬФОЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ.**

*Ю.Г. Баклагина<sup>1</sup>, С.В. Кононова<sup>1</sup>, В.В. Клечковская<sup>2</sup>, В.А. Петрова<sup>1</sup>, Е.В. Кручинина<sup>1</sup>,  
Д.П. Романов<sup>1</sup>, А.Н. Бугров<sup>1</sup>, А.С. Орехов<sup>2</sup>, В.А. Елохин<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, С-Петербург*

*<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Москва*

*<sup>3</sup>ЗАО «Научные приборы», Санкт-Петербург*

Хитозан (ХЗ), обладая уникальными биологическими свойствами (биосовместимость, антимикробная активность и т.д.), способен образовывать с другими полиэлектrolитами нековалентные комплексы (ПЭК). Изучению процессов взаимодействия хитозана с полианионами при различных способах комплексообразования посвящено большое количество работ. Используя метод послойного нанесения раствора одного полииона на гелеподобную пленку другого, нами были получены полиэлектrolитные мембраны на основе поликатиона хитозана (ХЗ) со степенью дезацетилирования 80 % и полианионов сульфэтилцеллюлозы (СЭЦ) со степенями замещения (СЗ) 40, 80 или 100 сульфэтильных групп на 100 ангидроглюкозных звеньев.

Методом рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и ЭДС микроанализа исследованы состав и структура мультислойных композитов. Установлено, что при формировании ПЭК СЭЦ(сз=80)–ХЗ вследствие электростатического взаимодействия образуются «узлы» полимерной сетки, концентрация которых в слое ПЭК инициирует кристаллизацию хитозана. Характер упорядоченности данной структуры определяется комплементарностью двух полимеров и степенью реализации полиэлектrolитных контактов на границе слоев, т.е. соотношением положительно заряженных групп хитозана ( $-\text{NH}_3^+$ ) и отрицательно заряженных групп сульфэтилцеллюлозы ( $-\text{SO}_3^-$ ). Разработан прямой метод изучения структуры тонких полимерных слоев в составе мультислойных пленок с использованием установки Дифрей-401, что позволяет конструировать полимерные мембраны, опираясь не только на транспортные характеристики, но и на информацию о структуре формируемых промежуточных слоев. Методом сканирующей электронной микроскопии и ЭДС – микроанализа был определен элементный состав и толщина слоев мультислойных мембран.

## Р-6 ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*В.М. Балакин, А. А. Галямов, Д.Ш. Гарифуллин*

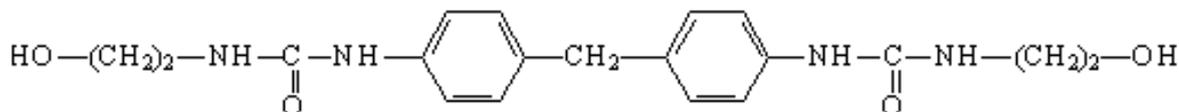
*ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», Екатеринбург*

Полиуретаны (ПУ), благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств, широко применяются в различных областях промышленности и народного хозяйства. В связи с этим проблема переработки отходов полиуретанов является актуальной задачей [1].

Данная работа посвящена изучению реакции аминолита полиуретанов на основе сложных эфиров.

Реакцию аминолита проводили в трехгорлой колбе, снабженной перемешивающим устройством и обратным холодильником при температуре 140-180<sup>0</sup>С. Массовое соотношение ПУ:МЭА составляло от 1:1 до 1:2. Время реакции 3-5 ч. После охлаждения, продукты аминолита представляли собой пастообразные вещества красно-коричневого цвета.

В результате аминолита наблюдается полная деструкция полиуретанов. Из продуктов аминолита было выделен продукт, который по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, было идентифицирован как 1,1'-(4,4'-метиленис(4,1-фенилен))бис(3-(2-гидроксиэтил)мочевина) (III):



На основе аминоксодержащих продуктов аминолита полиуретанов, были получены азотфосфорсодержащие огнезащитные составы для древесины, обладающие высокой огнезащитной эффективностью [2].

### Список цитируемых источников

[1] Балакин В.М. Химические методы утилизации полиуретанов (обзор) /В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин // Пластические массы – 2011. - № 10 – с. 50-56.

[2] Балакин В.М. Азотфосфорсодержащие огнезащитные составы на основе продуктов аминолита полиуретанов/ В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин, С.В. Ислентьев// Пожаровзрывобезопасность. – 2011. - №8 – с. 13-15

## Р-7 ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ЭТАНОЛАМИНАМИ

*В.М. Балакин, А.В. Стародубцев, В. Е. Кычанов*

*ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», Екатеринбург*

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из самых востребованных полимерных материалов и используется для производства изделий различного назначения (пластиковые бутылки, волокна, одноразовая посуда, медицинское оборудование и т. д. [1]). В связи с этим возникает проблема утилизации отходов возникающих в процессе изготовления изделий и после их эксплуатации.

Ранее работами кафедры переработки пластических масс было показано, что в результате реакции аминлиза ПЭТФ в моноэтаноломином образуются амиды терефталевой кислоты [2].

В данной работе изучена реакция взаимодействия ПЭТФ с диэтаноломином и триэтаноломином. Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа было установлено, что в результате реакции ПЭТФ с диэтаноломином и триэтаноломином образуется терефталевая кислота. Таким образом реакция ПЭТФ с диэтаноломином и триэтаноломином идет полная деструкция ПЭТФ с образованием терефталевой кислоты. Степень деструкции ПЭТФ этаноломинами оценивали по изменению аминного числа (моноэтаноломин) и кислотного числа (диэтаноломин и триэтаноломин).

Из азотсодержащей части продукта аминлиза ПЭТФ были получены азотфосфорсодержащие огнезащитные составы для древесины.

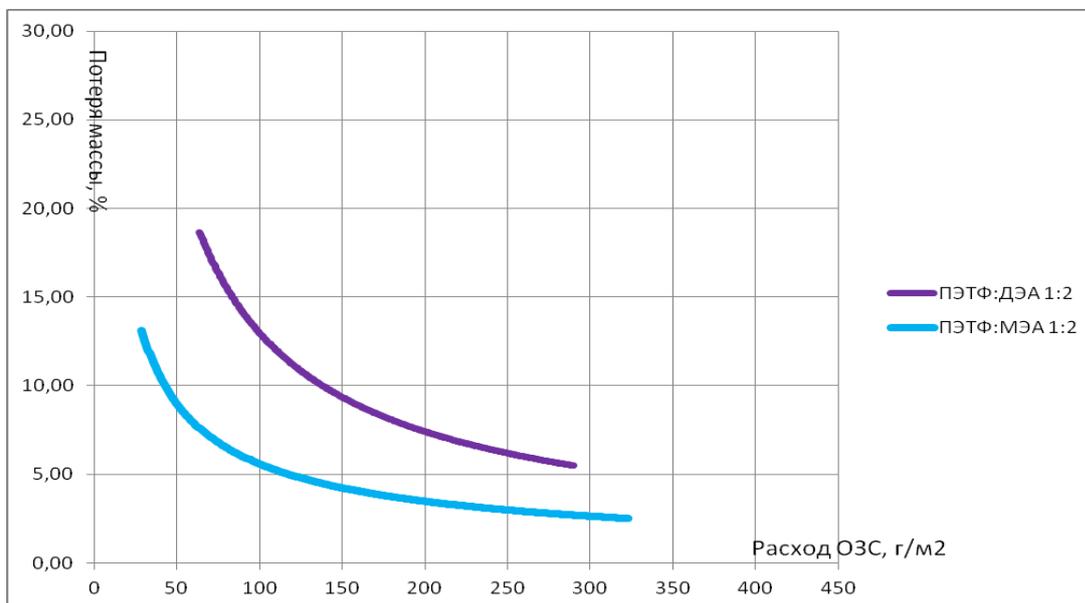


Рисунок 1. Зависимость потери массы образцов сосны размерами 150\*60\*30 мм в зависимости от расхода огнезащитного покрытия.

[1] Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) // Polymery.ru / Новые технологии переработки пластмасс. 2010. URL: <http://www.polymery.ru/material.php?id=40&sword=%EF%FD%F2%F4> (дата обращения 20.12.2010)

[2] Балакин В. М. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминлиза полиэтилентерефталата моноэтаноломином // В. М. Балакин, А. В. Стародубцев, М. А. Красильникова, А. П. Киселева, Пожаровзрывобезопасность, 2011. Т. 20, № 9, с 26-30.

## **Р-8 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

*А.И. Барабанова<sup>1</sup>, О.Е. Филиппова<sup>2</sup>, Е.С. Афанасьев<sup>1</sup>, А.А. Аскадский<sup>1</sup>, А.Р. Хохлов<sup>2</sup>*

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

*<sup>2</sup>Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Введение наночастиц неорганического наполнителя в традиционные полимерные материалы приводит к формированию органо-неорганических нанокomпозитов с уникальными свойствами, нередко превосходящими свойства ненаполненных полимеров. В частности, добавление наночастиц диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в эпоксидные смолы способствует улучшению их термических свойств (температура стеклования ( $T_{\text{ст}}$ ) и коэффициент термического расширения (КТР)). Увеличение  $T_{\text{ст}}$  и уменьшение КТР полимерной матрицы происходит из-за затруднения сегментальной подвижности полимерных цепей в результате их взаимодействия с наночастицами, и поэтому одной из основных задач в синтезе эпоксидных нанокomпозитов является модификация поверхности наночастиц введением функциональных групп, которые обеспечат взаимодействие полимерной матрицы с наночастицами.

Цель настоящего исследования состояла в исследовании влияния концентрации функциональных групп, привитых на поверхность наночастиц на КТР и  $T_{\text{ст}}$  нанокomпозитов. Циклоалифатическая эпоксидная смода – диэпоксид тетрагидробензилового эфира тетрагидробензойной кислоты, была использована в качестве полимерной матрицы, а 10 нм наночастицы  $\text{SiO}_2$  с привитыми на поверхность ангидридными группами – в качестве неорганического наполнителя. Введение ангидридных групп на поверхность наночастиц  $\text{SiO}_2$  обеспечивает сильное ковалентное связывание между наночастицами и полимерной матрицей. Показано, что в зависимости от концентрации ангидридных групп нанокomпозиты могут демонстрировать или повышенные, или пониженные значения  $T_{\text{ст}}$  по сравнению с  $T_{\text{ст}}$  ненаполненного полимера. Введение наночастиц с низкой концентрацией ангидридных групп приводит к получению нанокomпозитов с пониженными значениями  $T_{\text{ст}}$ , вследствие пластифицирующего действия наполнителя. С другой стороны, наночастицы, содержащие максимально возможное количество привитых ангидридных групп, увеличивают  $T_{\text{ст}}$ . Наиболее значительный эффект наполнителя – увеличение  $T_{\text{ст}}$  до  $210^\circ\text{C}$  – был достигнут при введении 20 вес. % наночастиц  $\text{SiO}_2$  с 0.5 ммоль/г привитых ангидридных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

## **Р-9 МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ**

*А.И. Барабанова<sup>1</sup>, Т.А. Пряхина<sup>1</sup>, Б.Г.Завин<sup>1</sup>, А.Г.Буяновская<sup>1</sup>, М.Г. Езерницкая<sup>1</sup>,  
Б.В. Локишин<sup>1</sup>, А.С. Перегудов<sup>1</sup>, О.Е.Филиппова<sup>2</sup>, А.Р. Хохлов<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Работа посвящена модификации наночастиц двуокиси кремния (SiO<sub>2</sub>) прививкой ангидридных групп, обеспечивающих ковалентное связывание наночастиц с эпоксидной смолой при получении нанокомпозитов. Введение модифицированных наночастиц SiO<sub>2</sub> в эпоксидную смолу улучшает термические свойства полимера и делает возможным использование полученных оптически прозрачных нанокомпозитов для производства активных матриц для ЖК-дисплеев.

Модификация поверхности SiO<sub>2</sub> происходит в результате реакции между SiOH-группами на поверхности частиц и алкокси-группами модификатора. В качестве модификатора использовали ангидрид 3-(триэтоксисиллил)-пропилянтарной кислоты. Ангидрид-модифицированные наночастицы были охарактеризованы элементным анализом, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, и атомной силовой микроскопии (АСМ).

Исследовано влияние исходной концентрации ангидрида-модификатора и продолжительности реакции на количество привитых ангидридных групп. Количество синанольных групп на поверхности немодифицированных наночастиц диоксида кремния составляет примерно 0.5 ммоль на 1 г диоксида кремния. Однако только половина поверхностных силанольных групп взаимодействует с этоксигруппами ангидрида-модификатора. Неполная конверсия Si–ОН групп может быть обусловлена стерическими препятствиями, которые создают уже привитые на поверхность наночастиц ангидридные группы присоединению новых функциональных групп. Методом АСМ показано, что химическая модификация поверхности наночастиц SiO<sub>2</sub> не меняет их размер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

**Р-10                    МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ АЛЬГИНАТНЫЕ  
МИКРОГЕЛИ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫЧИ**

*А.И. Барабанова<sup>1</sup>, А.Г. Буюновская<sup>1</sup>, О.Е. Филиппова<sup>2</sup>, А. Р. Хохлов<sup>2</sup>*

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

*<sup>2</sup>Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва*

Работа посвящена созданию магниточувствительных альгинатных микрогелей, обеспечивающих направленную доставку и контролируемое выделение инкапсулированного в них сшивающего агента в зону реакции. Подобные микрогели могут применяться при получении необратимых гелей из растворов полимеров для блокирования водоносных слоев с целью повышения нефтеотдачи скважин.

В качестве магнитного наполнителя использованы микрочастицы  $Fe_3O_4$ ,  $\gamma-Fe_2O_3$  и  $CoO.Fe_2O_3$ . Микрогели получали прикапыванием суспензии магнитного наполнителя в 0,9-1,75 % водном растворе альгината натрия в водные растворы  $CaCl_2$  или  $BaCl_2$ . В качестве сшивающего агента (инкапсулянта) использовали борную кислоту, выделение которой в 5% водный раствор поливинилового спирта приводит к формированию необратимого геля.

Исследовано влияние неоднородного магнитного поля на кинетику выделения сшивающего агента из альгинатных микрогелей. Установлено, что выделение инкапсулянта может быть постепенным или взрывным в зависимости от величины модуля упругости  $G'$  микрогелей, определенного в условиях одноосного сжатия. В свою очередь модуль упругости определяется концентрацией  $CaCl_2$  и  $BaCl_2$ , а также типом магнитного наполнителя и его концентрацией. Установлено, что  $\gamma-Fe_2O_3$  и  $CoO.Fe_2O_3$  в отличие от  $Fe_3O_4$  взаимодействуют с карбоксильными группами альгината натрия, повышая степень сшивки альгинатного геля и значительно увеличивая  $G'$  (на 40%). Рассмотрено влияние водных растворов  $KCl$  и  $NaCl$  на  $G'$  и характер разрушения микросфер. Показано, что присутствие солей щелочных металлов приводит к снижению  $G'$ , зависящему от состава и концентрации соли. Определена область значений  $G'$ , при которых происходит деформация и разрушение альгинатных микросфер в магнитном поле напряженностью от 2 до 19 кЭ. В условиях деформации альгинатных микрогелей наблюдается постепенное выделение инкапсулянта, ускоряемое действием магнитного поля на 30 % по сравнению с выделением в отсутствие поля. При разрушении микросфер происходит взрывное выделение инкапсулированного в них сшивающего агента.



## **Р-12 ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА**

*Е. И. Бобрицкая, Д.Э. Темнов, Р.А. Кастро*

*НИИ физики Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург*

Были исследованы полимерные пленки на основе хитозана со степенью деацетилирования  $\cong 95\%$  толщиной 60-80 мкм методами диэлектрической и термоактивационной спектроскопии.

В частотном диапазоне  $10^2 - 10^6$  Гц обнаружены два релаксационных процесса. При низких температурах наблюдается  $\beta$  – процесс с максимумом при  $20^\circ\text{C}$  на частоте 1 кГц, который смещается в область более высоких частот при увеличении температуры. При высоких температурах проявляется  $\alpha$  – процесс с широким максимумом в области  $120^\circ\text{C}$ .

В низкотемпературной области релаксация может быть обусловлена в основном влиянием воды, присутствие которой приводит к возникновению водородных связей с  $-\text{OH}$  и  $-\text{NH}_2$  группами или уксусной кислоты, испаряющейся в данной температурной области. По температурной зависимости  $\beta$  – релаксации в координатах Аррениуса рассчитана энергия активации, которая составляет  $20,6 \pm 0,7$  кКал/моль.

Диэлектрические процессы, наблюдаемые при высоких температурах ( $120^\circ\text{C}$  и выше), характеризуются увеличением  $\epsilon''$  в области низких частот, рассчитанные значения параметра, определяемого природой механизма проводимости ( $s = -0.928 \pm 0.002$ ) при  $T = 120^\circ\text{C}$  в диапазоне частот  $10^2 \div 10^4 \text{ c}^{-1}$  указывают на существование неомического механизма переноса заряда.

На спектрах токов термостимулированной поляризации обнаружено 5 релаксационных процессов. Термическая обработка (выдержка при  $80^\circ\text{C}$  в течение 10 минут) пленок приводит к существенному уменьшению величины первых двух пиков ( $25^\circ\text{C} - 35^\circ\text{C}$  и  $70^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ ), что свидетельствует в пользу влияния испарения уксусной кислоты на релаксационные процессы в данной области температур. Существенное увеличение тока в высокотемпературной области ( $T > 200^\circ\text{C}$ ) связано с деструкцией полимера при повышенных температурах.

На спектрах ТСД наблюдаются два релаксационных процесса в области температур  $50^\circ\text{C}$  ( $\beta$  - пик) и  $120^\circ\text{C}$  ( $\alpha$  - пик), что находится в хорошем согласии с результатами диэлектрической спектроскопии. Положение и высота  $\beta$  - пика существенно зависит от температуры поляризации образца, что может свидетельствовать о дипольном механизме поляризации с широким распределением времен релаксации от  $2,1 \cdot 10^{-14}$  до  $3,8 \cdot 10^{-15}$  с.

## **Р-13 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОМЕТРОВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИМЕРЫ**

*А.В. Большакова<sup>1</sup>, Д.А. Панчук<sup>1</sup>, М.Ю. Яблоков<sup>2</sup>, А.Б. Гильман<sup>2</sup>, Л.М. Ярышева<sup>1</sup>,  
А.Л. Волынский<sup>1</sup>, Н.Ф. Бакеев<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

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

Исследованы структурно-механические свойства нанометровых алюминиевых покрытий, нанесенных на полимеры методом термического испарения в вакууме. Метод оценки деформационно-прочностных свойств металлических покрытий основан на анализе параметров микрорельефа, возникающего при деформировании полимерных пленок с тонким покрытием. Показано, что для алюминиевых покрытий, нанесенных на лавсановые подложки, их деформационно-прочностные свойства зависят от уровня напряжения в подложке, величины деформации в подложке и толщины покрытия. Эволюция указанных величин связана с деформационным упрочнением металла при растяжении и эффектом наноструктурирования кристаллических материалов в области малых толщин.

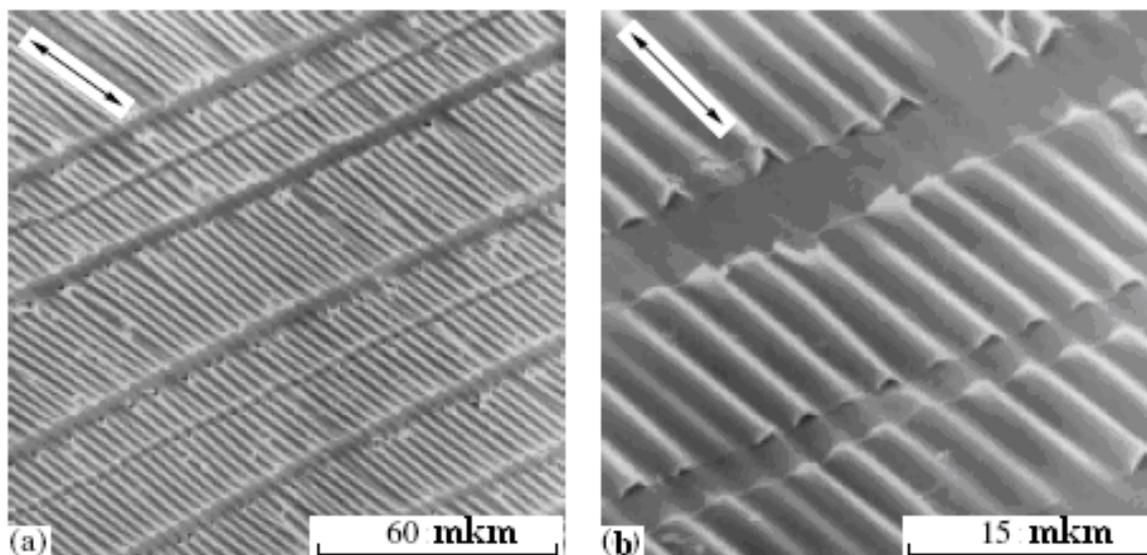


Рис. СЭМ микрофотографии ПЭТФ с алюминиевым покрытием толщиной 10 нм после растяжения на 50% при 90°C. Стрелкой указана ось растяжения полимера-подложки.

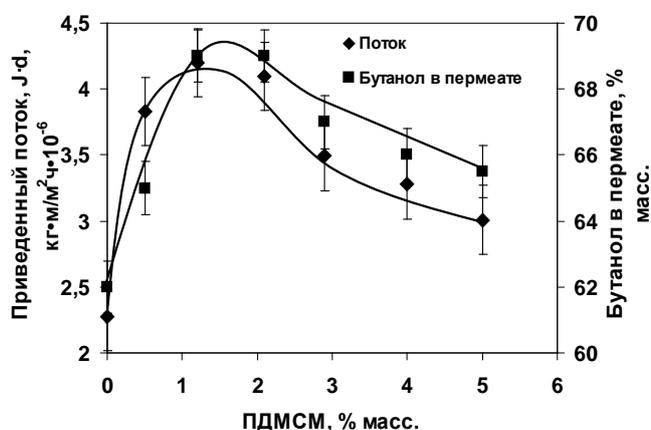
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-03-90028-Бел\_а), гранта государственной поддержки Ведущих школ (НШ 4371.2010.3) и Госконтракта № 02.740.11. 01143

# Р-14 ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМОГО СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА ПТМСП ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БУТАНОЛА ИЗ ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

*И.Л.Борисов, В.С. Хотимский, Е.Ш. Финкельштейн, Н.В. Ушаков, В.В. Волков  
Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва*

Поли-1(триметилсилил)1-пропин (ПТМСП) – один из самых высокопроницаемых, на сегодняшний день, полимеров. ПТМСП обладает хорошими пленкообразующими и механическими свойствами, что позволяет разрабатывать на его основе композиционные мембраны со сверхтонким разделительным слоем, обладающие высокими параметрами массопереноса. Известно также, что поток пермеата через мембрану и ее селективность можно существенно повысить введением в матрицу мембранного полимера различных добавок (цеолитов, аморфного оксида кремния, полимеров и др.). Полученные таким образом гибридные мембранные материалы на основе высокопроницаемого полимера ПТМСП являются одними из наиболее перспективных для первапорационного выделения бутанола из ацетон-бутанол-этанольных ферментационных смесей.

В данной работе для модификации ПТМСП был выбран кремнийорганический эластомер полидиметилсилметилтен (ПДМСМ), средневесовая молекулярная масса которого варьировалась в интервале  $M_w=430000-1000000$  г/моль. Доля добавки в гибридном материале



составляла 0-5 % масс.

На рисунке представлен пример зависимостей потока пермеата через мембрану и концентрации бутанола в пермеате от содержания ПДМСМ в композиции в процессе вакуумной первапорации 2% раствора бутанола в воде. Все зависимости имеют экстремальный характер, что говорит о

существовании композиции оптимального состава. С увеличением концентрации эластомера поток пермеата растет, достигая максимума при содержании 1-2% масс., в зависимости от молекулярной массы добавки. При этом поток увеличивался в 1,5-1,8 раза, а фактор разделения увеличивается в 1,3-1,6 раза по сравнению с чистым ПТМСП. Увеличение потока через композит, как было показано, связано с повышенной (относительно исходной матрицы) сорбцией разделяемого раствора в ПТМСП/ПДМСМ мембране.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума РАН (ПРАН - 3).

**P-15      ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
ТИПА УПОРЯДОЧЕНИЯ У ЛИНЕЙНЫХ  $\sigma$ -СОПРЯЖЁННЫХ  
ПОЛИДИАЛКИЛСИЛАНОВ ТИПА  $[RR'Si]_n$**

*С.С. Букалов, Л.А. Лейтес*

*Научно-технический центр по спектроскопии КР РАН,  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва  
E-mail: buklei@ineos.ac.ru*

Последние два десятилетия характеризуются бурным развитием химии полисиланов – высокополимеров, основная гомоатомная цепь которых состоит только из атомов Si. Эти полимеры ведут себя как сопряжённые системы, обнаруживая делокализацию  $\sigma$ -электронов вдоль основной цепи, и являются перспективными материалами для современной электроники, поскольку обладают ценными оптоэлектронными и электрофизическими свойствами. Наиболее интересным свойством полидиалкилсиланов является наличие у них фазовых переходов (ФП) первого рода типа упорядочения, которые кардинально изменяют их свойства. В результате систематического исследования многих ФП полидиалкилсиланов методами оптической спектроскопии (УФ, КР, ИК) в сочетании с ДСК и РФА авторами установлено, что три типа упорядочения, возможные для этих гребнеобразных полимеров, а именно: изменение фазового состояния, упорядочение главной цепи и упорядочение алкильных групп – не обязательно взаимосвязаны, как считалось ранее.

