

*"Младите учени в
света на полимерите"*

седма научна сесия

9 юни 2016

*Институт по полимери, БАН
гр. София*

Списък на участниците

Доклади

Доклад № 1

Ирена Борисова, Оля Стоилова, Ung Thiу, Невена Манолова, Nguуen Liet, Илия Рашков
«Фотокаталитични хибридни полимерни материали – получаване и потенциални приложения»
Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 113, България

Доклад № 2

Еми Халаджова
«Магнетополиплекси - нови векторни системи с повишена ефективност при генна трансфекция»
Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 113, България

Доклад № 3

М. Симеонов, Б. Костова, Е. Василева
«Хидрогелове на полиакрилатни и полиметакрилатни взаимнопроникващи полимерни мрежи – синтез, свойства и приложение като лекарственодоставящи системи»
Софийски университет «Св. Климент Охридски», Факултет по химия и фармация, бул. Джеймс Баучер 1, гр. София 1164, България

Доклад № 4

М. Спасова, Н. Манолова, Н. Маркова, И. Рашков
«Композитни влакнести материали от флуор-съдържащи полимери и наночастици от ZnO: дизайн, получаване и свойства»
Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 113, България

Доклад № 5

Георги Георгиев, Петър Петров
«Синтез и охарактеризиране на декстран-съдържащи криогелове»
Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 113, България

Доклад №6

П. Цекова, М. Спасова, Н. Манолова, Н. Маркова, И. Рашков
«Получаване на влакнести материали от целулозен ацетат, поливинилпиролон и куркумин с комплексна архитектура и биологична активност»
Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 113, България

Списък на участниците

Постери

Постер № 1

E. Haladjova, G. Mountrichas, S. Pispas, S. Rangelov

«Hybrid polyplexes bearing gold nanoparticles»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 2

Dimitrina Babikova, Radostina Kalinova, Ivelina Zhelezova, Denitsa Momekova, Spiro Konstantinov, Georgi Momekov and Ivaylo Dimitrov

«Functional diblock copolymers for targeted drug delivery»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 3

K. Lazarova, L.Todorova, D.Christova, M. Vasileva, T. Babeva

«Deposition and optical characterization of thin films from PEO-*b*-PDMAA, PDMAA and PMMA. Sensing properties and applications.»

Институт по оптически материали и технологии ИОМТ – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 109, гр. София 1113, България

Постер № 4

Филип Ублеков, Христо Пенчев, Мая Станева, Десислава Будурова, Васил Георгиев, Веселин Синигерски

«Нови анион-проводящи мембрани на основа полибензимидазоли и техни композити»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 5

Христо Пенчев, Цонко Колев

«Синтез на нови водоразтворими олигоскварамиди на основа 1-(2-аминоетил)пиперазин»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 6

Христо Пенчев, Десислава Будурова, Мая Станева, Филип Ублеков, Христо Новаков, Цонко Колев

«Охарактеризиране на нови 1-(2-аминоетил)пиперазин базирани олигоскварамиди»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 7

Десислава Будурова, Христо Пенчев

«Textile surfaces modified with perfluorinated poly-n-octyl(meth)acrylate and silver»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 8

М. Kyulavska, E. Haladjova, P. Petrov

«Amphiphilic PDMAEMA-*b*-PCL-*b*-PDMAEMA triblock copolymers: Synthesis, self-assembly properties and complexation with DNA»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 9

Явор Данов, Стефани Вирчева, Райна Бряскова

«Gold loaded micelles as a tool for biomedical applications»

Химикотехнологичен и металургичен университет (ХТМУ), Катедра «Полимерно инженерство», бул. Кл. Охридски 8, гр. София 1756, България

Постер № 10

Ivan Mitkov, Kirilka Mladenova, Emi Haladjova, Mariya Kyulavska, Petar Petrov, Jordan Doumanov, Veselina Moskova-Doumanova, Tanya Topouzova-Hristova

«Cytotoxicity tests of novel polymeric micelles and nanocapsules containing DNA on Hep G2 and A549 human cancer cell lines»

Софийски университет «Св. Климент Охридски», Биологически факултет, Катедра «Цитология, хистология и ембриология», бул. Драган Цанков 8, гр. София 1164, България

Постер № 11

R. Georgiev, L. Todorova, B. Georgieva, D. Christova, M. Vasileva and T. Babeva

«Polymer induced porosity in Nb₂O₅ thin films»

Институт по оптически материали и технологии ИОМТ – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 109, гр. София 1113, България

Постер № 12

N. Toncheva-Moncheva, A. Aqil, F. Croisier, P. Dijkstra, J. Feijen, K. van der Werf, M. Bennink, P. Dijkstra, M. Galleni, Y. Poumay, A. Colige, Ch. Jérôme

«Chitosan and Chitin based 2-D biomimetic scaffolds: Optimized Electrospinning Procedure and Reproducible Methods for Their Modification»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 13

Гюлджан Якуб, Милена Игнатова, Невена Манолова, Илия Рашков

«Нови антибактериални електроовлажнени наноматериали от поли(ϵ -капролактон), съдържащи природно фенолно съединение»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 14

Д. Кръстев, М. Симеонова, Н. Георгиева, Н. Георгиев

«Poly(alkyl cyanoacrylate) nanoparticles as carriers for antibacterial drugs»

Химикотехнологичен и металургичен университет (ХТМУ), Катедра «Полимерно инженерство», бул. Кл. Охридски 8, гр. София 1756, България

Постер № 15

Христиана Величкова, Иванка Петрова, Станислав Коцилков, Евгени Иванов, Румяна Коцилкова

«Миграция на графен от PLA композитни филми в симулирани хранителни среди»

Институт по механика – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 4, ет. 4, стая 429, гр. София 1113, България

Постер № 16

Емилия Велева-Коспадинова, Наталия Тончева-Мончева, Станислав Рангелов

«Физико-химично охарактеризиране и цитотоксичност на линейни съполимери на основата на поли(2-изопропил-2-оксазолин) и полиетиленимин»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 17

Павел Бакърджиев, Станислав Рангелов, Деница Момекова, Георги Лалев, Васил Харамус

«Наноструктури получени при самоасоциирането на амфифилни полиглицидол-липидни конюгати»

Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 1113, България

Постер № 18

К. Русева, С. Мецов, П. Шестакова, Е. Василева

«Имобилизиране на протеаза в поликарбоксиветаинови хидрогелове»

Софийски университет «Св. Климент Охридски», Факултет по химия и фармация, бул. Джеймс Баучер 1, гр. София 1164, България

Постер № 19

Бояна Споянова, Христо Новаков, Станислав Рангелов, Христо Цветанов
«Самоасоцииране на съполиетери с латентна химическа функционалност»
Институт по полимери – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103, вх. А, гр. София 113, България

Постер № 20

Светослава Стойчева, Еми Халаджова, Кирилка Маденова, Таня Топузова-Христова,
Веселина Московска-Думанова, Станислав Рангелов, Йордан Думанов
«The influence of nanoparticles based on poly(vinyl benzyl-3-methyl ammonium chloride)-block-
poly(oligoethylene glycol methacrylate) and DNA on A549 and HepG2 cells»
Софийски университет «Св. Климент Охридски», Биологически факултет, Катедра «Цитология,
хистология и ембриология», бул. Драган Цанков 8, гр. София 1164, България

Постер № 21

М. Кандева, П. Тодоров, Р. Коцилкова, Е. Иванов
«Изследване на механични, реологични и трибологични характеристики на полимерни
нанокомпозити»
Институт по механика – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 4, гр. София 113, България

Постер № 22

Катерина Максимова-Димитрова, Евелина Славчева
«Influence of metal loading on morphology and performance of Co-based Magnelli-phase titania supported
electrocatalyst for application in PEM water electrolysis»
Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 10, гр. София 113,
България

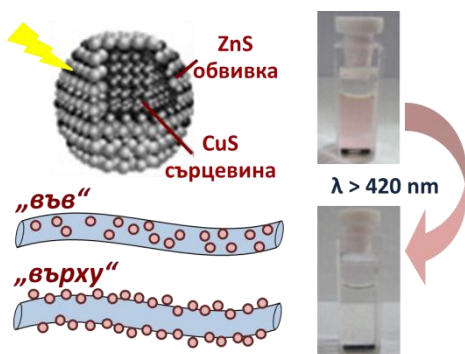
ФОТОКАТАЛИТИЧНИ ХИБРИДНИ ПОЛИМЕРНИ МАТЕРИАЛИ – ПОЛУЧАВАНЕ И ПОТЕНЦИАЛНИ ПРИЛОЖЕНИЯ

Ирена Борисова¹, Оля Стоилова¹, Ung Thi Dieu Thuy², Невена Манолова¹,
Nguyen Quang Liem², Илия Рашков¹

¹Лаборатория Биологично активни полимери, ИП-БАН, Акад. Г. Бончев, бл. 103А, 1113 София, България

²Institute of Materials Science, ВАНТ, 18 Hoang Quoc Viet, Cau giay, Hanoi, Vietnam

Замърсяването на въздуха и водите от промишлени източници е сериозен проблем в световен мащаб. Прилагането на хетерогенната фотокатализа за пречистването им е реална и изключително перспективна възможност. Ето защо, големи надежди се възлагат на хибридните полимерни материали, проявяващи фотокаталитични свойства. В този смисъл, работата представя възможността за получаване на нови хибридни полимерни материали с фотокаталитични свойства. За целта са синтезирани нанокристали от CuS-ZnS със



структура сърцевина-обвивка, които на следващ етап успешно са включени „във“ влакна от полиакрилонитрил (ПАН) чрез електроовлажняване. Чрез комбиниране на методите електроовлажняване на ПАН и електроразпръскване на дисперсия от CuS-ZnS са получени материали, в които наночастиците са разположени „върху“ влакната. Морфологията на

получените материали е изучена с помощта на СЕМ, а елементният им състав с помощта на рентгенова флуоресценция. Проведени са първоначални изследвания върху фотокаталитичните свойства на получените материали при облъчване с видима светлина спрямо воден разтвор на родамин Б – моделен органичен замърсител. Обезцветяването на моделния замърсител във вода е използвано като метод за оценка на фотокаталитичната активност на хибридните материали и като доказателство, че включените наночастици запазват активността си при облъчване с видима светлина. Получените резултати показват потенциалната възможност за приложение на получените нови хибридни полимерни материали като фотореактори за пречистване на води, замърсени с органични разтворители.

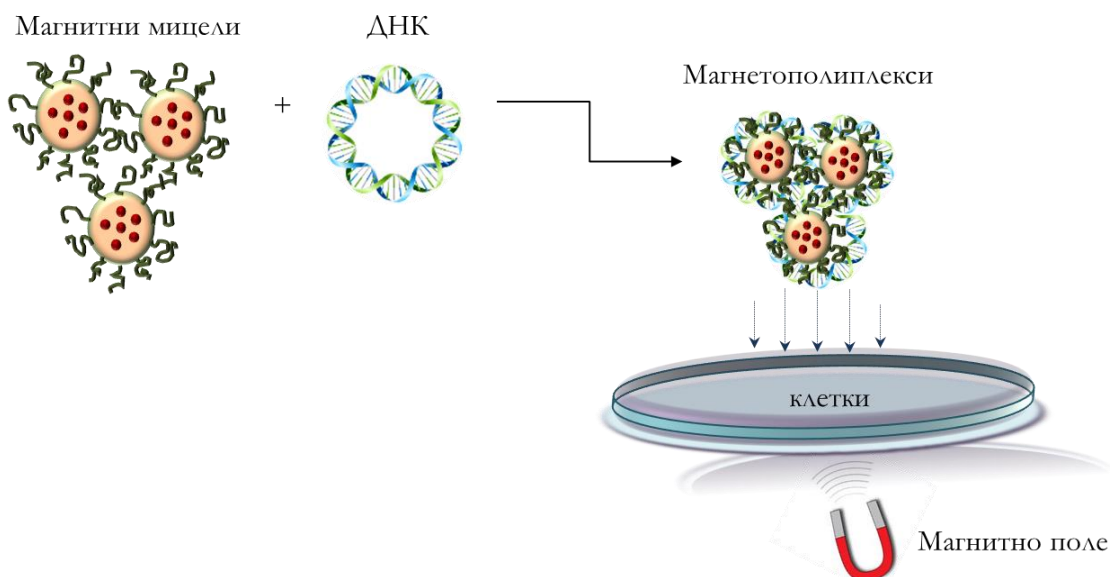
Благодарност: Авторите изказват своята благодарност за финансовата подкрепа по договор за двустранно международно сътрудничество между БАН и Виетнамската академия на науките и технологиите (ЕБР, БАН-ВАНТ).

МАГНЕТОПОЛИПЛЕКСИ - НОВИ ВЕКТОРНИ СИСТЕМИ С ПОВИШЕНА ЕФЕКТИВНОСТ ПРИ ГЕННА ТРАНСФЕКЦИЯ

Е. Халаджова

Лаборатория Полимеризационни процеси, ИП-БАН, Акад. Г. Бончев, бл. 103А, 1113 София, България

Получени са нови хибридни векторни системи за генна трансфекция на основата на полимерни мицели от полистирен-бл-поли(кватернизиран винил пиридин), натоварени с магнитни наночастици. Основните физикохимични характеристики на получените магнетополиплекси (хидродинамични размери и зета потенциал) са определени чрез динамично и електрофоретично разсейване на светлина. Доказано е образуването на добре дефинирани комплекси с малки размери и тясно разпределение по размер. Повърхностният товар на системите варира от положителни до отрицателни стойности в зависимост от съотношението ДНК/полимер. Морфологията на частиците е визуализирана чрез трансмисионна електронна микроскопия. Комплексообразуващата способност на хибридните векторни системи е определена чрез класическа електрофореза в агарозен гел, както и чрез нов метод за фракциониране чрез прилагане на силово поле в асиметричен поток комбиниран с разсейване на светлина. Проведеният цитотоксичен скрининг на наносистемите показва тяхната висока биосъвместимост. Изследвана е степента на интернализация в клетки, както и способността за трансфектиране на плазмиден вектор, носещ специфичен маркерен ген. Резултатите показват значително повишаване на генната експресия при прилагане на външно магнитно поле.



ХИДРОГЕЛОВЕ НА ПОЛИАКРИЛАТНИ И ПОЛИМЕТАКРИЛАТНИ ВЗАИМНОПРОНИКВАЩИ ПОЛИМЕРНИ МРЕЖИ - СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО ЛЕКАРСТВЕНОДОСТАВЯЩИ СИСТЕМИ

М. Симеонов¹, Б. Костова², Е. Василева¹

¹Лаборатория по структура и свойства на полимерите, Факултет по химия и фармация, СУ «Св. Климент Охридски», бул. Дж. Баучер 1, София 1164, България;

²Катедра по фармацевтична технология и биофармация, Фармацевтичен факултет, Медицински университет-София, ул. Дунав 2, София 1000, България;

Взаимнопроникващите полимерни мрежи (ВПМ) са клас полимерни материали, при които комбинацията от две или повече полимерни мрежи води до получаването на нови материали със структура и свойства, различни от тези на отделните компоненти. Много от свойствата на ВПМ, като например контролируеми порьозност, капацитет на набъбване и „интелигентния” им отклик на външни въздействия (рН, температура, йонна сила, т.н.), благоприятстват приложението им като системи за контролирано доставяне на лекарствени вещества (ЛВ), но все още потенциалът им в тази област не е напълно разкрит и използван.

Целта на настоящото изследване е да бъдат синтезирани хидрогелове с ВПМ структура на базата на поли(акрилова киселина)/полиакриламид и поли(метакрилова киселина)/ полиакриламид и да се демонстрира техния потенциал като системи за удължено освобождаване на ЛВ. Синтезираните хидрогелове бяха охарактеризирани чрез техния капацитет на набъбване, микротвърдост и термични свойства. Изследвана бе тяхната морфология, както и техните температурна и рН чувствителности. Демонстриран бе потенциала им като системи за удължено доставяне на катионно лекарствено вещество - верапамил хидрохлорид (ВПХХ).

Благодарности: Тази работа е финансирана от ДААД, проект ДНТС Германия 01/12.

КОМПОЗИТНИ ВЛАКНЕСТИ МАТЕРИАЛИ ОТ ФЛУОР-СЪДЪРЖАЩИ ПОЛИМЕРИ И НАНОЧАСТИЦИ ОТ ZnO: ДИЗАЙН, ПОЛУЧАВАНЕ И СВОЙСТВА

Мария Спасова¹, Невенка Манолова¹, Надя Маркова², Илия Рашков¹

¹Лаборатория Биологично активни полимери, Институт по полимери, Българска академия на науките, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103А, София 1113, България;

²Институт по микробиология, Българска академия на науките, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 26, София 1113, България

Природата е неизчерпаем източник на различни повърхности със специфично омокряне. Измежду многото растения и животни, развили повърхности със специфични свойства, засилен интерес предизвиква самопочистващият ефект на листата на лотоса.

Електроовлажняването е ефективен метод за получаване на материали с контролиран състав и структура и поради това напоследък широко се прилага за получаване на суперхидрофобни влакнести материали. Флуор-съдържащите полимери са едни от най-перспективните кандидати за получаването на суперхидрофобни материали. Нещо повече, те са биосъвместими, притежават отлична химична, термична и окислителна стабилност, а също така и превъзходни механични свойства.

Получени са нови суперхидрофобни влакнести материали от флуор-съдържащи полимери, в които са включени наночастици от цинков оксид и моделно лекарствено вещество чрез електроовлажняване [1]. Включването на ZnO във влакната води до получаване на суперхидрофобни материали с контактни ъгли спрямо вода 152° и с подобрени термични и анти-адхезивни свойства. Матовете, съдържащи моделното лекарствено вещество проявяват антибактериална активност спрямо патогенните микроорганизми *E. coli* и *S. aureus*.

Благодарности. М.С. и Н.М. благодарят на Програмата за подпомагане на младите учени в БАН (Договор ДФНП-9/20.04.2016) за финансовата подкрепа.

Литература:

1. M. Spasova, N. Manolova, N. Markova, I. Rashkov, *Appl. Surf. Sci.* 363, 363 (2016).

СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ДЕКСТРАН-СЪДЪРЖАЩИ КРИОГЕЛОВЕ

Георги Георгиев, Петър Петров

Лаборатория Структура и свойства на полимерите, Институт по полимери, Българска академия на науките, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103А, София 1113, България

Макропорестите полимерни криогелове предизвикват голям интерес поради уникалната си структура: тънки стени и големи свързани помежду си пори запълнени с разтворител. Такива структури осъществяват бърза и лесна дифузия на частици и флуиди, поради което намират широко приложение в медицината и фармацията като лекарство-доставящи системи, носители на клетки, в тъканното инженерство и други.

Синтезирани са нови макропорести криогелове на основата на декстран чрез ултравиолетово облъчване. Предимствата на УВ-облъчването са кратко време необходимо за получаването на материали с висока гелфракция, както и ниската цена. Фотоомрежването на декстран е осъществено, чрез използването на водоразтворимия фотоинициатор (4-бензоилбензил) триметиламониев хлорид и омрежващ агент N,N'-метиленабисакриламид. Изследвано е влиянието на концентрацията на полимерния разтвор и омрежващия агент върху ефективността на омрежване и еластичните свойства на макропорестия материал. Установено е, че най-висока гелфракция (около 90%) е достигната при концентрация на декстрана от 3 мас.%. Също така е определено и оптималното количество на N,N'-метиленабисакриламид необходимо за приготвянето на макропорести криогелове с висока гелфракция – 10 мас.% спрямо количеството на полимера. При увеличаване концентрацията на омрежващ агент се увеличава и модула на еластичност.

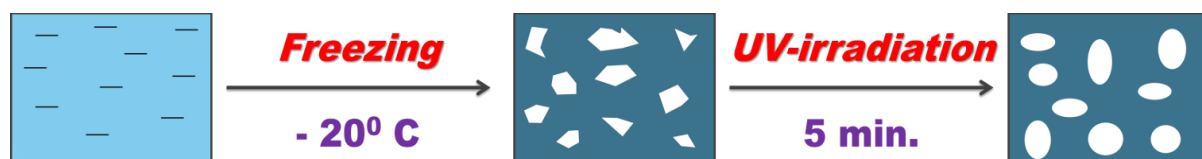
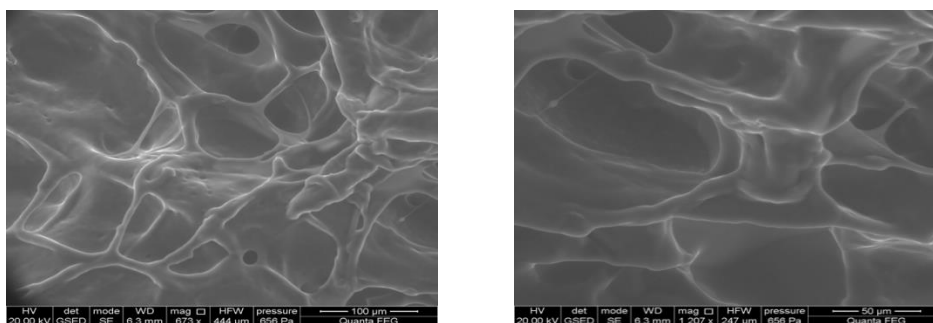


Схема на получаване на декстранови криогелове.



ESEM микрографии на получените материали.

