

АННОТИРОВАННЫЙ ОТЧЕТ

по годовому этапу научно-исследовательской работы № 2698 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 2014/86 за 2015 год

1. **Тема:** Изучение структурообразования в растворах функционально-активных природных и синтетических полимеров и их роли в процессах получения новых материалов медико-биологического и санитарно-гигиенического назначения
2. **Номер государственной регистрации:** 114042440013
3. **Руководитель:** Кильдеева Наталия Рустемовна
4. **Организация-исполнитель:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»
5. **Телефон руководителя:** 8-495-955-33-05
6. **Электронная почта руководителя:** kildeeva@mail.ru
7. **Интернет-адрес (URL):** www.mgudt.ru
8. **Сроки проведения:**
 - начало: 01.01.2015
 - окончание: 31.12.2015
9. **Наименование годового этапа:** Разработка научных основ процесса получения высокопористых композиционных материалов на основе функционально-активных природных и синтетических полимеров
10. **Плановое финансирование (рублей):**
 - проведения годового этапа: 1 540 700,00 руб.
11. **Фактическое финансирование (рублей):**
 - проведения годового этапа: 1 540 700,00 руб.
12. **Коды темы по ГРНТИ:** 76.09.41 61.57.31 61.59.37
13. **Приоритетное направление:** Индустрия наносистем и материалов
14. **Критическая технология:** Технологии создания биосовместимых материалов
15. **Полученные научные и (или) научно технические результаты:** С целью разработки биологически активных полимерных материалов для медицины, а также приемов и способов направленного регулирования их осмотических и диффузионных характеристик и придания заданного уровня свойств были исследованы полимерные системы на основе смеси аминоксодержащих полимеров с разным строением аминогрупп и водорастворимого гибкоцепного полимера. В качестве объектов исследования были выбраны хитозан и сополимер метил(бутил)метакрилата и диметиламиноэтилметакрилата (Eudragit E), а также предварительно гидролизованый низкомолекулярный хитозан и поливиниловый спирт. Особенностью системы хитозан - Eudragit E - раствор уксусной кислоты является то, что оба полимера не только имеют общий растворитель, но и являются полиэлектролитами, растворимость которых зависит от степени ионизации аминогрупп. Изучение концентрационных зависимостей поверхностного натяжения и электропроводности уксуснокислотных растворов Eudragit E показало, что введение этого