Наиболее распространены так называемые «термохромные ФП»; это переходы из кристаллической фазы, в которой упорядочены как главная цепь (*all-T* либо *all-A* конформация), так и алкильные заместители, в гексагональную колонную мезофазу (*hcm*) с частично разупорядоченным или спиральным (*all-D*) скелетом и разупорядоченными боковыми группами. Эти ТФП включают все три типа разупорядочения.

На примере кристаллического полимера  $[Et_2Si]_n$  при нагревании до 35°C продемонстрирован специфический тип перехода, состоящий в расширении кристаллической ячейки без изменения её симметрии. При этом не происходит изменения фазового состояния и конформации главной цепи, однако дополнительный объём приводит к «размораживанию» поворотной изомерии вокруг связей Si-C в этильных группах. Таким образом, разупорядочение заместителей не обязательно приводит к термохромизму.

У полимера  $[^nBu^nHexSi]_n$  термохромный переход состоит в изменении конформации главной цепи (из разупорядоченной в спиральную *all-D*) при сохранении беспорядка в боковых группах. Этот переход происходит «внутри» мезоморфной фазы. Аналогичные термохромные переходы, но происходящие «внутри» аморфного состояния, характерны для ряда полимеров типа  $[MeSiR]_n$  при  $R = ^nAlk > C_4$ . Все подобные переходы не являются «фазовыми» в том смысле, что не происходит межмолекулярного упорядочения, их следует называть «структурными». Таким образом, частичное упорядочение кремниевого скелета («термохромизм») может иметь место без изменения фазового состояния и без «кристаллизации» боковых цепей.

Исследования проводили при частичной финансовой поддержке РАН (программа «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи»).

**Р-16 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИДИФЕНИЛЕНСУЛЬФОФТАЛИДА**

*Л.А. Вассерман<sup>1</sup>, И.И. Бараикова<sup>3</sup>, И.Г. Плащина<sup>1</sup>, В.Г. Васильев<sup>2</sup>, В.С. Папков<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва,*

*E-mail: lwasserma@mail.ru*

*<sup>2</sup>Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

*<sup>3</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

Полимераналогичные превращения полидифениленсульфофталата (ПДФСФ) предполагают возможность получения полимеров с рядом интересных свойств, обусловленных наличием в их основной цепи боковых сульфофталатных групп. В работе применены два способа модификации макромолекул ПДФСФ посредством полимераналогичных превращений. Первый способ заключается во взаимодействии ПДФСФ с гидроокисями щелочных металлов, при этом происходит раскрытие сульфофталатного цикла и образуются полимерные соли. Второй способ состоит во взаимодействии ПДФСФ и его солей с катионными ПАВ - цетилпиридиний хлоридом (ЦПХ) и эруцил бис(2-гидроксиэтил)метиламмоний хлоридом (ЭГАХ), приводящему к образованию комплекса полимер / ПАВ.

Структурообразование в водных растворах ПДФСФ, его литиевой соли (ПДФСФ- $\text{Li}$ ), а также в их смесях с ЦПХ изучали методом динамического лазерного светорассеяния. Во всех случаях наблюдался бимодальный характер распределения частиц по размерам. Методом ЭПР спектроскопии показано, что исследуемые полимеры в разбавленных водных растворах присутствуют в виде гидрофобных ассоциатов.

Методом динамического поверхностного натяжения на границе жидкость-воздух получены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПДФСФ и ПДФСФ- $\text{Li}$  и их совместных систем с ЭГАХ и ЦПХ, имеющими различную длину углеводородного радикала. Было установлено, что значения межфазного поверхностного давления выше в совместных системах ПДФСФ- $\text{Li}$  /ЦПХ по сравнению с системами ПДФСФ/ЦПХ, а в системах ПДФСФ/ ЭГАХ, выше, чем ПДФСФ/ЦПХ. Методом двухмерной дилатантной реологии обнаружено, что адсорбционные слои исследуемых систем обладают свойствами твердоподобного тела.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 10-03-01196.

## **P-17 ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АГРОБАКТЕРИАЛЬНЫХ *ROL*-ГЕНОВ *IN VITRO* И *IN VIVO* НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА**

Л.А. Вассерман<sup>1</sup>, Т.Н. Константинова<sup>2</sup>, С.А. Голяновская<sup>2</sup>, В.Г. Васильев<sup>3</sup>, И.Г. Плащина<sup>2</sup>,  
Н.П. Аксенова<sup>2</sup>, Г.А. Романов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва  
E-mail:lwasserma@mail.ru

<sup>2</sup>Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, Москва

<sup>3</sup>Институт элементарной органической химии им. Н.Н. Несмеянова РАН, Москва

Объектами данного исследования был крахмал, экстрагированный из клубней картофеля (НТ) и из клубней, полученных в результате воздействия *rolB* and *rolC*-генов (*Agrobacterium rhizogenes*) *in vitro* и *in vivo*. Цель исследования - определить структурные особенности крахмалов, выделенных из клубней растений, подвергнутых воздействию трансгенных генов. Обнаружено, что крахмал, экстрагированный из картофеля, выращенного *in vitro* в присутствии *rolC*-генов, обладает большей термостабильностью по сравнению с крахмалом нетрансформированного варианта, сниженной энтальпией плавления и большей толщиной кристаллической ламели. Крахмал, экстрагированный из картофеля, выращенного *in vitro* в присутствии *rolB*-генов, наоборот, характеризуется меньшей термостабильностью и толщиной кристаллической ламели по сравнению с нетрансформированным вариантом. В то же время, крахмалы, выделенные из клубней, выращенных *in vivo*, характеризуется большей термостабильностью по сравнению с аналогичными крахмалами *in vitro* и, соответственно, более упорядоченной структурой. Возможные пути влияния *rol*-трансгенов на структурные и реологические характеристики крахмалов обсуждаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 10-04-00638а.

## **P-18 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В РЕЖИМЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЗАРЯДКИ**

*И.О. Волков, А.В. Наумкин, А.П. Краснов, Э.Е. Саид-Галиев, А.Ю. Николаев, В.А. Соловьева  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

При анализе методом РФЭС полимерных материалов, обладающих плохой электропроводностью, на их поверхности в результате эмиссии вторичных электронов происходит накопление положительного заряда, вызывающего смещение пиков в область больших энергий связи. Степень этой зарядки зависит от коэффициента вторичной эмиссии электронов и удельного сопротивления. Первый параметр характеризует степень образования заряда, а второй – степень его рассасывания. В случае однородной поверхности она заряжается равномерно, тогда как на неоднородной поверхности различные участки приобретают различный потенциал – данное явление называют дифференциальной зарядкой. Как правило, дифференциальную зарядку рассматривают в качестве отрицательного фактора, усложняющего проведение анализа поверхности и поэтому, используют различные способы ее нейтрализации. Однако, учитывая связь этого явления с физическими параметрами образцов, посредством управления этим явлением можно получать дополнительную информацию о составе образца. В данной работе степень зарядки поверхности полимеров регулировалась изменением полярности и величины напряжения смещения, подаваемого на держатель образца. Это приводило к увеличению или уменьшению потока электронов на образец, поступающих с фильтрующей фольги рентгеновского источника.

Анализ сверхвысокомолекулярного полиэтилена, обработанного сверхкритическим CO<sub>2</sub> при различных температурах, показал, что регистрация фотоэлектронных спектров в традиционном режиме приводит к артефактам и слабой чувствительности спектров к условиям обработки полимера, тогда как регистрация в режиме дифференциальной зарядки позволила выделить состояния в спектрах O 1s, как связанные, так и не связанные с углеродом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-01202а), ОХ7 и П25.

## **Р-19 ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ, СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ВОДА**

*С.А. Вишивков, А.Г. Галяс, А.А. Бызов*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург*

Молекулы целлюлозы и ее производных имеют жесткую спиральную конформацию и способны упорядочиваться, образуя в концентрированных растворах жидкие кристаллы холестерического типа. Дополнительная ориентация таких макромолекул, вызванная магнитным полем, приводит к расширению температурно-концентрационной области существования жидкокристаллической фазы. Однако сведения о влиянии магнитного поля на вязкость растворов эфиров целлюлозы малочисленны. Цель настоящей работы – изучение фазового равновесия и структуры водных растворов карбоксиметилцеллюлозы, а также их реологических свойств как в магнитном поле, так и в его отсутствие.

Исследовали карбоксиметилцеллюлозу производства фирмы «Aqualon-Hercules» с  $M_n = 1.2 \times 10^5$  и со степенью замещения 0.7. В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду. Растворы готовили в течение 30 – 40 суток при 293 К. Для определения типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку. Радиусы надмолекулярных частиц  $r_w$  в умеренно концентрированных и концентрированных растворах определяли методом спектра мутности. Оптическую плотность растворов определяли с помощью спектрофотометра КФК-3. Измерения вязкости растворов проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали два магнита: 1 – создающий магнитное поле с напряженностью 3.7 кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора, 2 – создающий магнитное поле с напряженностью 3.6 кЭ и направлением силовых линий, параллельным оси вращения ротора.

Определены области существования изотропных и анизотропных фаз и температуры гелеобразования системы карбоксиметилцеллюлоза – вода, размеры макромолекул и надмолекулярных частиц в широком диапазоне составов. Показано, что наложение магнитного поля приводит к росту вязкости водных растворов карбоксиметилцеллюлозы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-08-00381-а).

## **Р-20 ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ РАСТВОРОВ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*С.А. Вишивков, Е.В. Русинова, А.Г. Галяс, И.С. Иванов, А.П. Савин*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург

Реология растворов полимеров наряду с изучением термодинамических свойств полимерных систем являлась основным направлением научной деятельности А.А. Тагер. Результаты таких исследований, проведенных А.А. Тагер совместно с В.Е. Древалем и сотр., получили широкое признание в нашей стране и за рубежом. В последние годы на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета проводятся исследования реологических свойств растворов жесткоцепных полимеров – эфиров целлюлозы. Сведения о влиянии магнитного поля на вязкость растворов полимеров малочисленны. Цель настоящей работы – изучение реологических свойств и структуры растворов эфиров целлюлозы как в магнитном поле, так и в его отсутствие.

Исследовали образцы эфиров целлюлозы фирмы “Aqualon”: гидроксиэтилцеллюлозу (ГЭЦ) со степенью замещения  $\alpha=2.5$  и  $M_n=6.2 \times 10^4$  и этилцеллюлозу (ЭЦ) с  $\alpha=1.5$  и  $M_w=1.6 \times 10^5$ . В качестве растворителей использовали ДМАА и ДМФА квалификации х.ч. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 370 К. Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационной фотоэлектрической установки. Радиусы надмолекулярных частиц  $r_w$  в растворах определяли методом спектра мутности. Для изучения влияния магнитного поля на размеры частиц кювету с раствором помещали в зазор между полюсами электромагнита и выдерживали при напряженности поля 9 кЭ в течение 50 минут. Измерения вязкости растворов проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали два магнита: 1 – создающий магнитное поле с напряженностью 3.7 кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора, 2 – создающий магнитное поле с напряженностью 3.6 кЭ и направлением силовых линий, параллельным оси вращения ротора. Магнитное поле приводит к росту вязкости растворов эфиров целлюлозы и к дополнительной организации макромолекул, проявляющейся в увеличении размеров рассеивающих свет частиц. Концентрационные зависимости размеров надмолекулярных частиц и вязкости растворов в магнитном поле описываются кривыми с максимумом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-08-00381-а).

## **P-21 ТЕРАГЕРЦОВАЯ И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*К.Л. Герасимов, И.А. Ожередов, Д.А. Сапожников, А.П. Шкуринов  
Физический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова, Москва*

В работе исследован ряд гомогенных гибридных органо-неорганических полимерных материалов различной функциональности. Образцы были синтезированы в лаборатории коллоидных систем и межфазных процессов института химии ДВО РАН. Объектами исследования являлись бионаноконпозиты на основе полисахаридов, в частности, гиалуроната и хитозана, синтезированные методами, соответственно, темплатного синтеза по золь-гель технологии и регулируемой самоорганизации с наночастицами глины сапонита.

Терагерцовый диапазон представляет собой область электромагнитного спектра, в которой вещества идентифицируются по их спектральным «отпечаткам пальцев» - соответствующим характеристическим межмолекулярным колебаниям. Аналогично фононным колебаниям в кристаллах, в молекулярных кристаллах при наличии дальнего порядка межмолекулярные колебания в этом спектральном диапазоне проявляются в виде дискретных линий. В аморфных веществах межмолекулярные вибрационные колебания наоборот сильно демпфированы. Спектроскопия терагерцового диапазона является инструментом для анализа низкочастотных, деформационных колебаний, она чувствительна к фононным модам, водородным связям.

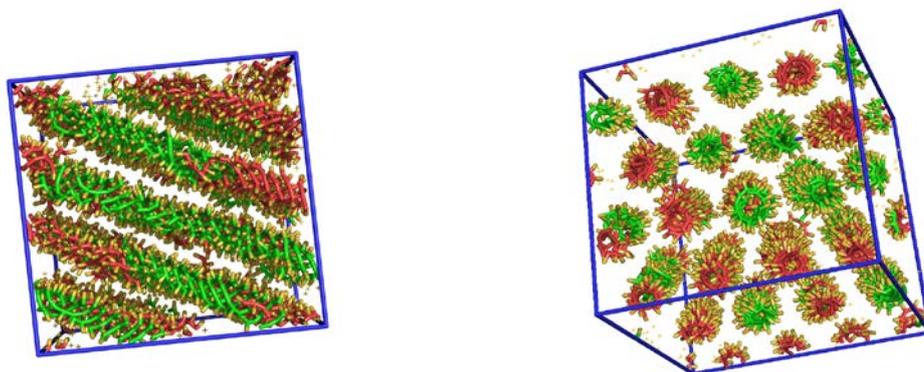
В работе методами когерентной терагерцовой и инфракрасной спектроскопии с использованием преобразования Фурье в диапазоне от 0,1 до 4 ТГц ( $3-133\text{ см}^{-1}$ ) измерены спектры поглощения органо-неорганических самоорганизующиеся полимерных материалов на основе хитозана и сапонита с разной концентрацией полисахарида. Определены их диэлектрические свойства. Продемонстрирована чувствительность метода к структурным изменениям полимерных материалов и образованию композитов.

## **P-22 САМООРГАНИЗАЦИЯ АМФИФИЛЬНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С ЛОКАЛЬНОЙ СПИРАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ**

*М.К. Глаголев, В.В. Василевская*

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

Методом молекулярной динамики исследованы амфифильные (обладающие сольвофобным остовом и сольвофильными боковыми группами) макромолекулы с жесткой фиксацией углов изгиба и вращения. Показано, что в концентрированных растворах при ухудшении качества растворителя цепи формируют агрегаты-жгуты, располагающиеся параллельно друг другу в узлах гексагональной решетки. Были изучены растворы макромолекул с одинаковым направлением закрутки (правой) и рацемические смеси (1:1) право- и левозакрученных цепей. При ухудшении качества растворителя цепи в ячейке начинают агрегировать, образуя сначала двойные, а затем тройные и четверные спирали. Благодаря большой концентрации полимера отдельные макромолекулы могут входить сразу в два формирующихся агрегата, и в ячейке формируются агрегаты-жгуты, длина которых превышает длину отдельной макромолекулы.



Формирующиеся агрегаты-жгуты имеют вытянутую форму, приблизительно одинаковую по всей длине толщину. Их ядро состоит из взаимно переплетенных сольвофобных остовов цепей, и защищено снаружи сольвофильной оболочкой. Если в ячейке содержатся макромолекулы с различным направлением закрутки цепи, то участки одного и того же жгута могут формироваться как из правозакрученных, так и из левозакрученных молекул. Наши оценки показали, что в сечение агрегата входит в среднем около 4 цепочек. Это согласуется с результатами моделирования полуразбавленных растворов.

[1] M. K. Glagolev, V. V. Vasilevskaya, and A. R. Khokhlov. *J. Chem. Phys.* **137**, 084901 (2012)

**Р-23 СТРУКТУРИРОВАНИЕ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ЛАМЕЛЯРНОЙ ФАЗЕ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ИЗ ЛИНЕЙНОГО И АМФИФИЛЬНОГО БЛОКОВ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

*А.А. Глаголева<sup>1,2</sup>, И.Я. Ерухимович<sup>1,2</sup>, В.В. Василевская<sup>2</sup>*

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

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

Методом Монте-Карло в рамках модели с флуктуирующей длиной связи на кубической решетке проведено сравнительное исследование распределения свободного объема в концентрированном растворе симметричных гибкоцепных диблок-сополимеров и диблок-сополимеров из линейного и амфифильного блоков (Рис. 1). Показано, что в обоих случаях «пустоты» концентрируются на межфазных границах, однако эффект при этом выражен по-разному (Рис. 2). При сильной несовместимости звеньев двух типов, входящих в макромолекулы, в случае амфифильных молекул (в отличие от случая симметричных диблок-сополимеров) на границе раздела фаз возникает «кристалло-подобное» упорядочение свободных от полимера областей: четкими слоями чередуются области, где преобладают звенья полимера и области «пустот». Такое сильное упорядочение означает, что межфазные границы в амфифильных сополимерах более жесткие, чем в симметричных диблок-сополимерах, что может отражаться в их механических свойствах, что является дополнительной причиной того, что в амфифильных сополимерах с сильно несимметричным составом образуются параллельные ламели, а не домены с изогнутой поверхностью.

Рис. 1. Схематическое представление исследованных макромолекул: симметричный диблок-сополимер и диблок-сополимеров из линейного и амфифильного блоков.

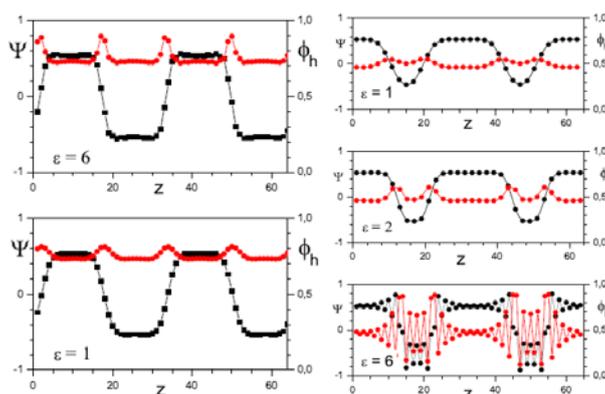
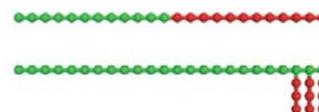


Рис. 2. Параметр порядка  $\Psi(z) = \phi_A(z) - \phi_B(z)$  (черным) и распределение «пустот» в ячейке  $\phi_h(z) = 1 - \phi_A(z) - \phi_B(z)$  (красным) для симметричных диблок-сополимеров (слева) и диблок-сополимеров из линейного и амфифильного блоков (справа) с различной степенью несовместимости  $\varepsilon$  звеньев А и В.  $\phi_A(z)$  и  $\phi_B(z)$  – локальная объемная доля звеньев соответствующих типов в слое с координатой  $z$ . Ось  $z$  направлена перпендикулярно ламелям.

## **P-24 КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВНИЛАЦЕТАТА С АКРОЛОМ-С**

*Д.О. Гнездилов, Г.Ф. Гараева, М.Р. Калимуллина, Р.Р. Спиридонова*

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань*

*E-mail: rspiridonova@rambler.ru*

Поливинилацетат благодаря своим повышенным адгезионным свойствам является одним из важнейших малотоннажных полимеров. Способ его получения из винилацетата растворной полимеризацией широко распространен и изучен. Тем не менее, остается актуальным изучение полимеризации, а так же сополимеризации винилацетат с сомономерами в различных растворителях. Так как введение в систему новых компонентов изменяет протекание реакции, порядок, скорость и кинетические параметры. Что в свою очередь приводит к экономическому удешевлению продукта, причем качества и клеевые способности адгезионных композиций остаются на прежнем уровне.

В связи с этим нами было проведено изучение влияние Акрола-С на полимеризацию поливинилацетата и выявление кинетических особенностей данной реакции, скорости полимеризации и ММ, образующегося полимера.

Акрол-С был выбран нами вследствие того, что в его составе присутствуют три активные концевые группы с двойными связями, по которым, как было предположено и должна пойти сополимеризация с винилацетатом. Кроме того данное соединение ранее не упоминалось в литературе в качестве сомономера для винилацетата.

В ходе работы, было наглядно продемонстрировано, что содержание Акрола-С в исходной мономерной смеси приводит к снижению выхода полимера. Это явление объясняется тем, что в составе Акрола-С присутствует гидрохинон, который служит ингибитором в данной полимеризации, дезактивируя активные центры инициатора. Так же сама структура Акрола-С позволяет ему самому образовывать густо-сетчатые структуры.

Кинетические кривые полимеризации ВА в присутствии акрола-С, полученные дифференциальным методом, показывают, что растворитель существенно влияет на скорость реакции. В этилацетате кривые зависимости выхода полимера от времени характеризуются наличием индукционного периода, величина которого пропорциональна содержанию акрола-С. В этиловом спирте индукционный период полимеризации винилацетата отсутствует. Скорость полимеризации винилацетата в смесях растворителей на начальном этапе характеризуется более высокими значениями, чем скорости с аналогичными концентрациями акрола-С в индивидуальных растворителях. Было обнаружено, что проведение реакции в смеси растворителей приводит к получению низковязких растворов, характеризующихся высокой адгезией к дереву и стеклу.

## **P-25 ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КВАТЕРНИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА И СОПОЛИМЕРА ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ**

*М.Ю. Горшкова<sup>1</sup>, И.Ф. Волкова<sup>1</sup>, Э.С. Григорян<sup>1</sup>, В.А. Изумрудов<sup>2</sup>*  
<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*  
<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Способность полиэлектролитных комплексов претерпевать фазовое разделение при незначительном изменении внешних условий (температуры, pH и ионной силы раствора) позволяет использовать их для конструирования макромолекулярных терапевтических систем, функционирующих по принципу обратной связи. Особый интерес представляют системы, построенные из заряженных природных или синтетических полимеров, обладающих биологической активностью, в частности, катионного глицидилтриметиламмониевого хитозана (“кватернизованный” хитозан, **QCht**) и анионного сополимера дивинилового эфира с малеиновым ангидридом (**DIVEMA**). Ранее было установлено [1,2] что связывание каждого из указанных полимеров с противоположно заряженным полиэлектролитом подчиняется общим закономерностям образования полиэлектролитных комплексов.

В настоящей работе изучено взаимодействие QCht и DIVEMA. Поскольку в кватернизованных звеньях QCht помимо четвертичной аминогруппы присутствует вторичная аминогруппа, а макромолекула DIVEMA содержат большое число карбоксильных групп, комплексообразование представляет собой сложный процесс, контролируемый изменением pH. Так по данным потенциометрического титрования и измерениям  $\zeta$ -потенциала частиц, образующихся при титровании раствора DIVEMA раствором QCht, в слабокислых средах одной трети ионогенных групп QCht оказывается достаточным для перезарядки комплекса, тогда как в слабощелочных растворах для этого требуется практически эквимольное соотношение ионогенных групп компонентов. В нейтральных средах получены положительно и отрицательно заряженные растворимые полиэлектролитные комплексы, свойства которых определялись составом смесей и степенью полимеризации цепей. Результаты работы свидетельствуют о перспективности применения подобных физиологически активных комплексов, построенных из биосовместимых полиэлектролитов, для медицинских целей.