ПОЛУЧАВАНЕ НА ВЛАКНЕСТИ МАТЕРИАЛИ ОТ ЦЕЛУЛОЗЕН АЦЕТАТ, ПОЛИВИНИЛПИРОЛИДОН И КУРКУМИН С КОМПЛЕКСНА АРХИТЕКТУРА И БИОЛОГИЧНА АКТИВНОСТ

Петя Цекова¹, Мария Спасова¹, Невена Манолова¹, Надя Маркова²,
Илия Рашков¹

¹Лаборатория Биологично активни полимери, Институт по полимери, Българска академия на науките, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103А, 1113 София, България;

²Институт по микробиология, Българска академия на науките, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 26, 1113 София, България

Куркуминът е природно полифенолно съединение, което се намира в корените на растението *Curcuma longa*. Това биологично активно вещество притежава забележителни антибактериални, противовъзпалителни и антитуморни свойства. Слабата водоразтворимост на куркумина, неговата термична и химична нестабилност заедно с неговата ниска абсорбция, бърз метаболизъм и елиминиране от човешкото тяло ограничават неговите приложения. За да се избегнат тези недостатъци, куркуминът се включва в полимерни матрици [1,2]. Известно е, че целулозата и нейни производни са биоразградими, биосъвместими, лесно се преработват и притежават много добри физико-механични свойства. Поради това този клас природни полимери се използват широко за получаване на носители на биологично активни вещества.

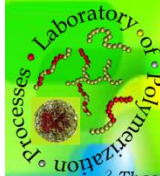
В настоящето изследване успешно са получени нови влакнести материали от целулозен ацетат и поливинилпиролон с включен куркумин. За тази цел е използвано електроовлажняване в два варианта - електроовлажняване на общ разтвор и съчетано електроовлажняване на два различни разтвора. Получените хибридни нановлакнести материали са охарактеризирани чрез сканираща електронна микроскопия, флуоресцентна микроскопия и инфрачервена спектроскопия. Определен е контактният ъгъл на омокряне на матовете. Намерена е възможност за модулиране на профила на освобождаване на куркумин чрез подходящ подбор на състава на полимерната матрица и на метода на получаване. Установено е, че влакнестите матове, съдържащи куркумин, проявяват антибактериална активност спрямо патогенния микроорганизъм *Staphylococcus aureus* [3].

Благодарности:

Авторите благодарят на Фонд „Научни изследвания“ (Договор ДФНИ-Т02/1) за финансовата подкрепа.

Литература:

- [1] G. Yakub, A. Toncheva, N. Manolova, I. Rashkov, V. Kussovski, D. Danchev, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers: Biomedical Applications*, 29 (2014) 607–627, DOI: 10.1177/0883911514553508
- [2] G. Yakub, A. Toncheva, N. Manolova, I. Rashkov, D. Danchev, V. Kussovski, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133 (2016) 42940, DOI: 10.1002/app.42940
- [3] P. Tsekova, M. Spasova, N. Manolova, N. Markova, I. Rashkov, (2016) *submitted*.



Hybrid polyplexes bearing gold nanoparticles



E. Haladjova^{1*}, G. Mountrichas², S. Pispas², S. Rangelov¹

¹ Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev st bl.103A, Sofia 1113, Bulgaria

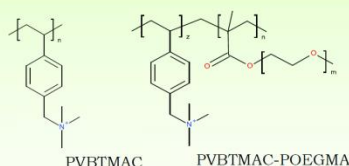
² Theoretical and Physical Chemistry Institute, National Hellenic Research Foundation, 48 Vass. Constantinou Ave., 116 35 Athens, Greece
e-mail address: ehaladjova@polymer.bas.bg

INTRODUCTION

Gene therapy presents a strategy for treatment of genetic as well as acquired diseases. A critical parameter for effective therapy is the usage of an appropriate vector. In the recent years polymer vectors are of great interest because they are less hazardous, less pathogenic, and less immunogenic than the viral ones. However, a polymeric vector providing both high and efficient transfection and lower toxicity has not yet been found. Over the past decade the gold nanoparticles, GNPs, are of great interest for biomedical applications. They can be used in tumor therapy, as contrast or targeting agents, and are also attractive candidates as vectors for biological transformation of DNA.

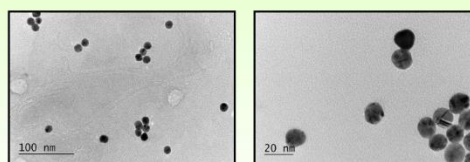
Herein we combine the properties of a polymer vector with those of gold nanoparticles in new hybrid gene delivery vector systems. The hybrid polyplexes were based on poly(vinyl benzyl trimethylammonium chloride), PVBTMAC, homo- and block copolymers with poly(oligoethylene glycol methacrylate), PEOGMA. They were loaded with gold nanoparticles and were fully characterized by different physicochemical methods in order to elucidate their structure and physicochemical properties in aqueous media. Such multifunctional hybrid nanostructures may be utilized for combined gene therapy and bioimaging or photothermal therapy, and theranostics applications in general.

POLYMER STRUCTURES AND CHARACTERISTICS



Polymer	Mw g·mol ⁻¹	Mw/Mn	Mw PVBTMAC	% POEGMA	ζ, mV
PVBTMAC	39 600	1.15	39 600	-	34.6
PVBTMAC-POEGMA	33 600	1.18	15 400	45.8	28.9

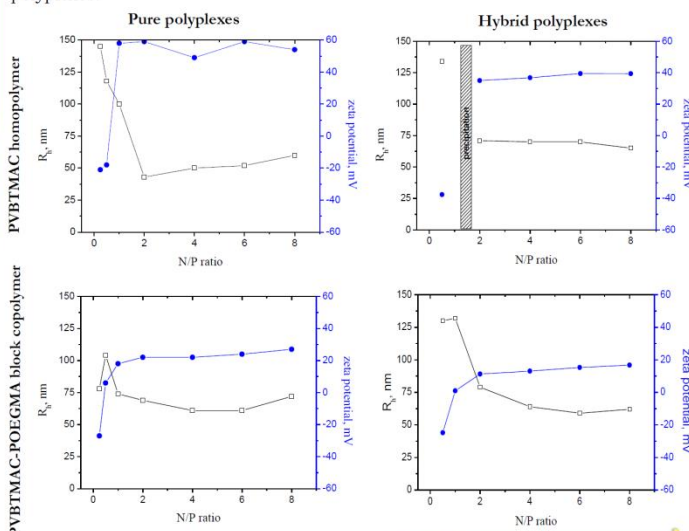
GOLDEN NANOPARTICLES CHARACTERISTICS



	R _h nm	PDI	ζ, mV
GNPs	15	0.19	-38.7

PREPARATION OF HYBRID POLYPLEXES

PVBTMAC homo- and block copolymer were used to condense DNA. Pure polymer/DNA complexes, as well as hybrid polyplexes bearing GNPs, at a wide range of N/P (amino-to-phosphate groups) ratios were prepared. The resulting vector systems exhibit good colloidal stability for more than 1 week, preserving their size and polydispersity. The presence of GNPs influence the complexation ability of polymers used reflecting as decrease in surface charge of hybrid polyplexes.

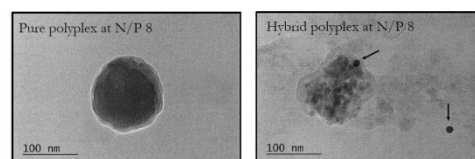


CONCLUSION

Novel hybrid gene delivery vector systems bearing gold nanoparticles (GNPs) have been prepared based on homo poly(vinyl benzyl trimethylammonium chloride) and poly(vinyl benzyl trimethylammonium chloride)-*b*-poly(oligoethylene glycol methacrylate) polymers. The resulting hybrid polyplexes were of small dimensions (R_h about 75 nm) and displayed narrow size distribution. The presence of GNPs influence their physicochemical characteristics as well as morphology. The fluorescence quenching assay exhibited strong interactions between (co)polymers and DNA, that were able to displace the ethidium bromide intercalation in DNA. The quenching curves were sharper and better pronounced in presence of GNPs indicating their participation in the complexes.

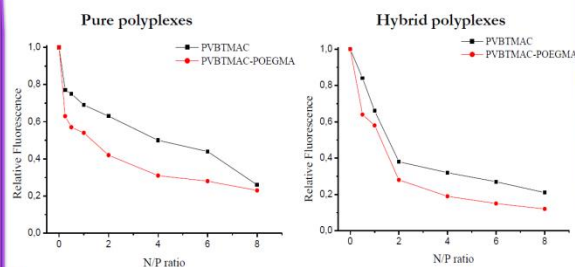
MORPHOLOGY OF HYBRID POLYPLEXES

The morphology of the vector systems was visualized by TEM. The pure polyplexes were typically spherical. The GNPs in the hybrid polyplexes were observed as small domains with higher electron density. The morphology of the hybrid polyplexes was changed into irregular one upon the introduction of GNPs.



ETHIDIUM BROMIDE QUENCHING ASSAY

Quenching of ethidium bromide fluorescence was used to monitor the polyplex formation. The fluorescence intensity decreases due to inhibiting of its binding with DNA. As seen, upon increasing N/P ratio, the relative fluorescence intensity decreased indicating strong complexation. The decrease was somewhat sharper for the hybrid polyplexes bearing GNPs than those of pure polymer/DNA complexes.



Acknowledgement:

This work was funded by Project DFNP 12 in the frame of the support program for Young Scientists from Bulgarian Academy of Sciences.

FUNCTIONAL DIBLOCK COPOLYMERS FOR TARGETED DRUG DELIVERY

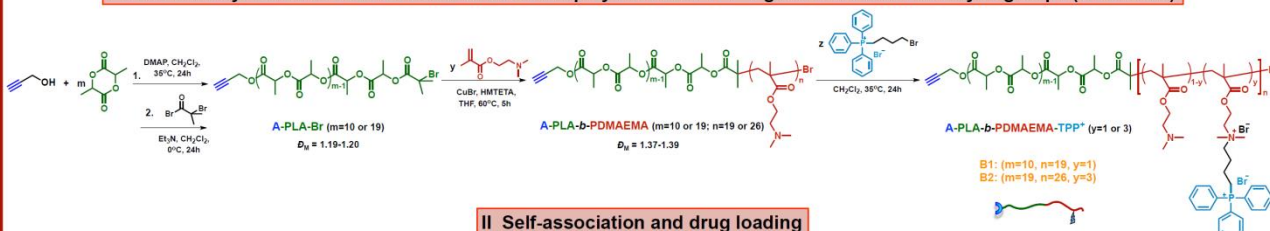
Dimitrina Babikova,^a Radostina Kalinova,^a Ivelina Zhelezova,^b Denitsa Momekova,^b Spiro Konstantinov,^b Georgi Momekov^b and Ivaylo Dimitrov^a

^aInstitute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 1113, Bulgaria
^bFaculty of Pharmacy, Medical University-Sofia, 2 Dunav Street, 1000 Sofia, Bulgaria

In recent years, much attention has been paid to developing new nanoparticle (NP) based drug-delivery systems with obvious advantages compared to conventional forms of dosage, such as enhanced bioavailability, higher efficiency, lower toxicity and controlled release. Among them, polymer-based nanoparticles are one of the most promising candidates for targeted drug delivery.

Novel, well defined alkylne end-functionalized amphiphilic poly(D,L-lactide)-*b*-poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) (A-PLA-*b*-PDMAEMA) block copolymers of desired hydrophilic/hydrophobic balance were obtained via controlled polymerization techniques. The copolymers were further decorated with triphenylphosphonium cations (TPP⁺) for potential intracellular targeting. The copolymers' self-association and loading with curcumin (Curc) as an anticancer drug was investigated. Initial *in vitro* evaluations of the block copolymer micelles were also performed.

I Controlled synthesis of PLA-*b*-PDMAEMA block copolymers with TPP⁺ ligands and terminal alkyne groups (B1 and B2)

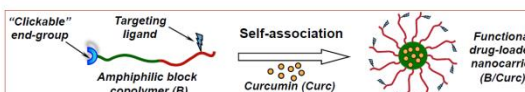


II Self-association and drug loading

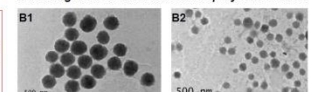
Characteristics of functional block copolymer (B1 and B2) micelles

code	PLA-block (g mol ⁻¹)	PDMAEMA-block (g mol ⁻¹)	CMC ^a (mg mL ⁻¹)	average diameter (nm) DLS	PDI	DLE ^b (%)	DLC ^c (%)
B1	1 440	3 000	0.2	165	187	0.079	94
B2	2 800	4 100	0.1	76	84	0.270	98

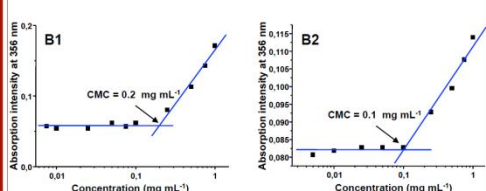
^a Determined by ¹H NMR analyses. ^b Determined by a dye solubilization method. ^c Drug loading efficiency. ^d Drug loading capacity.



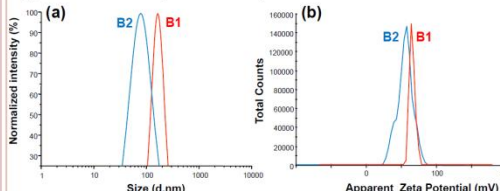
TEM-images of functional block copolymer micelles



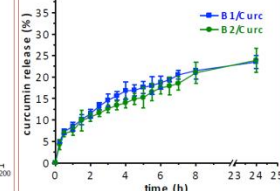
Effect of TPP⁺-modified block copolymer concentration on the absorption intensity of DPH at 356 nm in aqueous media



DLS measurements: (a) size-distribution curves for copolymers B1 (d = 165 nm; PDI: 0.079) and B2 (d = 76 nm; PDI: 0.270), and (b) zeta-potential distribution curves (ζ = 64.5 mV for B1 and ζ = 55.7 mV for B2)

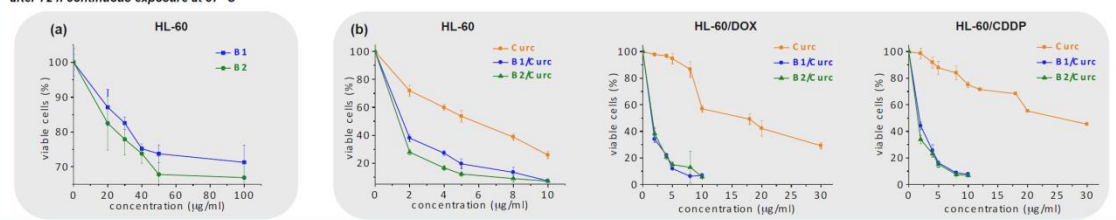


In vitro curcumin release from B1 and B2 copolymer micelles in PBS (pH 7) at 37 °C

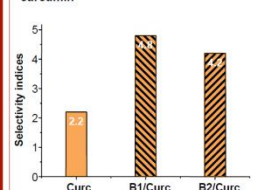


III *In vitro* evaluations

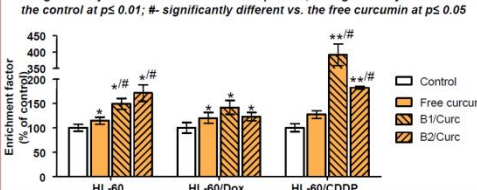
Cytotoxicity of: (a) non-loaded A-PLA-*b*-PDMAEMA-TPP⁺ (B1 and B2) copolymer micelles, and (b) free Curc and the loaded A-PLA-*b*-PDMAEMA-TPP⁺ copolymer micelles (B1/Curc and B2/Curc) after 72 h continuous exposure at 37 °C



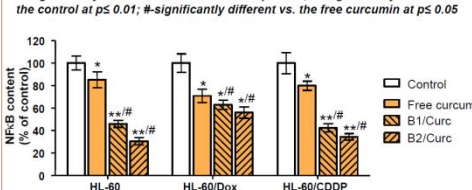
Selectivity indices of free (Curc) and loaded into A-PLA-*b*-PDMAEMA-TPP⁺ copolymer micelles (B1/Curc and B2/Curc) curcumin



Apoptotic DNA-fragmentation as assessed by a commercially available ELISA kit, following a 24 h exposure to equieffective concentrations of free or micellar curcumin (n=4). Statistically significant differences are presented, as follows: * - significantly different vs. the control at p ≤ 0.05; ** - significantly different vs. the control at p ≤ 0.01; # - significantly different vs. the free curcumin at p ≤ 0.05



NFκB (p65) inhibition as assessed by a commercially available ELISA kit, following a 24 h exposure to equieffective concentrations of free or micellar curcumin (n=4). Statistically significant differences are presented, as follows: * - significantly different vs. the control at p ≤ 0.05; ** - significantly different vs. the control at p ≤ 0.01; # - significantly different vs. the free curcumin at p ≤ 0.05



IV Conclusions

Novel, functional diblock copolymers for targeted drug delivery bearing "clickable", biodegradable, pH-sensitive and subcellular targeting functions were designed and successfully obtained. The amphiphilic block copolymers self-associated in aqueous media into nanosized micelles that were able to incorporate the natural anticancer drug curcumin into their biodegradable cores. The *in vitro* cytotoxicity evaluation of the block copolymer micelles indicated a low intrinsic inhibitory potential on the proliferation of HL-60 cell line. More importantly, the drug-loaded nanocarriers demonstrated an obvious ability to induce apoptosis and exhibited more prominent inhibition of the NF-κB transcription factor in cancer cell lines and their drug-resistant variants, as compared to the free drug. The obtained results are optimistic for potential application of the functional block copolymers in nanomedicine.

The financial support from the Bulgarian National Science Fund through project T02-21/2014 is gratefully acknowledged.

Deposition and optical characterization of thin films from PEO-b-PDMAA, PDMAA and PMMA. Sensing properties and applications.



K. Lazarova*, L.Todorova**, D.Christova**, M. Vasileva*, T. Babeva*

* Institute of Optical Materials and Technologies "Acad. J. Malinowski", Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria
 ** Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 103-A, 1113 Sofia, Bulgaria



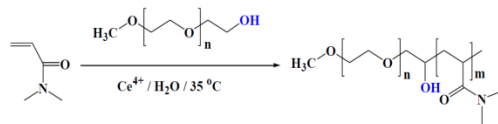
The influence of the thickness on the optical and sensing properties of the films from three different polymers have been studied. Refractive index, absorption coefficient and thickness of the films have been calculated from reflectance spectra of the films deposited on silicon substrates using non-linear curve fitting method. Sensing properties of the films were tested by exposure to saturated chloroform vapors and different humidity levels followed by monitoring the changes in the optical properties. It is shown that the three selected polymers potentially can be used as optical indicators

Experimental details

PEO-b-PDMAA

- PEO-b-PDMAA (Double hydrophilic block poly (N,N-dimethylacrylamide) (PDMAA) / poly(ethylene oxide) (PEO)) copolymer was synthesized via redox polymerization in aqueous media using monomethoxy-PEO as initiating moiety and $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{IV}(\text{NO}_3)_6$ as initiator.
- Polymer have been dissolved in different concentrations: 0,5%, 1% and 3%

Reaction scheme of the synthesis of PEO-b-PDMAA:



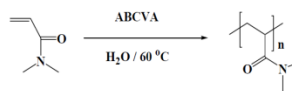
PMMA

- Poly (methyl methacrylate)
- Solutions of PMMA have been made in 1,2-dichloroethane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)
- Polymer have been dissolved in different concentrations: 1.4 wt% до 5.2 wt%

PDMAA

- The PDMAA (poly(N,N-dimethylacrylamide)) homopolymer was obtained by aqueous radical polymerization initiated by 4,4-azobis (4-cyanovaleric acid) (ABCVA).
- Polymer have been dissolved in different concentrations: 0,5%, 1% and 1.5%

Reaction scheme of the synthesis of PDMAA homopolymer:

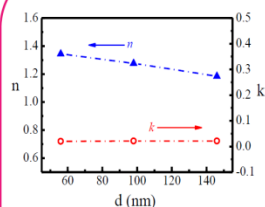


Thin film deposition

- Spin coating: 0.2 ml drop, 3000 rpm, 30s; substrates: Si-wafer
- Postdeposition annealing: 30 min, $T = 180^\circ\text{C}$ (for PMMA), 60°C (for PDMAA and PEO-b-PDMAA)

Optical characterization

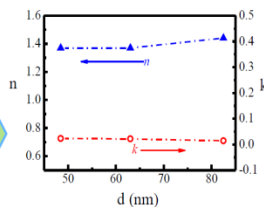
PEO-b-PDMAA



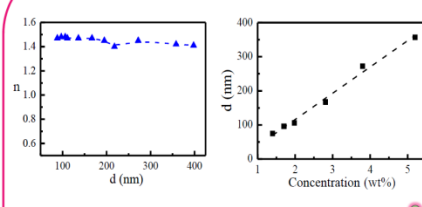
The surface roughness of PEO-b-PDMAA increases with d resulting in drop of n

There is an increase of PDMAA films density resulting in growing of n with d

PDMAA

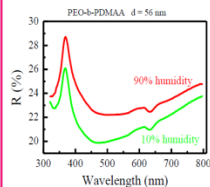


PMMA

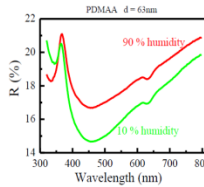
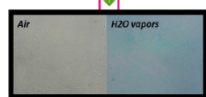


Sensing applications

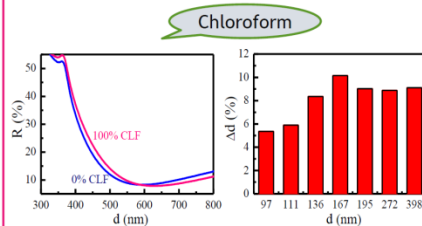
Reflectance spectra are measured before and after exposure to humidity



Instant change of color is observed after exposure to 90 % humidity

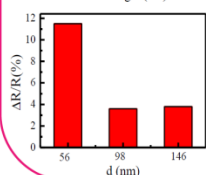


Thickness changes are calculated after exposure to chloroform vapors

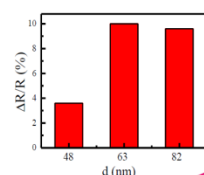


Maximum thickness change of 10.2% is reached for $d = 167$ nm.

After a slight decrease in the value of Δd to 9 % there is no thickness dependence up to film thicknesses of 400 nm.



Three times greater relative change of the reflectance was observed in the thinnest layer



The biggest relative change of R is observed in a layer with thickness of 63 nm.