аминосодержащего карбоцепного полимера в водный раствор уксусной кислоты не приводит к изменению поверхностного натяжения в исследуемой концентрационной области, а электропроводность раствора резко возрастает. На основании полученных данных была проведена оптимизация процесса электроформования с использованием лабораторной установки для бесфильтрного формования Nanospider™ (Elmarco, Чехия). В результате из растворов Eudragit E в 70 % уксусной кислоте были получены бездефектные ультратонкие волокна. С повышением концентрации формовочного раствора происходит увеличение среднего диаметра волокон, диаметр волокон Eudragit E можно изменять от 150 до 600 нм путем изменения концентрации сополиакрилметакрилата. С целью снижения концентрации уксусной кислоты в формовочном растворе была исследована электропроводность растворов Eudragit E в 5 %-ном растворе уксусной кислоты, содержащих этанол. Использование смешанного растворителя 5%-ный раствор уксусной кислоты - этанол позволило снизить концентрацию уксусной кислоты до 5%, а электропроводность раствора Eudragit E до оптимального значения 3 мСм/см. В результате, из 20 % раствора Eudragit E в смешанном растворителе были получены бездефектные ультратонкие волокна диаметром 300 нм. Толщина волокон полученных с добавлением этанола, оказалась в 1,5 раза ниже, чем из растворов Eudragit E в 70 % уксусной кислоте. Таким образом, была показана возможность формования ультратонкого волокна из растворов аминсодержащего сополиакрилметакрилата в водных растворах уксусной кислоты и смешанных водных растворах уксусной кислоты и этанола. Установлено, что использование смешанного растворителя приводит к получению более тонких и равномерных нановолокон. С целью улучшения способности хитозана к электроформованию была изучена возможность использования его смесей с Eudragit E. Для определения оптимального состава формовочного раствора на основе фазовой диаграммы была определена область концентраций, в которой система хитозан - Eudragit E - раствор уксусной кислоты гомогенна. С учетом выбранного соотношения Eudragit E : хитозан (97:3) из 16 % смешанного раствора в 70 % уксусной кислоте на установке Nanospider™ были получены ультратонкие волокна с диаметром 300 нм. Увеличение содержания хитозана приводило к тому, что на подложке осаждался лишь порошок полимера. Полученные результаты показали, что в отличие от хитозана, аминсодержащий полиэлектролит Eudragit E обладает способностью к волокнообразованию в поле электрических сил. Хитозан является поликатионитом, плотность заряда на котором в растворе кислоты также велика, как и на Eudragit E. Однако Eudragit E является гибкоцепным полимером и поэтому его макромолекулы более подвержены ориентирующему действию электрического поля. Кроме того, в составе его макромолекулы отсутствуют гидроксильные группы, и межмолекулярные взаимодействия в его водных растворах реализуются в меньшей степени. Учитывая наш успешный опыт формования волокна из раствора гибкоцепного полиэлектролита Eudragit E, можно заключить, что основным препятствием для электроформования хитозана является жесткость макромолекулярной цепи и наличие сильных межмолекулярных взаимодействий. С целью получения нановолокнистого материала методом бесфильтрного электроформования с высоким содержанием хитозана были использованы растворы смесей низкомолекулярного хитозана (ММ 50 кДа) с поливиниловым спиртом (ПВС), получаемые путем смешения раствора хитозана в 80%-ной уксусной кислоте с раствором ПВС в воде в массовом соотношении 1:1. Таким образом, содержание в формовочном растворе уксусной кислоты составляло 40%. Экспериментальным путем были определены параметры раствора для бескапиллярного электроформования на лабораторной установке «Nanospider» NSLAB 200S: концентрация хитозана (3%), концентрация ПВС (3%) в 40%-ной уксусной кислоте. С целью расширения спектра потенциальной биологической активности нановолокнистого материала в раствор вводили добавку антибактериального вещества – мирамистина в количестве 0.5% от массы полимеров. При таком соотношении компонентов в растворе происходит формирование сетки зацеплений, которая деформируется под действием магнитного поля мощностью 40 кВ с устойчивым образованием нитей. Таким образом, использование низкомолекулярного хитозана позволяет снизить концентрацию уксусной кислоты вдвое, поскольку такие растворы обладают меньшим поверхностным натяжением. Диаметр нановолокон, полученных при межэлектродном расстоянии 165 мм, составляет 300 - 400 нм. Таким образом, в результате проведенных исследований установлен неаддитивный характер зависимости вязкости растворов хитозана и Eudragit E от соотношения полимеров, обусловленный

особенностями строения (значительными различиями в жесткости макромолекулярной цепи и размере макромолекул) и полиэлектролитной природой этих полимеров, несущих одноименные заряды. Проведены систематические исследования по изучению закономерностей изменения вязкости, поверхностного натяжения и электропроводности формовочных растворов в зависимости от концентрации раствора и состава растворителя, соотношения полисахарид – гибкоцепной водорастворимый полимер. Показана возможность снижения концентрации уксусной кислоты в формовочном растворе за счет снижения молекулярной массы хитозана, введения этанола и повышения ионной силы раствора. Предложены составы формовочных растворов и установлены особенности процесса электроформования бездефектных нановолокон и нетканых материалов из смешанных растворов хитозана с поливиниловым спиртом и хитозана с аминоксодержащим гибкоцепным полимером медицинского назначения. Показана возможность получения композитных нановолокон и нетканых материалов из растворов аминоксодержащих полимеров методом бесфильтрного электроформования на установке «NanospiderTM».