[1] V.A.Izumrudov, M.Yu.Gorshkova, I.F.Volkova //European Polymer Journal 2005, V.41 P.1251-1259

[2] В. А. Изумрудов, И. Ф. Волкова, Э. С. Григорян, М. Ю. Горшкова // Высокомолек. соед. сер А, 2011, Т.53. № 4. С. 515–524

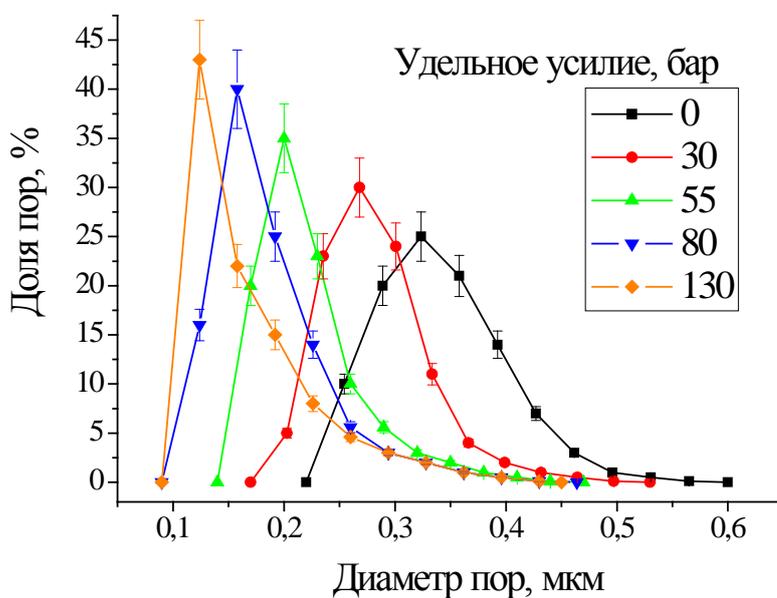
## Р-26 ХОЛОДНОЕ ВАЛЬЦЕВАНИЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА Ф42Л

*Г.А. Дибров, В.П. Василевский, Э.Г. Новицкий, В.В. Волков*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

В данной работе микрофилтративная мембрана на основе фторопласта Ф42Л (МФФК-1) прошла обработку методом холодного вальцевания для применения в качестве подложки композиционной мембраны. Было использовано свойство хладотекучести фторированного полимера. Распределения пор по размерам при разной удельной нагрузке, определенное методом газо-жидкостной капиллярной порометрии (точки пузырька) представлено на рисунке 1.

Рис. 1. Распределение пор по размерам для МФФК-1, обработанной холодным вальцеванием с разным удельным усилием. 0 означает необработанную подложку.



Холодное вальцевание позволяет отсечь поры большого размера и сделать распределение пор по размерам достаточно узким для нанесения тонкого бездефектного селективного слоя.

*Работа выполнена при частичной поддержке госконтракта № 11.519.11.6003.*

**Р-27 КРЕЙЗИНГ ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПОЛИОЛЕФИНОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА  
УГЛЕРОДА**

*А.В. Ефимов<sup>1</sup>, Е.С. Трофимчук<sup>1</sup>, Н.И. Никонорова<sup>1</sup>, Л.Н. Никитин<sup>2</sup>, А.Л. Волинский<sup>1</sup>,  
Н.Ф. Бакеев<sup>1</sup>, А.Р. Хохлов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*E-mail: efimov@genebee.msu.ru*

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

Исследован процесс одноосной деформации пленок частично-кристаллических полиолефинов – изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) – в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) при давлениях 5-30 МПа и температурах 35-75°С. Было установлено, что деформация частично-кристаллических полимеров в среде СК-СО<sub>2</sub> происходит без образования шейки и сопровождается интенсивным порообразованием. Максимальное значение пористости для исследованных полиолефинов составило 35 - 40 об.%. Деформированные в среде СО<sub>2</sub> пленки частично-кристаллических полиолефинов проницаемы для низкомолекулярных жидкостей. При этом средний эффективный диаметр пор, рассчитанный из данных проницаемости составил 4 – 10 нм.

Показано, что формирование открытопористой структуры нанометрового уровня дисперсности связано с образованием в полиолефинах, деформированных в среде СК-СО<sub>2</sub>, системы крейзов, локализованных преимущественно в межламелярных областях частично-кристаллических полимеров. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния диаметр фибрилл, соединяющих стенки крейзов, образующихся в образцах ПЭВП и ПП, составляет ~10 нм, а удельная поверхность фибрилл достигает величины 100 – 150 м<sup>2</sup>/г.

Максимальная эффективность СК-СО<sub>2</sub> как крейзующего агента наблюдается в сверхкритической области давлений и температур, где плотность газа приближается к плотности низкомолекулярных жидкостей. В работе рассмотрен механизм действия газообразных сред при высоких давлениях на процессы образования и развития крейзов в частично-кристаллических полимерах.

Представленные данные показывают, что сверхкритический диоксид углерода, являющийся экологически чистой, пожаробезопасной средой, можно эффективно использовать для получения нанопористых полимерных материалов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00827), гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-324.2012.3).

## **P-28 МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ: АЛГОРИТМ ВЫБОРКИ ПО ЗНАЧИМОСТИ В МЕТОДЕ МОНТЕ-КАРЛО**

*Д.В. Журкин<sup>1</sup>, А.Л. Рабинович<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет*

*<sup>2</sup>Институт биологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск*

Одним из эффективных теоретических методов исследования свойств цепных молекул является метод Монте-Карло (МК). При этом большую роль играет степень адекватности используемой модели поставленным задачам, возможность учета особенностей рассматриваемых цепей. В настоящей работе описан разработанный алгоритм моделирования методом МК молекул цепного строения.

При генерировании конформаций в алгоритме использована процедура выборки по значимости при непрерывном изменении каждого торсионного угла  $\varphi$  в полном диапазоне от 0 до  $2\pi$ . Выборка осуществляется согласно плотности вероятности, определяемой суммой энергий  $U_m$  фрагментов цепи, содержащих по 3 последовательных торсионных угла  $\varphi_i, \varphi_{i+1}, \varphi_{i+2}$ , изменения которых взаимозависимы. На предварительном этапе при данной температуре рассчитываются “кубы” вероятностей реализации конформаций каждого такого фрагмента, имеющего два общих торсионных угла с соседними (смежными) фрагментами, а каждый из “кубов” специальным образом разбивается на  $10^6$  равновероятных состояний (“параллелепипедов”). Последние используются при генерировании конформаций с учетом непрерывной взаимозависимости каждых трех последовательных углов внутреннего вращения. Проводится учет вероятности генерирования каждой конформации и вероятности ее реализации, что позволяет получить в итоге несмещенную МК-оценку средних для изучаемых характеристик молекул.

Развитый подход дает возможность изучать свойства разнообразных цепных молекул и использовать апробированные силовые поля, которые применяются в МК-расчетах и в расчетах методом молекулярной динамики (МД). Алгоритм, в частности, использован для изучения свойств совокупности углеводородных цепей разного химического строения. Такие молекулы широко распространены в природе, – например, могут быть компонентами молекул фосфолипидов, образующих основу биологических мембран. Проведено сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными, а также с результатами МД-моделирования бислойных систем, образованных липидами с аналогичными олигомерными цепями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 10-03-00201а) и программы Президента РФ “Ведущие научные школы” НШ-1642.2012.4.

## **P-29 ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В РАСТВОРАХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ТОНКОМ ПЛОСКОМ СЛОЕ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

*В.А. Иванов, А.С. Родионова, Ю.А. Мартемьянова  
Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва  
E-mail: ivanov@polly.phys.msu.ru*

Нематическое упорядочение в полуразбавленных атермических растворах жесткоцепных макромолекул исследовано с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле. В работе используется решеточная модель цепи с флуктуирующей длиной векторов связи. Полимерные растворы исследованы как в свободном объеме, так и в тонком слое между двумя жесткими плоскими поверхностями.

Главный интерес представляет изучение влияния ширины тонкого слоя полимера на переход между изотропной и нематической фазами в полуразбавленном растворе цепей (явление капиллярной нематизации), а также явление индуцированного поверхностью нематического упорядочения. В предельном случае полубесконечной системы (т.е. для большой толщины пленки) нематическое поверхностное упорядочение сравнивается с теорией индуцированного поверхностью упорядочения для фазовых переходов первого рода. В другом предельном случае тонкого слоя исследовано нематическое упорядочение в двумерном пространстве и показано, что использованная в работе модель принадлежит классу универсальности двумерной модели Изинга.

В работе определены зависимости смещения точки нематического перехода (по отношению к точке перехода в свободном объеме) и ширины области гистерезиса от толщины слоя. Определены характеристики обнаруженного перехода от двуосной к одноосной симметрии упорядоченного состояния вблизи поверхностей. Детально изучены профили плотности и параметров порядка в слое. Построена фазовая диаграмма в переменных «плотность – толщина слоя».

*Данная работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-91339-ННИО\_а) и Немецкого научно-исследовательского общества (проект 436 RUS 113/791). Авторы благодарны М.Р.Стукану, М.Мюллеру, В.Паулю, К.Биндеру за помощь и полезные обсуждения.*

Сведения о критических температурах растворения (КТР) любых растворов полимеров позволяют прогнозировать поведение растворов при воздействии температуры в аспекте фазового расслоения. Такой прогноз является особенно важным в случае растворов волокнообразующих полимеров, так как в ходе технологической переработки таких растворов иногда возникает необходимость целенаправленно изменять температуру. Изменение температуры, как правило, неизбежно означает изменение однородности структуры раствора, даже если всё это происходит ещё задолго до достижения КТР и наступления отчётливо регистрируемого фазового расслоения раствора. Однородность формовочного раствора – это одна из предпосылок получения качественного волокна.

Нами ранее были проведены исследования КТР сернокислотных растворов ПФТА и ПАБИ и показано, что они имеют ВКТР и НКТР [1]. В настоящей работе изучены растворы ароматического сополиамида (СПАБИ), используемого для получения волокон с ультравысокими механическими и термическими свойствами.

Изучено температурное воздействие на разбавленные (0,2г/100мл растворителя) и концентрированные (до 5г/100мл) растворы СПАБИ в ДМАА с 3% LiCl посредством определения оптической плотности и гетерогенности (метод спектра мутности) растворов в интервале от  $-8$  до  $+140$  °С. Установлено, что оптическая плотность растворов СПАБИ изменяется в зависимости от температуры экстремально.

Изучена температурная зависимость осадительных чисел растворов СПАБИ при использовании в качестве осадителя ДМАА/Н<sub>2</sub>О 1:1. Полученные данные свидетельствуют об экстремальной температурной зависимости осадительных чисел растворов СПАБИ.

Обнаружено, что концентрированные растворы СПАБИ при изменении температуры, как при нагревании, так и при охлаждении, способны превращаться в гели. При некоторых температурах превращение раствор – гель обратимо.

Совокупность полученных данных позволяет заключить, что диметилацетамидные растворы СПАБИ подобно сернокислотным растворам ПФТА и ПАБИ имеют ВКТР и НКТР. Конкретные значения ВКТР и НКТР, как можно предполагать, находятся за пределами температуры кипения и замерзания ДМАА.

Литература

[1] Иовлева М.М., Смирнова В.Н., Прозорова Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. №11. С. 861.

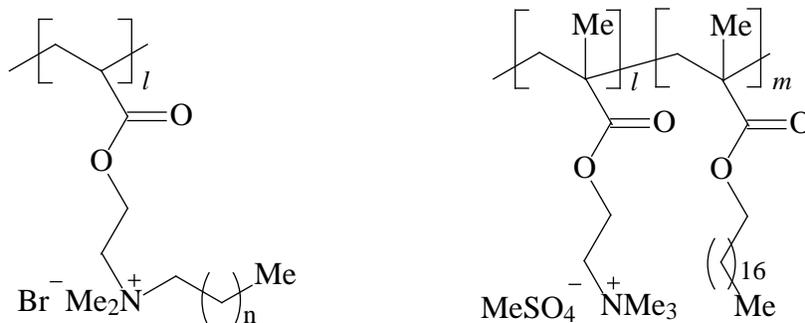
**Р-31 ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПОЛИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И МОНОСЛОЕВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА**

Ю.А. Кабачий<sup>1</sup>, С.Ю. Кочев<sup>1</sup>, Н.Д. Лененко<sup>1</sup>, В.И. Зайковский<sup>2</sup>, А.С. Голубь<sup>1</sup>, М.Ю. Ант ипин<sup>1</sup>, П. М. Валецкий<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Инст ит ут элемент оорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

<sup>2</sup>Инст ит ут кат ализа им. Г.К. Борескова Сибирского от деления РАН, Новосибирск

В докладе представлены результаты исследования самоорганизации катионных поли(мет)акрилатов трех типов: гомополимеров регулярного строения (ПАДА-6, ПАДА-16), сополимера со статистически распределенными ионогенной и длинноцепочечной алкильной группой (ПДС-1) и блок-сополимера того же состава (ПДС-2) в совместных структурах с двумерными неорганическими частицами MoS<sub>2</sub>.



ПАДА-6 (n=4) и ПАДА-16 (n=14)      ПДС-1 (l/n=1.9) и ПДС-2 (l/n=1.6)

В результате взаимодействия полимеров с монослоевыми дисперсиями дисульфида молибдена (MoS<sub>2</sub>)<sup>x-</sup> получены самоорганизованные органо-неорганические наноконпозиты, содержащие до 40% полимера. Изучено строение композитов методом порошковой рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и показано, что они имеют кристаллическую слоистую структуру с межслоевыми расстояниями, зависящими от состава и строения полимера. Структуры с наиболее регулярным чередованием органических и неорганических слоев образуются в случае гомополимеров. Ориентация их алкиламмониевых фрагментов относительно слоев MoS<sub>2</sub> зависит от длины алкильного радикала и отвечает их параллельному (C<sub>6</sub>) или перпендикулярному (C<sub>16</sub>) расположению.

## **Р-32 ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ**

*И.А. Камалов, А.П. Сафронов*

*Институт естественных наук Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

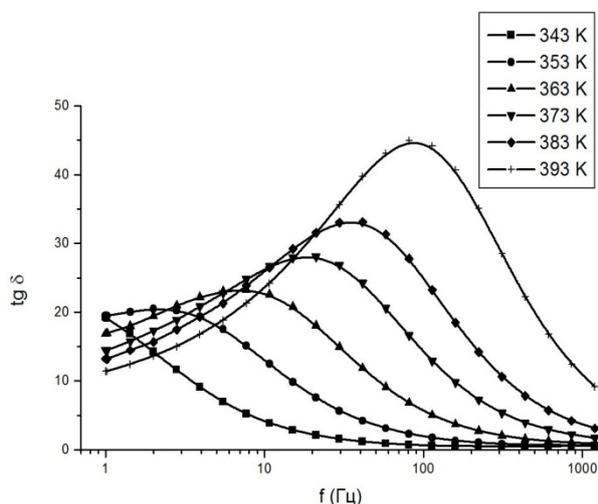
Синтетические редко сшитые гидрогели способны претерпевать резкие и большие по величине объемные переходы (расширение и сжатие) при мельчайшем изменении во внешних условиях (температура, рН, солевой состав среды, электрическое поле и т.д.). Термочувствительные гидрогели на основе N-изопрпилакриламида претерпевают резкое сжатие – коллапс – при малом изменении температуры в области, которая близка к температуре человеческого тела. При этом гидрогели на основе N-изопрпилакриламида чувствительны к солевому составу среды, температура их резкого сжатия существенно зависит от содержания соли. Эти свойства обуславливают возможность применять данные системы в качестве моделей цитоскелета клетки, клеточных мембран, нервных и мышечных волокон. Сжатие биосовместимых гидрогелей в различных условиях широко изучается, результаты этих исследований представлены в мировой научной литературе, но данных о влиянии солей на параметр межмолекулярного взаимодействия геля с жидкой средой недостаточно. Целью работы является экспериментальное изучение энтальпии взаимодействия полимерной сетки гидрогелей с водными растворами различных солей и упругих свойств гидрогелей в условиях резкого объемного сжатия и оценке влияния природы ионов на значения энтальпийного и энтропийного вкладов в параметр взаимодействия Флори-Хаггинса. В качестве объекта исследования методом свободнорадикальной полимеризации синтезированы термочувствительные гидрогели N-изопрпилакриламида. Методами гравиметрии и оптической микроскопии получены зависимости степени набухания гелей в воде от концентрации и природы физиологических солей и от температуры. Показано, что увеличение содержания соли приводит к уменьшению температуры коллапса. Методом изотермической калориметрии получены концентрационные зависимости энтальпии набухания гелей в растворах солей различной природы. Из калориметрических данных рассчитаны значения энтальпийного параметра Флори-Хаггинса. Из измеренных величин модуля упругости гелей N-изопрпилакриамида в растворах солей различной природы и данных по степени набухания гелей вычислены значения интегрального параметра взаимодействия и его энтропийного вклада. Показано, что основной причиной, вызывающей понижение температуры коллапса геля является энтропийный фактор – энтропийный параметр взаимодействия является положительным и сильно возрастает при введении солей в систему.

## Р-33 ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЮЩЕМ КОМПОЗИТЕ

*Р.А. Кастро, Е.Н. Лушин  
РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург*

Высокие энергетические характеристики тетразола, наряду с относительно низкой чувствительностью к удару, трению, относительно высокой термостабильностью, малой токсичностью и большим газообразованием, делают полимеры и сополимеры на его основе оптимальными компонентами конденсированных энергоёмких систем.

Цель работы - выявление особенностей диэлектрической релаксации в поли-N-метилаллил-5-винилтетразоле (МПВТ-А), модифицированном КСl(70%). Измерения диэлектрических спектров проводились на установке "Concept 41" компании NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co, в интервале частот от 1 до  $10^6$  Гц, температур от 273 до 393 К.



В области высоких температур обнаружено существование релаксационного процесса (см. рис), который связан с областью перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Этот температурный переход обусловлен «размораживанием» сегментальной подвижности микроброуновского типа. По температурной зависимости максимумов

времен релаксации в соответствии с законом Фогеля-Фулчера-Тамма определена температура стеклования композита, которая оказалась равной 327 К, и совпадает с результатом полученным авторами [1] методом ДМА.

### Литература:

- [1] Насонов А. Д., Пазников Е. А., Калинин М. А., Петреков П. В., Голубь П. Д. Влияние химического строения модификаторов на вязкоупругие свойства тетразолсодержащего полимера. // Учёные записки. Курского гос. ун-та. Выпуск: 3(15) 2010 г. Часть 1.

## **Р-34 ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПАВ ОТ АКТИВНОСТИ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНОЙ СОЛИ**

*А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова*  
*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) способны образовывать в водном растворе мицеллы. Внутренняя часть которых состоит из гидрофобных групп, а на поверхности расположены гидрофильные группы. Отталкивание одноименно заряженных гидрофильных групп препятствует агрегации. Для экранирования отталкивания обычно в раствор добавляют одновалентную соль. В результате становится выгодным образование более плотно упакованных структур - цилиндрических мицелл. Влияние соли на мицеллярную структуру объясняют электростатическим взаимодействием контриона и гидрофобных групп ПАВ. Подобные структуры могут достигать 10 мкм в длину и переплетаться друг с другом при высокой концентрации, придавая раствору вязкоупругие свойства. Поэтому ПАВ широко используются в качестве загустителей в красках, косметике и нефтедобыче.

В данной работе изучили влияние одновалентной соли KCl и двухвалентной соли CaCl<sub>2</sub> на реологические свойства растворов катионного ПАВ. Вязкоупругие свойства были изучены с помощью реометров HAAKE RheoStress 150 и Anton Paar MCR 301. В качестве ПАВ использовали катионное ПАВ хлорид эруцил бис(гидроксиэтил)метиламониума. Целью работы было исследование комплексного влияния ионов соли на реологические свойства раствора ПАВ.

Сравнение полученных зависимостей для разных солей обычно приводят по молярной концентрации. Но экранирование электростатических взаимодействий нелинейно зависит от данной величины, поэтому было решено в данной работе использовать величину активности. Активность – величина описывающая эффективную концентрацию ионов в растворе и учитывающая взаимодействие между ними.

Обнаружено, что в широком диапазоне значений активности вязкость и модули упругости растворов совпадают, что говорит о том, что форма и длина мицелл определяются только электростатическим и межмолекулярным взаимодействием ионов. Но в области низких активностей зависимости существенно расходятся, и значения вязкости для двухвалентной соли выше, чем для одновалентной.

Таким образом, в работе проказано, что величина активности хорошо описывает влияние ионов соли на реологию растворов ПАВ в широком диапазоне концентраций одно- и двухвалентной соли, за исключением области низких значений.

Высокомолекулярные соединения, содержащие в своей структуре N-N незамещенные тетразольные циклы, проявляют свойства полимерных кислот и в ионизованном состоянии неограниченно смешиваются с водой. При формировании сетчатой структуры подобные полимеры приобретают свойство ограниченно набухать в воде (коэффициент набухания может достигать 500), образуя прозрачные, относительно механически прочные гидрогели. Проявляя свойства полиэлектролитных гелей, тетразолсодержащие гелеобразные системы способны реагировать на изменение различных внешних факторов (температуры, pH или ионной силы среды). В настоящей работе рассмотрены некоторые аспекты синтеза сетчатых тетразолсодержащих полимеров, процессов формирования гидрогелевых систем и возможности их использования в качестве матрицы при получении наноразмерных частиц различных металлов.

Для формирования сетчатой структуры тетразолсодержащих полимеров использованы как полимеризационные, так и модификационные методы – гомо- и сополимеризация 5-винилтетразола с N-винилкапролактамом, N-винилимидазолом в присутствии дивинильного сшивающего агента и «сшивка» готовых (со)полимеров ВТ различными полифункциональными соединениями мономерной (дигалогеналканы), олигомерной (эпоксидная смола) и полимерной (поливинилхлорид) природы. Во всех случаях были получены образцы тетразолсодержащих полимеров, которые в ионизованном состоянии ограниченно набухают в воде с коэффициентами набухания, зависящими от степени «сшивки», природы сшивающего агента и различных внешних факторов.

Гидрогели в водной среде легко подвергаются насыщению солями меди (2+), никеля (2+), кобальта (2+), которые были выбраны в качестве модельных ионов для последующего восстановления в матрице гидрогеля. Процесс комплексообразования сопровождается существенным коллапсом гидрогелей. Ионы металлов в полученной композиции легко восстанавливаются под действием  $\text{NaBH}_4$  до металлического наноразмерного состояния, но при стоянии в открытом сосуде под слоем воды, также, быстро окисляются до первоначального состояния. Таким образом, процесс восстановления и окисления можно проводить многократно, при этом свойства полимерной гидрогелевой матрицы не изменяются.

## **Р-36                    ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ**

*М.С. Кутай<sup>1</sup>, М.М. Назаров<sup>1,2</sup>, В.И. Соколов<sup>1</sup>, И.Н. Смирнова<sup>1,2</sup>, А.П. Шкуринов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт проблем лазерных информационных технологий РАН, Троицк*

*<sup>2</sup>Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва*

Средой для передачи и управления параметрами излучения в терагерцовом (ТГц) диапазоне частот могут послужить полимерные материалы. ТГц диапазон соответствует частотной области  $(0,1 \div 10) \cdot 10^{12}$  Гц, и является «пограничным» между СВЧ и инфракрасным диапазонами длин волн. В настоящей работе исследовались коэффициенты поглощения и рефракции органических (в т.ч. некоторых фторорганических) синтетических полимеров при «комнатной» температуре (близкой к 20<sup>0</sup>С) в диапазоне волновых чисел  $\Delta E \in 10 \div 100$  см<sup>-1</sup>.

Для измерения оптических свойств полимерных материалов использовался импульсный терагерцовый спектрометр см. [М.М. Назаров, А.П. Шкуринов, Е.А.Кулешов, В.В.Тучин; «Квантовая электроника», **38**, N7, с.647-654, (2008)]. Некоторые из образцов исследованных полимеров синтезировались методом фотополимеризации, часть — методом термической полимеризации, некоторые — прессованием под высоким давлением из порошкообразного полимера при температуре порядка 100<sup>0</sup>С. Всего было исследовано более 35 различных полимеров.

На настоящий момент терагерцовый диапазон частот малоисследован. Зачастую неясен даже характер движения молекул полимера, обуславливающих само поглощение в этом диапазоне. Это может быть т.н. «бозонный пик» (так, для ПММА его максимум приходится примерно на 20 см<sup>-1</sup>), релаксационный (Дебаевский) механизм поглощения распространяется вплоть до частот порядка 1 ТГц, (ему присуще убывание поглощения с частотой, наблюдаемое нами во всех измеренных полимерах), ротационные колебания дипольных молекулярных групп также проявляются в виде поглощения Поли (J.Ph.Poley). Все измеренные нами образцы полимеров можно разделить на две непересекающиеся группы: «**сильно поглощающие**» (коэффициент поглощения  $\alpha$  на частоте 1 ТГц имеет значение в диапазоне **20±5 см<sup>-1</sup>**) и «**слабо поглощающие**» ( $\alpha$  на той же частоте 1 ТГц лежит в диапазоне **2±1 см<sup>-1</sup>**). Мы предполагаем, что макромолекулы сильно поглощающих полимеров связаны, в т.ч., водородными связями, а в слабо поглощающих полимерах они отсутствуют.

Водородные связи образуются между электроотрицательными атомами N, O, F и электроположительным атомом водорода. Водородные связи – это межмолекулярные связи, не относящиеся к ковалентным (они не подчиняются правилам валентных связей). Расчеты показывают, что сильное поглощение в ТГц диапазоне может быть связано именно с ними.