The potential application of PDMAA and PEO-b-PDMAA polymers in thin films form as an optical indicators for humidity is demonstrated. A change in reflectance spectra of 10 % and 12 %, respectively, was measured resulting in instant color change visually observed by naked eye.

PMMA thin film with different thicknesses in the range 100 - 400 nm where successfully implemented as an optical indicators for chloroform measurements. The biggest thickness change of 10 % was observed for films with thickness of around 170 nm. For thinnest ones the sensitivity decreases while for thicker the dependence on thickness is very weak.

Acknowledgements: The financial support of the project DFNP-199/14.05.2016 of the program for support of young scientists in BAS is highly appreciated

Нови анион-проводящи мембрани на основа полибензимидазоли и техни композити

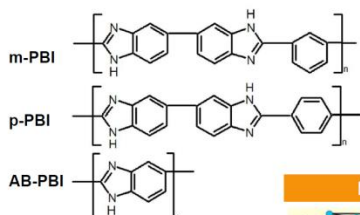
Филип Ублеков, Христо Пенчев, Мая Станева, Десислава Будурова, Васил Георгиев, Веселин Синигерски
Институт по полимери – Българска академия на науките, 1113 София, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103 А
адрес за кореспонденция: ublekov.philip@gmail.com

Въведение

Полимерната анионпроводяща мембрана е един от ключовите елементи за функционирането на алкалния електролизатор. Разработени са набор мембрани от полибензимидазоли (РВІ), дотирани с калиева основа. Извършен е подбор на най-обещаващите от гледна точка на физико-механични свойства и йонна проводимост мембрани, които ще бъдат използвани при изработването на алкален електролизатор.

Анион-проводящи мембрани (АГМ)

РВІ - базирани мембрани



Дотирани на m-PBI с КОН

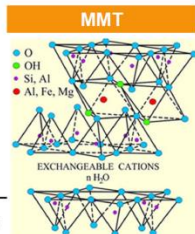
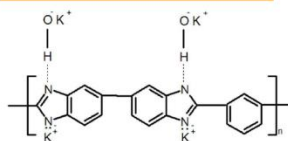
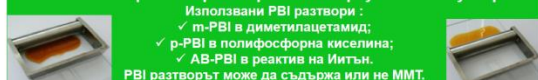


Схема за изготвяне на РВІ мембрани, дотирани с КОН

Изливане на филм от разтвор на РВІ върху стъклен субстрат.



Използвани РВІ разтвори :
✓ m-PBI в диметилацетамид;
✓ p-PBI в полифосфорна киселина;
✓ АВ-РВІ в реактив на Интън.
РВІ разтворът може да съдържа или не ММТ.

Потопяне във вода
(измиване на разтворителя).

Порьозен РВІ филм,
напълнен с вода (до 90 тегл. %)

Обработка във вана,
съдържаща воден
разтвор на КОН
(до 50 тегл.%)

РВІ мембрана,
дотирани с КОН

✓ Потопяне във водна баня,
съдържаща омрежител;
✓ Измиване с вода.

Омрежен РВІ филм,
напълнен с вода

Обработка във вана,
съдържаща воден разтвор
на КОН (до 50 тегл.%)

Омрежена РВІ мембрана,
дотирани с КОН

За химичното омрежаване на РВІ филми е използван разработен в ЛПС *нов, високоэффективен* метод - евтими и достъпни реагенти при мек и щадящи околната среда реакционни условия (стайна температура, водна среда).

Проведени тестове за стабилност на изготвените от ЛПС РВІ филми и мембрани

- ✓ Обработка на РВІ филм (недотирани мембрана) в 100% Н₂Р₄О, при Т = 100°С.
- ✓ Обработка на РВІ филм (недотирани мембрана) в конц. Н₂SO₄, при Т = 100°С.
- ✓ Обработка на РВІ мембрана (дотирани с КОН) с водна пара при Т = 110°С.

Всички неомрежени материали не издържат нито един от тестовете. Омрежените и композитните (съдържащи ММТ) мембрани издържат успешно и трите теста.



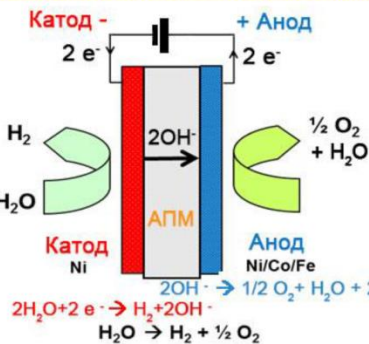
Тест с водна пара при Т = 110°С за АВ-РВІ мембрани, дотирани с КОН.

Авторите благодарят за финансовата помощ на Фонд Научни Изследвания (Договор D02/9). Част от направените експерименти са изработени по проект „Композитни влакна, филми и аблативни материали на основа на 2,5-полибензимидазол (АВ-РВІ) и негови нанокомпозити с монтморилонит“ финансиран от БАН.

Използвана литература

- [1] Jensen J. O., Allia D., Hansens M. K., Lia Q., Bjerrum N. J., Christensen E., A Stability Study of Alkali Doped PBI Membranes for Alkaline Electrolyzer Cells, *ECS Transactions*, vol. 64 (3), pp 1175-1184, 2014
[2] Gilliam R. J., Graydon J. W., Kirk D. W., Thorpe S. J. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp 359 – 364, 2007

Алкален електролизатор – принципна схема



АГМ – основни изисквания

- Висока анионна проводимост (σ): σ > 50 mS.cm⁻¹
- Механична стабилност (мембраната да не се разкъзва или тече) при:
✓ ОВ = 100%; ОВ - относителна влажност;
✓ Т = 110 °С.

Разработени АГМ от ЛПС – ИП-БАН

- Чист m-, p- и АВ- РВІ, дотирани с КОН (25-50 тегл.%);
- Омрежен m-, p- и АВ- РВІ, дотирани с КОН (25-50 тегл.%);
- Композитни мембрани от m-, p- и АВ-РВІ, съдържащи неорганичен пълнител монтморилонит (ММТ), дотирани с КОН (25-50 тегл.%).

Анионна проводимост (σ) на най-добрите мембрани от РВІ, дотирани с КОН, при Т = 110 °С и ОВ = 50-100%

Всички измервания на анионната проводимост са извършени от доц. д-р Иван Радев в Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) – Дуйсбург, Германия.

РВІ мембрана	СД*, mol КОН/ РВІ звено	σ, mS.cm ⁻¹ ОВ = 50%	σ, mS.cm ⁻¹ ОВ = 80%	σ, mS.cm ⁻¹ ОВ = 100%
m-PBI, омрежен	8	112	209	318
m-PBI, съдържащ 10% ММТ	11	125	226	387
p-PBI, омрежен	17	316	800	894
p-PBI, съдържащ 50% ММТ	46	1077	1318	1420
АВ-РВІ, омрежен	16	115	348	771
Омрежен АВ-РВІ, съдържащ 50% ММТ	21	427	999	1245

СД* – степен на дотирани
Постигнатите проводимости са изключително високи. Най-високата публикувана в литературата ОН- проводимост (m-PBI омрежен, 8 мола КОН/РВІ звено) измерена при ОВ = 100% и Т = 80 °С е около 120 mS.cm⁻¹ [1]. Проводимостта на 50% воден разтвор на КОН при Т = 80 °С е 1600 mS.cm⁻¹ [2].

Механични изпитания на изготвените от ЛПС РВІ мембрани

Механични измервания: всички измервания са извършени от гл. ас. д-р Васил Георгиев (апарт INSTRON – 1185). Определени са модул на еластичност (Е), удължение при скъсване, якост на опън. При високите степени на дотирани (над 10 молекули КОН/РВІ звено) са постигнати много добри параметри само за омрежените мембрани и мембраните, съдържащи ММТ (Е = 10-18 Мра).

РВІ мембрана	Е, [Мра]	Удължение при скъсване, [%]
m-PBI, омрежен	13	86
m-PBI с 10 тг. % ММТ	16	52
p-PBI, омрежен	14	91,5
p-PBI с 50 тг. % ММТ	8,4	21
АВ-РВІ, омрежен	18	212
Омрежен АВ-РВІ с 50 тг. % ММТ	22	45

Синтез на нови водоразтворими олигоскварамиди на основа 1-(2-аминоетил) пиперазин

Христо Пенчев¹, Цонко Колев²

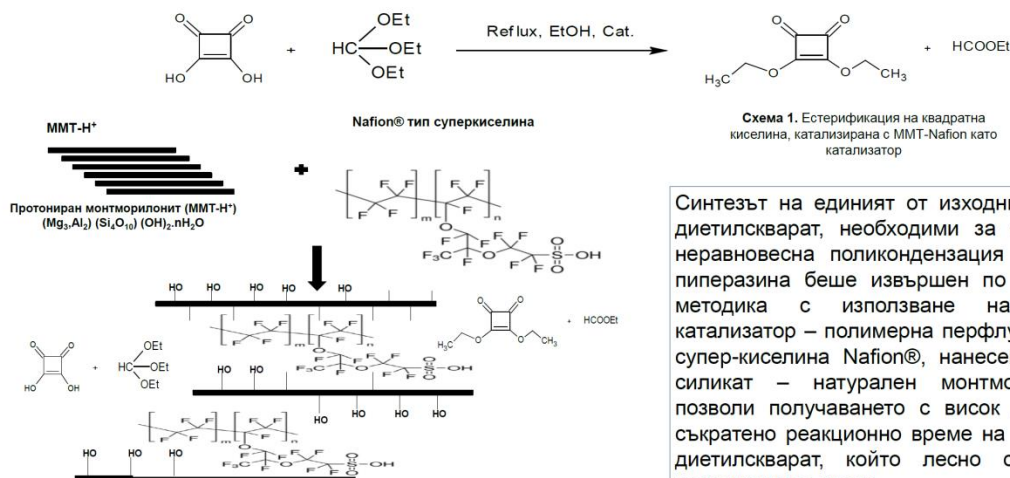
¹Институт по полимери, Българска академия на науките; ²Институт по молекулярна биология, 1113
София, България

e-mail за връзка: hpen4ev@gmail.com; tscolev@bio21.bas.bg

Въведение

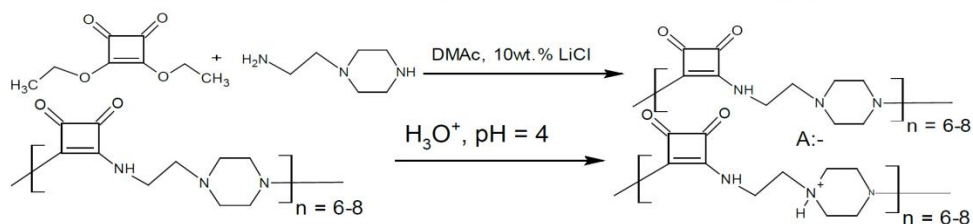
Полискварамидите представляват интересен клас полимери, намиращи приложение като молекулни сензори, оптично-активни полимери и полимерни комплекси, като самоасоцииращи молекули и др. Досега синтезираните ароматни и линейно-алифатни полискварамиди са водонеразтворими и хидрофобни, което е съществен недостатък за изследване на тяхната биологична активност и потенциално биоприложение, напр. взаимодействия с белтъци, ензими, хормони и нуклеинови киселини.

Синтез на диетилсқварат с използване на хетерогенен катализатор

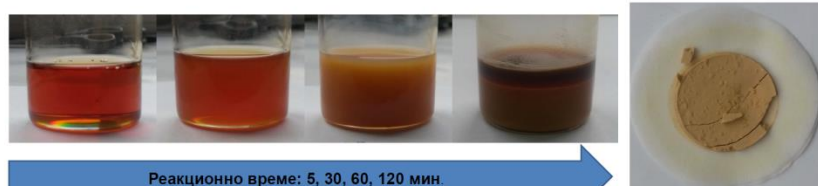


Синтезът на единият от изходните мономери - диетилсқварат, необходими за извършване на неравновесна поликондензация с 2-аминоетил пиперазина беше извършен по модифицирана методика с използване на хетерофазен катализатор – полимерна перфлуорирана сулфо супер-киселина Nafion®, нанесен върху слой силикат – натурален монтморилонит. Това позволи получаването с висок добив (93%) и съкратено реакционно време на химически чист диетилсқварат, който лесно се изолира от реакционната среда.

Синтез на 1-(2-аминоетил) пиперазин-базирани олигоскварамиди в реакционна среда DMAc/LiCl



Синтезът на новите водоразтворими олигоскварамиди е осъществен чрез извършване на неравновесна поликондензация между високо реакционоспособни мономери – диетилсқварат и 2-аминоетил пиперазин в реакционна среда от диметил ацетамид с разтворени 10 тегл. % LiCl като солева добавка, пречеща на образуването на междумолекулни Н-връзки. Полученият олигомерен полискварамид след протониране на пиперазиновия пръстен става разтворим в подкиселена водна среда (pH = 4).



Сн. 1. Настъпване на фазов преход с напредване на реакционното време показва ограничената способност на реакционната среда от DMAc/10тегл. % LiCl да предотврати силните междумолекулни взаимодействия на синтезираните полискварамиди, дори при сравнително ниска степен на полимеризация. За сравнение при използване на чист DMAc настъпва моментална преципитация, водеща до спиране на по-нататъшна поликондензация.

Заклучение и бъдеща работа

За първи път са синтезирани олигомерни полискварамиди на основа 2-аминоетил пиперазин, които са разтворими в подкиселена водна среда, което разширява областта на приложение на полискварамидите и тяхното потенциално биоприложение. С оглед получаването на по-високомолекулни полискварамиди, съществува ограничена възможност за увеличаване съдържанието на разтворен LiCl или използването на друга реакционна среда, предотвратяваща образуването на междумолекулни Н-връзки.

Охарактеризиране на нови водоразтворими олигоскварамиди на основа 1-(2-аминоетил) пиперазин

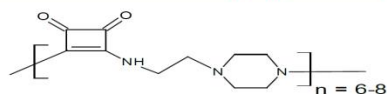
**Христо Пенчев¹, Десислава Будурова¹, Филип Ублеков¹, Мая Станева¹,
Христо Новаков¹, Цонко Колев²**

¹Институт по полимери, Българска академия на науките;

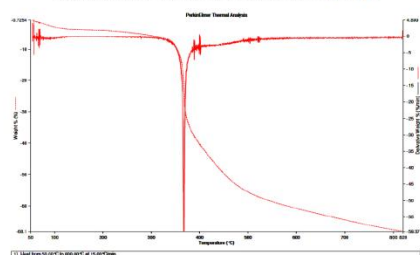
²Институт по молекулярна биология, 1113 София, България

e-mail за връзка: hpen4ev@gmail.com; tskolev@bio21.bas.bg

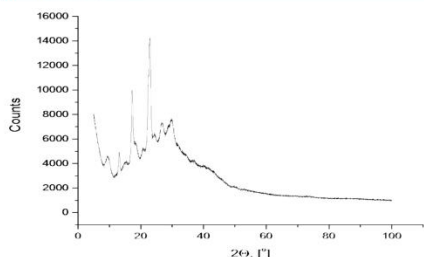
Структурно и молекулно-масово охарактеризиране на синтезираните полискварамиди



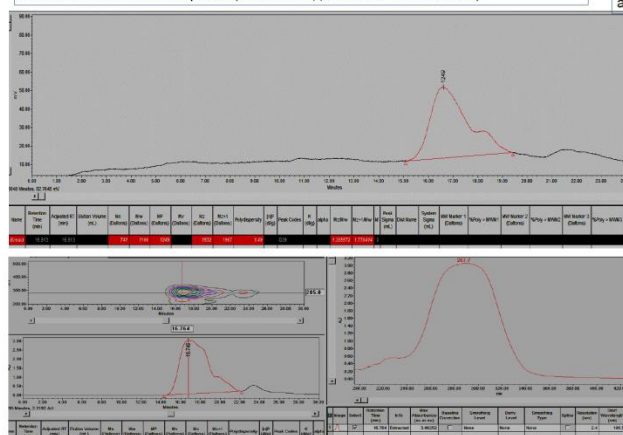
Структура на синтезираният олиго-2-аминоетилпиперазин базиран скварамид PSq0



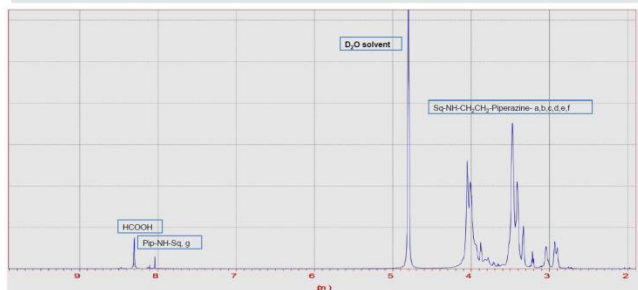
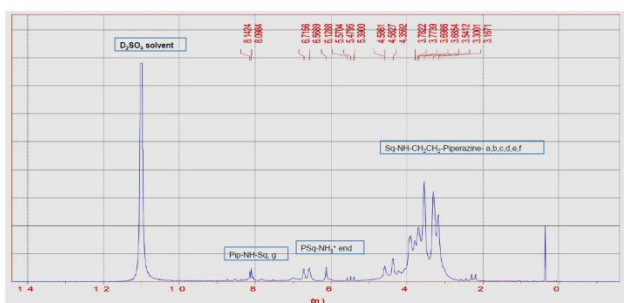
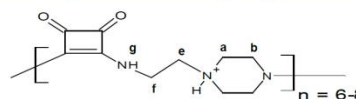
Фиг. 1. ТГА анализът на PSq0, показва висока термична стабилност на синтезираният олигомер до 380°C, което е индикация за наличие на силни междумолекулни Н-връзки. Определената стойност от ДСК анализът е Tg = 64.5°C.



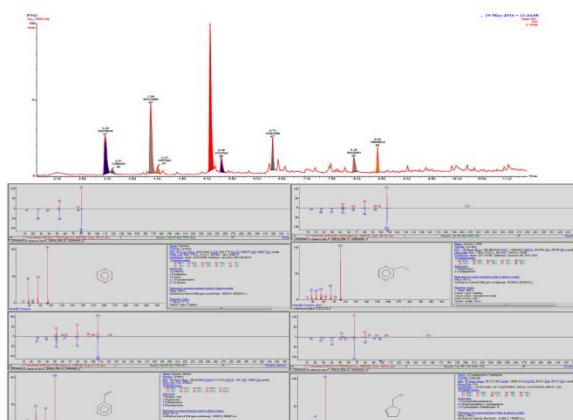
Фиг. 2. XRD анализът на PSq0, показва 33% степен на кристалност и най-близка структурна подобност с предишно изследвани поли(амидотиоетерамини) на основа 2-аминоетилпиперазин (ICDD база данни PDF 00-046-1808).



Фиг. 4. SEC анализът на PSq0 в ацетатен буфер показва, че синтезираните полискварамиди са олигомерни продукти със средна бройна маса Mw = 1250 g.mol⁻¹ и ниска полидисперсност от 1.49, което може да се обясни с наблюдаваното преципитиране на поликондензационния продукт с напредване на полимеризацията и нейното прекъсване поради междумолекулни взаимодействия на растящите вериги.



Фиг. 3. 1H-NMR спектри (600MHz) на синтезираните олигоскварамиди. Анализът е проведен в разтворителна среда от конц. D₂SO₄ и в D₂O с използване на водоразтворимата формиатна сол на олигоскварамидите. Определената по ЯМР средна бройна маса M_n = 1420 g.mol⁻¹ е в корелация с молекулно-масовите характеристики, определени от SEC анализът.



Фиг. 5. GS/MSD анализът на разпаданите продукти на PSq0, показва образуването на очакваните пиперазин и етилпиперазинови производни от полискварамидната структура на синтезираният олигомер.

Заклучение и благодарност

Новосинтезирани олигомерни полискварамиди на основа 2-аминоетил пиперазин, бяха обстойно охарактеризирани с използване на различни инструментални методи. Показаната олигомерна молекулна маса и ниската полидисперсност на новосинтезираните водоразтворими полискварамиди дава основание за тяхното потенциално биоприложение при взаимодействия с биоактивни молекули като НК и протеини, обосновано от тяхната поликатионна и Н (лиганд)-акцепторна природа. Авторите изказват благодарност на д-р инж. Пенчо Тулешков за направеният TGA/GS/MSD анализ и полезната дискусия.

Textile surfaces modified with perfluorinated poly-n-octyl(meth)acrylate and silver nanoparticles

D. Budurova, H. Penchev

Introduction

The wetting behavior of solid surfaces by a liquid is a very important aspect of surface physics and chemistry, which are of great importance for both scientific research and practical applications.

The chemical composition of a surface determines its surface free energy, which has to be low in the case of hydrophobic surfaces. Because of this, the most common materials employed for the fabrication of highly hydrophobic surfaces are fluorocarbons, since -CF_x groups exhibit one of the lowest surface energies.

Silver nanoparticles are often applied to textiles for their strong antimicrobial activity and potential uses in various applications. Antimicrobial finishes on fabrics are developed to protect the consumer against the disease or odor causing microorganisms. It is challenging both water repellency and antibacterial properties to be simultaneously incorporated into such hydrophobic biomimetic surfaces. The aim of this study is to observe the change in the contact angle (CA) value according to the chemical composition on the textile surface. Cellulose textiles were treated with perfluorinated poly-n-octyl(meth)acrylate containing silver nanoparticles. The contact angles measurements were used for evaluating the possibility of simultaneously impartment of water repellency and antibacterial properties to the textile.

Materials and measurements

- Cotton fabric
- Fluorinated poly-n-octyl(meth)acrylate –BEZEMA AG,
- Silver nanoparticles- synthesized by electrochemical method
- Static contact angle measurements –
Drop Shape Analyzer – DSA100-KRÜSS GmbH

Procedure

Water dispersion containing fluorocarbon polymer (FC) and fluorocarbon/silver nanoparticles(AgNPs) in different ratio were prepared. The cotton fabric was immersed in the prepared dispersions, dried by 100 °C and finally cured by 120 °C for 2 min.



