

АННОТИРОВАННЫЙ ОТЧЕТ

по годовому этапу научно-исследовательской работы № 2698 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию № 2014/86 за 2014 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): <http://www.mgudt.ru/>

8. Сроки проведения:

— начало: 01.02.2014

— окончание: 31.12.2014

9. Наименование годового этапа: Изучение влияния строения, молекулярных характеристик и состава растворов функционально-активных природных и синтетических полимеров и их смесей, на процессы комплексо-, структурообразования и фазового разделения при получении нановолокнистых и наноструктурированных полимерных материалов.

10. Плановое финансирование (рублей):

— проведения годового этапа: 1 681 999,99 руб.

— проведения работы по отчетный этап включительно: 1 681 999,99 руб.

11. Фактическое финансирование (рублей):

— проведения годового этапа: 1 682 000,00 руб.

— проведения работы по отчетный этап включительно: 1 682 000,00 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: Проект направлен на создание научных основ формирования структуры и исследование свойств растворов на основе многокомпонентных композиций функционально-активных полимеров и волокнистых и пленочных материалов, полученных на их основе, разработку и создание инновационных материалов с заданным комплексом свойств: высокой влагоудерживающей способностью (волокнистые суперабсорбенты санитарно-гигиенического назначения) и заданными функциональными свойствами (биodeградируемые материалы медико-биологического назначения, системы с контролируемым выделением лекарственных соединений, полимерные носители в аналитических тест системах). Задача разработки научных подходов к регулированию надмолекулярной структуры

пленок и волокон медико-биологического назначения решается путем формирования из функционально-активных биосовместимых полимеров полиэлектролитных и интерполимерных комплексов разного состава, различной структурной организации. Кроме природного аминополисахарида хитозана исследованы другие функционально-активные полимеры: полимер медицинского назначения Eudragit E, полиакриловая кислота, поливиниловый спирт. В результате выполнения первого этапа работы выявлены особенности процессов структурообразования и фазового разделения в смешанных растворах полимеров, и растворах полимеров, образующих интерполимерные и полиэлектролитные комплексы. С целью разработки биологически активных полимерных материалов для медицины, а также приемов и способов направленного регулирования их осмотических и диффузионных характеристик и придания им заданного уровня свойств были исследованы полимерные системы на основе смеси аминоксодержащих полимеров с разным строением аминогрупп. В качестве объектов исследования были выбраны хитозан и сополимер метил(бутил)метакрилата и диметиламиноэтилметакрилата (Eudragit E). Наличие разных типов аминогрупп в составе элементарных звеньев хитозана и Eudragit E, с одной стороны, позволяет осуществить их переработку из общего растворителя (водных растворов кислот), а с другой – регулировать свойства полимерного материала за счет использования сшивающих реагентов ковалентного или ионного типа. Были изучены физико-химические свойства растворов сополимера Eudragit E в водных растворах уксусной кислоты, а также смешанных растворов хитозана и Eudragit E. Наличие в составе Eudragit E как полярных, так и неполярных групп приводит к тому, что макромолекулы сополимера в растворителях разной природы сворачиваются в мицеллоподобные клубки с низким гидродинамическим радиусом. Это обуславливает низкую вязкость их растворов, высокие значения концентрации кроссовера C^* и аномально высокие значения константы Хаггинса. 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. Закономерности изменения реологических свойств растворов Eudragit E связаны с особенностями конформации макромолекул полимера и их мицеллоподобных агрегатов, содержащих на поверхности заряженные группы. Наибольшее отклонение от ньютоновского течения проявляет структурированный раствор чистого хитозана; введение Eudragit E нарушает межмолекулярные взаимодействия. Зависимость вязкость – состав растворов смесей хитозана и Eudragit E, полученная при разной температуре, хотя и близка к логарифмической аддитивности, однако характер кривых имеет тенденцию к положительному отклонению. Это может быть обусловлено особенностями взаимодействия разных по скелетной жесткости макромолекул в общем растворителе, приводящими к формированию структур, гидродинамический объем которых меньше суммарного объема макромолекулярных клубков индивидуальных макромолекул полимеров. Фазовое разделение в полимерной системе хитозан - Eudragit E приводит к образованию структуры, характеризующейся наличием двух фаз, определяющихся на АСМ-изображениях поверхности пленок хитозан - Eudragit. Характер взаимного распределения фаз, размер и форма структурных элементов обусловлены механизмом фазового разделения, который зависит от состава системы. Результаты ИК-спектроскопии показали, что спектры тонких пленок из смеси хитозана и Eudragit E представляют собой суперпозицию спектров индивидуальных полимеров: не появляются новые полосы поглощения, не происходит уширения полос поглощения амидных (I амидная полоса 1650-1670 см⁻¹) или первичных аминогрупп (1560-1600 см⁻¹). Происходит лишь увеличение интенсивности полосы валентных колебаний С=О групп сложноэфирной связи (1730 см⁻¹), вызванное увеличением содержания в пленках сополиакрилметакрилата. Была обнаружена экстремальная зависимость прочности пленки от ее состава с максимумом при содержании Eudragit E 25%, которая сохранялась при использовании гидроакустического воздействия. Этот факт может быть связан с существенными различиями в жесткости полимерных цепей хитозана и сополиметакрилата в полимерной смеси (в граничных областях или объеме) и облегчением релаксации напряжений в неоднородной системе, характеризующейся чередованием жестких и менее жестких микрообъемов. Таким образом, особенности получения полимерных материалов из смесей аминоксодержащих полимеров хитозан - Eudragit E определяются тем, что оба полимера не только имеют общий