## **Р-37            ВЛИЯНИЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ДЕГРАДАЦИЮ ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

*М.С. Кондратенко*

*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*E-mail: kondratenko@polly.phys.msu.ru*

Основной проблемой на пути коммерциализации среднетемпературных полимер-электролитных топливных элементов (ТЭ) на основе полибензимидазольных (ПБИ) матриц является их недостаточная долговременная стабильность, обусловленная процессами деградации мембран и электродов. Платина, находящаяся в каталитическом слое электродов, растворяется в фосфорной кислоте, причем скорость растворения растет с ростом температуры и зависит от потенциала электрода. Часть растворенной платины вновь восстанавливается на поверхности наночастиц катализатора, приводя к увеличению их средних размеров и, соответственно, к уменьшению площади электрохимически активной поверхности катализатора, другая часть платины переосаждается в толще мембраны. Таким образом, с течением времени, эффективность работы электродов значительно снижается. Полимерные материалы (в частности ПБИ), используемые как в качестве матриц для протонпроводящих мембран, так и в качестве связующих компонентов для электродов, могут влиять на скорость растворения металла. Для создания МЭБ с большим ресурсом работы, необходимо иметь точную количественную информацию о влиянии полимера и потенциала электрода на растворимость платины в фосфорной кислоте при повышенных температурах.

В настоящей работе мы исследовали растворимость платины в модельных условиях: в фосфорной кислоте при температуре 160 °С (рабочая температура ТЭ) в зависимости от концентрации ПБИ в растворе и от потенциала рабочего электрода в трехэлектродной ячейке с обратимым водородным электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали платинированную платину. Концентрацию платины, перешедшей в электролит, определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Было установлено, что увеличение концентрации ПБИ в фосфорнокислотном электролите при потенциале 0,95В относительно обратимого водородного электрода приводит к ускоренному растворению платины. Таким образом, сделан вывод о негативном влиянии ПБИ на долговременную стабильность каталитических платиновых частиц в электродах, что позволяет рекомендовать ограничение количества ПБИ-связующего, вводимого в состав электродов при их изготовлении. По-видимому, целесообразно использование иных связующих и иных регуляторов присутствия фосфорной кислоты в активном слое электродов.

**Р-38**      **ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И  
Na-МОНТМОРИЛЛОНИТА, ПОЛУЧЕННЫХ В ВИБРАЦИОННОЙ  
МЕЛЬНИЦЕ**

*Н.Е. Кочкина<sup>1</sup>, Т.В. Гущина<sup>2</sup>, В.А. Падохин<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*

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

*E-mail: vap@isc-ras.ru*

Разработка и усовершенствование методов получения композитов на базе природных биополимеров и наноразмерного наполнителя - Na-монтмориллонита является одним из интенсивно развивающихся направлений исследований в науке о полимерах. В настоящей работе для формирования подобных нанокompозитов на основе крахмала была использована вибрационная мельница с шарами двух разных диаметров. Степень заполнения реактора мелющими телами составляла 80 %, амплитуда колебаний – 10 мм, частота колебаний – 50 Гц. Мельница и шары были изготовлены из материала, исключающего образование его намола, крайне нежелательного при формировании полимерного композита.

Методом РФА выявлено, что механическая обработка системы крахмал (70%) – пластификатор (смесь воды и глицерина) (25%) – слоистый силикат (5 %) в течение 0.5 часа обеспечивает получение композиционного материала с интелекалированной структурой нанонаполнителя. Формирование эксфолиированного образца наблюдается после 2 часов активации в вибрационной мельнице.

Термическую деструкцию нанокompозитов изучали методом термогравиметрии в инертной среде. Термостабильность крахмала закономерно возрастает после добавления к нему малых количеств Na-монтмориллонита. По методу Горовица-Метцгера рассчитаны значения энергии активации ( $E_a$ ) основного периода термодеструкции композитов, соответствующему пиролизу макромолекул крахмала. Показано, что с увеличением времени обработки композиционной системы в вибромельнице значение  $E_a$  повышается. Одновременно увеличивается количество зольного остатка после термолитиза нанокompозитов.

Полученные порошкообразные биоразлагаемые нанокompозиты могут быть использованы в пищевой, текстильной и других отраслях промышленности.

## Р-39 ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АМИНОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИ- И ПОЛИАМИНАМИ

*М.А. Красильникова<sup>1</sup>, В.М. Балакин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Утилизация пластиковых отходов является общемировой проблемой из-за воздействия мусора на окружающую среду и экологию планеты. Основной удельный вес в общей массе полимерных отходов занимает полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – примерно 25 % [1].

Целью работы являлось изучение реакции аминολиза полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с алифатическими ди-и полиаминами (этилендиамин (ЭДА), гексаметилендиамин (ГМДА), полиэтиленполиамин (ПЭПА)).

Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа было установлено, что в результате реакции ПЭТФ с алифатическими аминами идет полная деструкция полимера с образованием диамида терефталиевой кислоты.

Степень деструкции ПЭТФ диаминами оценивали по изменению аминного числа (этилендиамин, гексаметилендиамин).

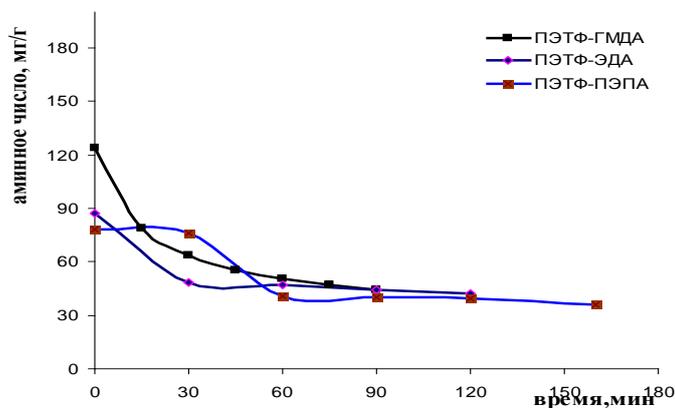


Рисунок 1. Зависимость аминного числа от продолжительности аминολиза полиэтилентерефталата с алифатическими аминами в соотношении 1:2 по массе

На основе аминосодержащих продуктов аминολиза были получены азотфосфорсодержащие огнезащитные составы для древесины [2].

[1] Р.Ю. Митрофанов, Ю.С. Чистякова, В.П. Севодин Переработка отходов полиэтилентерефталата. //ТБО, 2006, №6

[2] Красильникова М.А., Балакин В.М., Стародубцев А.В., Киселёва А.П. Получение и свойства огнезащитных составов на основе продуктов аминολиза полиэтилентерефталата // Полимерные материалы пониженной горючести. Труды VI Международной конференции. 14-18 марта 2011 г. – Вологда. -С. 125-126.

**Р-40            ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ СЕРИНА В ПОЛОЖЕНИИ ВОСЕМЬ  
ИЗМЕНЯЕТ МЕХАНИЗМ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ ЦИНКА МЕТАЛЛ-  
СВЯЗЫВАЮЩИМ ДОМЕНОМ БЕТА-АМИЛОИДА**

*А.А. Куликова<sup>1</sup>, Ф.О. Цветков<sup>1</sup>, М.И. Индейкина<sup>1</sup>, Ю.В. Мезенцев<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва*

*<sup>2</sup>Институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН, Москва*

Болезнь Альцгеймера (БА) - неизлечимое нейродегенеративное заболевание, поражающее преимущественно пожилых людей. Согласно амилоидной гипотезе, ключевым событием в инициации патогенеза БА является агрегация бета-амилоида (A $\beta$ ) в нейротоксичные димеры и олигомеры, а затем в нерастворимые амилоидные фибриллы. Критическую роль в процессе димеризации A $\beta$  могут играть абнормальные взаимодействия между металл-связывающим доменом A $\beta$ (1-16) и ионами цинка, приводящие к формированию металл-зависимых димеров и олигомеров. Кроме того, пост-трансляционные модификации A $\beta$  влияют на его конформационные свойства, способствуя патогенной олигомеризации. Так, в недавних исследованиях в амилоидных бляшках была выявлена фосфорилированная по 8 серину форма A $\beta$  (pA $\beta$ ) и было показано, что фосфорилирование изменяет агрегационные свойства A $\beta$ .

В нашей работе мы исследовали влияние фосфорилирования A $\beta$  по 8 серину на его взаимодействие с ионами цинка и на процесс димеризации pA $\beta$ . Мы охарактеризовали термодинамику связывания Zn<sup>2+</sup> с pA $\beta$ (1-16) с помощью изотермической калориметрии титрования в физиологических условиях. Было показано, что pA $\beta$ (1-16) связывает два иона цинка, в отличие от A $\beta$ (1-16) и его изоформ, связывающих только один ион цинка. Константа связывания для первого сайта связывания равна  $2.3 \times 10^4 \text{M}^{-1}$ , а для второго  $-5.8 \times 10^3 \text{M}^{-1}$ . Метод ESI-MS позволил локализовать сайты связывания ионов цинка с A $\beta$ (1-16). Было установлено, что один из сайтов совпадает с ранее определенным минимальным цинк-связывающим сайтом - A $\beta$ (6-14), в то время как второй сайт связывания образуется в результате взаимодействия цинка фосфогруппой. С помощью метода поверхностного плазмонного резонанса было показано, что иммобилизованный pA $\beta$ (1-16) не образует димеров с растворимым pA $\beta$ (1-16) в присутствии ионов цинка. Все эти данные позволяют предположить, что фосфорилирование A $\beta$  является природным защитным механизмом, препятствующим патогенной агрегации A $\beta$  и, следовательно, развитию БА.

## **Р-41 НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАКРОПОРИСТЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА**

*Е.А. Курская, Н.А. Самойлова, А.А. Аскадский*

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

Наполненные стабилизированными наночастицами серебра (НЧС) макропористые гидрогели были получены путем замораживания - оттаивания водных растворов структурообразователя (полимера или биополимера с ВКТР) совместно с НЧС, стабилизированными амфифильными сополимерами малеиновой кислоты с этиленом или стиролом, а также их октадециламидными производными (10%). Стабилизаторы НЧС такого типа обладали свойствами ПАВ и высокой растворимостью в водной среде. Их использование для стабилизации НЧС позволило получить устойчивые в воде в широком диапазоне температур (от -30 до +100°C) и pH ( $> 3,6$ ) препараты, обладающие антисептическими свойствами (показано для *Fuzarium oxisporum*). Размер НЧС зависел от природы восстанавливающего агента и составлял 100 -150 нм при использовании в качестве восстановителя Ag+ аскорбиновой кислоты и 2 – 10 нм при использовании NaBH<sub>4</sub>.

Было установлено, что гидрогели, наполненные стабилизированными НЧС (в сравнении с ненаполненными в аналогичных условиях), могли иметь как повышенные, так и пониженные упругие свойства в зависимости от вида используемых полимерных компонентов системы - структурообразователя и стабилизатора НЧС. При благоприятном сочетании полимерных компонентов (например, структурообразователь - 6% ПВС и стабилизатор - сополимер этиленмалеиновой кислоты) и при наполнении крупными частицами НЧС 100-150 нм наблюдалось увеличение значения условно-мгновенного модуля сдвига при нагружении гидрогелей и снижение величины остаточной деформации при разгрузке. Наполнение гидрогелей аналогичного состава мелкими НЧС к заметным изменениям реологических свойств не приводило. Характерной чертой наполненных НЧС макропористых гидрогелей, сформированных при благоприятном сочетании свойств полимера-структурообразователя и сополимера-стабилизатора НЧС, была меньшая подверженность процессам старения, а также процессу повторного замораживания – оттаивания по сравнению с ненаполненными гидрогелями.

Наполненные НЧС макропористые гидрогели могут быть использованы как биосовместимые и биоразлагаемые губчатые антисептические перевязочные материалы пролонгированного действия.

## **P-42**      **МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГУСТОСШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК**

*А.А. Лазутин, В.В. Василевская, А.Р. Хохлов*

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

Полимерные сетки получили широкое распространение как один из представителей "умных" полимеров. Густосшитые полимерные сетки - весьма интересный их подкласс, обладающий рядом интереснейших свойств. В частности уникальная способность таких сеток хорошо абсорбировать как полярные, так и неполярные вещества уже получило применение в промышленности [1].

Настоящая работа посвящена развитию методов мультимасштабного компьютерного моделирования с целью изучения структуры густосшитых полимерных сеток в зависимости от условий их синтеза. В качестве модельной реальной системы выступала реакция сшивания полистирола в растворе дихлорэтана. Были проведены квантовомеханические и атомистические расчеты и определены параметры coarse-grained модели, максимально точно описывающие свойства растворов полистирола в дихлорэтано, в рамках которой проведены мезоскопические расчеты процесса формирования сетки. Эти исследования сопровождались расчетами методом молекулярного моделирования с использованием пакета программ LAMMPS и потенциала ReaxFF, позволяющем промоделировать химическую реакцию сшивания макромолекул полистирола в дихлорэтано максимально близко к условиям реального эксперимента.

[1] V. Davankov, M. Tsyurupa, *Hyperscrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials: Synthesis, Properties, Structure, and Applications*. Elsevier, Amsterdam, 2010.

[2] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard III, *ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons*. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9396.

[3] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard, III, *ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation*. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1040.

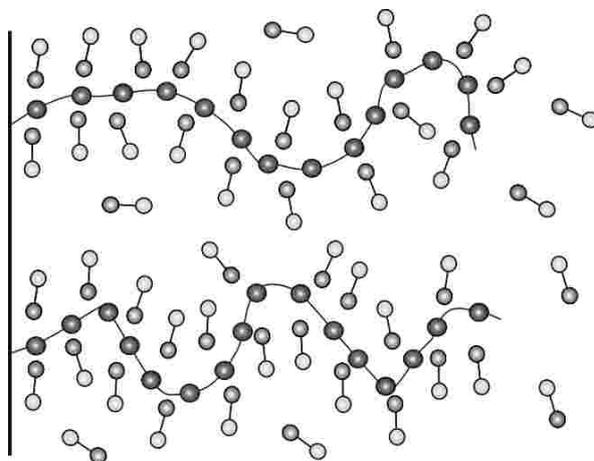
[4] J. Kua, R. C. Daly, K. M. Tomlin, A. C. T. van Duin, T. B. Brill, R. W. Beal, A. L. Rheingold, *Self-Assembly of SbCl<sub>3</sub> and 1,4-Dioxane: Cubic Structure Connected by Very Weak Bonds*. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11443.

## **Р-43 СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ЩЕТКИ НА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ В АМФИФИЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

*Д.Е. Ларин, Е.Н. Говорун*

*Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва*

В работе теоретически рассматривается образование микроструктуры в полимерной щетке на плоской поверхности, находящейся в амфифильном растворителе (см. рис). Предполагается, что щетка может быть неоднородна в плоскости сечения, параллельной плоскости пришивки, а именно, возможно образование цилиндрических областей с постоянной



концентрацией мономерных звеньев; эти области окружены чистым растворителем. Молекула амфифильного растворителя моделируется димером, части которого по-разному взаимодействуют со звеньями полимера. В поверхностном слое цилиндров димерные молекулы растворителя ориентируются преимущественно перпендикулярно поверхности, а поверхностное натяжение уменьшается. Если при этом поверхностная энергия становится отрицательной, образование структурированной щетки может оказаться энергетически более выгодным, чем однородной.

Вытяжка полимерных цепей и их взаимодействие с растворителем в цилиндрических областях описываются в рамках модели Александра-де Жена, поверхностная энергия рассчитывается с учетом кривизны поверхности. Вычислены параметры структуры (объемная доля мономерных звеньев в цилиндрических областях, радиус и высота этих областей) в зависимости от усредненной энергии взаимодействия мономерного звена с амфифильным димером и от параметра, характеризующего степень амфифильности молекул растворителя. Предсказывается возможность образования цилиндрических областей одиночными макромолекулами, что соответствует структуре с большей площадью поверхности, чем при объединении нескольких полимерных цепей в одной области.

Доступным источником возобновляемого сырья для полимеров является древесная целлюлоза. На ее основе известны полимеры с неплохими свойствами, например, ацетаты. Способы их получения, разработанные в основном до I мировой войны, базируются на использовании дорогого уксусного ангидрида, что привело к их вытеснению синтетическими полимерами. В XIX веке были получены ди- и тринитроэфиры целлюлозы, на основе которых был создан бездымный порох, волокна искусственного шелка и получены первые термопласты: целлулоид и коллодий. Такие полимеры доступны по цене, технология их производства хорошо отработана, однако они обладают слишком высокой пожарной опасностью. В монографии [Крюгер Д. «Ацетилцеллюлоза» М., ГОНТИ НКТП, 1938, 448с.] рассмотрены ранние работы по получению ацетофосфатов, предполагалось их использование для получения пожаробезопасной киноплёнки. Ацетофосфат легко растворим в ацетоне, дает пластичные массы в смеси с фенолами и крезолами. Ацетофосфаты не воспламеняются открытыми источниками зажигания.

Возможным направлением получения дешевых ацетофосфатов целлюлозы может быть переацилирование (или перефосфорилирование) легко доступных нитратов целлюлозы. Изучено действие ортофосфорной и полифосфорной кислоты и их смесей с уксусной кислотой, на целлюлозу и доступную динитроцеллюлозу. Получены фосфорилированные целлюлозы и определены их свойства с содержанием фосфора около 10%. Исходным сырьем служила древесная целлюлоза, которая обычно не пригодна для получения эфиров хорошего качества. Реакция динитроцеллюлозы с пиррофосфорной кислотой протекает при слабом нагревании динитроцеллюлозы с пиррофосфорной кислотой. Нитрогруппы отщепляются количественно. На стадии нитрования происходит активация гидроксильных групп, что позволяет использовать древесную целлюлозу. Нитроэфиры отщепляют летучие окислы азота под действием фосфорных кислот. Фосфаты не растворимы в органических растворителях и гидрофильны. Их термодеструкция протекает с образованием аморфного углерода в смеси с фосфорной кислотой и воды, что делает их невоспламеняемыми.

Разработанный метод синтеза фосфатов позволяет превращать хлопчато-бумажную ткань в негорючий продукт, хорошо впитывающий влагу. Также получены негорючие гидрофобные ацетофосфаты целлюлозы, растворимые в органических растворителях и перерабатываемые как термопласты. Полученные продукты охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрически.

## **P-45      СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ**

*Д.В. Лейман, А.П. Котельникова, И.С. Тюкова, А.П. Сафронов*

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург*

В настоящее время широко и интенсивно исследуется возможность применения водных суспензий магнитных нанопорошков оксидов железа в медицине и биотехнологии. В качестве стабилизаторов суспензий используют дисперсанты, которые обеспечивают устойчивость суспензий за счет электростатической (низкомолекулярные электролиты), электростерической (сильные полиэлектролиты, ионогенные ПАВ) или стерической (слабые полиэлектролиты, незаряженные полимеры, неионогенные ПАВ) стабилизации.

Целью работы являлось изучение агрегации наночастиц оксидов железа в суспензиях, стабилизированных хитозаном, полиакриловой и полиметакриловой кислотами и их аммонийными солями.

В работе использовались нанопорошки оксидов железа, полученных в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН методами электрического взрыва проволоки и лазерного испарения. Золи оксида железа, стабилизированные ПАК, ПМАК и их аммонийными солями получали ультразвуковым диспергированием наночастиц в водных растворах полимеров. Золь оксида железа, стабилизированный хитозаном, получали смешением раствора хитозана в 0,02 М HCl с приготовленным ранее гидрозолем оксида железа, стабилизированном цитратом натрия.

Методами динамического и электрофоретического светорассеяния на анализаторе Brookhaven 90-BI ZetaPlus для зольей были определены зависимости средневзвешенного размера агрегатов и электрокинетического потенциала от концентрации хлорида натрия. Показано, что все золи оксида железа остаются стабильными в течение долгого времени. При этом электрокинетический потенциал частиц зольей уменьшается по абсолютной величине с увеличением концентрации хлорида натрия. Средний диаметр частиц в золях, стабилизированных хитозаном, полиакрилатом и полиметакрилатом аммония, практически не меняется при увеличении концентрации электролита вплоть до 1М, а в золях оксида железа, стабилизированных полиакриловой и полиметакриловой кислотами, средний диаметр частиц в том же диапазоне концентраций хлорида натрия увеличивается. Такое поведение зольей обусловлено более сильным вкладом стерического механизма стабилизации в устойчивость зольей, стабилизированных хитозаном и аммонийными солями ПАК и ПМАК.

*Работа выполнена при поддержке конкурса на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук УрФУ, проектов фундаментальных исследований, финансируемых УрО РАН и проекта РФФИ10-08-00538.*

## **Р-46      ФОРМИРОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПАРАХ НИТРОМЕТАНА**

*Б.И. Лирова, Е.А. Лютикова, О.В. Гранитова*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Институт естественных наук, Екатеринбург*

Ацетаты целлюлозы (АЦ) относятся к полимерам, обладающим повышенной жесткостью цепи и образующим при растворении в различных растворителях лиотропную жидкокристаллическую (ЖК) фазу. Особый интерес для разработки пленочных наноматериалов представляет способность АЦ образовывать ЖК-состояние в присутствии паров органических растворителей. В данной работе механизм формирования ЖК-состояния в системах полимер-растворитель изучали по разработанной нами методике, совмещающей процесс сорбции паров растворителя полимерной пленкой и *in situ* исследование методом ИК-Фурье спектроскопии изменений межмолекулярных взаимодействий, обусловленных водородными связями, и конформаций макромолекул в пленках диацетата целлюлозы (ДАЦ) в присутствии паров нитрометана (НМ). ИК спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific с детектором DTGS.

На основании разделения сложного контура полос поглощения валентных колебаний гидроксильных, карбонильных и С-О групп макромолекул на составляющие компоненты по программе PEAK RESOLVE установлено, что в процессе сорбции пленками ДАЦ паров НМ происходит перераспределение различных по энергии внутри- и межмолекулярных водородных связей в макромолекулах. Рассчитано их количество в изотропных и анизотропных полимерных пленках. Показано, что число внутримолекулярных водородных связей  $O_{(3)}-H'_{(3)}\dots O_{(5)}$  и  $O_{(2)}-H_{(2)}\dots O'_{(6)}$  между двумя соседними пиранозными циклами ДАЦ, стабилизирующих жесткую спиральную конформацию макромолекул, сохраняется в процессе формирования ЖК-состояния. Количество относительно слабых и сильных межцепных связей изменяется по экстремальной зависимости. Перераспределение системы водородных связей в ДАЦ пленке под влиянием НМ приводит к конформационным перестройкам макромолекул. При достижении анизотропного состояния реализуется набор конформаций ротамеров –ОН и –ОР групп и пиранозных циклов, отличный от существующего в исходной пленке, и формируется более упорядоченная конформационная структура, энергетически выгодная для ЖК состояния. Установлено, что анизотропная структура пленок диацетата целлюлозы сохраняется и после десорбции поглощенных паров растворителя.

## **Р-47 ХАРАКТЕРНЫЙ РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ЗОЛЯХ, СФОРМИРОВАННЫХ В РАСТВОРАХ КАТИОННОГО И АНИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

*О.Е. Литманович, А.А. Литманович*

*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)  
E-mail: litm.olga@yandex.ru*

Золи нульвалентной меди, полученные восстановлением ионов Cu (II) гидразинбораном в разбавленных водных растворах высокомолекулярных катионного (поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат) и анионного (полистиролсульфонат натрия) полиэлектролитов, имеют узкое распределение наночастиц по размерам, но значительно различаются среднеквадратичным диаметром частиц (3 – 14 нм в присутствии поликатиона и 10 – 30 нм в присутствии полианиона).

Золь меди, полученный в растворе неионогенного полимера (поли-N-винилпирролидон) в аналогичных условиях, состоит из частиц практически такого же размера (3 – 12 нм), как при синтезе в растворе поликатиона. Это позволило оценить наличие и знак заряда наночастиц металла такого размера при разной концентрации потенциалопределяющих ионов  $\text{Cu}^{2+}$  методом электрофореза. При остаточной концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  не более  $10^{-4}$  моль/л по окончании реакции образования золя в растворе этого полимера наночастицы металла обладают отрицательным поверхностным зарядом ( $q < 0$  Кл/м<sup>2</sup>). В условиях, имитирующих начало реакции (после добавления в золь ионов  $\text{Cu}^{2+}$  до концентрации  $10^{-2}$  моль/л) частицы такого размера неподвижны при электрофорезе, т.е. поверхностный заряд частиц практически отсутствует ( $q \approx 0$ ). В совокупности с тем фактом, что при синтезе золя в растворе поликатиона наиболее мелкие наночастицы (< 7 нм в диаметре) образуются в конце реакции, полученные результаты означают, что появлению отрицательного заряда на наночастицах меди (т.е. противоположного заряду поликатиона) способствуют низкие концентрации потенциалопределяющих ионов и уменьшенный размер наночастиц.

Полученные результаты анализируются не только в терминах теории псевдоматричного синтеза, но и “капельной” модели конденсации новой фазы с привлечением теории электрокапиллярных явлений. Сделан вывод о том, что наличие и знак заряда макромолекул псевдоматрицы предопределяют вклад взаимодействий разной природы (ван-дер-ваальсовых и кулоновских) в стабилизацию наночастиц в начале и в конце реакции и соответствующее различие в размере наночастиц меди.