Figure 2. Dispersions for impregnation and impregnated samples

Table1. Composition of the dispersion and Contact angle measurements

Weight ratio gFC/gSNPs	Fluorocarbon polymer, [g.L ⁻¹]	Silver Nanoparticles, [mg.L ⁻¹]	Contact angle θ[deg]	Volume of the drop [μl]	Contact area of the drop [mm ²]
FC0	10	0	131,2	27,5	38,1
FCAg 0,5	10	5	128.1	26,8	37,5
FCAg 1	10	10	125,2	26,2	36,3
FCAg 2	10	20	129,3	26,5	37,2
FCAg 3	10	30	130,4	27,2	37,9

Results

Performing contact angle measurements on textiles is complicated as the samples often are uneven due to protruding fibers and it is difficult to determine a baseline. Deionized water (10 microliters) was dropped onto the sample from a needle on a micro syringe during the test. A picture of the drop was captured after the drop set onto the sample (Figure 3). The CA was calculated by the software through analyzing the shape of the drop. The contact angle was calculated as an average value of 10 measurements (Table 1).

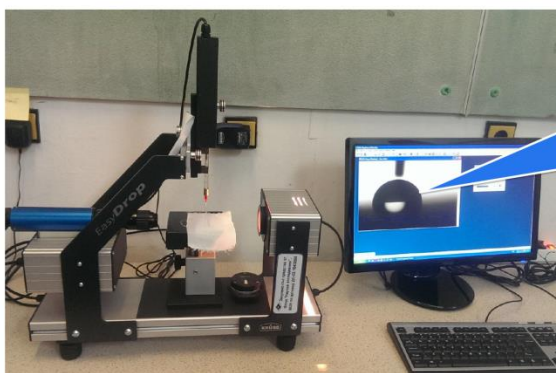


Figure 2. Drop Shape Analyzer DSA100

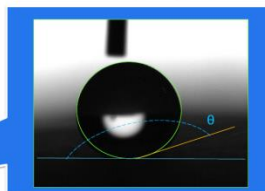


Figure 3. Graphical contact angle determination

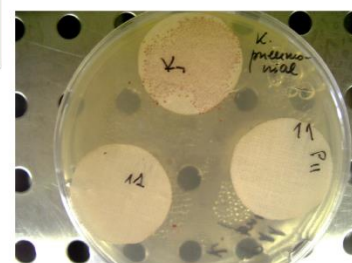


Figure 4. Microbiological study with *Klebsiella pneumoniae*

The data of measuring water contact angle show that there is not a statistically significant decrease in CA with increasing the content of dispersed silver nano particles. Microbiological studies with *Klebsiella pneumoniae* indicate that the addition of AgNPs to the fluor-containing dispersions allows simultaneously to achieve high hydrophobicity and antibacterial properties (Figure 4).

Acknowledgment

We are greatly indebted to Dr. A. Katrandjieva from MBAL Gabrovo for microbiological studies



Amphiphilic PDMAEMA-*b*-PCL-*b*-PDMAEMA triblock copolymers: Synthesis, self-assembly properties and complexation with DNA



M. Kyulavska, E. Haladjova, P. Petrov

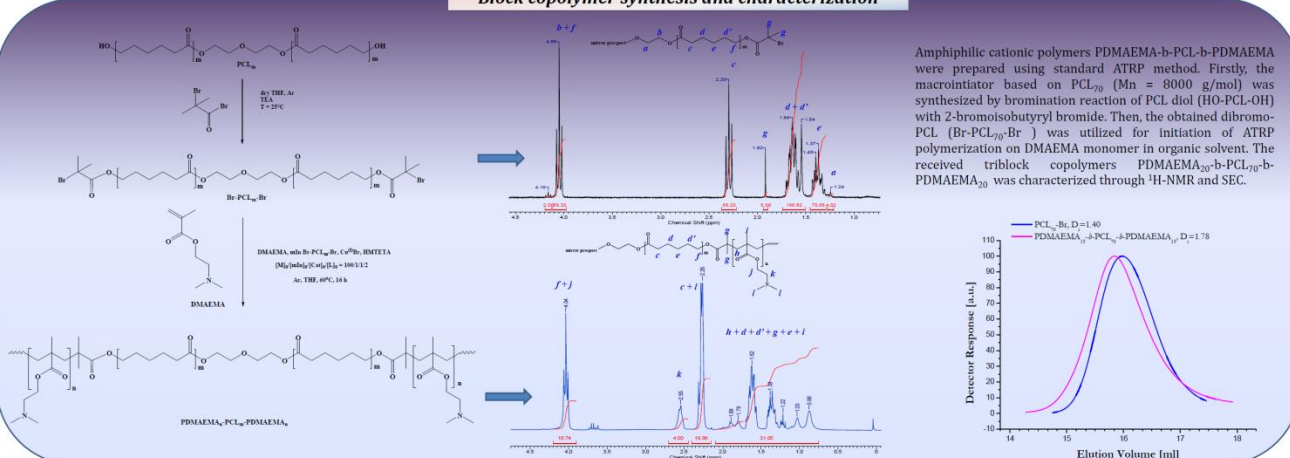
Institute of Polymers at Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St., bl. 103-A, 1113 Sofia, Bulgaria
mkyulavska@polymer.bas.bg

Introduction

Gene therapy allow treating of genetic diseases by administering healthy copies of mutate genes or promote a protective immune response by administering genes encoding for specific antigens. However, the greatest challenge to the actual realization of these therapies is the development of non-toxic and effective gene delivery systems. Nowadays, non-viral gene vehicles have received significant attention because of their favorable properties, including lack of immunogenicity, low toxicity, and potential for tissue specificity.

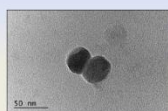
Based on the latest advances in gene delivery systems we focused our investigation on the design of new non-viral system for effective delivery of genetic material. This involve the synthesis of new PDMAEMA₂₀-*b*-PCL₇₀-*b*-PDMAEMA₂₀ triblock copolymer with desirable molar mass characteristics, formation of cationic micelles of controllable size able to bind DNA, construction of polymer coating on the micelleplexes surface and removing of polymer from the capsule interior. In this way polymer capsules containing naked DNA molecules have been received. The resulting structures including polymer, cationic micelles, micelleplexes and polymer capsules were fully investigated by different analytical methods.

Block copolymer synthesis and characterization

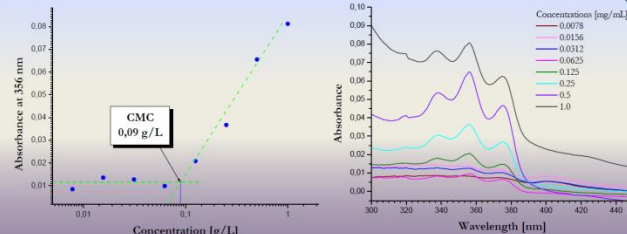


Self-assembly properties

Self-assembly properties of PDMAEMA₂₀-*b*-PCL₇₀-*b*-PDMAEMA₂₀ copolymer were investigated in a spectrum of selective solvents such as DMF, acetone, 1,4-dioxane, THF, CH₃OH etc. Polymeric micelles were prepared via dropwise addition of polymer solution to distilled water upon stirring. The initial polymer concentrations as well as the micelles formation temperature varying in range 1-5 mg/ml and 25-65°C respectively. The critical micellar concentration (CMC) of PDMAEMA₂₀-*b*-PCL₇₀-*b*-PDMAEMA₂₀ copolymer was determined via UV-vis spectroscopy using the hydrophobic dye DPH. The hydrodynamic dimensions of the resulting micelles was determined by dynamic light scattering. It was found that the size and size distribution of the resulting aggregates strongly depend on the selective solvent, initial polymer concentration and temperature of the micelles formation. The structure of polymer micelles was visualized by TEM as well.

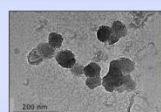
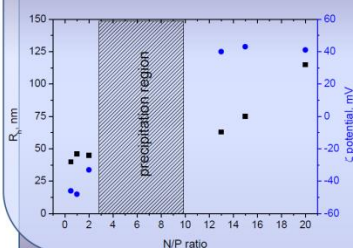


Micelles formed from PDMAEMA₂₀-*b*-PCL₇₀-*b*-PDMAEMA₂₀ copolymer in DMF at concentration 0.5 mg/ml



Micelleplexes formation

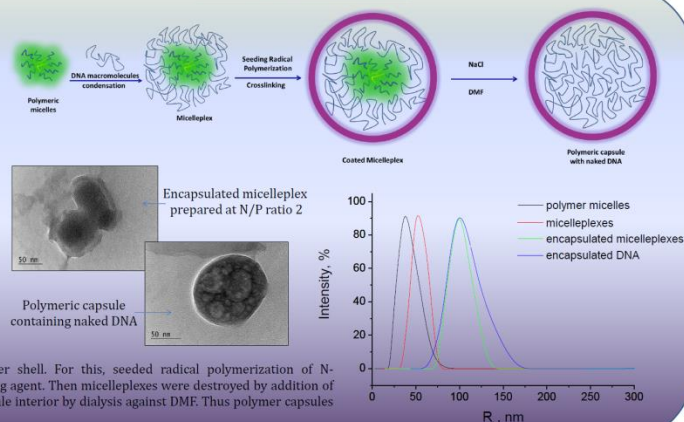
The cationic polymer micelles were used for complexation with DNA (salmon sperm 2000 bp). Micelleplexes in a wide range of N/P ratio were obtained as DNA water solution (0.1 mg/ml) was added to aqueous micelles dispersion (0.5 mg/ml). The hydrodynamic radius of the resulting vector systems depends on N/P ratio ranging from 35 to 120 nm. Their surface charge change from strong negative to strong positive value.



Micelleplex prepared at N/P ratio 2

DNA encapsulation was achieved as micelleplexes were coated with a cross-linked polymer shell. For this, seeded radical polymerization of N-isopropylacrylamid was performed in presence of N,N-methylenbisacrylamid used as cross-linking agent. Then micelleplexes were destroyed by addition of 0.2 M NaCl and PDMAEMA₂₀-*b*-PCL₇₀-*b*-PDMAEMA₂₀ triblock copolymer was removed from capsule interior by dialysis against DMF. Thus polymer capsules containing naked DNA molecules were observed.

Encapsulation of DNA



Conclusion

Amphiphilic triblock copolymers based on cationic PDMAEA and PCL of well defined molar mass characteristics were synthesized by standard ATRP method. The self-assembly properties of PDMAEMA₂₀-*b*-PCL₇₀-*b*-PDMAEMA₂₀ copolymer were fully investigated. An optimal conditions for preparation of cationic micelles of controllable physicochemical parameters have been found. The resulting micelles interact electrostatically with DNA forming micelleplexes. The later were used as templates for construction of polymer shell on their surface. Removing of the micellar component from the templates leading to presence of polymer capsules containing naked DNA molecules. Therefore, the synthesis of well defined copolymers as well as the precise control over their self-assembly properties are main prerequisite for design of appropriate vector systems for gene therapy.

Acknowledgments: The author gratefully acknowledged the financial support of the National Science Fund of Bulgaria (T02-7/2015).



GOLD LOADED MICELLES AS A TOOL FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Y. Danov, S. Vircheva, R. Bryaskova,

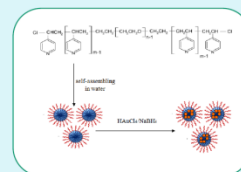
University of Chemical Technology and Metallurgy, Department of Polymer Engineering, Bulgaria

INTRODUCTION

The design and synthesis of nanostructured materials is one of the most attractive field in polymer science due to their potential applications in biomedicine, catalysis, optics areas and so on. Among them, great attention has been paid to polymeric micelles which can be used as nanoreactors for drug and gene delivery, metal and semiconducting nanoparticles. The polymeric micelles can be easily formed by self-assembly of amphiphilic polymers which can be obtained by Controlled radical polymerization (CPR).

STRATEGY

The general strategy is to prepare triblock copolymers based on poly(ethylene glycol) and poly(4-vinyl pyridine) (P4VP-PEG-P4VP) via ATRP and to investigate their self-assembling behavior in water as well formation of gold nanoparticles into micelles.



Scheme 1. Formation of gold loaded micelles

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of dichloro terminated ATRP macroinitiator

To synthesized well-defined triblock copolymer based on polyethylene glycol and 4-vinyl pyridine, polyethylene glycol with two hydroxyl end groups was modified to an appropriate ATRP macroinitiator by reaction of OH-PEG-OH with thionyl chloride

The FT-IR analysis of the ATRP macroinitiator showed all characteristics for the PEG units signals at: 1095 cm^{-1} characteristic for -C-O-C- stretching vibration; 1469 cm^{-1} for C-H banding vibration and the appearance of a new peak at 678 cm^{-1} which is characteristic for C-Cl (Figure 1).

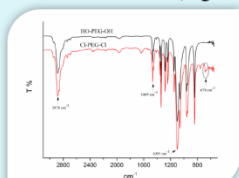


Figure 1. FT-IR spectra of PEG and ATRP macroinitiator.

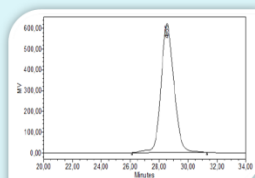
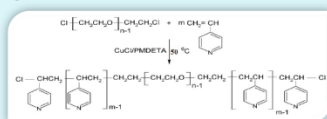


Figure 2. GPC analysis of ATRP macroinitiator.

Synthesis and characterization of P4VP-PEG-P4VP block copolymer by ATRP

The synthesis of P4VP-b-PEG-b-P4VP block copolymer by ATRP was performed using Cl-PEG-Cl macroinitiator to initiate the ATRP polymerization of 4-VP in the presence of CuCl/PMDETA catalyst system according to scheme 2.



Scheme 2. Synthesis of P4VP-b-PEG-b-P4VP block copolymer by ATRP.

The FT-IR analysis of triblock copolymer showed all characteristic signals for PEG units as well as the signals at 1598 cm^{-1} and 1558 cm^{-1} which were attributed to the aromatic ring stretching vibrations of P4VP (Figure 3).

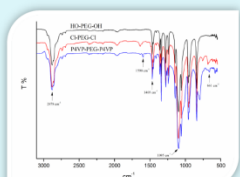


Figure 3. FT-IR spectra of PEG; ATRP macroinitiator and block copolymer.

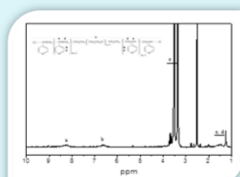


Figure 4. ^1H NMR spectrum of P4VP-b-PEG-b-P4VP block copolymer.

The ^1H NMR spectrum of the P4VP-b-PEG-b-P4VP block copolymer shows the peaks at 3.45-3.83 ppm (4H, -CH₂-CH₂-O-) arising from the main PEG chain. The P4VP characteristic protons at 1.20-2.00 ppm (d, 3H), and its aromatic ring at 6.00-6.90 ppm (e, 2H) and 7.70-8.90 ppm (f, 2H) assigned to the ortho- and meta-protons respectively were observed as well (Figure 4).

Micellization of P4VP-b-PEG-b-P4VP block copolymers and formation of gold loaded micelles in water.

Micellization of amphiphilic block copolymers in water was performed by solvent exchange method (Scheme 1) with formation of micelles consisting of P4VP core and PEG shell. The average hydrodynamic diameter (Dh) of P4VP-PEG-P4VP based micelles was measured by DLS, (Dh=98 nm) (Figure 5a). The TEM analysis also confirmed the formation of well-defined spherical nanosized micelles (Figure 5b).

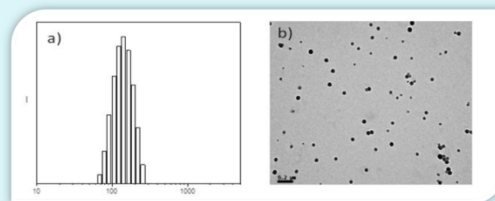


Figure 5. a) DLS analysis and b)TEM picture of P4VP-PEG-P4VP micelles.

P4VP-PEG-P4VP based micelles in water were tested as a template for gold nanoparticles synthesis. The micelles were loaded with HAuCl₄ as a precursor of gold with expected accumulation of the gold within the micellar core. The formation of gold nanoparticles after reduction was confirmed by DLS with increasing the hydrodynamic diameter to 167 nm (Figure 6a) and UV-vis observation with the appearing of peak at 530 nm (Figure 6b).

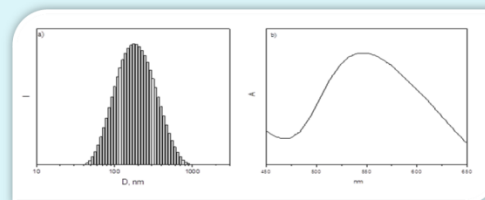


Figure 6. a) DLS of gold loaded P4VP-PEG-P4VP micelles and b) UV-vis of gold loaded micelles.

TEM observation also confirms the accumulation of gold within the core of P4VP-PEG-P4VP based micelles with the formation of so called "flower-like" micelles (Figure 7).

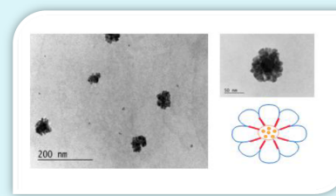


Figure 7. TEM picture of gold loaded micelles.

CONCLUSIONS

P4VP-PEG-P4VP block copolymers were successful prepared by ATRP and used for preparation of micelles in water consisting of PEG shell and P4VP core. Gold loaded micelles were further prepared by P4VP-PEG-P4VP copolymer with an accumulation of the gold nanoparticles in the P4VP core. Thus prepared micelles could find potential application in biomedical field.

Cytotoxicity tests of novel polymeric micelles and nanocapsules containing DNA on Hep G2 and A549 human cancer cell lines

Ivan Mitkov¹, Kirilka Mladenova², Emi Haladjova³, Mariya Kyulavska³, Petar Petrov³, Jordan Doumanov², Veselina Moskova-Doumanova¹, Tanya Topouzova-Hristova¹

¹ Department of Cytology, Histology and Embryology; Faculty of Biology, Sofia University "St. Kliment Ohridski" ² Department of Biochemistry; Faculty of Biology, Sofia University "St. Kliment Ohridski" ³ Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences



Introduction

Polymeric micelles and nanoparticles have great potential in biology and medicine due to their unique properties, such as ability of control and optimize their size and morphology, mechanisms of action, biodegradability, etc. They are highly regarded as a competent vector system for gene therapy since they are able to storage, transport and deliver biomolecules (DNA, RNA, proteins) through the cell membrane via the intracellular transport. Therefore, the usage of polymeric micelles is a promising approach in the treatment of cancer and other diseases.

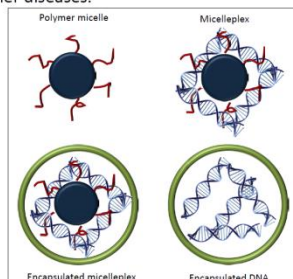


Figure 1. Structures of polymeric micelles, micelleplexes and nanocapsules used in this work.

Aims

The aim of this study is to perform a comparative analysis of four novel types of polymeric nanoparticles in order to determine their cytotoxic effects on two different human cancer cell lines regarding cell viability, membrane permeabilization and alterations in cell morphology.

Materials

Two human cancer cell lines, Hep G2 (hepatic) and A549 (lung), were transfected with all types of nanoparticles in different concentrations. The code of nanoparticles used were as follows:

- 0 – Polymer micelles based on poly(2-(N,N-dimethylamino)ethylmethacrylate) and poly(caprolactone) triblock copolymer
- ss0.5bc – Micelleplexes (DNA electrostatically bound to polymer micelles)
- ss0.5ac – Micelleplexes coated with polymer membrane
- ss0.5acd – Polymer capsules containing naked DNA

Methods

MTT analysis was performed for inspection and assessment of cytotoxicity of the micelles and nanocapsules on the viability and metabolic activity of the transfected Hep G2 and A549 human cancer cell lines.

Transfected cell cultures were stained with Trypan Blue dye and images were taken under inverted microscope with a digital camera. Membrane permeabilization and alterations in cell morphology were analyzed.

Results

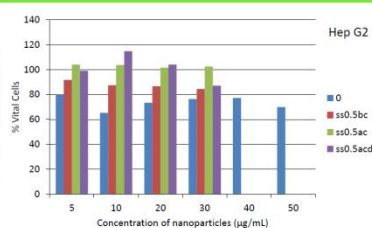


Figure 2. MTT Assay of Hep G2 cells.

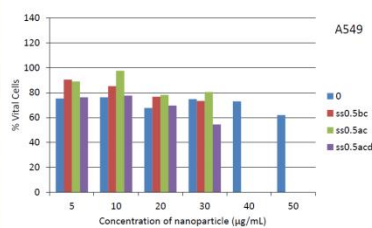


Figure 3. MTT Assay of A549 cells.

MTT results showed low toxicity and values above half maximal inhibitory concentration (IC_{50}) for all nanoparticles in both cell lines. The polymer micelles (0) were not toxic even in high concentrations.

Surprisingly, a significant difference was observed with the ss0.5acd nanoparticles – the ones with the micelle removed. As a possible explanation for that might be the exposure of new chemical groups on the nanoparticle surface due to the micelle removal.

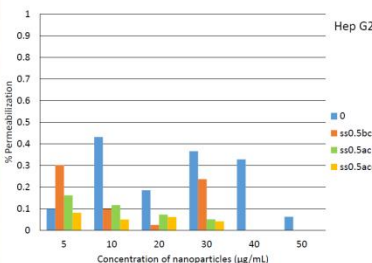


Figure 4. Membrane permeabilization of Hep G2 cells.

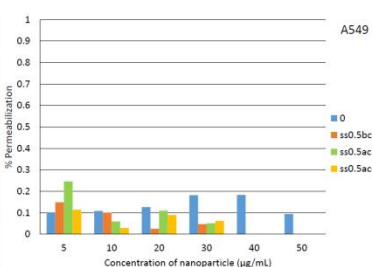


Figure 5. Membrane permeabilization of A549 cells.