растворитель, но и являются полиэлектролитами, фазовое состояние которых зависит от степени ионизации первичных (хитозана) или третичных (Eudragit E) аминогрупп, характеризующихся разными значениями рК и разной реакционной способностью. Проведено исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах водорастворимых природных и синтетических полимеров, содержащих функциональные группы и влияния комплексообразования на закономерности получения пленок и волокон медико-биологического и гигиенического назначения, в том числе, с использованием инновационной технологии бесфильтрного электроформования. В качестве комплексообразующих полимеров в работе использованы полиакриловая кислота (ПАК), как водорастворимый протондонорный полимер, и такие протонакцепторные неионогенные полимеры как ПВС и полиэтиленоксид (ПЭО). Методами турбидиметрии и вискозиметрии доказано образование интерполимерных комплексов в системах ПАК - ПВС и ПАК - ПЭО, стабилизированных водородными связями. Поликомплексы ПАК - ПВС, ПАК - ПЭО получали методом смешения водных растворов индивидуальных полимеров при комнатной температуре, регулируя глубину конверсии реакции комплексообразования изменением рН реакционной среды 0,2 N раствором соляной кислоты. Концентрация исходных водных растворов составила: для ПВС - 10%, ПЭО - 8%, ПАК - 1%. Для исследования процесса комплексообразования и определения стехиометрии комплексов использовали метод турбидиметрического титрования и вискозиметрии. Было установлено, что положение максимумов на кривых изменения оптической плотности совпадает с минимумами на кривых изменения вязкости, что свидетельствует об образовании ИПК, стабилизированных водородными связями. Положение экстремумов на кривых указывает на получение стехиометрического комплекса ПАК - ПВС (1:1) и нестехиометрического ПАК - ПЭО (1:0,6). Нарушение стехиометрии ИПК ПАК - ПЭО может быть вызвано рядом факторов: изменением числа протонакцепторных центров в неионогенном полимере, нарушением стерического соответствия между комплементарными цепями, а также конкуренцией за образование внутри- и межмолекулярных водородных связей внутри цепи. Изучение реологических свойств полученных систем показало, что для ИПК ПАК - ПЭО, по сравнению со смесью индивидуальных полимеров, наблюдается рост вязкости, что связано с избытком ПЭО в формовочном растворе. Для комплекса ПАК - ПВС вязкость резко падает, по сравнению со смесью, с 3,09 - 5,44 до 0,8 Па•с при избытке неионогенного полимера (ПВС). Приготовленные комплексы были использованы в качестве прядильных растворов для формирования волокон и нетканых материалов. Параметры процесса аналогичны параметрам электроформования смесей индивидуальных полимеров. Таким образом, структура и свойства интерполиэлектролитных комплексов на основе исследуемых полимерных пар зависят от степени диссоциации поликислоты, кислотности реакционной среды, мольного соотношения компонентов. Выявлено, что при смешении равных объемов полимеров между ПАК - ПВС образуется стехиометрический ИПК состава 1:1, а между ПАК - ПЭО - нестехиометрический - состава 1:0,6.

16. Полученная научная и (или) научно-техническая продукция: В результате выполнения этапа проекта были получены новые научные знания в области физико-химии процессов структурообразования и фазового разделения в смешанных растворах термодинамически не совместимых полимеров, а также растворах полимеров, образующих интерполимерные и полиэлектролитные комплексы. Получена фазовая диаграмма системы ацетат хитозана - ацетат Eudragit E -раствор уксусной кислоты. Экспериментально установлены константы, характеризующие конформацию макромолекул аминокислотосодержащего сополиакрилметакрилата Eudragit E в индивидуальном и смешанном растворе, содержащем хитозан. Разработан метод получения композиционных пленок из смеси хитозана и Eudragit E. Установлена экстремальная зависимость физико-механических свойств композиционных пленок из смеси хитозана и Eudragit E от состава. Установлен факт образования стехиометрического комплекса полиакриловая кислота - поливиниловый спирт и нестехиометрического полиакриловая кислота - поливиниловый спирт. Впервые показана возможность формирования волокон и нетканых материалов из интерполимерных комплексов различного состава

17. Ключевые слова и словосочетания, характеризующие результаты (продукцию): растворы полимеров, полисахариды, хитозан, гиалуроновая кислота, поливиниловый спирт

полиакриловая кислота, полиэтиленоксид, структура надмолекулярная, полимерные материалы с контролируемым выделением лекарственных соединений, биodeградируемые матрицы для тканевой инженерии, материалы санитарно-гигиенического назначения

18. Наличие аналога для сопоставления результатов (продукции): В литературе не описаны волокнообразующие свойства аминокислотных сополиакрилметакрилатов и их совместимость с аминокислотным полисахаридом хитозаном. Установленные в результате выполнения проекта закономерности процессов структурообразования в смешанных растворах термодинамически не совместимых полимеров хитозана и Eudragit E получены впервые и аналогов не имеют. Впервые показана возможность получения волокон методом электроформования из интерполимерных комплексов водорастворимых полимеров, сформированных за счет образования водородных связей.

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

- а) по новизне: результаты являются новыми
- б) по широте применения: на межотраслевом уровне
- 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): не готовы

21. Предполагаемое использование результатов и продукции: Полученные новые научные знания послужат основой разработки 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: Научно-технический отчет, две монографии, учебное пособие, две публикации в ведущих научных журналах, шесть тезисов докладов, две диссертации

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

24. Предполагаемое развитие исследований: Установление закономерностей процессов структурообразования и фазового разделения в смешанных растворах функционально-активных полимеров и их влияния на процесс формирования ультратонких волокон в электрическом поле позволит создать научные основы процессов переработки растворов, содержащих интерполимерные и полиэлектролитные комплексы, в том числе методом электроформования.

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