**P-48**      **МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ СТЕКЛООБРАЗНОГО  
ПОЛИМЕТИЛЕНА ПРИ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ.**

*М.А. Мазо<sup>1</sup>, И.А. Стрельников<sup>1</sup>, Н.К. Балабаев<sup>2</sup>, Э.Ф. Олейник<sup>1</sup>*  
*<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва*

*E-mail: mazo@polymer.chph.ras.ru*

*<sup>2</sup>Институт математических проблем биологии РАН, Пущино*  
*E-mail: balabaev@impb.psn.ru*

Проведено молекулярно-динамическое моделирование одноосной деформации стеклообразного полиметилена. Рассматривалась система из 64 цепочек по 100  $-CH_2-$  групп в каждой в расчетной ячейке с периодическими граничными условиями. Деформация проводилась при постоянной температуре  $T_{\text{деф}} \approx 0,5-0,7 T_g$  в режиме активного одноосного сжатия до  $\varepsilon = 30\%$ . Ранее нами было показано, что основной вклад в общую накапливаемую при деформации стекла энергию при одноосной деформации такой системы вносят межмолекулярные Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия [Балабаев Н.К. и др. // Высокомогл. соед. А, 2010, т. 52(6), с. 969]. В продолжении этих работ здесь анализируются наблюдаемые на различных стадиях деформации локальные перестройки: конформационная подвижность и локальные смещения полимерных звеньев.

Показано, что конформационная подвижность с увеличением деформации заметно возрастает. Увеличение частоты транс-гош переходов продолжается и при пластической деформации, но при фиксации размеров образца конформационная подвижность резко падает. Эти переходы слабо коррелированы вдоль полимерных цепочек, в то время как их пространственная корреляция не наблюдалась. Несмотря на то, что гош-конформеры имеют более высокую потенциальную энергию, из-за их малого числа основная энергия деформации валентных углов, накапливается в транс конформерах. Увеличение потенциальной энергии за счет транс-гош переходов в процессе деформации незначительно.

Анализ неаффинных смещений отдельных мономеров показал, что зависимость числа мономеров, существенно изменивших свое окружение, практически линейно растет с деформацией, при этом среди них мономеры, участвующие в конформационных переходах составляют лишь малую часть – около 2%. Мономеры с относительно большим неаффинным смещением образуют протяженные участки вдоль цепи. Как оказалось, при деформации рассматриваемой системы основными локальными движениями были сдвиги и небольшие повороты относительно больших участков цепочек - в зоне пластического течения в среднем 70% наиболее смещённых мономеров образовывали последовательности длиной более 10 мономеров.

**Р-49 СОЗДАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО РАЗЛАГАЕМОГО  
МИКРООРГАНИЗМАМИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ  
МОДИФИКАЦИЕЙ ПОЛИАМИДОМ–6**

*Т.Т. Минь, Р.Р. Спиридинова*

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

*E-mail: minhthao1985t@yahoo.com*

Полиолефины, в том числе полиэтилен и полипропилен, являются крупнотоннажными полимерами в мире. Только полиэтиленовых пакетов используется ежегодно более десятка миллиардов тонн. С каждым годом потребление пластмассы растет, а вместе с ней растут и горы неразлагающихся отходов, загрязняющих окружающую среду [1]. Для решения этой проблемы наиболее дешевым и перспективным методом является введение в структуру полимеров, не разлагаемых микроорганизмами, биологических добавок, способствующих разрушению полимеров.

В связи с этим в качестве модификатора полиэтилена высокого давления (ПЭВД) предлагается использовать биоразлагаемый полиамид–6 (ПА-6) [2]. Выбор данного модификатора еще обусловлен тем, что в процессе переработки и производства ПА-6 образуется большое количество производственных отходов, которые могут быть использованы в качестве добавок к ПЭВД. Поскольку ПЭВД и ПА-6 являются не совместимыми полимерами, то в работе было изучено влияние введения компатибилизатора малеинового ангидрида на свойства композиций ПЭВД/ПА-6. Была отработана рецептура полимерной композиции, содержащая оптимальное количество компатибилизатора и стабилизатора, а также подобрана температура переработки. Полученные полимерные композиции были подвергнуты процессу биodeградации в лабораторных условиях под действием смешанных почвенных культур микроорганизмов и культур микроскопических грибов. В результате работы показано, что введение в ПЭВД 8-12 мас.% ПА-6, полученного анионной полимеризацией, позволяет придать полимерной композиции способность к биоразрушению.

**Список литературы:**

[1] Олег Жук, Биоупаковка: векторы развития [Электронный ресурс] / Жук Олег.– Режим доступа: [http://newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=639](http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=639), свободный. – Проверено 5.04.2012.

[2] Urša Klun. Polyamide-6 fibre degradation by a lignolytic fungus / Urša Klun, Jožica Friedrich, Andrej Kržan // Polymer Degradation and Stability, 2003. –V.79. – P. 99–104.

**P-50            ВОСПРИМЧИВЫЕ К ТЕМПЕРАТУРЕ  
ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ  
ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ ПАВ**

*В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова*

*Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

Полуразбавленные растворы полимеров обладают вязкоупругими свойствами за счет образования сетки переплетенных цепей. На их основе создают системы с восприимчивыми механическими свойствами, например к рН раствора или концентрации соли. Добавив в раствор длинные цилиндрические мицеллы (мицеллярные цепи) поверхностно-активного вещества (ПАВ) можно повысить восприимчивость и сделать растворы чувствительными к другим воздействиям. Возрастание восприимчивости системы при добавлении цилиндрических мицелл ПАВ вызвана тем, что в отличие от полимерных цепей, где мономерные звенья в цепи связаны ковалентно, молекулы ПАВ в мицелле связаны относительно слабыми гидрофобными взаимодействиями. По этой причине мицеллы постоянно претерпевают процессы обратимого разрыва и находятся в тепловом равновесии с отдельными молекулами ПАВ в растворе. Сетки на основе полимерных цепей и длинных цилиндрических мицелл ПАВ позволяют объединить полезные свойства двух типов цепей.

В данной работе исследовали температурные зависимости вязкоупругих свойств растворов сеток, часть субцепей которых образовано цилиндрическими мицеллами анионного ПАВ – олеата калия, другие же – полимерными цепями гидрофобно модифицированного полиакриламида, боковые гидрофобные звенья которого прикипают в мицеллы ПАВ, создавая дополнительные сшивки в растворе. Концентрацию полимера изменяли от значений ниже концентрации перекрывания полимерных клубков ( $C^*$ ) до  $5C^*$ . Показано, что добавление полимера в полуразбавленный раствор ПАВ приводит к увеличению на порядки вязкоупругости системы в широком диапазоне температур (20-80<sup>0</sup>С). При нагревании от 20 до 80 градусов обнаружено резкое падение вязкоупругих свойств, как смешанных растворов, так и растворов цилиндрических мицелл ПАВ без полимера, где эффект вызван уменьшением длины мицелл. Значения энергии активации вязкого течения смешанных растворов близки значению, полученному для раствора цилиндрических мицелл ПАВ. При увеличении концентрации полимера до  $5C^*$  энергия активации уменьшается, но остается в 4-5 раз выше, чем значения для полуразбавленных растворов полиакриламида. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в смешанной системе даже при больших концентрациях полимера именно цилиндрические мицеллы играют основную роль в восприимчивости к температуре.

## **Р-51 МОРФОЛОГИЯ И ОРИЕНТАЦИОННАЯ ВЫТЯЖКА РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

*Л.П. Мясникова<sup>1</sup>, В.А. Марихин<sup>1</sup>, Д.В. Лебедев<sup>1</sup>, Е.И. Радованова<sup>1</sup>, Е.М. Иванькова<sup>2</sup>,  
М. Рустамова<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург*

*<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург*

*<sup>3</sup>Таджикский Государственный Университет права, бизнеса и политики, факультет  
инновационных технологий, Худжент, Таджикистан*

Изучена возможность получения сверхпрочных пленочных нитей из реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) безрастворным методом, (спеканием или прокаткой порошков при температуре меньшей, чем температура плавления с последующей многоступенчатой зонной ориентационной вытяжкой). Исследовано влияние морфологии реакторных порошков на их способность к монолитизации и вытяжке. Синтез порошков проводили в газовой фазе и суспензионным способом на различных Циглер-наттовских катализаторах в ИНХС им.Топчиева (Москва), в Институте Органофизической Химии Академии Наук республики Беларусь (Минск, Беларусь) и в Университете Мартин-Лютера (Халле, Германия). Найдено, что наиболее однородной структурой, состоящей из ассоциатов нодул из складчатых кристаллитов с малым количеством проходных молекул обладают реакторные порошки СВМПЭ, синтезированные на модифицированных Циглер-Наттовских катализаторах коллоидных размеров при температуре около 30<sup>0</sup>С (Минск). Морфология реакторных порошков, полученных на нанесенных Циглер-Наттовских катализаторах, менее однородна и состоит из первичных морфологических образований (спиралей или ламелей) и вторичных образований (фибрилл). Измерена разрывная прочность пленок, полученных спеканием исследованных порошков в различных температурно-временных условиях. На основании анализа данных сделан вывод, что при температуре спекания ниже 130<sup>0</sup>С главную роль в коалесценции частиц играет пластическая деформация, а при температуре 130<sup>0</sup>С возрастает вклад диффузии сегментов молекул. При этом прочность прекурсоров зависит как от прочности границ между частицами, так и от прочности самих частиц, структура которых изменяется во время отжига под давлением. Установлено, что главным фактором, обеспечивающим достижение высоких деформационных удлинений, оказывается оптимальное расположение ламеллярных образований по отношению к растягивающей силе, их размеры и конформационный состав, связывающих их проходных молекул. Оказалось, что наиболее высоких кратностей вытяжки (65) и, соответственно, наибольших прочностей (3,32±0.09ГПа) удается достичь для пленок, полученных отжигом под давлением 95 МПа реакторного порошка М30 при температуре 125<sup>0</sup>С в течение 2 часов.

**P-52 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИЗИНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С АМИЛОИДНЫМИ ПЕПТИДАМИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

*И.М. Неелов<sup>1</sup>, М.Ю. Ильин<sup>1</sup>, Б.М. Округин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

*E-mail: i.neelov@mail.ru*

В работах Klajnert et al [1] было показано, что дендримеры с положительно заряженными концевыми группами могут *in vitro* препятствовать образованию амилоидных фибрилл из фрагментов амилоидного пептида (Ab1-28) или даже полностью разрушать уже существующие зрелые фибриллы. В нашей работе проведено исследование взаимодействия лизиновых дендримеров с короткими фрагментами амилоидных пептидов Ab16-21, Ab17-21 и Ab17-22 с помощью методов математического моделирования. Для моделирования были использованы метод молекулярной динамики, полноатомная модель с силовым полем Amber99-SB-ildn и пакет моделирования Gromacs. Рассматривались системы, состоящие из одной молекулы дендримера и восьми молекул пептидов, помещенные в ячейку с водой с периодическими граничными условиями при температуре  $T = 300\text{K}$ . Все концевые группы дендримера ( $\text{NH}_3^+$ ) были положительно заряжены. Контрионы ( $\text{Cl}^-$ ) добавлялись, чтобы обеспечить электронейтральность системы. Как было показано ранее [1], разрушение амилоидных фибрилл с помощью дендримеров сильно зависит от pH в системе (которое, в частности, приводит к изменению заряда пептидов). Особенно эффективно разрушение идет при  $\text{pH}=5$ , когда суммарный заряд каждого пептида равен  $-1$ . В нашем моделировании мы рассмотрели три случая, когда заряд пептида равен  $+1$ ,  $0$  и  $-1$ . Во всех трех случаях фрагменты фибрилл довольно устойчивы, однако разрушение фибрилл дендримером идет только при отрицательном заряде пептидов.

Основным результатом моделирования является демонстрация быстрого и необратимого связывания дендримером как свободных олигопептидов, так и с пептидов входящих в стопку, моделирующую фрагмент протофибриллы. Таким образом связывания пептидов дендримером за счет электростатических взаимодействий, по-видимому, является ответственным за разрушению фибрилл, наблюдавшееся в эксперименте [1].

Работа выполнена при поддержке РФФИ 10-04-01156-а и ОХМНЗ РАН.

[1] Klajnert B.; Cladera, J.; Bryszewska, M. *Biomacromolecules*, 2006, 7, 2186-2191

## **Р-53 ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ – НОВЫЙ ВИД ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МАШИНОСТРОЕНИИ**

*Л.В. Никитина<sup>1</sup>, М.М. Бечелов<sup>1</sup>, Д.А. Никитин<sup>2</sup>, Е.А. Бусыгина<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина*

*<sup>2</sup>Саратовский государственный аграрный университет им. Н. И. Вавилова*

Во многих компрессорных установках, используемых для компримирования транспортируемого по магистральным газопроводам газа, в холодильных и других установках, в качестве материала поршневых уплотнительных колец наравне с традиционным чугуном используются полимерные материалы. Главным конструкционным элементом поршневой машины является цилиндропоршневая группа. При проведении текущих и капитальных ремонтов компрессоров производится замена ряда комплектующих, в том числе – поршневых колец, которые во многом определяют работоспособность и производительность компрессора.

В основе полимерной композиции, предлагаемой для производства поршневых колец, использовался полипропилен (ПП), модифицированный малеинированными олигобутадиенами (ПП-М), что приводит к улучшению деформационных характеристик, адгезионного взаимодействия между полимером и наполнителем, повышению модуля упругости, а также позволяет увеличить содержание наполнителя в полимерной матрице. В качестве наполнителя использовался продукт, выпускаемый под торговой маркой Армлэн®, в котором в качестве модифицирующих добавок присутствуют наночастицы стекловолокна, минеральных наполнителей и других модифицирующих добавок,

Показано, что при использовании в качестве полимерной матрицы смеси модифицированного ПП и 20 масс.% Армлэна образуется смешанная интеркалированная / эксфолиированная структура. Использование в качестве дополнительного наполнителя смеси бетонита и талька (размер частиц 10-20 нм) позволило повысить модуль упругости и улучшить ряд других физико-механических показателей. Исследование физико-механических свойств нанокомпозитов показало, что максимальный усиливающий эффект слоистого силиката достигается в присутствии ПП-М с содержанием малеиновых групп 0,6% и количестве наполнителя органоэпоксидной смолы - 7%. Значение модуля упругости таких композиций возросло на 60% по сравнению с исходным ПП. При 3% наполнении этот показатель вырос на 30 %.

Нами были проведены исследования макетных образцов, касающиеся их физико-механических и трибологических свойств. Результаты лабораторных исследований показали перспективность использования композитов на основе полипропилена для производства поршневых колец.

## **Р-54 СТРОЕНИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА, ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И L-ЛАКТИДА**

*З.Н. Нысенко<sup>1</sup>, Э.Е. Саид-Галиев<sup>2</sup>, М.И. Бузин<sup>2</sup>, Г.Г. Никифорова<sup>2</sup>, Я.Е. Белевцев<sup>1</sup>,  
А.М. Сахаров<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

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

Биосовместимые и биоразлагаемые сополимеры лактидов с гликолидами широко применяется в медицинской и пищевой промышленности, соответственно, в качестве шовных рассасывающихся нитей в хирургических операциях и в виде упаковочной пленки. Однако, эти полимеры весьма дороги. Их можно было бы частично заменить более дешевыми алифатическими поликарбонатами (ПК), но последние, обладают биodeградируемостью в недостаточной степени. Известно, что интенсивность биodeградации значительно повышается при введении в главную цепь ПК сложно-эфирной группы.

В настоящей работе для этой цели на катализаторе адипинате Zn проведена координационно-ионная сополимеризация окиси пропилена (ПО), диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) и L-лактида (L-Л) и получены тройные сополимеры – поликарбонат - полиэферы. Их строение было изучено методами ПМР и ЯМР <sup>13</sup>C. С помощью двумерных ЯМР <sup>13</sup>C спектров и ДСК было показано, что полученные сополимеры не являются альтернантными, как двойные сополимеры ПО и CO<sub>2</sub>, а представляют собой блок-сополимеры с длинными полипропиленкарбонатными и полилактидными блоками. L-Л более активно, по сравнению с ПО и CO<sub>2</sub> вступает в реакцию в начальный ее период, образуя по данным ГПХ трудно высаживаемую в метаноле низкомолекулярную фракцию с M<sub>w</sub> = (30 -60) × 10<sup>3</sup> г/см<sup>3</sup>, а далее образуется высокомолекулярный блок ППК с M<sub>w</sub> = (250 – 400) × 10<sup>3</sup> г/см<sup>3</sup>. В процессе реакции накапливается сополимер, образуя в двуокиси углерода нерастворимую фазу. Скорость диффузии мономеров в зону реакции снижается. Лимитирующей стадией становится процесс массопереноса. При высокой вязкости системы реакция практически полностью тормозится и при неполном расходовании мономеров, выход не превышает 75%. Полидисперсность тройных сополимеров несколько выше, чем у полипропиленкарбоната. Это, вероятно, связано с высокой чувствительностью L-лактида к влаге, следы которой невозможно полностью удалить при синтезе в диоксиде углерода.

Работа поддержана ОХНМ РАН (Программы ОХ-6, ОХ-3, ОХ-7, ОХ-2) и Президиумом РАН (Программа П-24).

**Р-55 ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ, НАПОЛНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

*А.В. Петров, Н.С. Володина, М.В. Пантелеева, Т.В. Терзиян, И.В. Бекетов, А.П. Сафронов  
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург*

Создание нанокомпозиционных полимерных материалов и исследование их свойств является одним из наиболее перспективных и динамично развивающихся направлений современной науки. Механические, оптические, диэлектрические свойства таких материалов зависят от адгезионного взаимодействия между полимерной матрицей и наполнителем.

Целью работы являлось изучение адгезионного взаимодействия в композитах на основе акрилатных полимеров, наполненных наночастицами оксидов металлов.

Полимерные композиты с содержанием наполнителя от 10 до 90 масс.% были получены по следующей методике. На первом этапе методом УЗ диспергирования готовили устойчивую суспензию нанопорошка в соответствующем растворителе. Затем при помощи УЗ-диспергатора суспензию нанопорошка смешивали с 8% раствором полимера в заданном соотношении. Композиты получали методом полива приготовленной смеси на стеклянную подложку. Полимерной матрицей служили полиметилметакрилат (ПММА), полиакриловая кислота (ПАК), полибутилметакрилат (ПБМА), полиметакриловая кислота (ПМАК) и сополимеры бутилметакрилата и метакриловой кислоты с содержанием последней 1 и 5 мольн.% (БМК-1 и БМК-5). В качестве наполнителя были использованы нанопорошки NiO ( $S_{уд}=16\text{м}^2/\text{г}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{уд}=22\text{м}^2/\text{г}$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $S_{уд}=35\text{м}^2/\text{г}$ ),  $\text{ZnO}$  ( $S_{уд}=12\text{м}^2/\text{г}$ ) и  $\text{ZrO}_2$  ( $S_{уд}=15\text{м}^2/\text{г}$ ), полученные методом электрического взрыва проволоки соответствующего металла в атмосфере кислорода. Нанопорошки были предоставлены лабораторией импульсных процессов ИЭФ УрО РАН.

Коэффициент гидрофильности поверхности наночастиц оценивали по отношению энтальпий смачивания нанопорошка водой и деканом. Адгезионное взаимодействие в композитах изучали методом изотермической микрокалориметрии с использованием термохимического цикла. Показано, что увеличение гидрофильности поверхности наполнителя в ряду  $\text{NiO} < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{ZnO} < \text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к ухудшению адгезионного взаимодействия с сополимером БМК-5. В ряду полимерных матриц  $\text{ПБМА} < \text{БМК-1} < \text{БМК-5} < \text{ПММА} < \text{ПАК} < \text{ПМАК}$  наблюдалось улучшение адгезионного взаимодействия с нанопорошком NiO, что связано с увеличением полярности полимерной матрицы.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 10-02-96015, программ фундаментальных исследований УрО РАН, победителей конкурса на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук УрФУ.*

**Р-56 СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОЧАСТИЦЫ  
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ**

*Е.А. Подорожко, В.И. Лозинский*

*Институт элементоорганических соединений им. Несмеянова РАН, Москва*

Криогели поливинилового спирта (КГПВС) образуются в результате замораживания концентрированных растворов данного полимера, их выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания [1]. Научный интерес и практическую значимость имеют как сами криогели поливинилового спирта (ПВС), так и композиты на их основе. Введение различных добавок и наполнителей в криогели приводит к изменению комплекса свойств (физико-механических, теплофизических, диффузионных, электрических), что расширяет область применения данных материалов. Композитные КГПВС находят применение в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности, технике и др. [2].

В данной работе рассмотрены композитные нековалентные КГПВС, полученные из предварительно приготовленных смесей водного раствора ПВС и поливинилацетатной (ПВА) дисперсии, далее подвергнутых замораживанию-оттаиванию. Образующиеся в результате этого криогели представляют собой макропористые трехмерные полимерные гелевые сетки с равномерно распределенными в них микрочастицами ПВА.

Показано, что эффекты, вызываемые включением ПВА дисперсии в макропористую матрицу КГПВС, обусловлены как дискретной фазой, т.е. твердыми микрочастицами ПВА, так и ингредиентами жидкой фазы такой дисперсии, главным образом, наличием в ней мочевины. При этом собственно дисперсные частицы выполняют функцию «активного» наполнителя, т.е. повышают жесткость и (в меньшей степени) теплостойкость композитного криогеля, в то время как вследствие хаотропных свойств мочевины, препятствующей межмолекулярному водородному связыванию цепей ПВС, имеет место понижение жесткости и теплостойкости композитов. В результате суммарный эффект определяется конкуренцией разнонаправленного влияния этих компонентов ПВА дисперсии и связан с ее концентрацией в получаемом наполненном криогеле. Также показано, что микрочастицы ПВА в основном включаются в гелевую фазу макропористой матрицы гетерофазной системы и образуют в ней бусоподобные агрегаты, поперечное сечение и длина которых зависят от степени наполнения композита.

[1] *В.И.Лозинский* // Усп. химии **67** (7) 641-655 (1998).

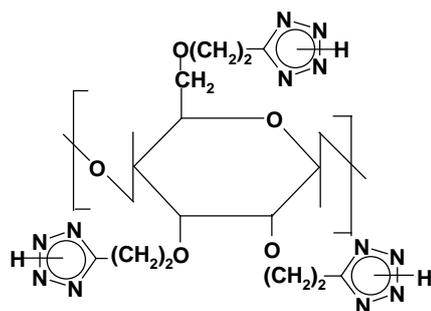
[2] *В.И.Лозинский* // Известия РАН, Сер. хим. (5) 996-1013 (2008).

## Р-57 ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ТЕТРАЗОЛЭТИЛЬНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Ф.А. Покатилов, В.Н. Кижняев*

*Иркутский государственный университет*

Последовательностью реакций цианоэтилирования с последующим азидированием нитрильных групп был получен новый тетразолсодержащий полиэлектролит на основе целлюлозы.



Будучи N-H кислотой, тетразолилэтилированная целлюлоза (ТЭЦ) в солевой форме неограниченно смешивается с водой. В свою очередь водные растворы натриевой соли ТЭЦ в интервале температур 20 – 60 °С при добавлении ионов  $Cr^{3+}$  склонны к формированию устойчивых гидрогелевых композиций. Процесс образования в системе сшитой структуры обусловлен реакцией комплексообразования с участием ионов металла и тетразольных циклов, находящихся в анионной форме. Обязательным условием гелеобразования в системе полимер – вода –  $Cr^{3+}$  с участием натриевой соли ТЭЦ является присутствие низкомолекулярного электролита (НМЭ) (например, роданида или нитрата аммония). Минимальные концентрации нитрата и роданида, при которых добавление сульфата хрома к водному раствору натриевой соли ТЭЦ вызывает образование геля 1 и 0.5 мас. %. В этом случае значения предельной концентрации полимера  $c_{гел}$ , при которой добавление солей хрома приводит к образованию геля, и концентрацией кроссовера  $c^* = 1.08/[\eta]$  (критерий Дебая) удовлетворительно совпадают. Минимальная концентрация полимера  $c_{гел}$  равна 0.1 г/дл. Минимальная концентрация основного сульфата хрома, необходимая для образования гидрогеля, составила 0,01 %. Повышение температуры, равно, как и увеличение содержания соли хрома в системе, способствует ускорению формирования гидрогеля. Гидрогели, получаемые при добавлении к водно-солевым растворам натриевой соли ТЭЦ соли хрома, устойчивы продолжительное время в условиях контакта с воздухом и водой.

**P-58            МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ  
ПЕРЕХОДЫ В ИЗОТРОПНОМ РАСПЛАВЕ СМЕКТИЧЕСКИХ  
ПОЛИМЕРОВ**

*С.Г. Полушин, Т.С. Фискевич, В.Б. Рогожин, А.В. Захряпа, Е.И. Рюмцев  
Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета*

Недавно нами было экспериментально показано, что ориентационная динамика в изотропных расплавах гребнеобразных нематических полимеров с различной молекулярной структурой хорошо описывается моделью Ландау–Де Жена только вблизи температуры фазового перехода  $T_c$  нематик – изотропная фаза. В области более высоких температур, на 10–15 градусов выше  $T_c$ , происходит резкое изменение температурной зависимости интегральных времен релаксации индуцированного макроскопического ориентационного порядка. Согласно предложенной нами модели[1], очень быстрое уменьшение этих времен в ЖК полимерах при удалении от  $T_c$  связано с уменьшением вклада основных полимерных цепей в ориентационную макроскопическую динамику расплава вследствие уменьшения длины корреляции. В настоящей работе методом эффекта Керра впервые исследована ориентационная динамика изотропной фазы у полимеров смектического типа. Были исследованы фракции полиакрилата[2] с мезогенными цианобифенильными боковыми группами ЦБО-5-ПА со степенями полимеризации 572 и 200, при этом была использована методика выделения различных релаксационных процессов. Найденные и интерпретированы температурные зависимости для четырех времен релаксации.