Cell counting and image analysis showed insignificant permeabilization (< 1 %) for both cell lines. However, we observed a cell-specific result – Hep G2 cells were more permeabilized than A549 cells. Furthermore, we discovered that the polymer micelles (0) had the greatest permeability activity on cells. Polymer micelles most likely cause temporary pores on the cell membrane that do not damage cells.

Trypan Blue binds to DNA and only the nucleus should be stained in a positive reaction. However, despite the low permeabilization, we observed an overall cell staining. In addition, cell shape alteration (rounding) was observed, which could be as a result of damaged cellular contacts. This phenomenon might be temporary and not detrimental to cell viability, or it might be continuous and could lead to anoikis (a form of programmed cell death due to induced detachment of anchorage-dependent cells). We could make more accurate conclusions after examining the "delayed" toxicity – 24, 48 and 72 h after incubation with nanoparticles.

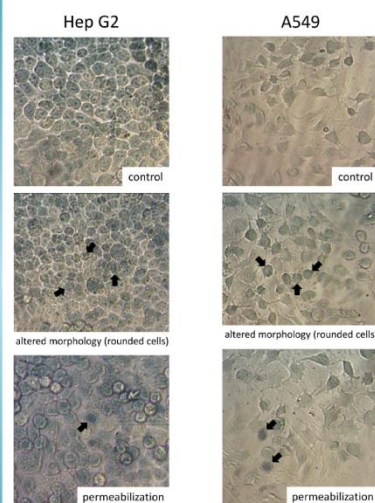


Figure 6. Trypan Blue staining of Hep G2 and A549 cells.

Conclusions

All four types of nanoparticles (polymeric micelles, micelleplexes and nanocapsules) demonstrate low cytotoxicity and insignificant permeabilization. The results suggest that the nanoparticles could be prospectively used as vectors for gene transfer or drug distribution in target cells.

In addition, some cell shape alterations and cell-specific differences regarding permeabilization were observed, which will be a subject for further research.

Acknowledgement

This work was supported by grant DFNI-T02-7 from Bulgarian National Science Fund.

Polymer induced porosity in Nb₂O₅ thin film



R. Georgiev*, L.Todorova**, D.Christova**, B. Georgieva*, M. Vasileva*, T. Babeva*

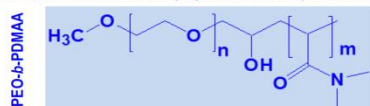


*Institute of Optical Materials and Technologies "Acad. J. Malinowski", Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 109, 1113 Sofia, Bulgaria
 **Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 103-A, 1113 Sofia, Bulgaria

We have studied porous Nb₂O₅ films deposited by the sol-gel and evaporation induced self-assembly methods using four different organic templates – PEO, PDMAA, block copolymer PEO-*b*-PDMAA and Pluronic PE6100. Refractive index, extinction coefficient and thickness of the films are calculated from reflectance spectra of the films deposited on silicon substrates using non-linear curve fitting method. The overall porosity of the films are quantified by optical means using Bruggeman effective medium approximation. The influence of the composition and concentration of the organic templates on the optical properties of the films have been studied.

Materials

- Nb sol was prepared by NbCl₅ (0.400 g), Ethanol (8.3 ml), and H₂O (0.17 ml) and then exposed to ultrasonic mixing for 20 min;
- Poly(ethylene oxide) (PEO; Mn = 2000 g/mol) was purchased from Aldrich; Pluronic PE6100 (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO triblock copolymer; Mn = 2000 g/mol) was acquired from BASF;
- Poly(N,N-dimethylacrylamide) (PDMAA) and double hydrophilic diblock copolymer PEO-*b*-PDMAA (Mn = 5700 g/mol) were synthesized via radical/redox polymerization in aqueous media.

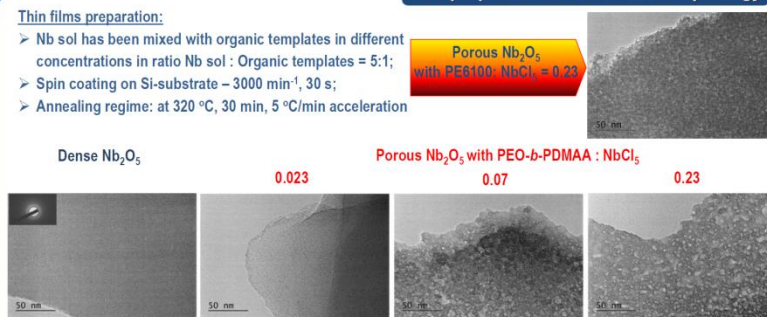


- The ratio polymer:precursor is varied to evaluate the polymer influence. Ratios of 0, 0.023, 0.07 and 0.23 have been compared.

Film preparation and surface morphology

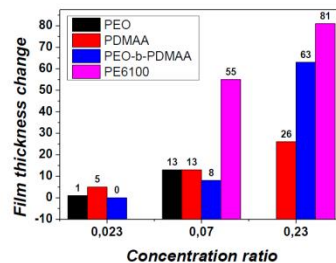
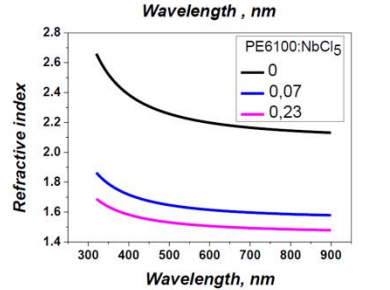
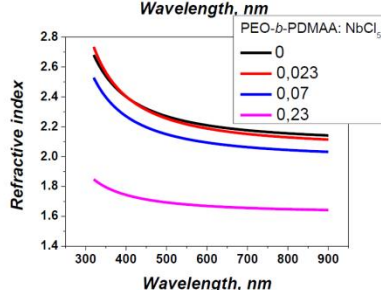
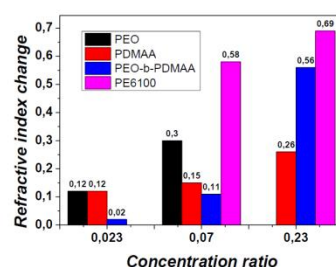
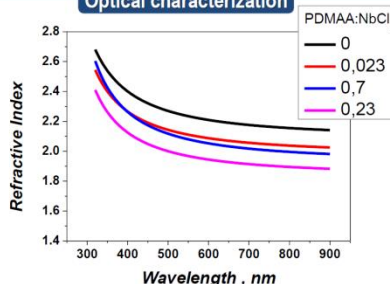
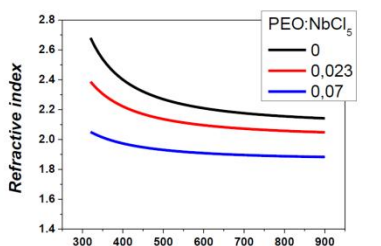
Thin films preparation:

- Nb sol has been mixed with organic templates in different concentrations in ratio Nb sol : Organic templates = 5:1;
- Spin coating on Si-substrate – 3000 min⁻¹, 30 s;
- Annealing regime: at 320 °C, 30 min, 5 °C/min acceleration



Higher concentration of the organic template creates higher porosity

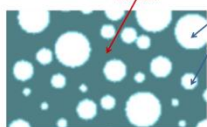
Optical characterization



Porosity evaluation

In order to calculate the free volume fraction of the film Bruggeman effective medium approximation has been used

Effective medium = Dense phase + Voids (Air)



$\epsilon_{dr}, \epsilon_{air}, \epsilon_e$ - dielectric constants of dense Nb₂O₅, air and effective medium,
 f_d, f_{air} - volume fractions of dense Nb₂O₅ and air

$$f_d \frac{\epsilon_d - \epsilon_e}{\epsilon_d + 2\epsilon_e} + f_{air} \frac{\epsilon_{air} - \epsilon_e}{\epsilon_{air} + 2\epsilon_e} = 0$$

$$f_d + f_{air} = 1$$

Polymer : NbCl ₅	PEO	PDMAA	PEO- <i>b</i> -PDMAA	PE6100
0.023	10.2	9.9	1.3	-
0.07	25.4	12.1	9.5	46
0.23	-	20.9	42.9	54

Conclusions

- PEO, PDMAA, PEO-*b*-PDMAA and Pluronic PE6100 have been successfully used as templates to create a porous Nb₂O₅ thin films;
- The quality of the films deteriorates significantly for PEO : NbCl₅ ratio higher than 0.07;
- The templates create up to 54 % free volume fraction in the films when PE6100 is used as a template;
- The highest changes in refractive index are obtained with PE6100 and PEO-*b*-PDMAA at ratio of 0.23.

Acknowledgements: The financial support of the project DFNI-T02/26 of National Science Find –Bulgaria is highly appreciated



Chitosan and Chitin based 2-D Biomimetic Scaffolds: Optimized Electrospinning Procedure and Reproducible Methods for Their Modification

N. Toncheva-Moncheva³, A. Aqil¹, F. Croisier¹, P. Dijkstra, J. Feijen, K. van der Werf², M. Bennink², P. Dijkstra², M. Galleni, Y. Poumay, A. Colige, Ch. Jérôme¹



Chitosan based nanofiber-membranes for tissue engineering. Why?

1. Chitosan Properties:

- naturally occurring polysaccharide *
- possess attractive diversity of properties for biomedical applications such as wound dressing, polyelectrolyte behaviour, biocompatibility, biodegradability, lack of toxicity, regenerative effect on connective gun tissue, accelerative effect on the formation of osteoblast responsible for bone formation, hemostatic, antitumor action, etc **.
- most of its chemical properties and biological properties change with degree of acetylation and molecular weight as well ***.
- Nano-fibrous chitosan based mats can be easily obtained by electrospinning Scheme 1.



2. Benefits of Nanofibres:

- one apparent advantage of nanofibers is the huge increase in the surface area to volume ratio.
- the increased surface area to volume ratio gives a very high efficiency of the nanofibrous-membranes in capturing its target.
- their low density, high pore volume, and tight pore size make the nanofiber non-woven mats appropriate for a wide range of applications.

3. Objectives:

- Preparation of defect-free, CsU-PEO based nano-fiber mats via electrospinning. Determination the relations between sample concentrations, parameters of electrospinning of CsU-PEO blended solutions and their viscosity. Stabilization of the mats. PEO elimination. Characterization;
- Determination of antibacterial and mechanical properties.
- Cell adhesion tests.

¹ University of Liège, Sart Tilman, B6a, B-4000, Liège, Belgium

² University of Twente, PO Box 217, 7500 AE, Enschede, The Netherlands

³ Laboratory of Polymerization Processes, Institute of Polymers - BAS, Acad. G. Bonchev Str., block 103-A, 1113 Sofia, Bulgaria

Table. General information about the medical grade chitosans Used.

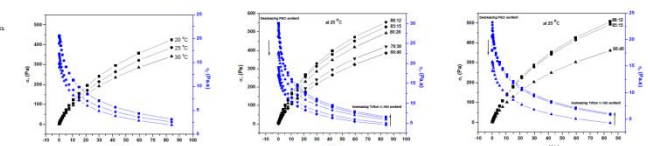
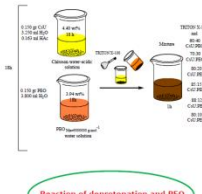
Chitosan Code	Molecular weight, Mw	Degree of acetylation (mol%)	Apparent viscosity (1% sol. in 1% HAc) (mPa.s)
CsU1 (L09306)	174 000	32.3	115
CsU2 (L10204)	205 000	34.0	125

Table. Electrospun mat samples code, stock solutions preparation and ESP conditions.

No	Mat Samples Code*	Type of CsU used	Initial CsU:PEO ratio	Final Solution conc. (wt %)	Triton X-100 conc. (wt %)	ΔV (kV)
1.	CN14	CsU1 (L09306)	60:40	4.22	0.05	27.0
2.	CN63		85:15	4.32	0.20	28.0
3.	CN64_65		88:12	4.33	0.20	34.0
4.	CN73		90:10	4.34	0.40	31.0
5.	CN50		60:40	4.22	0.05	20.0
6.	CN7_8A	CsU2 (L10204)	85:15	4.32	0.10	28.0
7.	CN5_6A		88:12	4.33	0.20	30.4
8.	CN9_10A		88:12	4.33	0.20	30.4

*CsU initial conc.=4.40 wt% in solvent HAc/H₂O, PEO initial conc.=3.94 wt% in solvent deionized H₂O, Mixing time of CsU and PEO solutions = 1h, ESP time=6h, Debit 1ml/h, Distance between collector and the needle=15 cm, Temperature of ESP=25 °C

Scheme. Mixtures Preparation Mechanism.



Graph. Rheological properties: a - temperature dependence, b - CsU1 (L09306):PEO, c - CsU2 (L10204):PEO starting solution at 25 °C and different CsU:PEO ratios.

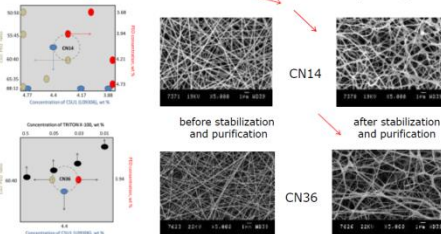
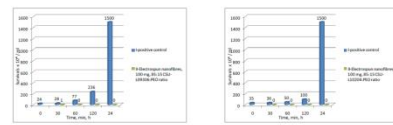


Figure. SEM analysis.

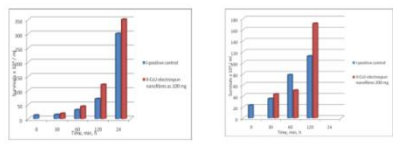
Table. Electrospun mat samples code at different CsU1 (L09306):PEO ratios and Triton X-100 concentration.

Mat Samples Code	Initial CsU:PEO ratio	Triton X-100 conc. (wt %)
1. CN52	0.5	0.05
2. CN58	0.40	0.05
3. CN54	0.40	0.05
4. CN53	0.40	0.05
5. CN41	70:30	0.1**
6. CN48	80:20	0.05
7. CN49	80:20	0.1**
8. CN47	80:20	0.1**
9. CN49	85:15	0.1**
10. CN46	0.1	0.1
11. CN55	88:12	0.2**
12. CN43	0.1	0.1
13. CN44	90:10	0.3
14. CN59	0.4**	0.4**
15. CN45	0.5	0.5

Antibacterial tests



Graph. Antibacterial properties of membranes based on CsU-L09306 and CsU-L10204 before stabilization against E. Coli.



Graph. Antibacterial test against E. Coli L09306 based mats after stabilization, at 100 mg and 200 mg sample.

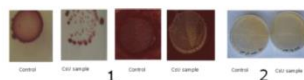


Figure. CsU membrane antibacterial properties at: 1-contact and 2-solution.

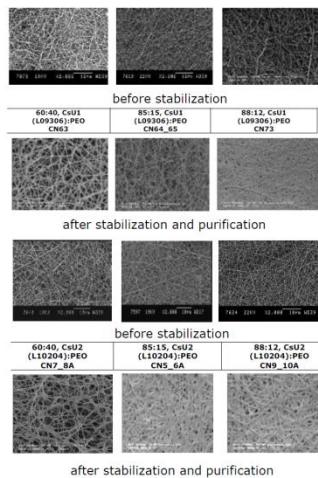


Figure. Reacetylation reaction procedure of chitosan into chitin.

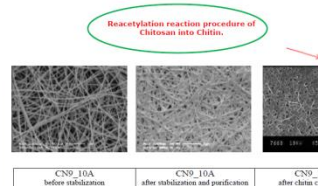
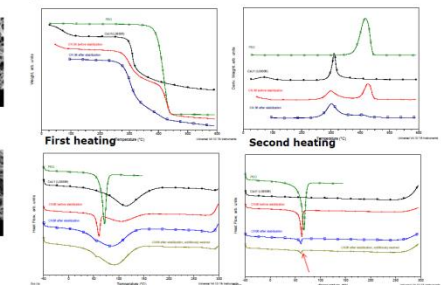
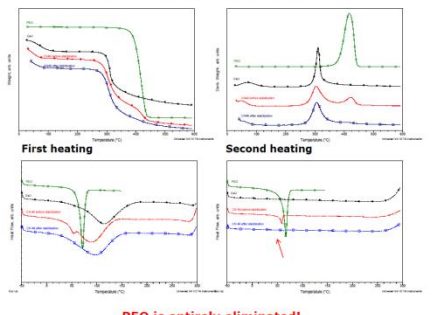


Figure. Reacetylation reaction procedure of chitosan into chitin.



Still small portion PEO in the mats!

Figure. DSC and TGA measurements of CN36 and CN49 before and after stabilization and purification.



PEO is entirely eliminated!

Table: Tensile properties of the electrospun chitosan nanofibers before and after stabilization.

No	Code	Type of CsU used	Initial CsU:PEO ratio	Young's Modulus (MPa)	Tensile stress at break (MPa)	Tensile strain at break (%)
before stabilization and purification (bs)						
1.	CN63 _{bs}	CsU1 (L09306)	60:40	155.58±22.16	6.99±0.13	8.55±1.63
2.	CN64_65 _{bs}	CsU1 (L09306)	85:15	79.38 ±4.23.20	2.12±0.23	2.99±0.83
3.	CN7_8A _{bs}	CsU2 (L10204)	60:40	114.89±17.84	11.27±2.81	20.81±7.8
4.	CN5_6A _{bs}	CsU2 (L10204)	85:15	147.50±18.82	10.98±1.47	14.70±1.53
5.	CN9_10A _{bs}	CsU2 (L10204)	88:12	147.04±21.09	9.49±0.97	12.32±1.76
after stabilization and purification (as)						
6.	CN63 _{as}	CsU1 (L09306)	60:40	181.23±25.17	7.54 ±0.97	10.44±4.85
7.	CN64_65 _{as}	CsU1 (L09306)	85:15	123.94±19.05	3.36±0.53	3.67±1.36
8.	CN7_8A _{as}	CsU2 (L10204)	60:40	191.39±34.08	10.70±2.01	16.75±4.37
9.	CN5_6A _{as}	CsU2 (L10204)	85:15	276.25±31.37	10.70±0.87	10.87±1.18
10.	CN9_10A _{as}	CsU2 (L10204)	88:12	224.27±22.10	9.14±0.22	9.97±1.08
after reacetylation (ar)						
11.	CN9_10A _{ar}	CsU2 (L10204)	88:12	216.15±22.82	7.56±0.35	8.44±0.95

*The values presented are averaged from five experiments at standard deviation.

Funding and Acknowledgements:

- This research was financially supported by the Walloon Region (COCELL project).
- The authors are much indebted to the BELSPO for support.



Summary:

- A series of highly porous nanofibrous mats were prepared via electrospinning using small additions of Triton X-100 in the CsU-PEO starting solutions.
- The membranes were easily deprotonated and isolated from the PEO at relatively mild conditions. Then via reacetylation reaction they were easily converted into chitin based ones.
- The membranes exhibited no biotoxicity but strong antibacterial, satisfied mechanical and cell adhesion properties.

Future Outlook:

- 1. Physical integrity and XRD tests
- 2. Biodegradation tests
- 3. Cell adhesion tests

Literature:

- * Y. Nam, W. Park, D. Ihm, S. Hudson, *Carbohydrate Polymers*, 2010
- ** R. Jayakumar, M. Prabaharan, S.V. Nair, H. Tamura, *Biotechnology Advances*, 2010
- ***C. Krieger, K. Kit, D. McClements, J. Weiss, *Polymer*, 2010



Нови антибактериални електроовлакнени наноматериали от поли(ε-капролактон), съдържащи природно фенолно съединение

Гюлджан Якуб¹, Милена Игнатова¹, Невена Манолова¹, Илия Рашков¹, Надя Маркова²

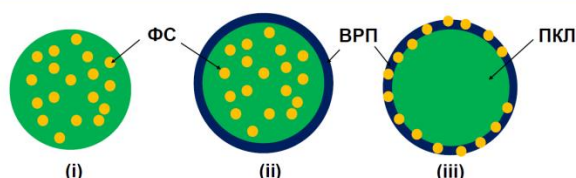
¹Лаборатория Биологично активни полимери, Институт по полимери – БАН;

²Институт по микробиология – БАН



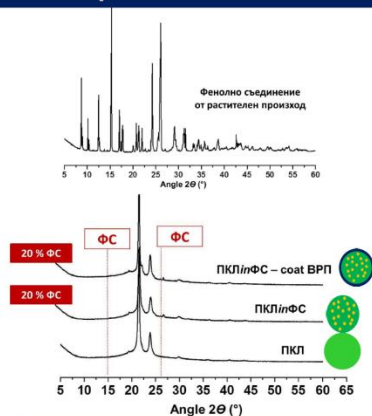
Цел Получаване чрез електроовлакняване на нови влакнести материали от поли(ε-капролактон) (ПКЛ), съдържащи фенолно съединение (ФС) от растителен произход. Покриване на нановлакните материали с тънък филм от водоразтворим полимер (ВРП), несъдържащи или съдържащи ФС. Изследване на морфологията, състава и термичните характеристики на влакните материали. Изследване на влиянието на състава на полимерната матрица върху антибактериалната активност на влакните материали спрямо Грам-положителния патогенен микроорганизъм *S. aureus*.

Схематично представяне на напречното сечение на нановлакнести материали с различен дизайн, съдържащи фенолно съединение

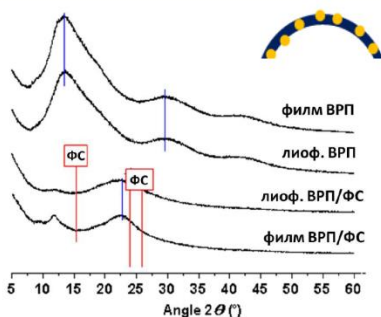


Прилагането на следните подходи: (I) електроовлакняване на разтвор на ПКЛ и ФС; (II) електроовлакняване на разтвор на ПКЛ и ФС, последвано от покриване на влакната с тънък филм от ВРП и (III) електроовлакняване на разтвор на ПКЛ, последвано от покриване на влакната с тънък филм от ВРП, съдържащ ФС; позволиха получаването на нановлакнести материали с различен дизайн.