16. Полученная научная и (или) научно-техническая продукция: Отчет о научно-исследовательской работе, статьи, диссертация. - Закономерности изменения вязкости, поверхностного натяжения и электропроводности формовочных растворов хитозана и из смесей с растворами водорастворимых гибкоцепных полимеров в зависимости от концентрации раствора и состава растворителя, соотношения полисахарид – гибкоцепной полимер. - Оптимальные составы формовочных растворов. - Особенности и научные основы процесса электроформования бездефектных нановолокон и нетканых материалов из смешанных растворов низкомолекулярного хитозана с поливиниловым спиртом и хитозана с аминоксодержащим гибкоцепным полимером медицинского назначения.

17. Ключевые слова и словосочетания, характеризующие результаты (продукцию): Растворы полимеров, хитозан, поливиниловый спирт, структура надмолекулярная, электроформование, биodeградируемые полимеры, биологически активные полимерные материалы

18. Наличие аналога для сопоставления результатов (продукции): В работах [M. Byung-Moo, L.S. Won Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers // Polymer. - 2004. - V.45. - №21. - P.7137-7142; B. M. Min, S. W. Lee, J. N. Lim, Y. You, T. S. Lee, P. H. Kang, W. H. Park Chitin and chitosan nano - fibers: Electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers // Polymer. - 2004. - V. 45, P. 7137-7142] рассмотрена возможность получения хитозановых НВ из уксуснокислотных растворов полимера и показано, что наиболее приемлемым растворителем является уксусная кислота (УК) с концентрацией 80-90%. Проведенные исследования позволили снизить концентрацию уксусной кислоты в формовочном растворе за счет снижения молекулярной массы хитозана, введения этанола и повышения ионной силы раствора.

19. Преимущества полученных результатов (продукции) по сравнению с результатами аналогичных отечественных или зарубежных НИР:

- а) по новизне: результаты являются новыми
- б) по широте применения: в масштабах отрасли
- в) в области получения новых знаний: в области получения новых знаний (для фундаментального научного исследования)

20. Степень готовности полученных результатов к практическому использованию (для прикладного научного исследования и экспериментальной разработки): выполнен прототип (установки, методики, системы, программы и т.д.)

21. Предполагаемое использование результатов и продукции: Разработанные научные основы процесса электроформования композиционных нано- и субмикроволокнистых материалов на основе функционально-активных полисахаридов и синтетических полимеров могут быть реализованы при получении целого ряда новых материалов: полимерных систем с контролируемым выделением лекарственных соединений, биodeградируемых матриц для тканевой инженерии,

суперабсорбентов для наполнения изделий гигиенического назначения.

22. Форма представления результатов: Результаты НИР представлены в виде научно-технического отчета, монографии, одного учебного пособия и одних учебно-методических указаний, двух статей в российских изданиях, индексируемых в Web of Science, 8-ми публикаций в материалах всероссийских и международных конференций, одной диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

23. Использование результатов в учебном процессе: использование в преподавании существующих дисциплин

24. Предполагаемое развитие исследований: Дальнейшее развитие исследований предполагает изучение взаимосвязи состава многокомпонентных формовочных композиций на основе природных и синтетических полимеров, условий получения, модифицирования и свойств нановолокнистых и наноструктурированных полимерных материалов. Будут изучены функциональные свойства нановолокнистых и наноструктурированных полимерных материалов медицинского, медико-биологического и санитарно-гигиенического назначения, полученных из композиций разного состава (биологическая активность, цитотоксичность, влагопоглощение, воздухопроницаемость, прочность и др.)

25. Количество сотрудников, принимавших участие в выполнении работы и указанных в научно-технических отчетах в качестве исполнителей приведено в приложении №1

26. Библиографический список публикаций, отражающих результаты научно-исследовательской работы приведен в приложении №2

Ректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Московский государственный университет
дизайна и технологии»

_____ (подпись)

В.С. Белгородский

М.П.

Руководитель проекта

_____ (подпись)

Н. Р. Кильдеева