Исследован равновесный электрооптический эффект в изотропных расплавах тех же фракций. В результате впервые наличие структурного перехода изотропная фаза – изотропная фаза, связанного с изменением ближнего порядка, обнаружено у нехиральных смектиков. Ранее такая особенность наблюдалась только в хиральных низко- и высокомолекулярных смектиках[3,4]. Это означает, что подобные переходы в смектических полимерах могут реализоваться при различной молекулярной архитектуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 12-03-00831-а.

[1] Полушин С. Г., Филиппов С. К., Фискевич Т. С., Барматов Е. Б., Рюмцев Е. И. // Высокомогл. соед., серия С. 2010. 52. № 7. 1256.

[2] Костромин С.Г., Шибяев В.П. и др. // Высокомогл. соед., серия А. 1996. 38. 1566.

[3] Polushin S., Rogozin V., Beloborodov I., Rjuntsev E., Kozlovsky M. // Macromol. Rapid Commun. 2008. 29. 224.

[4] Goodby J. W., Petrenko A., Hird M., Lewis R. A., Meier J., Jones J. C. // Chem. Commun. 2000. 1149.

## **Р-59 НАНОКОМПОЗИЦИИ С ДИОКСИДОМ ТИТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯВЛЕНИЯ КРЕЙЗИНГА**

*В.В. Полянская<sup>1</sup>, А.В. Волков<sup>2</sup>, М.А. Москвина<sup>2</sup>, А.Л. Волинский<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Московский педагогический государственный университет*

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

Настоящее исследование посвящено разработке метода получения и исследованию структуры гибридных нанокomпозиций с двуокисью титана на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), деформированного по механизму делокализованного крейзинга. Крейзинг – один из фундаментальных видов неупругой деформации полимеров, сопровождающийся самодиспергированием твердого полимерного материала и формированием пористой структуры с размером пор ~5-10 нм [1]. Новый подход заключается в проведении *in situ* реакции гидролитического разложения алкоколятов титана в нанопористой структуре полимерных матриц, сформированных методом крейзинга, позволяющий обойти трудности, связанные с растворимостью полимера и плохой совместимостью компонент, и создавать устойчивые полимерные композиции с нанофазой  $\text{TiO}_2$ . Морфология композиции в целом представляет собой взаимопроникающую сетку, в которой неорганический компонент ( $\text{TiO}_2$ ) распределен в нанопористой структуре органической полимерной матрицы ПЭВП. Структура и состав аморфной двуокиси титана выглядят как ансамбль наночастиц  $\text{TiO}_2$  размером ~1 нм (20 мас.%) в рыхлой сетке оксополимеров титана (80 мас. %). Гидротермальная обработка композиции ПЭВП– $\text{TiO}_2$  приводит к кристаллизации  $\text{TiO}_2$  в фазе анатаза с размеров кристаллитов ~5 нм (по данным рентгенофазного анализа). Исследование сорбционных свойств композиций с аморфной и кристаллической фазой  $\text{TiO}_2$  показало, что данные системы обладают открыто-пористой структурой. Получены композиции с максимальным содержанием кристаллической фазы  $\text{TiO}_2$  в полимерной матрице ~40 мас.%. Данные системы могут представлять достаточно большой интерес в фотокатализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-0699а) и НШ 324.2012.3.

[1] *Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М., Физматлит. 2005.

## **Р-60 ГИДРОГЕЛЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ**

*И.В. Постнова<sup>1,2</sup>, Ю.А. Щипунов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии, Дальневосточное отделение Российской Академии наук, Владивосток*

<sup>2</sup>*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, E-mail: ipost@chem.dvfu.ru*

Гидрогели находят широкое применение в биотехнологии, биомедицине и фармакологии[1]. Желирование растворов альгината обычно основывается на формировании хелатных комплексов с катионами кальция[2]. В настоящей работе получены и проведено изучение объемных и волокнистых гидрогелевых материалов на основе альгината натрия, модифицированных различными добавками.

*Объемные материалы.* Желирование проводилось регулированием поступления катионов кальция в раствор альгината. Определены условия получения гомогенных гидрогелей, систематически изучены механические свойства, пористость, кинетика набухания в дистиллированной воде и изотоническом растворе в зависимости от концентраций компонентов. Метод применен для формирования макропористых материалов с добавками гидроксиапатита, хитозана и алоэ Вера, которые могут найти применение в качестве имплантатов. Показано, что повышение концентрации хитозана приводит к увеличению прочности образцов и снижению степени набухания, а альгината натрия и алоэ Вера – к устранению синерезиса в гидрогелях.

*Волокнистые материалы.* Получены волокна на основе как одного альгината натрия, так и с добавлением ксантана, гиалуроната, карбоксиметилцеллюлозы, хитозана, поливинилового спирта и глицерина. Исследованы их реологические характеристики и показано, что по механическим свойствам они сопоставимы с контрольными образцами, и могут быть использованы при создании хирургического шовного материала. Исследована морфология поверхности и шероховатость волокон. Показано, что полученные волокна являются атравматичными. Изучена кинетика высвобождения красителя, имитирующего лекарственный препарат, из объема волокнистого материала.

Литература

[1] Shchipunov Y. A., Postnova I. V. Water-soluble polyelectrolyte complexes of oppositely charged polysaccharides // Composite Interfaces. – 2009. – V. 16. – P. 251-279.

[2] Щипунов Ю. А., Постнова И. В. Формирование макропористых материалов на основе альгината кальция, включающих хитозан и гидроксиапатит // Коллоидный ж. – 2011. – Т. 73. – С. 555-564.

# **Р-61 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ОЛЕФИНОВ И СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

*К.А. Прохоров<sup>1</sup>, Г.Ю. Николаева<sup>1</sup>, Е.А. Сагитова<sup>1</sup>, П.П. Пашинин<sup>1</sup>, А.А. Ковальчук<sup>2</sup>,  
А.Н. Клямкина<sup>3</sup>, П.М. Недорезова<sup>3</sup>, Л.А. Новокионова<sup>3</sup>, Т.М. Ушакова<sup>3</sup>, Е.Е. Старчак<sup>3</sup>,  
Б.Ф. Шклярук<sup>4</sup>, Е.М. Антипов<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,  
Государственный научный центр РФ, Москва*

<sup>3</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

<sup>4</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является высокоэффективным и удобным инструментом анализа структуры органических материалов. По спектрам КР полимеров можно определить химический состав, содержание различных кристаллических фаз, конформационный состав аморфных областей, а так же ориентацию молекул в различных фазовых и конформационных состояниях.

Методом спектроскопии КР в работе исследован ряд современных полимерных материалов, представляющих не только промышленный, но и академический интерес. На основании анализа КР-спектров статистических сополимеров пропилена с этиленом, бутеном-1, пентеном-1, гексеном-1, октеном-1 и 4-метил-1-пентеном установлено снижение степени кристалличности и конформационного порядка аморфных областей как с уменьшением содержания пропилена, так и с увеличением длины боковой цепи добавленного мономера.

Для статистических сополимеров этилена с гексеном-1 (СЭГ) и реакторных смесей полиэтилена (ПЭ) и СЭГ обнаружено уменьшение степени кристалличности и общего содержания *транс*-конформеров с увеличением содержания гексена-1 в СЭГ и с увеличением содержания СЭГ в смеси.

Для смесей ПЭ и полипропилена (ПП) показано, что по спектрам КР можно просто и эффективно определять содержание компонент смеси. Обработка спектров КР позволила получить зависимости конформационного порядка молекул и содержания кристаллитов ПЭ и ПП от относительного содержания этих компонент в смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-02-01097а) и Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-368.2012.2).

## **P-62 НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ПОЛИИМИДАХ**

*И.А. Ронова<sup>1</sup>, Л.Н. Никитин<sup>1</sup>, S. Chisca<sup>2</sup>, I. Sava<sup>2</sup>, M. Bruma<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>*“Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania*

Известно, что полиимиды обладают достаточно высокими механическими и термическими свойствами, при этом конформационная жесткость, этих полимеров изменяется в широких пределах. Многие физические свойства этих полимеров коррелируют с конформационной жесткостью. Диэлектрическая проницаемость пленок полиимидов в значительной степени определяется свободным объемом внутри полимерной матрицы. На диэлектрическую проницаемость также влияют поляризуемость и гидрофобность.

В настоящей работе опробованы три метода увеличения свободного объема: набухание в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO<sub>2</sub>); добавление солей хлорида лития в ходе синтеза полиимида с последующим вымыванием соли из полимерной пленки; введение объемных боковых заместителей в основную полимерную цепь.

Первым методом на примере шести полиимидов различного строения удалось увеличить свободный объем полимера на 220% и понизить диэлектрическую проницаемость с 3.15 до 2.45. Показано, что способность к набуханию зависит от конформационной жесткости полимера, присутствию атомов фтора в мономерном звене, условиями набухания в СК CO<sub>2</sub> (давлении и температура) и скоростью удаления диоксида углерода.

Вторым методом при добавлении хлорида лития в количестве 4 весовых % свободный объем увеличился на 50%, а диэлектрическая проницаемость понизилась с 3.32 до 2.01. В этом способе увеличения свободного объема осложнение вызывает отсутствие зависимости увеличения свободного объема от количества добавляемого хлорида лития.

В третьем методе синтезировали серию сополимеров. Один из сомономеров имел боковой объемный заместитель. По мере увеличения присутствия сомономера с боковым объемным заместителем свободный объем в сополимере увеличивался до 15%. В этом случае увеличение свободного объема зависит от свободного объема исходных сомономеров и их диэлектрической проницаемости.

Таким образом, метод увеличения свободного объема набуханием в СК CO<sub>2</sub> представляется наиболее перспективным. Он позволяет регулировать изменение свободного объема изменением давления, температуры, толщины пленки и скоростью удаления диоксида углерода.

## **P-63            КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МИЦЕЛЛАХ С ГИДРОФОБНОЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КОРОНОЙ**

*А.М. Румянцев, Е.Ю. Крамаренко*

*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Амфифильные блок-сополимеры склонны к образованию мицелл. Если растворимый блок является полиэлектролитным, то поведение системы существенно усложняется. В зависимости от свойств растворителя и полимера противоионы могут удерживаться внутри короны или частично покидать ее [1]. Образующиеся агрегаты чувствительны к изменению внешних параметров (температуры, концентрации соли, pH и др.), благодаря чему находят применение для направленного транспорта лекарств.

В нашей работе рассматриваются особенности образования мицелл в случае, когда блок короны является гидрофобно-модифицированным полиэлектролитом. В плотной короне возможно образование противоионами ионных пар с зарядами на цепях. Корона мицеллы в этом случае переходит в иономерный режим. Обнаруженные конформационные переходы в короне мицеллы схожи с коллапсом полимерного геля, сопровождающимся образованием иономерной структуры [2]. При этом изменения в короне сопровождаются изменением агрегационного числа и других параметров мицелл. В работе проанализировано влияние полярностей полимера и растворителя на характер обнаруженных переходов, построены фазовые диаграммы системы для различных значений качества растворителя.

Оказывается, что учет формирования ионных пар приводит к усложнению характера поведения системы: изменение качества или полярности растворителя способно вызвать два последовательных фазовых перехода. Схожие результаты ранее были получены для мицелл с ионогенным ядром [3].

### **Литература**

- [1] S.V. Venev, P. Reineker, I.I. Potemkin. Direct and inverse micelles of diblock copolymers with a polyelectrolyte block: effect of equilibrium distribution of counterions // *Macromolecules* 2010, 43 (24), 10735-10742.
- [2] A.R. Khokhlov, E.Yu. Kramarenko. Polyelectrolyte/ionomer behavior in polymer gel collapse // *Macromol. Theory Simul.* 1994, 3, 45-59.
- [3] I.E. Erel, Z. Zhu, S. Sukhishvili, E. Patyukova, I. Potemkin, E. Kramarenko. Two types of block copolymer micelles with ion-containing cores. // *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 490-495.

## **Р-64 КРЕЙЗИНГ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ**

*Е.Г. Рухля, Е.А. Страумал, Л.М. Ярышева, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев  
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Крейзинг полимеров в ААС является одним из методов создания нанокомпозитов и полимерных смесей и актуальной проблемой является выявление особенностей его развития в присутствии добавок различной молекулярной массы.

В процессе выполнения работы решались следующие задачи:

- охарактеризовано само явление крейзинга полимеров в растворах высокомолекулярных соединений и определены его особенности по сравнению с крейзингом полимеров в адсорбционно-активных средах на основе низкомолекулярных соединений;

- исследован механизм транспорта полимеров в нанопористые материалы в «затрудненных условиях», когда размеры макромолекул соизмеримы или превышают размеры пор. Было установлено, что макромолекулы распрямляются, ориентируются и вместе с текущим растворителем продавливаются в пористую структуру крейзов;

- проведен комплекс исследований по выявлению влияния условий деформирования, и молекулярной массы вводимых макромолекул на механизм их проникновения в нанопористую структуру крейзов, что необходимо для определения граничных условий использования крейзинга как метода получения полимерных смесей;

- проведен комплекс исследований по характеристике структуры смесей, получаемых методом крейзинга. Установлено, что структура смесей близка структуре взаимопроникающих полимерных сеток. Исследование теплофизических свойств смесей с кристаллизующимися полимерами показало, что кристаллизация полимера в нанопорах происходит в «затрудненных» условиях и имеет ряд отличий по сравнению с кристаллизацией в блоке. Наблюдается снижение степени кристалличности, изменение морфологии и появление ориентации кристаллов в направлении оси вытяжки деформируемого полимера;

- проведен комплекс исследований по характеристике физико-механических свойств смесей содержащих гидрофобные и гидрофильные полимеры. Данные смеси характеризуются хорошими механическими свойствами и повышенной паропроницаемостью, превышающей паропроницаемость известных гидрофильных полимеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №12-03-00338-а, грантом государственной поддержки Ведущих научных школ НШ-324.2012.3.*

# **Р-65 ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА ПО ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОГРАФИТА И СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

*Е.А. Сагитова<sup>1</sup>, К.А. Прохоров<sup>1</sup>, Г.Ю. Николаева<sup>1</sup>, П.П. Пашинин<sup>1</sup>,  
Л.А. Новокшионова<sup>2</sup>, П.Н. Бревнов<sup>2</sup>, Г.Р. Юхаева<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва*

*<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

Интерес к разработке полимерных композитов с нанопластинами графита обусловлен перспективой существенного повышения жесткости полимера и придания полимерным материалам новых функциональных свойств. Так как физические свойства любого полимерного материала зависят от большого количества характеристик (фазовый и конформационный составы полимерной матрицы, содержание, анизотропия формы, степень диспергирования наполнителя и т.д.), то одним из важных этапов при разработке нового материала является всестороннее изучение его структуры [1]. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света широко применяется для изучения структуры чистого полимера с точки зрения фазового и конформационного составов, также она является очень эффективным методом при анализе структуры различных форм углерода (графена, наногрфита, и т.д.). Вместе с тем этот метод сравнительно редко используется для анализа структуры полимерных нанокомпозитов с углеродными наполнителями.

В работе представлены исследования структуры нанокомпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и нанопластин графита (НГ) методом спектроскопии КР света. Композиты СВМПЭ/НГ с содержаниями НГ от 2 – 8 масс.% были синтезированы методом полимеризации *in situ*.

По спектрам КР были определены степень кристалличности и конформационный состав СВМПЭ, степень диспергирования наполнителя в полимерной матрице. Обнаружено, что в процессе синтеза макромолекулы интеркалируют в межслоевые пространства наногрфита. Вместе с тем, с ростом содержания НГ в нанокомпозите растет содержание *g<sub>011</sub>*-конформеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-02-00238) и гранта Президента для поддержки ведущих научных школ (проект № 368.2012.2).

[1] А.А. Тагер, Физико-химия полимеров, Изд. «Химия». М., 1968 г.

**Р-66            ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА,  
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ МАЛЕИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ: СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ**

*Н.А. Самойлова, Е.А. Курская, И.В. Благодатских, М.А. Краюхина, С.С. Абрамчук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

Наночастицы серебра (НЧС) и функциональные материалы на их основе используются в научных исследованиях, биотехнологии, медицине. Сополимеры малеиновой кислоты (МК-сополимеры) имеют ряд преимуществ по сравнению с другими полимерными стабилизаторами НЧС: коммерческая доступность, низкая токсичность, строгое чередование структурных элементов в цепи, легкость активации, модификации и регулирования гидрофобно-гидрофильного баланса макромолекул, растворимость в воде в широком диапазоне рН. Исследованы закономерности формирования НЧС, стабилизированных МК-сополимерами, различающимися по гидрофобно-гидрофильному балансу. Показано, что стадия образования полимерной соли серебра носит антикооперативный характер, катионы серебра взаимодействуют с обеими карбоксильными группами малеиновой кислоты в звене макромолекулы, образуя координационно-ионный комплекс эквимольного состава. Статистический характер связывания сополимерами катионов-прекурсоров обуславливает получение гидрозолей серебра в отсутствие промежуточной стадии формирования «голубого серебра» при восстановлении  $\text{NaBH}_4$ . Методами статического и динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии проведено исследование структурообразования в системе на всех стадиях получения нанокомпозита: в растворе полимера, в системе полимер-ион металла и полимер/НЧС. Обнаружено явление агрегации в разбавленных растворах сополимеров, комплексах полимер-ион металла и гидрозолях серебра. Выявлено влияние на структурные характеристики системы как состава сополимера, так и внешних условий. Показано, что частицы гидрозоля представляют собой мицеллы типа ядро-корона с НЧС в ядре и полиэлектролитной оболочкой, стабилизированные стерически и электростатически. Обнаружены также агрегаты мицелл, сохраняющие тип ядро-корона. Показана возможность варьирования диаметра НЧС в нанодиапазоне (2÷40 нм), а также степени «нагруженности» гидрозоля металлом вплоть до 8 моль серебра на моль звена сополимера путем изменения соотношения реагирующих компонентов, а также используя метод “seed and feed”.

## **Р-67 МОДЕЛЬ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ АТОМОВ В ФИЗИКЕ АМОΡФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ**

*Д.С. Сандитов*

*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ  
Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*

Аморфные органические полимеры подчиняются некоторым общим закономерностям, присущим к стеклообразным системам. Например, поведение высокомолекулярных и низкомолекулярных аморфных веществ в области стеклования оказывается универсальным. Пластическая деформация и ее термостимулированная релаксация протекают одинаково как для аморфных полимеров, так и для неорганических стекол и металлических аморфных сплавов [1].

Кинетическая единица (атом, группа атомов), которая испытывает флуктуационное критическое смещение  $\Delta r_m$ , соответствующее максимуму силы межатомного или межмолекулярного притяжения, названа делокализованным атомом, а сам подход – моделью делокализованных атомов [2]. Уравнение для вероятности делокализации атома можно получить с помощью известных методов статистической физики. Основные параметры модели:  $N_e$  – число делокализованных атомов,  $\Delta \epsilon_e$  – энергия критического смещения атома,  $\Delta v_e$  – элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома ( $\Delta v_e = \pi d^2 \cdot \Delta r_m$ ),  $\Delta V_e = N_e \cdot \Delta v_e$  – флуктуационный объем аморфной среды,  $f_g = (\Delta V_e / V)_{T=T_g}$  – его доля, замороженная при температуре стеклования  $T_g$ . Разработаны способы расчета параметров модели.

В силикатных стеклах процесс делокализации атома сводится к критическому смещению мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si, а в аморфных углеводородах – к предельному смещению участка основной цепи макромолекулы (группы атомов в соединительном звене).

Модель может быть привлечена при интерпретации и описании процесса стеклования, пластичности аморфных полимеров и стекол, температурной зависимости вязкости полимерных и других стеклообразующих жидкостей, нелинейности силы межмолекулярного взаимодействия и ангармонизма колебаний решетки [2].

### Литература

- [1] Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Котелянский М.И. Механизмы неупругой деформации в твердых полимерах: твердотельные и жидкоподобные процессы // Высокомолек. соед. А. 2008. Т.50. №5. С.773-788.
- [2] Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. 2012. Т.141. Вып.6. С.812-827.

## О ПРИРОДЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЕДИНИЦ В РЕЛАКСАЦИОННОЙ ТЕОРИИ СТЕКЛОВАНИЯ ВОЛЬКЕНШТЕЙНА–ПТИЦЫНА

*Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов  
Бурятский государственный университет, Улан-Удэ  
Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*

В 1955 году Волькенштейн и Птицын [1] предложили теорию стеклования, основанную на модели жидкости, состоящей из одинаковых кинетических единиц, которые могут находиться в двух энергетических состояниях: в основном и возбужденном.

Из теории следуют практически все основные закономерности процесса стеклования [1]. Однако при этом не раскрывается природа возбуждения кинетической единицы.

В данном сообщении развито представление о том, что в качестве механизма возбуждения молекулы может служить ее критическое смещение из равновесного положения  $\Delta r_m$ , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (см. рис.1 в работе [2]). Кинетическая единица (атом, группа атомов), которая испытывает критическое смещение, названа делокализованным (возбужденным) атомом, а сам подход – моделью делокализованных атомов (моделью возбужденного состояния) [2]. Под делокализацией атома подразумевается его значительное отклонение из равновесного положения, характерное для процессов типа структурной релаксации, а не потеря локализации при небольших тепловых колебаниях.

Подстановка температурной зависимости времени релаксации  $\tau(T)$ , следующей из модели, в условие стеклования по Волькенштейну-Птицыну приводит к следующему результату

$$\tau_g q / T_g = [f_g / \ln(1/f_g)]^{-1} \approx const,$$

где  $\tau_g$  – значение  $\tau$  при  $T_g$ ,  $f_g = (\Delta V_e / V)_{T=T_g}$  – доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования. Флуктуационный объем аморфного вещества  $\Delta V_e = N_e \cdot \Delta v_e$  обусловлен критическими смещениями (делокализацией) кинетических единиц из равновесных положений,  $N_e$  – число делокализованных атомов,  $\Delta v_e$  – элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома ( $\Delta v_e = \pi d^2 \cdot \Delta r_m$ ).

### Литература

- [1] Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. Релаксационная теория стеклования // ДАН СССР. 1955. Т.103. №5. С.795-798.
- [2] Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. 2009. Т.135. Вып.1. С.108-121.

*Д.С. Сандитов, С.Б. Мункуева, Д.З. Батлаев*

*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*

*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*

У стеклообразных систем одного класса, например, у линейных аморфных полимеров, отношение температуры размягчения (температуры стеклования) и модуля упругости в первом приближении оказывается постоянным  $T_g/E \approx \text{const}$  и между  $T_g$  и  $E$  наблюдается линейная зависимость. Аналогичные закономерности обнаруживаются между  $T_g$  и модулем сдвига  $G$ , а также между  $T_g$  и модулем объемного сжатия  $B$ . Данные о модулях упругости относятся к комнатной температуре, а о величине  $T_g$  – к стандартной температуре стеклования по Бартеневу. Предполагается, что мгновенные модули упругости  $E$ ,  $G$  и  $B$  слабо зависят от температуры.

В рамках модели делокализованных (возбужденных) атомов [1] и валентно-конфигурационной теории вязкого течения [2] установлены следующие соотношения, связывающие  $T_g$  и модули упругости

$$\frac{kT_g}{G} = f_g \Delta v_\eta, \quad \frac{kT_g}{B} = f_g \Delta v_e, \quad \frac{kT_g}{E} = \left( \frac{1}{18\gamma} \right) \Delta v_e,$$

где величины  $f_g$ ,  $\Delta v_\eta$ ,  $\Delta v_e$  и  $\gamma$  являются практически постоянными величинами, поэтому отношения  $T_g$  и модулей упругости должны быть также постоянными.  $f_g$  – доля флуктуационного объема при  $T_g$ ,  $\Delta v_\eta$  – объем кинетической единицы, преодолевающей барьер при вязком течении,  $\Delta v_e$  – элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации частицы [1],  $\gamma$  – параметр Грюнайзена.

Отношение  $kT_g/E$  определяется главным образом предельной упругой деформацией связи, соответствующей максимуму силы притяжения между атомами. Величина  $kT_g/G$  ( $kT_g/E$ ) служит мерой деформации, характеризующей переход микрообласти структуры из упругого в вязкотекучее состояние [1].