Рентгенограми на влакнести материали ...



...и на моделни системи



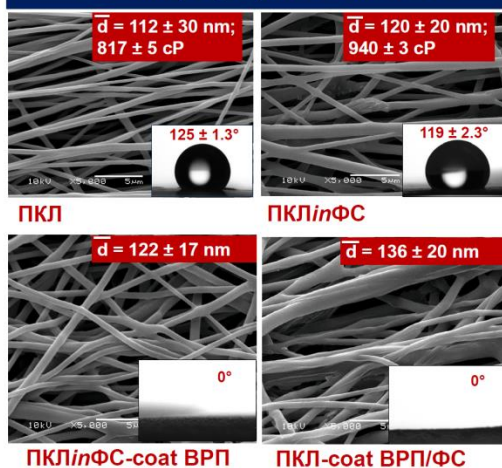
ЗАКЛЮЧЕНИЕ: Получени са нови нановлакнести материали, съдържащи фенолно съединение от растителен произход. Включеното фенолно съединение е в аморфно състояние, което е желателно при лекарствените форми. Влакните материали, съдържащи ФС или ВРП/ФС, имат силно изразен бактерициден ефект. Тези нови материали са обещаващи за биомедицинско приложение, включително и като покрития за лечение на рани.

БЛАГОДАРНОСТИ:

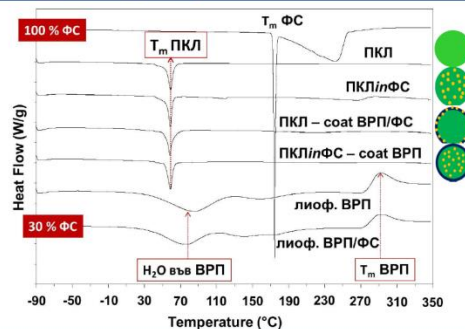
Г.Я. и М.И. благодарят на Договор ДФНП-11/20.04.2016 г. за финансовата подкрепа. Авторите благодарят на проф. дн А. Апостолов (Софийски Университет "Св. Климент Охридски") за проведените анализи чрез ДСК и на гл. ас. д-р Ф. Ублеков (Институт по полимери, БАН) за проведените анализи чрез рентгеноструктурен анализ.

e-mails:
gyakub@polymer.bas.bg
ignatova@polymer.bas.bg
manolova@polymer.bas.bg
rashkov@polymer.bas.bg

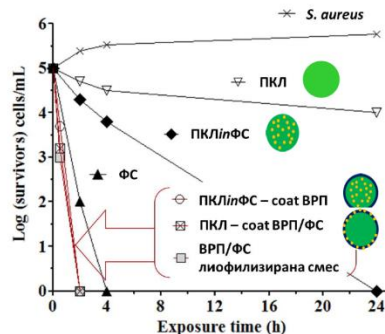
СЕМ микрографии на матовете



ДСК термограми на матовете



Антибактериална активност на матовете





POLY(ALKYL CYANOACRYLATE) NANOPARTICLES AS CARRIERS FOR ANTIBACTERIAL DRUGS

D. Krystev, M. Simeonova, N. Georgieva, N. Georgiev

University of Chemical Technology and Metallurgy, 8 St. Kliment Ohridski Blvd., 1756 Sofia, Bulgaria

Introduction

The efficacy of ciprofloxacin, second generation fluoroquinolone antibiotic against intracellular infections is lower in comparison with others fluoroquinolone analogues due to its relatively short intracellular retention. An appealing approach to overcome these difficulties is the use of colloidal drug carriers such as nanoparticles. These have potential to provide increased intracellular retention time and hence enhanced intracellular activity of antimicrobials.



Fig. 1 Chemical structures of ciprofloxacin and poly(butyl cyanoacrylate) (PBCA)

Ciprofloxacin loaded poly(butyl cyanoacrylate) nanoparticles (PBCN) were prepared by emulsion anionic polymerization. The shape and surface morphology of nanoparticles were observed by scanning electron microscopy. Dynamic Light Scattering, laser Doppler electrophoresis, Ultraviolet-visible light and Fluorescence spectroscopy were used for physicochemical characterization of nanoparticles. Antimicrobial activity of ciprofloxacin either free or entrapped into nanoparticles was evaluated against Gram-positive *Bacillus subtilis* 3562 and facultative anaerobic Gram-negative *Escherichia coli* K12 by agar diffusion method.

Results

Table 1. Physicochemical characteristics of ciprofloxacin-loaded PBCN, prepared by emulsion anionic polymerization

Concentration of ciprofloxacin (mg/ml)	z-average diameter (nm)	PDI	ζ -potential zSD (mV)	Loading capacity	
				$\mu\text{g/ml}$	%
0	261.6	0.049	-22.2±11.4	-	-
0.3	236.1	0.031	-20.1±10.3	214.56	36.52
0.4	242.6	0.007	-20.6±9.59	204.1	33.53
0.5	236.8	0.047	-19.3±10.4	378.91	62.78
0.6	233.3	0.069	-18.5±11.2	457.6	76.27
0.7	236.6	0.061	-16.6±9.85	540.1	91.15
0.8	236.8	0.071	-15.8±9.77	584.9	97.11
0.9	264.9	0.070	-18.8±9.9	737.6	123.06
1.0	229.9	0.077	-21.7±10.1	814.1	134.41

Fig. 2. Typical size distribution of Ciprofloxacin-loaded PBCN (ciprofloxacin = 0.9 mg/ml)

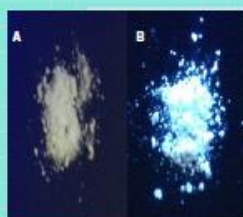
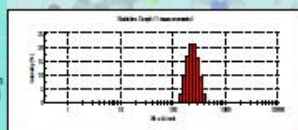


Fig. 3. UV illuminated dry samples of unloaded PBCN (A) and ciprofloxacin-loaded PBCN (B)

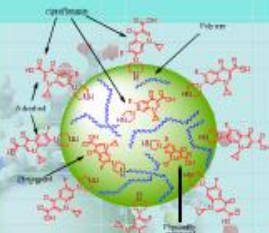


Fig. 4. Simplified schematic representation of Ciprofloxacin loaded PBCA nanoparticle

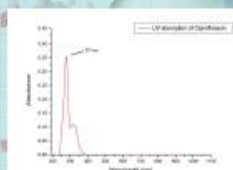


Fig. 5. UV-Vis absorption spectrum of Ciprofloxacin in aqueous solution

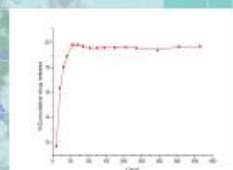


Fig. 6. Drug release profile for ciprofloxacin (0.4 mg/ml) loaded PBCN

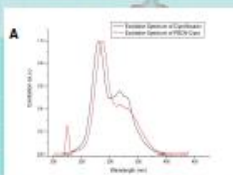


Fig. 7. UV-Vis excitation spectra (A) and normalized fluorescence emission spectra (B) of ciprofloxacin and ciprofloxacin-loaded PBCN

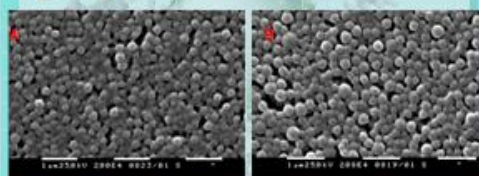


Fig. 8. SEM images of ciprofloxacin-loaded (0.4 mg/ml) (A) and unloaded PBCN (B)

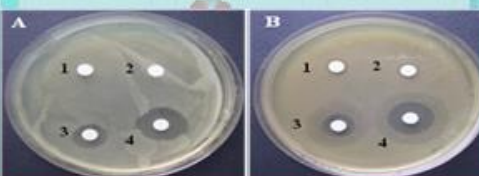


Fig. 10. Test results for *Bacillus subtilis* 3562 (A) and *Escherichia coli* K12 (B) treated with: 1 - polymerization medium; 2 - unloaded PBCN (2000 $\mu\text{g/ml}$); 3 - ciprofloxacin-loaded PBCN (40 $\mu\text{g/ml}$); 4 - aqueous solution of ciprofloxacin (40 $\mu\text{g/ml}$)

Conclusions

- The synthesized ciprofloxacin-loaded PBCN have a monomodal narrow size distribution (PDI<0.1), z-average diameter <300 nm, negative surface charge, spherical shape and relatively high loading capacity.
- Fluorescence study of Ciprofloxacin, free and included into the polymer matrix of PBCN, suggests possible chemical interaction of Ciprofloxacin with PBCA chains. Indeed, the Stoke's shift value of ciprofloxacin, included in PBCN (11 700 cm^{-1}) is lower than the value calculated for free ciprofloxacin (13 400 cm^{-1}) that could be attributed to more restricted environment of the ciprofloxacin, associated to PBCA chains. The observed blue (hypsochromic) shift of the spectral band position of ciprofloxacin included in PBCN can be attributed to electronic interactions between the drug molecule and polymer.
- Microbiological analysis showed that antibacterial activity of ciprofloxacin included in PBCN is preserved.

Acknowledgements

Financial support of the Research and Development Fund of the University of Chemical Technology and Metallurgy, contract no. 11494 is kindly acknowledged. The Zetasizer Nano ZS was purchased with the financial support of the Bulgarian Science Fund, contract no. DO 02-169/2008



МИГРАЦИЯ НА ГРАФЕН ОТ PLA КОМПОЗИТНИ ФИЛМИ В СИМУЛИРАНИ ХРАНИТЕЛНИ СРЕДИ

Христиана Величкова, Ивanka Петрова, Евгени Иванов, Румяна Коцилкова
Институт по Механика, БАН, ул. Акад. Г. Бончев, Блок 4, 1113 София, България. e-mail: hristiana_velichkova@abv.bg



Въведение

В последно време приложението на наноматериали като опаковки за храни нараства значително. Добавянето на графен в полимери е обещаващ подход при производството на опаковки за храни с подобрени механични и антимикробни свойства. Покрития базирани на интеркалиран на повърхността графен, в някои индустриално използвани полимери, значително подобряват газ-барьерните свойства на полимерния филм за широкомасабни приложения. Въпреки това е игнорирана потенциалната опасност от миграция на графеновите наноплънители в храните.

Материали

Ниски "Black Magic" на базата на биополимер полимелчна киселина (PLA) и въглероден наноплънител са използвани за производството на композитни филми. Пробите са получени чрез техника за 3D печат, след което са подложени на термично пресоване при 190°C и налягане 100bars за получаване на тънки филми с дебелина ~30µm. Количеството на плънителя е ~2 тегл. %. За характеризирани на наноплънителя полимерните филми са изследвани чрез Термогравиметричен анализ (TGA) с нагряване до 500°C при скорост 10° C/min във въздушна атмосфера, за да се получи изгаряне. Овълнения остатък е диспергиран в етанол и след това е визуализиран чрез Трансмисионна електронна микроскопия (TEM). Резултатите от TEM показват, че наноплънителя е комплексна смес, в която доминира графен, но съдържа също къси въглеродни нанотръбчици, сажди и други въглеродни структури като нанодискове и наноконуси. Поради доминиращото присъствие на графен филмите са определени като графен/полимелчна киселина (GR/PLA).

Тест за миграция

Условието за провеждане на теста са съобразени спрямо Директива 10/2011 на ЕС и Стандарт EN-1186. За изпълнение на теста са използвани четири хранителни разтвори: 10% етанол (Simulant A); 3% оцетна киселина (Simulant B); 50% етанол (Simulant D1) и растително масло (Simulant D2). Тестът за миграция се провежда в пещ с контролирана температура при статични и динамични условия, както следва: (1) Леко статично изпитване за 10 дни при 40°C; (2) Силно статично изпитване за 4ч при 90°C; (3) Ултра силно динамично изпитване, при което пробите се нагряват 4ч при 90°C, последвано от 10 дни при 40°C, в продължение на десетте дни пробите са подложени на разбъркване чрез ултразвукова вана за 5мин.



Тест за набъване

Swelling поведението на полимерните GR/PLA филми в съответните разтвори показва степента на набъване и се определя от:

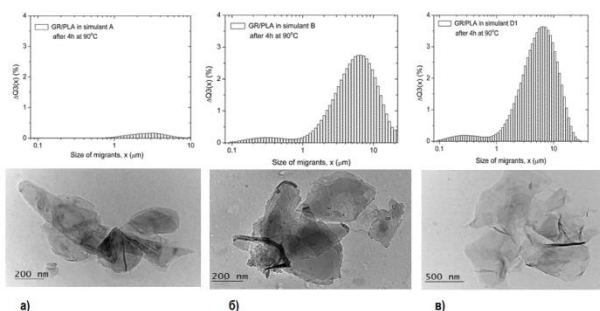
1) Претегляне на сухия филм; 2) потапяне на филмите в симулираните хранителни среди; 3) Претегляне на филмите след съхранение за определено време и температурни условия. Степента на набъване се изчислява по следната формула:

$$S\% = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

Където: W_t е масата на набъвнали филм за време t ; W_0 е масата на сухия филм. Процент на набъване на филма $S\%$ съответства на процента на равномерно поемане на разтвор от филма.

Лазерна дифракция

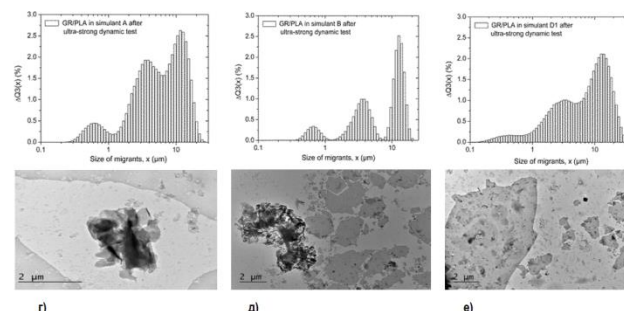
Анализирането на излезлите наночастици от полимерните филми в моделните разтвори след тест за миграция се извършва чрез Лазерна дифракция на наночастиците Analysette 22 Nano Tec plus (FRITSCH). Минималния размер на откритите частици при това изследване е 0,8µm. За получаване на по-надеждни резултати всяка проба е измерена по три пъти с различна концентрация от оптични параметри. Разпределението на частиците по размер е представено на хистограмите.



Фиг. 1 Хистограми с разпределението на частиците по размер и съответните TEM микрографии на мигрирал графен от GR / PLA филми след силно статичен тест (4 часа при 90 ° C) в моделни разтвори: (а) 10% етанол, (б) 3% оцетна киселина, и (в) 50% етанол

Електронна Микроскопия

Друг метод за анализ на мигриралите наночастици е извършен чрез Трансмисионна Електронна Микроскопия (TEM) при напрежение 200kV. Фазовия състав на частиците се определя чрез режим на микроскопа - електронна дифракция (SAED).



Фиг. 2 Хистограми с разпределението на частиците по размер и съответните TEM микрографии на мигрирал графен от GR / PLA филми след ултра-силно динамичен тест на: (r) 10% етанол, (д) 3% оцетна киселина и (е) 50% етанол

Резултати

1) Набъване при статични условия на миграция

Процесите на дифузия, сорбция и десорбция по време на миграцията са характеризирани чрез контрол на набъването на полимерните филми GR/PLA потопени в хранителни среди в продължение на 10 дни при 40°C и 4 часа при 90°C. Степента на набъване на филмите се определя след 3, 5, 7 и 10 дни съхранение при 40°C за оценка на кинетиката на процеса сорбция. След 10 дневния престой на филмите при 40°C в хранителните среди подувателно на тестваните образци е незначително. Разтворите базирани на етанол (A и D1) не проникват в полимерните GR/PLA филми, докато разтвор B (3% оцетна киселина) прониква в малка степен от гледна точка на сорбцията ($S=0.84\%$). За разлика от тях, намаляване на масата на филмите се наблюдава след 4ч при нагряване на 90°C в трите разтвора. Това се дължи на десорбция на веществата от филма в хранителните среди. Най-голяма степен на десорбция се наблюдава при разтвор от 3% оцетна киселина (-2,91%), последван от 50% етанол (-1,95%) и 10% етанол (-1,62%). Процентът на десорбция при 90°C вероятно се дължи на еластичното състояние, в което се намира PLA, тъй като тази температура е над температурата на встъпяване. Най-вероятно набъването и повишената разтворимост на полимера в симулираните среди, при 90°C, са основни фактори улесняващи миграцията на веществата от композитните филми.

2) Миграция на графен от полимерни композитни филми

Въз основа на процесите на десорбция, идентифицирани от тест за набъване на полимерния материал, при висока температура може да се очаква миграция на графен и други въглеродни наночастици в хранителни среди. За да се докаже това е извършен анализ чрез лазерна дифракция и TEM, с цел откриване и визуализиране на мигрантите от GR/PLA филмите в симулираните среди. TEM микрографите визуализират графенови мигранти в трите разтвора. Идентифицирани са графенови листа с малък размер в разтвора базиран на 10% етанол. Размера на мигрантите се увеличава значително в другите два разтвора. Мигрантите са единични графенови листа с наноразмери в съчетание с големи, но не свързани агломерати. Резултатите след ултра силния динамичен тест показват, че разпределението на частиците по размер е в диапазон 0,08-30µm. Най-висока степен на миграция при този тест се наблюдава при 3% разтвор на оцетна киселина, последван от разтворите с 50% етанол и 10% етанол. По-продължителното нагряване улеснява миграцията на графеновите наночастици, вероятно поради разграждането на биополимера в хранителната среда.

Заклучения

Изследвахме полимерни филми от полимелчна киселина с 2 тегл. % въглеродни наноплънители. Експерименталните резултати показват, че нагряване при по-висока температура помага на графенови листа с различни размери да мигрират в използваните за теста хранителни среди. Основни фактори, които допринасят за процеса на десорбция и излизане на частици в разтворите са високите температури в съчетание с дълга престой на динамична обработка. Този ефект се наблюдава най-силно при разтвори на 3% оцетна киселина и 50% етанол и зависи силно от комбинацията на времето и температурата. Теоретичните прогнози водят до заключението, че въглеродните наноплънители, веднъж включени в структурата на PLA, е по-вероятно да не мигрират от матрицата в храната при висока температура (90°C и повече). Въпреки това, експерименталните резултати показват наличие на мигрирални частици в разтворите, при тези условия. Поради това е необходимо експериментално определяне на мигриращите наночастици, за да се провери точността на резултатите от миграция, предхождани от математически модели.

Литература:

- [1] Chaudhry Q., Scottor M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall A., Castle, L., Aitken R., Watkins, R. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. Food Additives and Contaminants, 25, 2008, pp. 241-258.
[2] Duncan T. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. J. Colloid and Interface Sci. (2011) 363(1), 1-24. [3] C. Silvestre, S. Cimmino Eds. Ecosustainable Polymer Nanomaterials for Food Packaging, Taylor & Francis Books, (2013)

Благодарности: Изследванията са финансирани от проект H2020 Graphene Core 1. Изследванията за лазерна дифракция са проведени в ИИКТ-БАН



Физико-химично охарактеризиране и цитотоксичност на линейни съполимери на основата на поли(2-изопропил-2-оксазолин) и полиетиленимин

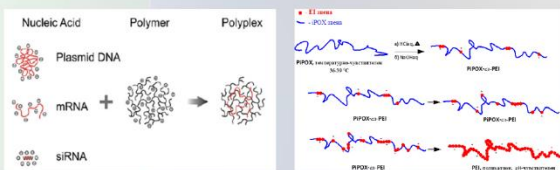
Емилия Велева-Костадинова, Наталия Тончева-Мончева, Станислав Рангелов



Институт по полимери – БАН, ул. Г. Бончев, бл. 103А, София 1113, България

Генна терапия :

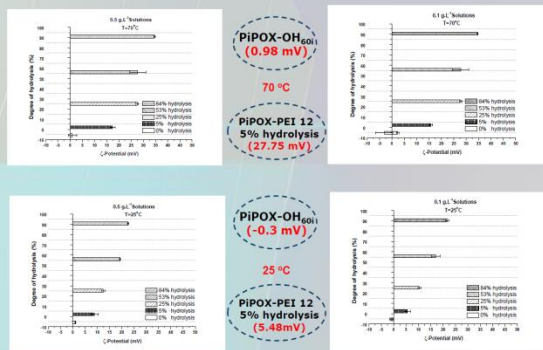
- Въвеждане на нуклеинови киселини (НК) в клетките с цел третиране наследствени и придобити заболявания.
- Въвеждане на НК в клетките включва доставка както на гени (ДНК), така и на различни видове РНК за регулация и поддискане на генната експресия.
- НК могат да се въвеждат в клетките чрез:
 - а. вирусни носители, които имат висока ефективност, но носят и висока степен на риск.
 - б. невирусни носители, които могат да бъдат различни видове наночастици, често на основата на катионни полимери като полиетиленимин (PEI).



Получаване на серия от линейни съполимери на основата на 2-изопропил-2-оксазолин и етиленимин. Защо?

- PEI е известен още като „златен стандарт“ за генна трансфекция.
- способен е да формира стабилни комплекси с нуклеинови киселини чрез електростатични взаимодействия.
- PEI представлява рН-чувствителен полимер.
- основен недостатък на разклонения PEI е високата му цитотоксичност поради наличието на третични аминни групи в структурата, широкото молекулово масово разпределение, степента на разклоненост както и съотношението между неговите първични, вторични и третични аминни групи.
- термочувствителните поли(2-алкил-2-оксазолини), наричани още аналози на полиетилен гликол (PEG), са едни от най-изследваните материали за приложение във фармацията и медицината.
- те са хидрофилни, нетоксични и биосъвместими.
- използват се за пренос и доставяне на лекарствени вещества и/или протеини, при което не се наблюдават странични ефекти.
- най-използваният метод за получаването на линейен PEI или на линейни амфифилни съполимери на PEI с поли(2-алкил-2-оксазолини) (PEOX) е чрез пълна или частична хидролиза на поли(2-етил-2-оксазолин) (PEOX) .
- важно тяхно предимство е, че може да се варира молекулната маса и функционалност на изходните PEOX, степента на хидролиза на съполимерите, а оттам – свойствата, размерите и структурата на полимерните агрегати в селективния разтворител.
- далеч по-интересни свойства и практически интерес представляват обаче, водоразтворимите поли(2-изопропил-2-оксазолини) (PIPOX) с T_g около 68 °C и ДКТР близо до физиологичната телесна температура от 36 до 39 °C.

✓ Определяне на зета-потенциала на изходните PIPOX-OH и получените PIPOX-cl-PEI съполимери при T=25 и 70 °C.



Резултати:

✓ Синтез на поли(2-изопропил-2-оксазолин)

Полимер	Mn (g.mol ⁻¹)	dn/dc	Mw/Mn	T _g (°C) ^a	T _{dmax} (°C) ^b	Nº	Полимер	Концентрация (g.L ⁻¹)	Точка на помътане (°C)
PIPOX-OH ₆₀	8600	0.065	1.15	68	432	1.	PIPOX-OH ₆₀	1.0	46.0
						2.	PIPOX-OH ₆₀	0.5	47.3
						3.	PIPOX-OH ₆₀	0.1	52.3

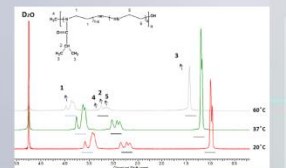
^aТемпература на встъпяване при второ нагряване (DSC)
^b Максимална температура на разграждане отговаряща на 50% загуба на тегло (TGA)

✓ Частична хидролиза на поли(2-изопропил-2-оксазолин) и получаване на случайни съполимери с PEI

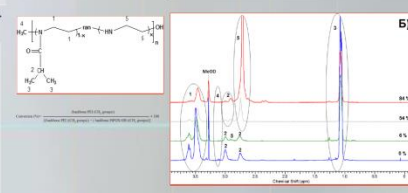
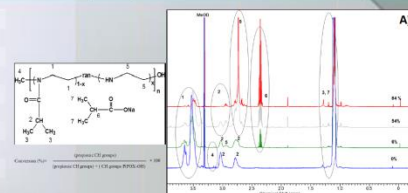
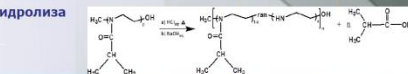
Условия на провеждане на частична хидролиза при T=100 °C.

Nº	Код на пробата ^a	HCL [M]	Време	Степен на хидролиза (%)
1.	PIPOX-PEI 4	1	0h, 40min	-
2.	PIPOX-PEI 7	1	1h, 30min	-
3.	PIPOX-PEI 8	2	1h, 00min	-
4.	PIPOX-PEI 9	2	3h, 30min	-
5.	PIPOX-PEI 10	4	3h, 20min	-
6.	PIPOX-PEI 11	11.96	6h	6
7.	PIPOX-PEI 12	11.96	6h	5
8.	PIPOX-PEI 13	11.96	24h	54
9.	PIPOX-PEI 14	11.96	24h	84
10.	PIPOX-PEI 15	11.96	16h	53
11.	PIPOX-PEI 16	11.96	6h	25

^a използвания полимер за киселинна хидролиза е PIPOX-OH60.

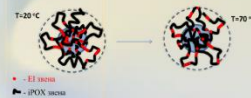
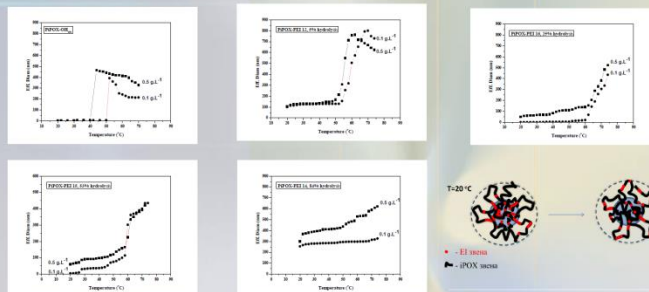


^b NMR спектри в D₂O на частично хидролизиран PIPOX-OH₆₀ след диализ, с 25% степен на хидролиза, при 20, 37 и 60 °C. (600 MHz).



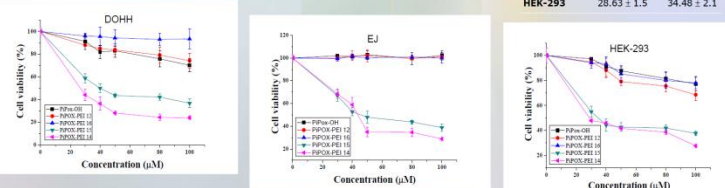
^b NMR спектри в CD₃OD на частично хидролизиран PIPOX-OH₆₀: A) преди диализа и B) след диализа 0%, 6%, 54% и 84%, (600 MHz).

✓ Определяне на хидродинамичните размери



Клетъчна линия	Nato-14	Nato-15
IC ₅₀ (µM)	26.70 ± 2.7	39.93 ± 1.5
БОН	43.5 ± 1.05	45.25 ± 1.1
HEK-293	28.63 ± 1.5	34.48 ± 2.1

✓ Определяне на цитотоксичността на полимерите и съполимерите



Изводи:

1. Синтезиран поли(2-изопропил-2-оксазолин) с Mn=8600 и Đ=1.15.
2. Чрез парциална хидролиза от поли(2-изопропил-2-оксазолин) за първи път са получени серия от случайни съполимери със съдържание на етиленимини зена от 5 до 84 %.
3. Съставът на получените съполимери е доказан чрез ЯМР.
4. Изследвано е самосъсорирането във водни разтвори на PIPOX-cl-PEI съполимерите, чрез динамично светлоразсейване (ДЛС) са определени размерите на получените наночастици с промяната на температурата; определена е техният зета-потенциал при T = 25 и 70 °C.
5. Наблюдана е реорганизация на структурата на частиците при промяна на температурата.
6. Изследвана е цитотоксичността на съполимерите. Установено е че съполимерите проявяват цитотоксичност при съдържание на етиленимини зена повече от 50 %.

Бъдещи изследвания:

1. Получаване на наночастици от съполимерите чрез нанотаяване.
2. Получаване на комплекси на съполимерите и НК.
3. Оптимизиране на условията на получаване на полиплексите.

Благодарности:

ДФНИ – T02/7, проект „Нови полимери, полимерни наночастици и нано-капсули за пренос на биологични молекули“

ИМОБИЛИЗИРАНЕ НА ПРОТЕАЗА В ПОЛИКАРБОКСИБЕТАИНОВИ ХИДРОГЕЛОВЕ

К. Русева¹, С. Мецов², П. Шестакова³, Е. Василева¹

Лаборатория по структура и свойства на полимерите, Катедра по Фармацевтична и приложна органична химия, Факултет по химия и фармация, Софийски университет "Св. Кл. Охридски"

УВОД

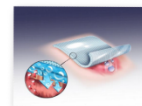
Карбоксибетаините са цвтерийонни съединения, които съдържат ковалентно свързани карбоксилна и кватернерна амониева групи. Те наподобяват структурно аминокиселините и придават биосъвместимост на материалите, получени от тях. Поликарбоксибетаините са все по-широко използвани за биомедицински приложения, включително и поради тяхната рН чувствителност.

ЦЕЛ

Разработване на нови функционални превръзки за рани.

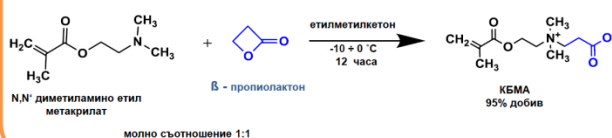
Задачи:

1. Синтез на мономер карбоксибетаин метакрилат
2. Синтез на мрежа от поли(карбоксибетаин метакрилат) (пКБМА)
3. Охарактеризиране на мрежа от пКБМА
4. Натоварване на мрежата от пКБМА с протеаза.



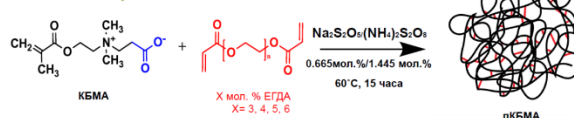
Задача 1. СИНТЕЗ НА КАРБОКСИБЕТАИН МЕТАКРИЛАТ

□ синтез на мономер КБМА



Задача 2. СИНТЕЗ НА ПОЛИМЕРНА МРЕЖА ОТ КАРБОКСИБЕТАИН МЕТАКРИЛАТ

□ синтез на мрежа от пКБМА



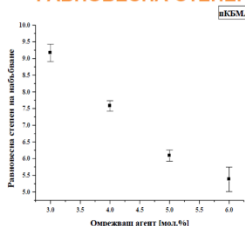
Задача 3. ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПОЛИМЕРНА МРЕЖА ОТ КАРБОКСИБЕТАИН МЕТАКРИЛАТ

Получените мрежи от пКБМА бяха охарактеризирани чрез измерване на техните равновесна степен на набъване (РСН) и модула на еластичност на хидрогеловите им при РСН.

ПОЛИМЕРНИ МРЕЖИ С РАЗЛИЧНА ГЪСТОТА НА ОМРЕЖВАНЕ

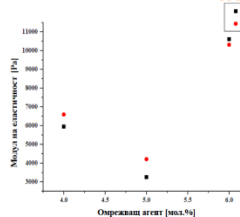
проба	3 пКБМА	4 пКБМА	5 пКБМА	6 пКБМА
мол. % ЕГДА	3	4	5	6

РАВНОВЕСНА СТЕПЕН НА НАБЪВАНЕ НА пКБМА



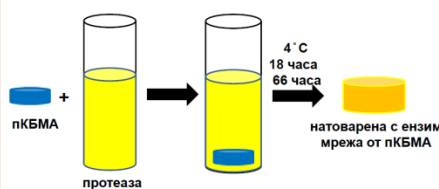
Равновесната степен на набъване намалява с нарастване на концентрацията на използвания омрежващ агент ЕГДА. Така, получената мрежа от пКБМА увеличава своята гъстота в същата посока.

МОДУЛ НА ЕЛАСТИЧНОСТ НА ХИДРОГЕЛОВЕ НА пКБМА В ТЯХНАТА РСН



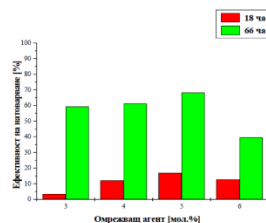
Модулът на еластичност проявява тенденция за нарастване с увеличаване на концентрацията на омрежващия агент, т.е. с увеличаване на гъстотата на полимерната мрежа.

Задача 4. ЕНЗИМНО НАТОВАРВАНЕ НА МРЕЖА ОТ пКБМА



Натоварването с протеаза бе осъществено за различно време, за да се проследи влиянието на времето върху ефективността на натоварване.

ЕФЕКТИВНОСТ НА ЕНЗИМНО НАТОВАРВАНЕ



Ефективността на натоварване с протеаза варира между 60 и 70%. Най-гъстата полимерна мрежа (6 пКБМА) показва най-ниска ефективност на натоварване с протеаза и при двете използвани времена за натоварване, което се дължи на високата гъстота на омрежване.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поликарбоксибетаинови мрежи с различна концентрация на омрежващ агент бяха синтезирани чрез термична омрежваща полимеризация. Измерената равновесна степен на набъване показва, че с увеличаване концентрацията на омрежващ агент степента на набъване намалява, т.е. увеличава се гъстотата на мрежата. Това се потвърждава от измерения модул на еластичност на хидрогеловите на пКБМА в тяхната равновесна степен на набъване. Осъществено бе натоварване мрежите от пКБМА с протеаза. Времето на натоварване и гъстотата на полимерната мрежа повлияват ефективността на ензимно натоварване.

Благодарности: Тази работа е финансирана от Фонд "Научни изследвания", Договор № Т02/15.

Наноструктури получени при самоасоцирането на амфибилни полиглицидол-липидни конюгати

Павел Бакърджиев¹, Станислав Рангелов¹, Деница Момекова², Георги Лалев³, Васил Харамус⁴

¹ Институт по полимери, Българска академия на науките, ул. "Акад. Г. Бончев" 103А, 1113 - София

² Катедра „Технология на лекарствени средства с биофармация“, Фармацевтичен факултет, Медицински университет – София, ул. „Дунав“ 2, 1000 – София

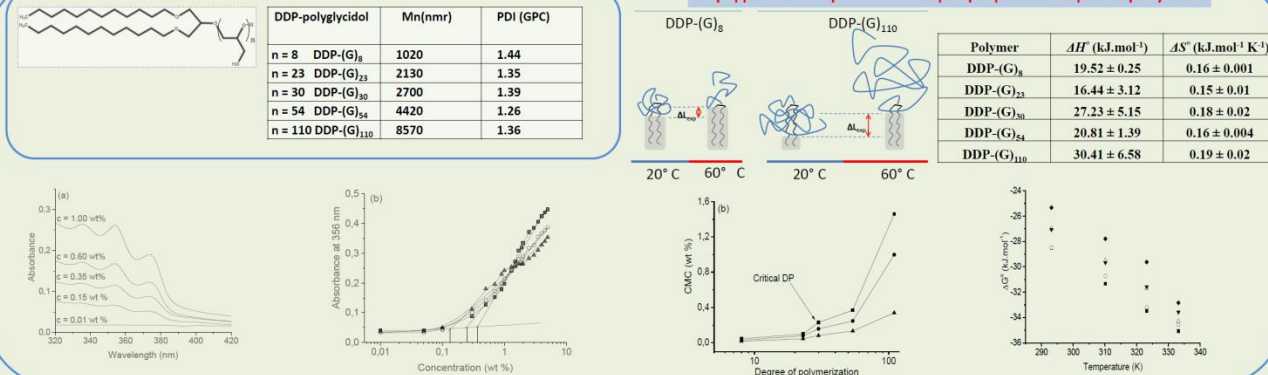
³ School of Chemistry, Cardiff University, Cardiff, CF10 3AT, UK

⁴ Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Max-Planck Str 1., 21502 Geesthacht, Germany

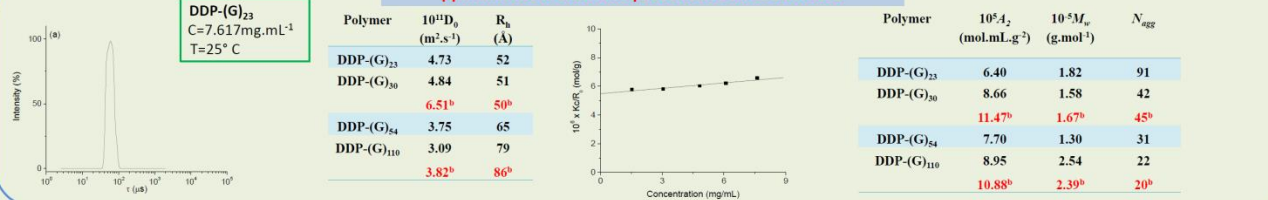
Наноразмерните лекарство-доставящи системи притежават огромен потенциал в терапията на редица социално значими заболявания, като например онкологичните. Към този тип системи се числят липозомите, представляващи агрегати на фосфолипидни молекули, организирани в самозатварящ се около обем водна фаза биллой. Тази тяхна структура позволява транспорта както на хидрофилни, така и на хидрофобни лекарствени вещества в организма. Основен недостатък на липозомите е краткия им полуживот *in vivo*, поради разпознаването им от клетките на ретикуло-ендотелната система като чужди обекти. Този проблем може да бъде разрешен успешно чрез включването на малки количества фосфолипиди, ковалентно свързани с хидрофилни полимери (най-често ПЕГ) в състава на липозомната мембрана, което води до образуване на стеричен слой около последната, намаляващ значително взаимодействието с компонентите на имунната система. Използваните за тази цел в практиката ПЕГ-фосфолипидни конюгати „страдат“ от някои недостатъци, като например наличие на отрицателен заряд, способен да активира системата на комплемента, водещо до бързо елиминирание на модифицираните липозоми, както и до умерена кардиотоксичност в резултат на биосинтеза на ПЕГ-специфични имуноглобулини. Тези факти налагат търсенето и охарактеризирането на нови съединения с потенциално приложение за стерично стабилизиране на липозоми.

Настоящото изложение представя резултатите от физикохимичното охарактеризиране на агрегатите, получени при самоасоциране във водна среда на серия полиглицидол-липидни конюгати, чиито архитектура и дизайн са насочени към елиминирание на недостатъците на използваните ПЕГ-фосфолипиди.

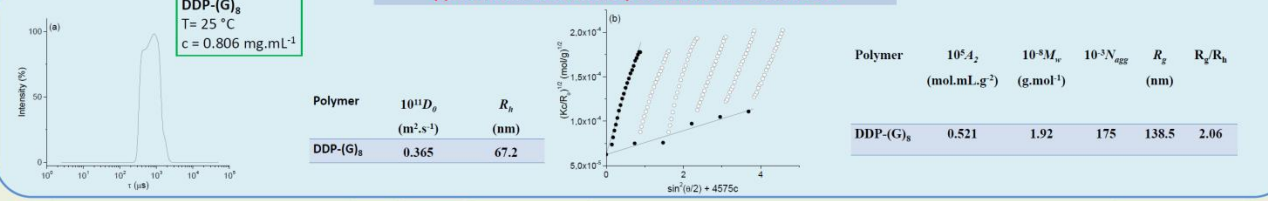
Определяне на критична концентрация на мицелообразуване



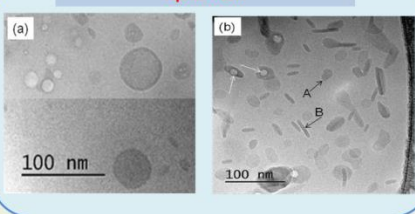
Динамично и статично разсейване на светлината



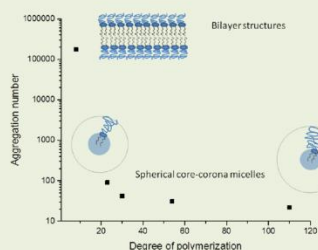
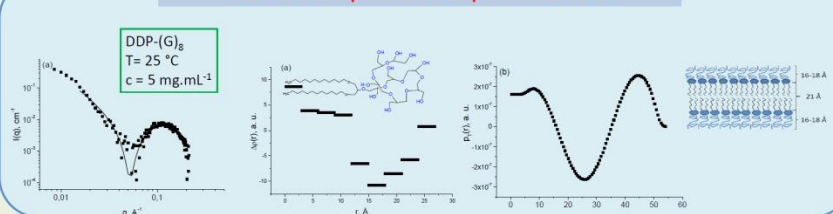
Динамично и статично разсейване на светлината



Крио-TEM



Малко-ъглово разсейване на рентенови лъчи



Изследвана е способността на амфибилните DDP-(G)_n конюгати да самоасоцират във водна среда. Определени са стойностите на критичните концентрации на мицелообразуване във водна среда, за които е установена слаба температурна зависимост, изразена в улесняване на самоасоцирането с повишаване на температурата, най-силно застъпена при конюгатите с най-висока степен на полимеризация на полиглицидола и дължаща се на екраниращи свойства на полиглицидолната верига по отношение контакта на липидната котва с водните молекули. Полимер-липидните конюгати със степени на полимеризация на полиглицидола от 23 до 110 във воден разтвор образуват малки мицели тип „ядро-корона“, чиито хидродинамични радиуси се увеличават с нарастването на степента на полимеризация. Обратна връзка е установена за техните агрегационни числа. Структурните характеристики на мицелите са силно повлияни от обменната полиглицидолова верига. Полиглицидол-липидният конюгат с най-ниска степен на полимеризация, DDP-(G)₈ във водна среда самоасоцира, образувайки агрегати с биллой строен – весикули и незатворени ламели, структурно охарактеризирани чрез малко-ъглово разсейване на рентенови лъчи и криогенна TEM.

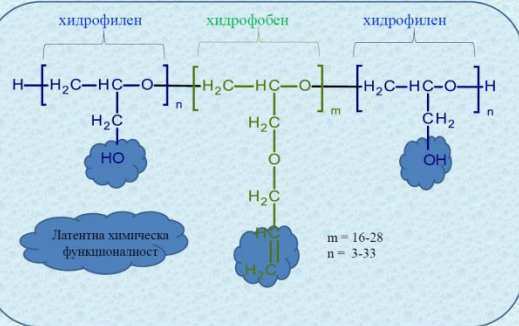


Самоасоциране на съполиетери с латентна химическа функционалност

Бояна Стоянова, Христо Новаков, Станислав Рангелов, Христо Цветанов
 Институт по полимери, Българска академия на науките
 E-mail: bstoyanova@polymer.bas.bg

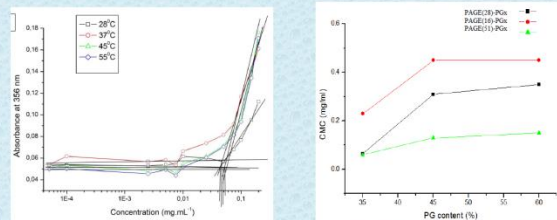


Целта на настоящата работа е да бъде изследвано самоасоцирането във водни разтвори на триблокови амфифилни съполимери на основата на глицидол (G) и алилглицидол етер (AGE), PG-PAGE-PG съполимери са анализи на съполимерите Pluronic, в които химически инертните PEO и PPO блокове са заместени с блокове от PG и PAGE, съответно, придаващи латентна химическа функционалност. Критичната концентрация на агрегиране е определена чрез солубилизиране на багрило и статично разсейване на светлина. Изчислени са термодинамичните параметри на процеса на самоасоциране, както и размерите (хидродинамичен и инерционен радиус), молните маси и вторите вириални коефициенти. Получените агрегати при самоасоцирането са визуализирани чрез TEM.