#### Литература

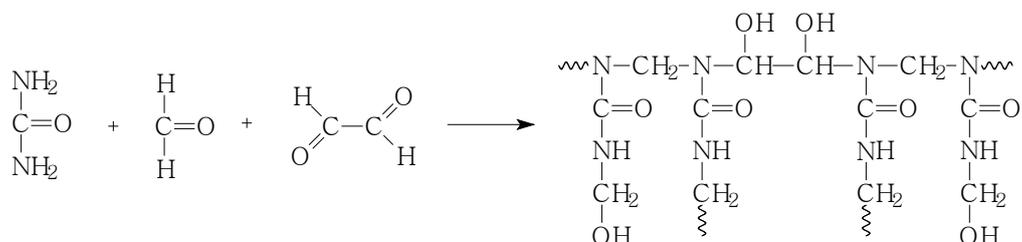
- [1] Сандитов Д.С. Модель возбужденных атомов и вязкоупругие свойства аморфных полимеров и стекол // Высокомолек. соед. А. 2005. Т.47. №3. С.478-489.
- [2] Немилев С.В. Вязкое течение стекол в связи с их структурой. Применение теории скоростей процессов // Физика и химия стекла. 1992. Т.18. №1. С.3-44.

## Р-70 ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ВСПЕНИВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АМИНОАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*А.М. Селезнев, В.М. Балакин*

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», Екатеринбург

Работа посвящена получению огнезащитных вспенивающихся покрытий (ОЗВП) на основе аминальдегидных олигомеров. Аминальдегидные олигомеры были получены совместной конденсацией карбамида, формальдегида и глиоксаля:



Аминальдегидные олигомеры вводили в состав огнезащитных вспенивающихся покрытий на основе акриловой дисперсии Акратам AS 04.1. Покрытия также включали в себя следующие компоненты: полифосфат аммония, каолин, пентаэритрит.

Было изучено влияние на огнезащитные свойства покрытий, полученных с различными соотношением аминальдегидного олигомера и акриловой дисперсии.

Оценку огнезащитной эффективности ОЗВП полученных при различных рецептурах, на смеси пленкообразующих, определяли в установке типа «Огневая труба» по показателю потери массы образца древесины (100×35×5 мм.) [1]. На рис. 1 приведены данные для покрытий полученных только на основе акриловой дисперсии ОЗВП-1 (I) и только на основе аминальдегидного олигомера ОЗВП-2 (II).

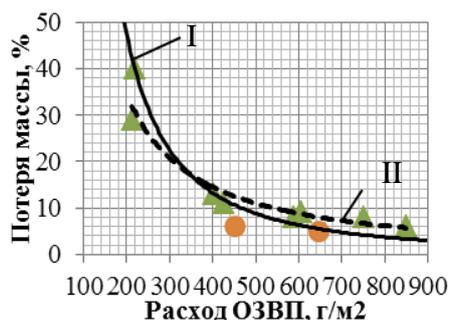


Рис. 1. Зависимость потери массы образца древесины от расхода ОЗВП.

По результатам первичных испытаний потеря массы образцов древесины составила менее 20% при расходе ОЗВП (II) 250-350 г/м².

### Список цитированных источников

[1] В.М. Балакин. Первичная оценка огнезащитных свойств вспенивающихся покрытий на основе различных водных дисперсий. Пожаровзрыво-безопасность: научно-технический журнал / В.М. Балакин, А.М. Селезнев, К.В. Белоногов // М.: Пожнаука, 2010. № 6. С. 14-18.

# Р-71 КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ИХ ПОВЕДЕНИЯ С УЧЕТОМ ЦЕНТРОВ «ЖИВОЙ» ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

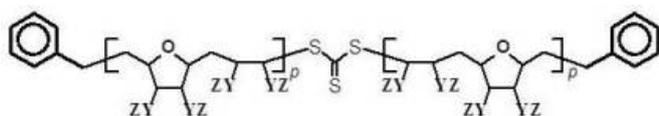
А.В. Сербин<sup>1,2</sup>, Е.Н. Карасева<sup>1,2</sup>, В.Б. Цветков<sup>1-3</sup>,

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup>Исследовательский центр биомодуляторов и лекарственных соединений, Научно-инновационный Фонд Здоровья, Москва

<sup>3</sup>Институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН, Москва

Целенаправленный синтез производных чередующихся сополимеров малеинового ангидрида привел к созданию активных ингибиторов проникновения вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) в клетки. Для регулирования молекулярно-массовых характеристик продуктов первоначально использовали традиционные агенты передачи цепи и лишь недавно нами были применены существенно более эффективные агенты «живой» радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи, например, *дибензил-тритиокарбонат (БТК)*.



Продукты, полученные в присутствии БТК, диапазон контроля

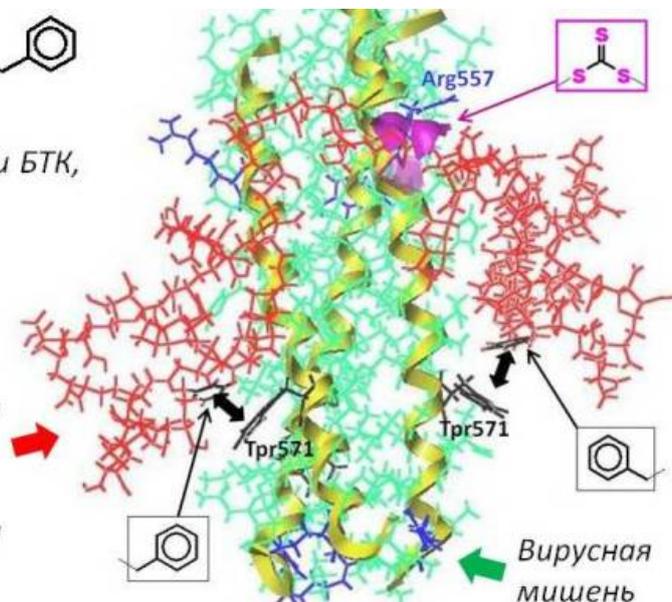
$$\bar{n} = 2\bar{p} = 8-40,$$

$$M_w/M_n = 1.1$$

Модель синтетического полимера

$$2p = 20$$

9 якорей динорборнанового типа, центральная -S-CS-S- группировка и 2 концевые бензильные группы.



Однако, наряду с контролем  $\bar{n}$ , в полимерные цепи внедрялись остатки БТК - тритиокарбонатный (в середине цепи) и бензильные (на концах цепи). Представлялось важным оценить возможные эффекты модуляции поведения макромолекул за счет указанных микроструктурных изменений. Вычислительный эксперимент молекулярной динамики действительно выявил специфические особенности взаимодействий с белковой мишенью (медиатором слияния ВИЧ с клеткой, рис.). Группировка -S-CS-S- фиксирует локальный изгиб полимерной молекулы и сама агрегируется в локусе Arg<sup>557</sup>, Ala<sup>561</sup> первой спирали мишени. А концевые фенильные группы, активно контактируя с Trp<sup>571</sup> первой и второй спирали мишени, динамически конкурируют с боковыми якорями полимера за «посадку» в районе этих сайтов, способствуя самоагрегации якорей с потерей общей энергии связывания вирусной мишени.

## **Р-72 ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИАРИЛАТОВ**

*А.Е. Сорокин<sup>1</sup>, А.П. Краснов<sup>2</sup>, Г.Ф. Зюзина<sup>3</sup>, В.Б. Баженова<sup>2</sup>, Л.Ф. Клабукова<sup>1</sup>, П.А. Щеглов<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

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

*<sup>3</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Федеральный научно-производственный центр «Прибор», Москва*

Объектами исследования служили полиарилат ДВ, полученный методом водоземulsionной поликонденсации из дифенилолпропана и смеси хлорангидридов изо- и терефталевых кислот, и полиарилат ФВ из фенолфталеина и хлорангидрида изофталевой кислоты. Проведенные термомеханические испытания исходных полимеров показали, что полиарилат ДВ имеет значительно более низкую температуру размягчения, чем ПАр ФВ, что дает основание условно считать ПАр ДВ «гибким», а ФВ – «жестким». Изменения, происходящие на поверхности полимерных образцов в процессе трения, в значительной степени зависят от способности макромолекул полимера к деформации при механическом воздействии. Проведенные анализы молекулярно-массового распределения и оптической микроскопии поверхности прессованных образцов этих полимеров до и после фрикционных испытаний свидетельствуют о деструкционном характере процесса трения. Было показано, что в зависимости от жесткости цепи полимеров заметно изменяется интенсивность протекания деструкции, причем деструкция «жесткого» полимера происходит более активно. С целью установления связи между трибологическими и физико-механическими свойствами было проведено исследование микротвердости поверхности образцов до и после трения. Было установлено, что микротвердость поверхности ПАр ДВ возрастает в результате трения, а у ФВ снижается. Вероятно, такие изменения образца «гибкого» полимера связаны с процессами ориентации макромолекул в поверхностных слоях, в то время как у «жесткого» происходит накопление продуктов деструкции на поверхности и её разрыхление. Исследование свойств полимерной смеси на основе двух полиарилатов показало, что она не занимает аддитивное промежуточное положение между исходными полимерами, а происходит резкое снижение коэффициента трения и износа по сравнению с индивидуальными полиарилатами. Изменяется и характер деструкции при трении, причем удалось показать, что она протекает одновременно в двух направлениях, характерных как для «гибкого», так и для «жесткого» полимеров. Вероятно, в процессе переработки смеси происходит образование новой структуры сополимера, формированию которого способствует полная совместимость [1] двух исследуемых полиарилатов. Полученный сополимер, модифицируя смесь, придает ей новые, неаддитивные свойства.

[1] Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир. 1999. 544 с.

## **Р-73            СТЕПЕНЬ СЕТЧАТОСТИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

*А.И. Суворова<sup>1</sup>, М.Э. Собенина<sup>1</sup>, А.Л. Суворов<sup>2</sup>, И.С. Тюкова<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт естественных наук Уральского федерального университета, Екатеринбург*

*E-mail: Anna.Suvorova@usu.ru*

*<sup>2</sup>Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург*

Гибридные нанокompозитные кремнийсодержащие пленки поливинилового спирта (ПВС/Si) получены золь-гель методом в реакциях гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС) в 4% водном растворе полимера. Количество Si в составе пленок задавали увеличением числа молей ТЭОС (от 0.25 до 1.00), приходящихся в синтезе на моль звена полимера. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано образование в пленках межмолекулярных водородных и ковалентных связей между ПВС и продуктами гидролиза ТЭОС; наличие которых подтверждено потерей растворимости гибридных пленок ПВС/Si в воде и растворах ТГФ/вода. Наличие наноструктур на поверхности пленок показано методом атомно-силовой микроскопии. Методом изотермической сорбции получены изотермы поглощения паров воды пленками ПВС/Si различного состава. Используя величины равновесной сорбции паров пленками, найденные при  $p/p_s^0 \rightarrow 1$ , рассчитаны параметры термодинамического сродства ( $\chi$ ) гибридных пленок к воде, а по уравнению Флори - Реннера для сетчатых полимеров определены значения отрезков цепи ( $M_c$ ) между узлами в химической сетке гибридных пленок ПВС/Si. Показано, что увеличение количества Si в составе пленок (от 9.8 до 26 %) уменьшает равновесную степень набухания пленок в воде, ее парах и растворах ТГФ/вода благодаря наличию пространственной химической сетки в пленках. Значения параметров термодинамического сродства ( $\chi$ ) пленок к воде с ростом содержания Si в пленках увеличивались, что свидетельствовало об ухудшении сродства пленок к воде в связи с расходом части гидроксильных групп ПВС и продуктов гидролиза ТЭОС на образование узлов пространственной сетки -O-Si-O- между цепями полимера. С ростом количества Si в составе пленок величина  $M_c$  уменьшается от  $9 \cdot 10^3$  до  $1.7 \cdot 10^2$  а.е.м., что связано с увеличением густоты сетки в гибридных пленках. Данные изучения процесса набухания пленок ПВС/Si в растворах ТГФ/вода, моделирующих загрязнение водной среды органическими компонентами, использованы для оценки селективности пленок при работе в растворах, которая растет при увеличении густоты сетки (уменьшении значения  $M_c$ ). Величины  $M_c$  могут служить количественным критерием потенциальной пригодности нанокompозитных пленок ПВС/Si в качестве мембран для работы в органо-водных средах.

## **Р-74 ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ НЕБОЛЬШОМ СОДЕРЖАНИИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ**

*П.В. Суриков, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев*

*Московский государственный университет тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова, Москва*

*E-mail: plastmassy@mitht.ru*

Полимерные композиты на основе реакционноспособных олигомеров являются широко применяемыми в технике материалами. Зачастую, содержание в них минеральных наполнителей достигает значений 10 % и более. Однако, для наполнителей, частицы которых имеют нанометровые размеры, более перспективен диапазон небольших концентраций. В представленной работе приведены результаты исследования по разработке процесса формирования частиц наполнителя нанометровых размеров непосредственно в матрице отверждаемого олигомерного связующего и дан анализ термодинамической устойчивости получаемых дисперсий. На примере золь-гель синтеза кварцеподобных частиц из алкоксисиланов (модификаторов) в матрице отверждаемого эпоксидного олигомера показано, что область концентраций менее 1 % позволяет избежать проблем, связанных с диспергированием частиц наполнителя нанометровых размеров.

Для оценки влияния технологических факторов на формируемую гетерогенную структуру композитов разработана математическая модель, описывающая кинетику фазового разделения и формирования из модификатора в отверждающейся эпоксидной матрице частиц наполнителя. Проведено численное моделирование процесса и получено распределение по размерам частиц наполнителя в отвержденной матрице. Показано, что основными факторами определяющими возможность появления частиц нанометровых размеров в зависимости от температурного режима отверждения являются: растворимость исходного модификатора, величины коэффициентов диффузии компонентов реакционной системы, время (скорость протекания) отверждения эпоксидного олигомера.

Исследование физико-механических свойств полученных композитов показало, что зависимости прочности, модуля упругости и ударной вязкости от концентрации вводимого модификатора показывают экстремальное возрастание в области концентраций от 0,1 до 0,4 %. Наличие в матрице композита частиц нанометровых размеров подтверждено методом электронной микроскопии. Экспериментальные данные по эпоксидным композитам, содержащим углеродные нанотрубки, показывают возрастание прочностных показателей в диапазоне концентраций наполнителя  $\sim 0,1\%$ . Это позволяет предположить сходство механизмов изменения физико-механических свойств композитов, полученных разными методами.

## **P-75 СИММЕТРИЙНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ $\alpha$ -СПИРАЛИ И ДРУГИХ БИОПОЛИМЕРОВ КАК 3-МЕРНЫЕ РЕАЛИЗАЦИИ КОНСТРУКЦИЙ АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ.**

*А.Л. Талис*

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

Структурная классификация белков основана на компьютерной классификации (биоинформатике), которая позволяет напрямую сопоставлять белки. Симметрия, например,  $\alpha$ -спирали описывается нецелочисленной винтовой осью  $18/5$ , а укладка  $\alpha$ -спиралей в глобулярных  $\alpha$ -белках - размещением их осей на ребрах “квазисферических” многогранников [1]. При этом вопрос о существовании симметричных конструкций, априори выделяющих именно данную ось и данный тип многогранника, остается открытым. В общем случае, это означает необходимость поиска конструкций алгебраической геометрии, определяющих симметричные закономерности строения биополимеров.

Решение данной задачи потребовало применения аппарата [2], основной из конструкций которого является 8-мерная решетка векторов  $E_8$ . В [2] был выделен особый класс винтовых осей  $L/d$ , которые задают вращение на углы  $(360^\circ/L) \cdot d$ , определяемые инвариантами  $E_8$ . Развиваемый подход позволил определить последовательность 4-мерных полиэдров (политопов), вершины которых расположены на 3-мерной сфере  $S^3$  и соответствуют подсистемам второй координационной сферы решетки  $E_8$ . Первый политоп этой последовательности задает 240-вершинную алмазоподобную структуру на  $S^3$  [2]. Второй - содержит подструктуру, которая позволяет построить топологически устойчивую упаковку объединений тетраэдров, определяющую параметры  $\alpha$ -спирали. Взаимное расположение таких подструктур в политопе определяет объединение  $\alpha$ -спиралей в суперспираль. Дискретные варианты расслоений Хопфа [2], построенных на основе данного политопы, определяют возможные укладки  $\alpha$ -спиралей. Подструктуры третьего политопы данной последовательности позволяют, в конечном итоге, получать геликоидальные объединения стержней, которые определяют симметричные параметры ДНК. Развиваемый подход позволяет определять лишь необходимые (симметричные) условия существования биополимеров, но он необходим для их структурной классификации и (в сочетании с компьютерными расчетами [1]) способен увеличить возможности их априорного вывода.

[1] Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. Физика белка. М.:Книжный Дом. Университет 2005. 376 с.

[2] Samoylovich M.I, Talis A.L. A Foundation for the theory of symmetry of ordered nanostructures. Moscow, Central Research Technological Institute "Technomash" 2007. 290 p.

## **Р-76 ПРОДУКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА КАК СЕНСОРЫ НА ОКСИДЫ АЗОТА ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

*В.С.Татаринов, А.А. Литманович*

*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет*

*E-mail: anlit@yandex.ru*

Методом окислительной полимеризации пиррола в водных растворах полистиролсульфокислоты получены пленки интерполиэлектролитного комплекса между полипирролом и полистиролсульфонатом.

Показано, что эти пленки легко наносятся на нейтральные полимерные подложки, проявляя к ним достаточную адгезию. Пленки являются наноструктурированными и электропроводящими. Электропроводность пленок оказалась чувствительной к концентрации присутствующих в газовой фазе оксидов азота. Иными словами, полученные пленки могут работать как сенсоры.

Предложена электрическая схема включения сенсора в систему экологического мониторинга. Экспериментально показано, что предлагаемые сенсоры дают адекватную информацию о загрязнении окружающей среды оксидами азота.

**Р-77 ИЗУЧЕНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ БИОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

*Д.А. Толмачев<sup>1</sup>, Ю.Г. Баклагина<sup>1</sup>, Н.В. Лукашева<sup>1,\*</sup>*

*<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

*\*E-mail: luk@imc.macro.ru*

Свойства гибридных (композитных) материалов в значительной степени определяются тем, как формируются межфазные области, их структурой и прочностью связывания фаз. В медицинской практике, в частности, для создания костных имплантатов, находят широкое применение органо-неорганические композитные материалы. Очень перспективными являются материалы, полученные с использованием наноструктурированной органической матрицы, такой как бактериальная целлюлоза (БЦ) и наноразмерных кристаллитов фосфатов кальция (ФК).

С целью установления когезионной активности минеральной и органической фаз в композитных материалах был разработан методический подход, предназначенный для анализа высокотекстурированных (как в случае БЦ) полимерных пленок методом рентгеновской дифракции в режиме съемки “на прохождение” и “на отражение”. Изучение биокompозитного материала на основе БЦ и ФК позволило доказать, что нанокристаллы ФК разной морфологии (пластинчатые, стержнеобразные) и химического строения (гидроксиапатит (ГАП), витлокит) адсорбируются на поверхностях нанофибрил БЦ, но степень адсорбции разных ФК существенно различается. Установлено, что витлокит обладает более высокой адсорбционной активностью по сравнению с гидроксиапатитом.

С помощью компьютерного моделирования межфазных структур БЦ-ФК были установлены факторы, влияющие на величину энергии межфазного взаимодействия и, соответственно, на прочность связывания фаз. Показано, что электростатические взаимодействия вносят основной вклад в связывание ФК и БЦ и величина этого вклада напрямую зависит от соотношения положительных и отрицательных зарядов на активных поверхностях кристаллитов ФК. Витлокит сильнее связывается с БЦ поскольку, независимо от морфологии его кристаллитов, доля положительных зарядов на их активных поверхностях выше, чем в случае ГАП. Оказалось, что кристаллиты витлокита стержнеобразной формы имеют наилучшие характеристики. Эти кристаллы могут быть рекомендованы для получения наиболее механически устойчивых композитов на основе БЦ и минералов данного ряда.

**Р-78                    СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**  
**ПОЛИСИЛОКСАН(ЭТИЛЕНОКСИД)УРЕТАНОВ**

*Л.В. Филимонова, Г.Г. Никифорова, М.И. Бузин, И.О. Волков, А.А. Воронина, О.А. Белякова,  
Я.В. Зубавичус, Е.М. Белавцева, Л.И. Макарова, Б.Г. Завин, В.С. Папков*  
*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

Строение макромолекулярной цепи полисилоксан(этиленоксид)уретанов (ПСЭОУ) обуславливает то, что они могут сочетать в себе такие специфические полезные свойства силоксанов, как гидрофобность, высокая газопроницаемость и низкая свободная поверхностная энергия с гидрофильностью, био- и гемосовместимостью олигоэтиленоксидных (ОЭО) блоков, а наличие в их структуре уретановых фрагментов может оказывать дополнительное влияние на структурообразование.

Методами РФЭС, СЭМ, оптической поляризационной микроскопии, рентгеновской дифракции и ДСК установлено, что структура ПСЭОУ зависит от длины этиленоксидного блока. Образцы с коротким ЭО фрагментом аморфны; их поверхность является бесструктурной и покрыта силоксановым слоем.

При увеличении длины ЭО блока сополимеры приобретают способность кристаллизоваться. На поверхности пленок, полученных из раствора в хлороформе, наблюдаются фибриллы, из которых образуются снопы и сферолиты. Степень кристалличности определяется как составом, так и предысторией получения образцов и, согласно данным ДСК, может достигать 85%.

В зависимости от длины блоков и состава ПСЭОУ ограниченно набухают в воде с образованием гелей. Степень набухания описывается общей сложной зависимостью и существенно увеличивается при повышении массовой доли ЭО до 0.76.

Гели ПСЭОУ частично коллапсируют при повышении температуры, т.е. демонстрируют термочувствительные свойства. Нижняя критическая температура расслоения для ПСЭОУ имеет существенно более низкое значение, чем приводимые в литературе значения этого параметра для водных растворов чистого ПЭО. Это может быть обусловлено уменьшением энтропии ЭО цепей на границе между гидрофильной и гидрофобной частями макромолекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 10-03-01202а и 11-03-00891а).

## Р-79 СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Э. Халаджова<sup>1</sup>, Н.К. Давыдова<sup>2</sup>, С. Рангелов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Полимеров Болгарской академии наук, София, Болгария

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

Полиакриламиды являются важным классом водорастворимых полимеров. Эти полимеры широко применяются в различных областях науки, техники и, особенно, в медицине.

С целью получения полимеров, потенциально способных взаимодействовать с биомакромолекулами, мы синтезировали N-(3-диметиламинопропил)-акриламид и N-фенэтилакриламид, содержащие соответственно положительно-заряженную и гидрофобную группы. Эти функциональные группы в составе полимеров могут обеспечивать их взаимодействие с соответствующими отрицательно-заряженными и гидрофобными участками биомакромолекул. Гомополимеры N-(3-диметиламинопропил)-акриламида (Рис.1 а) и N-фенэтилакриламида (Рис.1 б) были получены методом свободно-радикальной полимеризации в присутствии меркаптоэтанола, используемого в качестве агента обратимой передачи цепи (ОПЦ-агента). Использование такого ОПЦ-агента позволяет контролировать как концевые группы полимеров, так и степень их полимеризации. Структуры полимеров, содержащих концевые гидроксильные группы, были подтверждены методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Молекулярный вес и полидисперсность полученных полимеров были определены методом гель-проникающей хроматографии.

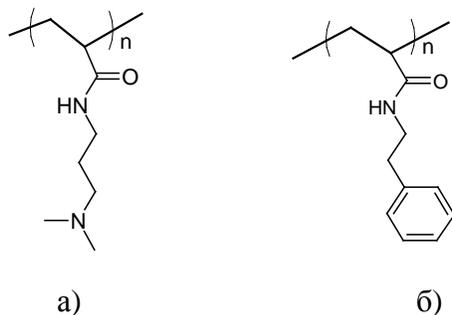


Рис. 1. Поли-N-(3-диметиламинопропил)-акриламид (а) и поли-N-фенэтилакриламид (б)

Работа выполнена в рамках совместного проекта № 6/29 между Болгарской и Российской академиями наук.

## **P-80 СОПОСТАВЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ХИТОЗАНА, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ УГОЛЬНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТ**

*М.А. Хохлова<sup>1</sup>, М.О. Галлямов<sup>1,2</sup>*

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

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

Мы предложили подход для осаждения хитозановых покрытий из растворов в воде, насыщенной  $\text{CO}_2$  под высоким давлением (т.е. из угольной кислоты). Помимо своей биосовместимости и антимикробности угольная кислота уникальная среда ещё и потому, что pH такой среды можно менять, изменяя только лишь физические факторы, такие как давление и температура. Это дает преимущества при использовании такого растворителя для различных химических модификаций, например, катионных полимеров, т.к. после обработки не требуется никакой нейтрализации, отмывки, или диализа.

Мы провели эксперименты по осаждению хитозана с различными степенями деацетилирования и молекулярными весами на модельную подложку из угольной кислоты. Для выявления специфики такого растворителя, как вода, насыщенная  $\text{CO}_2$  под высоким давлением, было проведено сравнительное осаждение из стандартного растворителя для хитозана - соляной кислоты, при таких же значениях pH, как и в экспериментах по осаждению из угольной кислоты. Затем мы проанализировали конформации макромолекул, осажденных из этих двух кислот, с помощью атомного силового микроскопа (АСМ). Также был проанализирован размер макромолекул хитозана и их агрегатов в объеме соляной кислоты с помощью динамического светорассеяния и сопоставлен с данными АСМ.

Конформация макромолекул, осажденных из угольной кислоты на модельную подложку слюды оказалась достаточно необычной. Полимерные цепочки осаждаются в виде персистентных структур со средней длиной 80 нм. При осаждении из соляной кислоты мы наблюдаем 2 типа осажденных структур – вытянутые структуры, как и при осаждении из угольной кислоты, а также их агрегаты.

Мы рассчитали режим на фазовой диаграмме для угольной и соляной кислот и пришли к таким значениям и режиму на фазовой диаграмме, который соответствует компактизованным цепям. Однако в случае соляной кислоты мы наблюдаем более выраженную Маннинговую конденсацию и, соответственно, гораздо большую агрегацию макромолекул. Это может быть объяснено более эффективным формированием ионных пар между аминогруппой хитозана и ионом хлора, чем между аминогруппой и  $\text{HCO}_3^-$ .

## Р-81 ГИБКИЙ ДОКИНГ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

*В.Б. Цветков*<sup>1,3</sup>, *А.В. Веселовский*<sup>2</sup>, *А.В. Сербин*<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН, Москва*

<sup>3</sup>*Исследовательский центр биомодуляторов и лекарственных соединений, Научно-инновационный Фонд Здоровья, Москва*

Ввиду невозможности прямого докирования гибкоцепных полимерных молекул в качестве целостных макромолекулярных лигандов к биополимерным мишеням в процедурах, как гибкого, так и жесткого докинга, предложен следующий алгоритм поэтапного решения проблемы. *Этап 1* – докинг отдельных фрагментов остова макромолекулы (**BU**), повторяющихся вдоль цепи, и ее боковых групп (**SG**), состоящих из потенциально фармакофорных структур (**SG<sub>F</sub>**) и мостиков (**SG<sub>B</sub>**), соединяющих **SG<sub>F</sub>** с **BU**. На этом этапе определяются вероятные сайты посадки на мишень и оцениваются соответствующие энергии связывания с мишенью всех структурных компонент полимера. *Этап 2* заключается в пошаговой сборке фрагментов 1-го этапа в укрупненные модели и их исследование в процедуре гибкого докинга. Каждый шаг этого этапа дает новую информацию каким образом проявляются вклады различных структурных компонент в позиционирование, ориентацию и энергию связывания с мишенью по мере их кооперации в полимерные «мотивы», и как эта кооперация модулирует взаимодействия с мишенью (полимер-кооперативные эффекты). Степень полимеризации модели (*m*) в сравнении с таковой для материальной цепи (*n*) ограничена ( $m < n$ ) расчетными возможностями докинга в реальном времени вычислительного эксперимента. *Этап 3* – экстраполяция результатов докинга на 1-м и 2-м этапах к масштабу материальных цепей ( $m \rightarrow n$ ). Предложенный алгоритм был проверен в вычислительном эксперименте моделирования взаимодействий гетерогенно модифицированных анионных полимеров с белковыми медиаторами слияния вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) с плазматической мембраной клетки. Докинг показал, что в отличие от "малых" молекул, исследованные ВМС дают возможность формировать сеть многоточечных контактов с полной поверхностью мишени. При этом достижима взаимная стабилизация множественных и различных по химической природе и энергии контактов, в том числе "точно нестабильных" посредством их *кооперации* через единую полимерную цепь. Избирательность связывания с заданной мишенью достигается оптимизацией структуры и взаимного расположения в макромолекуле ВМС всех ее компонент (**BU**, **SG<sub>F</sub>**, **SG<sub>B</sub>**), а также степенью полимеризации с учетом геометрии поверхности мишени и ее энергетических свойств. Выявлены различные способы блокады вирусной мишени (продольный/опоясывающий) ВМС-лигандом в зависимости от его структуры. Многоточечное связывание ("полимер-кооперативный эффект") увеличивает сродство к мишени и решает проблему предотвращения лекарственной резистентности при мутации вирусов. Результаты докинга (*in silico*) коррелируют с данными *in vitro*.

**P-82 МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ИССЛЕДОВАННЫХ В  
ПРОЦЕДУРЕ ДОКИНГА**

*В.Б. Цветков<sup>1,3</sup>, А.В. Сербин<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН, Москва*

<sup>3</sup>*Исследовательский центр биомодуляторов и лекарственных соединений, Научно-инновационный Фонд Здоровья, Москва*

В результате докинга моделей синтетических полианионов с боковыми якорными группами к [NHR]<sub>3</sub> фрагменту белка gp41 оболочки ВИЧ (медиатору слияния вируса с клеткой) были определены несколько уровней сайтов связывания с мишенью. Однако при докинге конформационная подвижность учитывалась только для лиганда. Метод молекулярной динамики (МД) позволил снять это ограничение. Для проверки вероятности связывания полимера с мишенью в местах, предсказанных докингом, исследовали разные стартовые состояния полимерной цепи 1) цепь, развернутая вдоль мишени; 2) развернутая поперечно, и 3) свернутая в клубок и соприкасающийся с поверхностью мишени. МД была реализована с использованием Amber 8. Необходимые для расчётов параметры атомов лиганда брались из поля GAFF, а в случае мишени – ff03. Растворитель учитывался в двух вариантах: **неявным образом** с помощью обобщенной модели Борна в варианте А. Onufriev 2004 с учетом гидрофобного вклада каждой из компонент комплекса, пропорционально поверхности доступной растворителю (при формировании клубка), и **явным образом** с использованием модели воды TIP3P, кубической формой ячейки, периодическими граничными условиями и расчетом кулоновских взаимодействий атомов в ячейке с их образами по Эвальду. Для анализа на каждом шаге расчётной траектории вычисляли (как для целого полимера, так и для образующих его фрагментов) следующие параметры: количество контактов с мишенью; расстояние до мишени; вклады энергий (в присутствии неявного растворителя) Ван-дер-Вальсовой, кулоновской, сольватации и гидрофобной поверхности, доступной растворителю, в итоговую энергию связывания полимера с мишенью; количество образуемых водородных связей. Дополнительно был проведен статистический анализ участия аминокислот мишени в контактах с исследуемыми моделями. МД показала, что происходит многоточечное связывание в местах, предсказанных докингом; проявляются эффекты полимерно-цепочечной кооперации различных фрагментов полимера, как в режиме взаимного усиления, так и возможной конкуренции воздействий на белковую мишень; возможны эффекты кластеризации якорей, способные модулировать взаимодействия с мишенью. В результате даже те контакты, которые в докинге малых моделей оценивались, как энергетически "слабые", в молекулярной динамике укрупненных моделей проявляются более стабильно. Локальные отрывы якорей от впадин обратимо восстанавливаются благодаря тому, что в целом полимерная цепь, удерживается вблизи поверхности белка за счет остальных (соседних) якорей.

## АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЁНОК

*И.С. Чащин, М.О. Галлямов, Т.Е. Григорьев*

*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

В настоящее время разработка новых способов создания биосовместимых плёнок и покрытий является актуальной задачей. Перспективным материалом, позволяющим улучшать био- и гемосовместимость таких изделий, является хитозан и его производные [1]. Хитозан представляет собой биосовместимый полимер с антимикробной активностью, что делает его уникальным материалом в качестве одного из основных компонентов гемостатических материалов, раневых повязок, морфология которых представлена в виде композитных полимерных плёнок и, в основном, губок. Такие материалы применяются для восстановления кожного покрова человека вызванного механическим повреждением или ожогом. Известно, что в хитозановом растворе после добавления прекурсора серебра образуются стабилизированные наночастицы серебра [2]. Применение хитозановых плёнок и губок с наночастицами серебра, позволит усилить антимикробную активность местных гемостатических и ранозаживляющих медицинских изделий.

Задачей нашего исследования было получение нанокompозитных хитозановых пленок с усиленными антимикробными свойствами с использованием биосовместимых растворителей хитозана и исследование структуры и свойств получаемых пленок.

На первом этапе нашего исследования мы получали плёнки поливом из растворов хитозана с различной молекулярной массой в уксусной кислоте и сереброросодержащей соли. В дальнейшем были получены хитозановые плёнки из растворов хитозана и прекурсора в водном растворе насыщенном углекислым газом под высоким давлением [3]. Структура обоих типов плёнок была исследована методами РДА и ПЭМ.

Результаты наших исследований включают ряд ПЭМ изображений срезов полученных плёнок, рентгенограммы пленок. Анализ ПЭМ изображений позволяет сделать заключение о наличии стабилизированных наночастиц по всему объёму плёнок. Количественный анализ размеров наночастиц позволяет делать прогнозные предположения о наличии у данных образцов антимикробной активности. Действительно, в дальнейшем плёнки прошли бактерицидный тест, в котором было показано ингибирование роста колоний бактерий *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*, таким образом, была показана бактерицидность полученных плёнок.

[1] M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci*, v.**31**, pp.603–632 (2006).

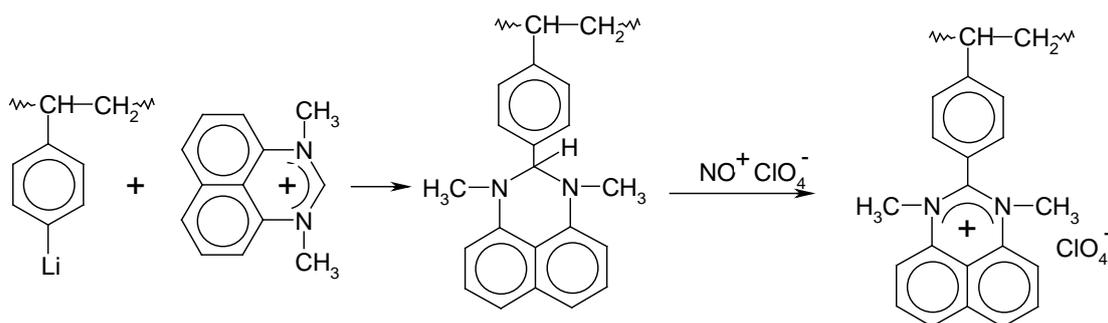
[2] Wei D, Qian W, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.**62**, pp.136–142 (2008).

[3] Sakai Y, Hayano K, Yoshioko H, Fujieda T, Saito K, *Polymer J*, v.**34**(3), pp 144—148.(2002).

*Е.А. Чигорина, Т.М. Чигорина, А.А. Арутюнянц, В.Х. Сабанов*  
Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ  
E-mail: tchigorina@mail.ru

Синтез фотопроводящих материалов – актуальное и практически важное направление в современной химии полимеров. Химия органических полупроводников интенсивно развивается в связи с их разносторонним и широким применением в системах фототермопластической и электрофотографической записи информации, голографии, катализе, фотогальванических ячейках, антикоррозионных средств в новых энергоёмких источниках тока.

Получены и изучены поли- и олигомеры, содержащие обратимо окисляющиеся остатки азотистых гетероциклов, т.е. макромолекулы, способные к легким и обратимым (по отношению к элементарному звену) превращениям, не связанным с последующим переносом протона. Схема синтеза 2-перимидиний полистирола приведена ниже:



Предварительные электрофизические испытания полимерных композиций на основе перимидинийполистирола указывают на возможность его применения в качестве фоточувствительного материала в видимой области света (540-650 нм), без дополнительного введения электроноакцепторных добавок.

Таким образом, можно заключить, что нами разработаны новые органические фоточувствительные материалы на основе олиговинилперимидинов и полистирола, модифицированного производными перимидина, обладающие фоточувствительностью в области 405-650 нм. Использование этих материалов в качестве носителей информации, не требует дополнительного введения электроноакцепторных добавок.

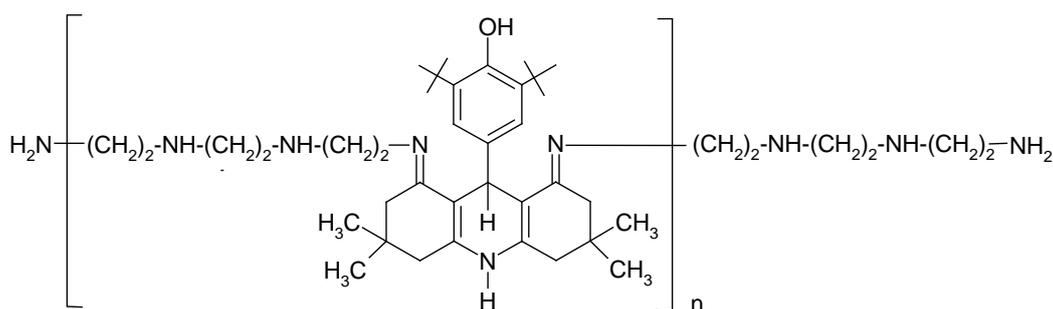
**Р-85 ПОЛИАЗОМЕТИНЫ НА ОСНОВЕ  
ДЕКАГИДРОАКРИДИНДИОНА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТ  
ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО ФЕНОЛА В ОСНОВНОЙ  
ЦЕПИ**

*Т.М. Чигорина, А.И. Горбунов, В.А. Яшин*  
ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова»,  
Владикавказ  
E-mail: tchigorina@mail.ru

При всем многообразии методов синтеза азометинов до сих пор нет универсального метода, особенно в синтезе кетиминов (продуктов конденсации кетонов с аминами) и особенно с ди-, три- и полиаминами.

Получены новые полиазометины на основе декагидроакридиндиона, содержащего фрагмент пространственно-затрудненного фенола в основной цепи, и исследованы их основные физико-химические свойства. Возможность синтеза азометинов, основанного на реакции иминного обмена, обусловлена равновесной природой реакций конденсации аминов с карбонильными соединениями. Это превращение особенно целесообразно применять в случае иминов, являющихся производными затрудненных кетонов, которые заведомо с трудом будут вступать в непосредственную конденсацию.

Выявляя особенности протекания реакции конденсации карбонильных соединений с аминами, показано, что в зависимости от условий проведения реакции конечными продуктами могут быть как олигомерные соединения (метод сплавления компонентов без растворителя), так и более полимеризованные при ультразвуковом воздействии в растворителе. Формула продукта конденсации (полиазометина) подтверждена методами ИК-, ЯМР<sup>1</sup>H – спектроскопии и представлена ниже:



Существенным в представляемой реакции конденсации является возможность образования полиазометинов с достаточно высокой молекулярной массой (оцениваемой обычно по значениям вязкости растворов полимеров), что необходимо для реализации свойств полиазометинов и, в первую очередь, способности к образованию покрытий, пленок и волокон.

**Р-86 ПРИМЕНЕНИЕ ВИБРАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ  
МОНТМОРИЛЛОНИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ПОЛИМЕРНОГО  
НАНОКОМПОЗИТА**

*С.М. Чистовалов, Н.Г. Павлюкович*

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

Полимерный наноккомпозит — многокомпонентный материал, состоящий из пластичной полимерной основы (матрицы) и наполнителя. Слоистые наноккомпозиты создают с использованием природных слоистых неорганических структур, таких как монтмориллонит, который добывается из бентонитовых глин. Его частица состоит из пакетов, в каждом из которых несколько сотен пластов, толщиной около 2 нанометров. Основная проблема при создании слоистых наноккомпозитов на основе алюмосиликатов состоит в глубокой очистке и измельчении монтмориллонита, обеспечении равномерного раскрытия слоистых структур и распределении мономера по материалу. Основным недостатком существующей технологии получения монтмориллонитового наполнителя, которая заключается в сушке исходной влажной кусковой бентонитовой глины, ее измельчении, и затем уже отделении от нее посторонних примесей в виде гидрослюды, кальцита и др., является совместное измельчение целевого продукта вместе с посторонними примесями. Отделить монтмориллонит от измельченных примесей довольно сложно и это не может не сказаться на качестве конечного полимерного наноккомпозита.

Нами разработано новое технологическое и аппаратное решение проблемы получения монтмориллонита, которое заключается в следующем. Бентонитовая глина суспензируется в определенной концентрации, подается на пакет вибрирующих фильтрующих перегородок, расположенных с зазором одна под другой в порядке убывания размеров ячеек, фракционируется и одновременно отделяется от посторонних включений. Сушка тонкодисперсного влажного монтмориллонита проводится в виброкипящем слое и совмещается с процессом измельчения. Реализация предложенного метода осуществляется в разработанном в ИНЭОС РАН вибрационном многофункциональном аппарате, который позволяет проводить в едином реакционном объеме, в любой последовательности, без разгерметизации и контакта с окружающей средой практически все химико-технологические процессы. Разработка защищена Патентами РФ №№ 293594, 2290245, 2287354, 2340382, 2367495, заявка на изобретение №2012000106 «Аппарат для получения кристаллических веществ» от 17.04. 2012г.

**Р-87            ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГОМО- И  
ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД  
ОЦЕНКИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ**

*А.Б. Шиповская, В.И. Фомина, О.Ф. Казмичева, Д.А. Руденко  
ФГБОУ «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»*

Первые теоретические обобщения экспериментальных работ по оптической активности природных полисахаридов и их производных отражены в трудах М.В. Волькенштейна. В настоящее время актуальность данных исследований определяется особой ролью явления оптической активности в процессах направленного регулирования пространственной структурой вещества не только в микро-, но и в наномасштабе.

В работе проанализированы результаты многолетней работы в области оптической активности гомо- (метил-, этил-, ацетаты целлюлозы), гетерополисахаридов (хитин-хитозан) и намечены дальнейшие перспективы фундаментальных и прикладных исследований в данном направлении.

Предложено обобщение фазовой диаграммы систем сложный (простой) эфир целлюлозы–низкомолекулярная жидкость, отражающее влияние оптической активности хиральной полимерной среды на положение граничных кривых фазового разделения. Показано, что учет оптической активности обеспечивает эффективный контроль морфологии полимерной системы с целью создания материалов не только с заданным улучшенным качеством, но и новыми функциональными свойствами. В частности, на основе обобщенных фазовых диаграмм разработаны новые способы снижения вязкости прядильных растворов, а также получения: прочных волокон низкой линейной плотности биомедицинского назначения, селективных пленок и мембран для разделения холестерина (билирубина) и белка в плазме крови, стереоселективных сорбентов для разделения рацемических смесей оптически активных веществ, фильтров с высокой адсорбционной способностью к канцерогенным компонентам табачного дыма и др.

Выявлена связь оптической активности с физико-химическими параметрами хитозана и характером его биологических эффектов. Обнаружено, что спектры удельного оптического вращения ( $[\alpha]$ ) растворов, пленок, дисперсий хитозана в зависимости от молекулярной массы, химической формы и морфологии полимера кардинально отличаются видом зависимости  $[\alpha]=f(\lambda)$ , а также величиной и знаком  $[\alpha]$  для фиксированных  $\lambda$ .

Применение данного подхода к биополимерным объектам позволило в мягких условиях зафиксировать переход молекулы ДНК из В- в Z-форму и наметить ее новые нанотехнологические приложения.

Хитозановые материалы широко применяются во многих отраслях человеческой жизни, включая и медицинские приложения, где используются в составе шовных материалов, мазей и повязок. Перспективным представляется расширение области использования хитозана в медицине, например, нанесение хитозановых покрытий на имплантаты, например, искусственные клапаны сердца. В литературе отмечается влияние защитных свойств хитозана, приводящее к снижению кальцификации покрытий, увеличению антимикробных свойств и продлению сроков службы имплантата. В работе показывается возможность использования воды, насыщенной  $\text{CO}_2$  под высоким давлением, при нанесении подобных покрытий. Данный растворитель является гипоаллергенным и нетоксичным, что позволяет снизить риск негативной реакции клеток организма на вживление имплантата.

Другим направлением данной работы стало изучение влияния серебряных наночастиц на хитозановые материалы. Подобные наночастицы позволили бы дополнительно усилить антимикробные свойства биополимерных покрытий, что является благоприятным для биомедицинских приложений. Исследования проводились в модельном растворителе – 2% уксусной кислоте. Серии растворов, отличавшихся между собой типом растворенного хитозана, его количеством в растворе, мольным соотношением полимера и серебра, а также уровнем pH, были исследованы методом УФ и видимой спектрофотометрии. На спектрах наблюдается пик поглощения, соответствующий поверхностному плазмонному резонансу (ППР) на наночастицах серебра, образовавшихся в растворе. Анализ положения пика позволил оценить размеры наночастиц, диаметр которых лежит в диапазоне 30-40 нм.

Были выявлены определенные закономерности роста наночастиц в растворах. Так, увеличение количества полимера в растворе при неизменном мольном соотношении с металлом ведет к нелинейному увеличению скорости роста металлических наночастиц. Однако для полного восстановления серебра необходимо достижение некоторой пороговой концентрации полисахарида, при которой мольное соотношение хитозана с серебром будет не менее 10. Было показано, что величина этого порогового значения сохраняется и при повышении pH растворов с 3,2 до 6,5.

**Р-89 ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК ПЭВП,  
ДЕФОРМИРОВАННОГО ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА**

*А.Ю. Ярышева<sup>1</sup>, Д.В. Багров<sup>2</sup>, Е.Г. Рухля<sup>1</sup>, А.Л. Волынский<sup>1</sup>, Н.Ф. Бакеев<sup>1</sup>*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*<sup>1</sup>Химический и <sup>2</sup>Биологический факультеты*

Пластическая деформация кристаллических полимеров в адсорбционно-активных жидких средах (ААС) осуществляется по механизму делокализованного крейзинга. Основные представления о структуре деформированного полимера были получены с помощью рентгеноструктурного анализа и метода проникания жидкостей под действием давления. В данной работе для исследования структуры ПЭВП, деформированного в ААС, впервые использован метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) и разработана методика, позволяющая наблюдать за структурой полимера без удаления жидкой среды.

С помощью АСМ установлено, что исходный ПЭВП обладает типичной роу-структурой со стопками ламелей, расположенными преимущественно перпендикулярно оси экструзии. В процессе развития деформации можно выделить несколько стадий. В области близкой к пределу вынужденной эластичности (50% степень деформации) наблюдаются раздвижение и изгиб ламелей, основная деформация сосредоточена в пространстве между ламелями. При более высоких степенях деформации (200%) можно наблюдать фибриллярно-пористую структуру деформированного ПЭВП с фибриллами, расположенными между раздвинувшимися ламелями, и порами между фибриллами. При увеличении деформации происходит разрушение ламелей на более мелкие блоки и поворот отдельных фрагментов ламелей. При деформации в области ориентационного упрочнения (400%) кристаллический каркас исходной структуры претерпевает значительные изменения. Структура становится похожей на сетку с отдельными узлами кристаллитов и натянутыми между ними фибриллами. Для анализа структуры были построены распределения, характеризующие изменение большого периода и расстояний между фибриллами при увеличении степени вытяжки. Полученные данные позволили представить модель развития деформации кристаллического полимера с роу-структурой в ААС по механизму крейзинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-00338а), госконтракта No. 14.740.11.0909 и государственной ведущей научной школы НШ 324.2012.3.

## **Р-90 КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ**

*В.А. Яшин, Т.М. Чигорина, А.А. Арутюнянц, Н.Б. Галимов*

*ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова»,  
Владикавказ*

В данной работе синтезированы катализаторы принципиально нового типа – комплексные соединения с редокс-лигандами, способные к легким обратимым одноэлектронным переходам – комплексные соединения палладия и родия бензонитрильного типа. Это металлоорганические соединения, в которых атом металла координационно связан с полимерным носителем, играющий роль макролиганда. Изучены электрохимические характеристики и скорость взаимодействия полученных комплексов с классическими гидросилилирующими реагентами – гидридсодержащими силанами. Использование синтезированных комплексов в композициях, на основе винилсилоксановых каучуков дают легкие пики восстановления и вызывают меньшее выделение водорода при фрагментации катион-радикал – силан, в сравнении с использованием традиционных катализаторов (систем на основе платины – катализаторы Спайера). Роль катализатора сводится к окислению гидроксодержащего силана до соответствующего катион – радикала. Преимуществом синтезированных катализаторов является возможность многократного использования, отсутствия самопроизвольного разогрева смеси и скачка температуры.

Впервые показано, что роль катализатора сводится к генерированию катион-радикала силана, дальнейшая фрагментация которого ведет к выбросу атомарного водорода и образованию силикон-иона. Реакция гидросилилирования протекает по цепному разветвленному механизму, платиновый анод – инициатор цепи.

На основе реакции гидросилилирования (полиприсоединения), используя синтезированные высокоактивные катализаторы (семихинолят родия, ацетилацетонат-родийкарбонил) получены коррозионно-пассивные материалы с высокой скоростью вулканизации, с высокой жизнеспособностью, с низкой температурой отверждения ( $90^{\circ}$  –  $60^{\circ}\text{C}$ ). Физико-механические и электрические характеристики разработанных композиций следующие: условная прочность, МПа – 1,5-5,0; относительное удлинение, % – 100-150; модуль упругости, МПа – 1,7-2,2; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте  $10^6$  Гц –  $5 \cdot 10^{-4}$  –  $3 \cdot 10^{-3}$ .

Установленные корреляционные зависимости между электрохимическими данными и результатами отверждения каучуков позволят предложить научные основы поиска новых высокоэффективных, селективных и достаточно доступных катализаторов реакции полиприсоединения.

Синтезированные комплексы и разработанные материалы с их использованием найдут применение в изделиях электронной техники.