Критични концентрации на мицелобразуване

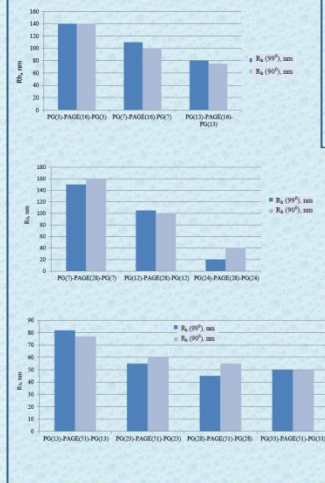
Солубилизиране на хидрофобно багрило (1,6-дифенил-1,3,5-хексатриен)



Динамично разсейване на светлината

-Хидродинамичен радиус

Чрез динамично разсейване на светлина е изследвана способността на съполимерите да самоасоцират във воден разтвор като образуват частици с различни размери в зависимост от състава, молната маса, концентрацията и отношението между съставните блокове в съполимерите.

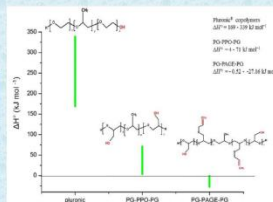


Термодинамика на самоасоцирането

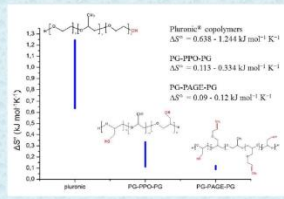
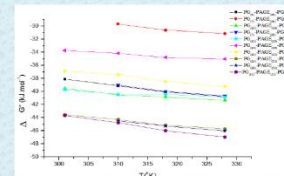
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln(X_{CAC})$$

съполимер	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
PG(3)-PAGE(16)-PG(3)	-0.52	0.09
PG(7)-PAGE(16)-PG(7)	-5.26	0.08
PG(13)-PAGE(16)-PG(13)	-20.70	0.06
PG(7)-PAGE(28)-PG(7)	-10.47	0.09
PG(12)-PAGE(28)-PG(12)	-27.16	0.04
PG(24)-PAGE(28)-PG(24)	-18.64	0.05
PG(13)-PAGE(51)-PG(13)	-9.38	0.09
PG(23)-PAGE(51)-PG(23)	-19.30	0.08
PG(28)-PAGE(51)-PG(28)	-18.47	0.08
PG(33)-PAGE(51)-PG(33)	-5.42	0.13

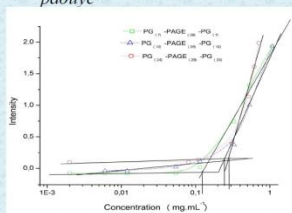


Енталпийно благоприятен процес с ентропийен принос

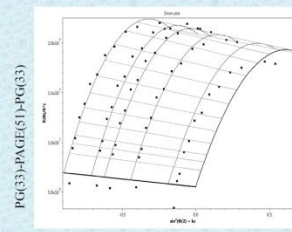
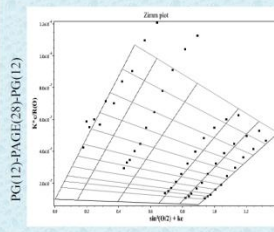


Статично разсейване на светлината

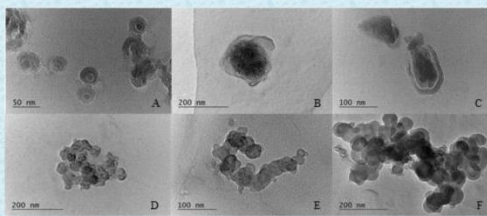
- определяне на молна маса, втори вириален коефициент, агрегационно число и инерционен радиус



copolymer	Mw x 10 ⁻⁴ g mol ⁻¹	M _{w,rel}	N _{agg}	R _g nm	A ₂ x 10 ⁵ mol mL ⁻¹ g ⁻²
PG(3)-PAGE(16)-PG(3)	20.07	2800	8000	60	3.9
PG(7)-PAGE(16)-PG(7)	7.25	4500	2000	75	72.8
PG(13)-PAGE(16)-PG(13)	3.11	5800	600	65	88.0
PG(7)-PAGE(28)-PG(7)	14.30	5400	3000	90	2.2
PG(12)-PAGE(28)-PG(12)	3.52	7000	600	134	-1.5
PG(24)-PAGE(28)-PG(24)	0.22	10500	22	85	11.0
PG(13)-PAGE(51)-PG(13)	5.60	10000	600	113	-32.0
PG(23)-PAGE(51)-PG(23)	5.00	13000	400	-	-25.0
PG(28)-PAGE(51)-PG(28)	21.10	14100	1550	57	11.0
PG(33)-PAGE(51)-PG(33)	24.00	15600	1600	35	14.0



Трансмисионна електронна микроскопия



TEM микрографи: А) PG(3)-PAGE(16)-PG(3) В) PG(7)-PAGE(16)-PG(7) С) PG(13)-PAGE(51)-PG(13) D) PG(12)-PAGE(28)-PG(12) E) PG(33)-PAGE(51)-PG(33) F) PG(12)-PAGE(28)-PG(12)

Благодарности: ДФНИ-Т02/7
 Нови полимери, полимерни наночастици и нанокластери за пренос на биологични молекули

Изводи

- Във водна среда при спонтанното асоциране на съполимерите се получават агрегати над определена критичната концентрация, която слабо се увеличава с повишаване на температурата.
- При последователната замяна на PEO с PG, а след това и на PPO блоковете с PAGE се наблюдава намаляване на стойностите на ΔH° и ΔS° . Процесът на самоасоциране във водни разтвори на PG-PAGE-PG съполимерите е енталпийно благоприятен с малък ентропийен принос.
- В зависимост от състава и концентрацията на съполимерите се образуват агрегати с размери от 50 до 250 nm, а агрегационните числа достигат до няколко хиляди. Наблюдава се тенденция на намаляване на агрегационното число с нарастване на дължината на хидрофилния блок в съполимерите.
- TEM показва формиране на агрегати получени от PG-PAGE-PG съполимерите с различна морфология в зависимост от хидрофилно/хидрофобно съотношение. Наблюдават се частици както със сферична форма, така и удължени структури.



The influence of nanoparticles based on poly(vinyl benzyl-3-methyl ammonium chloride)-block-poly(oligoethylene glycol methacrylate) and DNA on A549 and HepG2 cells

Svetoslava Stoycheva*, Emi Haladjova***, Kirilka Mladenova*, Tanya Topouzova-Hristova**, Veselina Moskova-Doumanova**, Stanislav Rangelov***, Jordan Doumanov*
 *Sofia University, Faculty of Biology, Department "Biochemistry" and **Department "Cytology, Histology and Embryology";
 ***Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Polymers

Introduction: Delivery of exogenous gene into cells has great importance in gene function research, genetic modification of cells, and gene therapy. Viral vector are potentially dangerous. Non-viral gene carriers such as cationic lipids and polymers have been potential alternatives for safe and efficient gene delivery due to their good biocompatibility, versatility, and controllable molecule size. They can enter in the target cells by different ways. They should be stable, must have positive effect to the cell metabolism, and DNA should remain intact during transport. The gene delivery efficiency of nonviral materials is usually influenced by many factors, such as the quantity and quality of DNA, ratio of DNA to material, size and toxicity.

Aim: The aim of that research is to assess the influence of nanoparticles based on poly(vinyl benzyl-3-methyl ammonium chloride)-block-poly(oligoethylene glycol methacrylate) and DNA on metabolite activity and morphology of A549 and HepG2 cells

Methods: For our experiments we used carcinoma cell-lines of human liver - HepG2 and lung – A549. Cells were cultivated at standard conditions. Cytotoxicity was evaluated using MTT test, based on metabolic activity of the cells 24; 48 and 72 hours after treatment with nanoparticles. The morphologic changes were evaluated by phase-contrast microscopic observations. For visualization of lysosomal fraction a fluorescent staining with Acridine orange was applied and the cells were treated with nanoparticles with estimated concentration 0.2 µg DNA for 1.10⁵ cells.

Results:

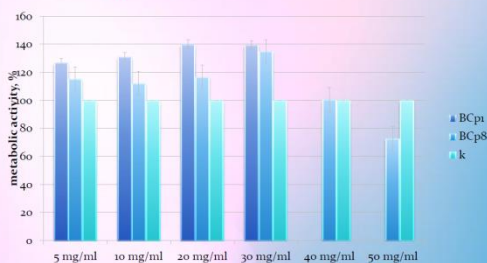


Figure 1: MTT-test for A549 cells, 24h after treatment.

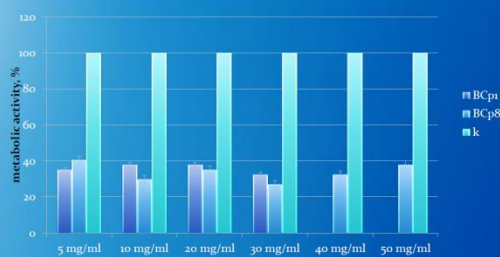


Figure 2: MTT-test for HepG2 cells, 24h after treatment.

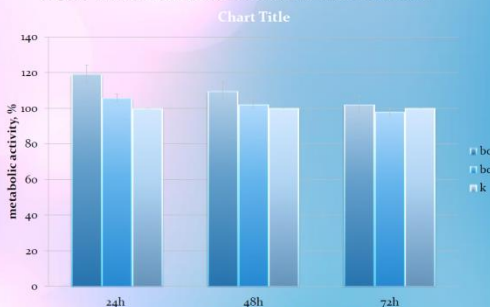


Figure 3: MTT-test for A549 cells, 24; 48 and 72h after treatment; working concentration is 0.2 mg/ml

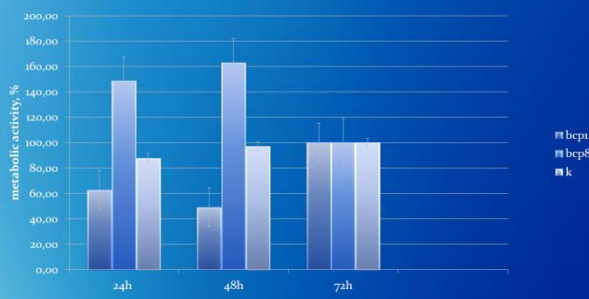


Figure 4: MTT-test for HepG2 cells, 24; 48 and 72h after treatment; working concentration is 0.2 mg/ml

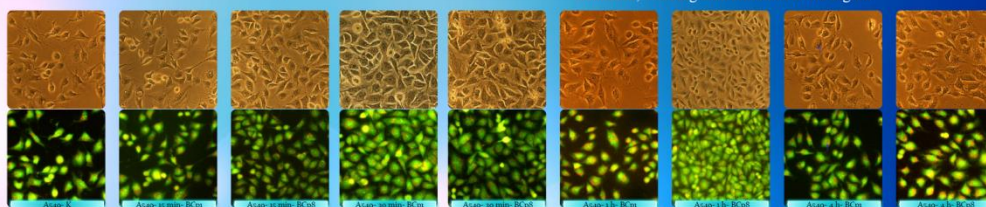


Figure 5: Fluorescent staining with Acridine orange, observe lysosomal transport of nanoparticles in A549 cells

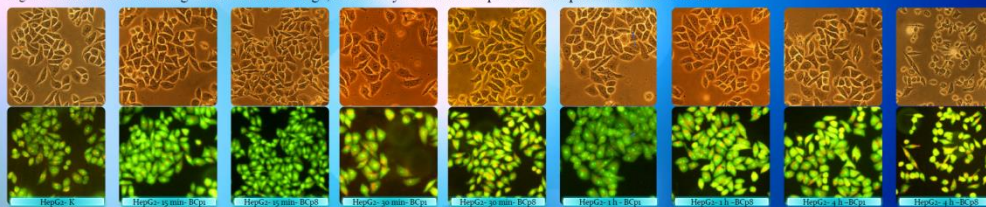


Figure 6: Fluorescent staining with Acridine orange, observe nonlysosomal transport of nanoparticles in HepG2 cells

Conclusions:

1. Concentrations of nanoparticles that were used for experiments are non-toxic to cells;
2. Treated and untreated A549 cells don't show difference in their morphology, while HepG2 cells demonstrated change in cell shape and particular lost of adhesion after 4 hours treatment.
3. We detected increase in the lysosomal fraction at the 240th minute of treatment in both cell cultures.

Acknowledgements: The research was funded by project DFNI - T02 / 7 from 12.12.2014



"ИЗСЛЕДВАНЕ НА МЕХАНИЧНИ, РЕОЛОГИЧНИ И ТРИБОЛОГИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ПОЛИМЕРНИ НАНОКОМПЗИТИ"

Мара Кандева¹*, Петър Тодоров², Румина Кошлякова³, Евгени Иванов³

¹ Технически университет - София, бр. с. Кимови Оряховци 8, София 1756, България
² Отворена лаборатория по експериментална механика на микро- и нано-материали (ОЛЕМ), Институт по механика, Българска академия на науките, ул. Акад. Г. Бончев, Блок 4, София 1113, България
 *E-mail: kandevam@gmail.com



ВЪВЕДЕНИЕ

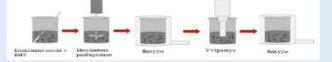
В днешно време наноматериалите се използват все повече за подобряване на добре познати продукти и за създаване на нови; наноматериалите се превръщат в част от всяка индустрия. Тази изключително активна област на изследване е сред най-напредналите в науката и бива развивана по целия свят в последните няколко години. Особен интерес се отдава на материалите с епоксидна смола и въглеродни нанотръбички (ВНТ), тъй като този клас смоли притежава най-добрите характеристики. Множество изследвания са проведени върху такива композитни материали за определяне най-вече на механичните, електричните и термичните им свойства. Значително по-малко са изследваната, касаци трибологичните характеристики и поведението им при употреба в различни трибологични приложения, включващи триене в различни условия. Подходящи нанопълнители биха могли значително да намалят триеното на полимерите. Въпреки че точният механизъм на намаляване на триеното чрез наноразмерните частици все още не е съвсем ясен, изглежда съществуват редица ефекти, допринасящи за цялостно повишаване на ефективността. Потенциалът на въглеродните нанотръбички в това отношение е изучен за голям брой полимерни композити с ултра-високо молекулярно тегло, по-специално за медицински приложения (например, за подмяна на стави). Нанопълнителите осигуряват също и подобрене на свойствата на износване на микро-структури детайли, където конвенционалните пълнители не са приложими, и при които ерозията е особено проблематична. Включването на ВНТ позволява нисък праг на перколяция, висококачествена повърхност, стабилна ниска и добри механични свойства – комбинация, която не е постигана с друг пълнител.

ПРИГОТВЯНЕ НА ОБРАЗЦИТЕ

За изследване на свойствата на композитни материали от епоксидна смола с нанопълнител от многостенни въглеродни нанотръбички (МВНТ), са приготвени следните образци:
 *чиста епоксидна смола (референтен образец); *епоксидна смола с 0,1 теглови % МВНТ; *епоксидна смола с 0,2 теглови % МВНТ; *епоксидна смола с 0,3 теглови % МВНТ; *епоксидна смола с 0,5 теглови % МВНТ.

Технологията на приготвяне на образците е приложена при стайна температура в следния ред:

- 1) Механично разбъркване на МВНТ в смолата при 10 000 оборота за 30 минути;
- 2) Престой във вакуумна среда за 15 минути, за дегазирание;
- 3) Ултразвуково разбъркване за 10 минути, за по-добро диспергиране на нанотръбичките;
- 4) Отново престой във вакуумна среда за 15 минути с цел дегазирание;
- 5) Отливане в подходящи форми и втвърдяване на образците.



ТРИБОЛОГИЧНИ ИЗПИТВАНИЯ

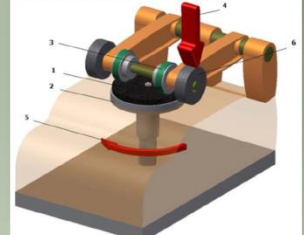
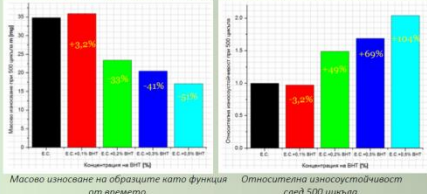
За трибологичните експерименти е използван механичният подход, който се основава на измерването на масовото износване $m = m_0 - m_1$ [mg]. Чрез него са пресметнати и следните параметри:

*Скорост на масово износване (отношение на масовото износване към времето): $Y = \frac{m}{t} \left[\frac{mg}{min} \right]$; *Линейно износване (представено чрез масовото износване): $h_f - h_0 = \frac{m}{\rho_{material} \cdot A_s}$;

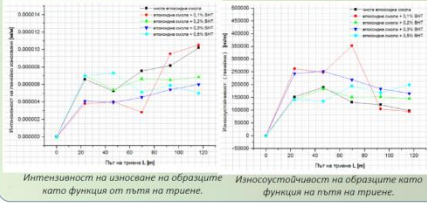
* Интензивност на линейно износване (отношение между линейното износване и пътя на износване): $i_k = \frac{h}{L} = \frac{m}{\rho_{material} \cdot A_s \cdot L}$;
 *Износостойчивост (свойството на материала да се съпротивлява на определени условия на износване – рещирична стойност на интензивността на износване): $I_k = \frac{1}{i_k}$;

*Относителна износостойчивост (показател за сравнителна количествена оценка на износостойчивостта на даден образец спрямо друг – в случая, на всеки образец с нанотръбички към референтен образец, който съдържа само епоксидна смола. Представява отношението между тях): $E_{rel} = \frac{I_k}{I_k^0}$

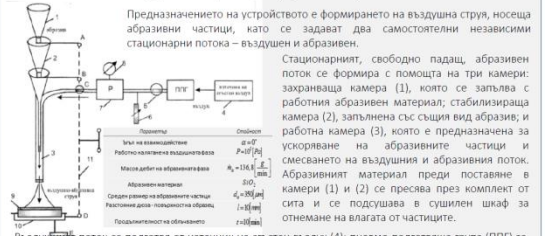
Абразивно износване при сухо триене по-кинематична схема "диск-абразивна ролка"



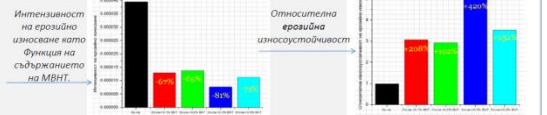
Образец (1) е закрепен върху носещ хоризонтален диск (2), който се задвижва от електродвигателя с постоянна ъглова скорост (5) 60 [об/мин]. Абразивна ролка (противоположно) (3) от пластичен абразивен материал CS 10 е монтирана върху хоризонтална ос в устройството. По този начин образецът (1) и ролката (3) се намират на две перпендикулярни оси и при постоянна ъглова скорост (5) на образеца (1) и постоянно нормално натоварване, триеното в контактната зона поддържа постоянна скорост на ротация на ролката (3). Контактното нормално натоварване се предава с тежест (6) чрез оста на ролката.



Струйно-абразивно (ерозионно) износване



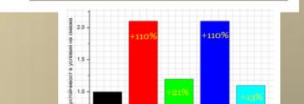
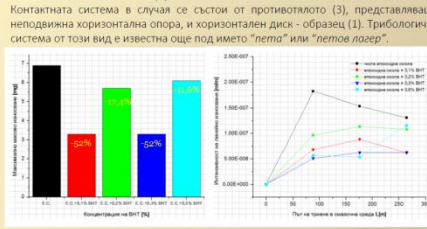
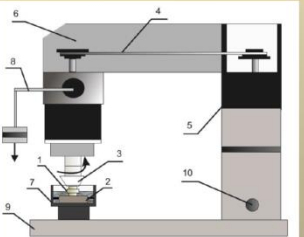
Предназначението на устройството е формирането на въздушна струя, носеща абразивни частици, като се задават две самостоятелни независими стационарни потока – въздушен и абразивен.



Композити, състоящи се от матрица от епоксидна смола и ниски концентрации пълнители от многостенни ВНТ, са подходящи за подмяна на ударно въздействащи от твърди частици. Тяхната повишена устойчивост към ерозионно износване се дължи на намаляване на крехкостта на чистата епоксидна смола в присъствието на ВНТ, които притежават изключително добри механични свойства и които те предават на матрицата.

Триене в смазочна среда (трес Litrol 24)

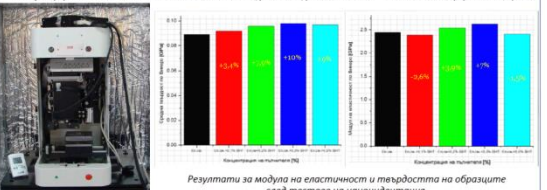
Изпитвателен образец (1) е монтиран неподвижно за държак (3) и се върти заедно с него около общата си вертикална ос с постоянна ъглова скорост, посредством електродвигателя (5) и ремична предавка (4). Образец (1) контактува с хоризонтално противоположно (2), неподвижно захванато в държак и потопено в смазочен материал във вана (7). Нормалното натоварване в центъра на образеца P се задава чрез тежести на лостова система (8).



Контактната система в случая се състои от противоположно (3), представляващо неподвижна хоризонтална опора, и хоризонтален диск - образец (1). Трибологичната система от този вид е известна още под името "пета" или "петно петло".

Износостойчивостта на чистата епоксидна смола на триене в смазочна среда се подобрява при добавяне на различни концентрации пълнители от наноразмерни многостенни въглеродни нанотръбички, които притежават изключително добри механични, термични и електрични свойства, допринасяйки чрез тях за повишаването и на свойствата на епоксидната смола.

Определяне на механични характеристики – наноиндентация



Един цикъл на наноиндентация се състои от следните стъпки:

- 1) Инденторът определя равнината на повърхността на образеца чрез използване на много ниски скорости на приближаване; тази равнина се взема за нулева при измерването.
- 2) Започва прилагане на сила, която нараства от 0 до 100 [mN] за 15 секунди.
- 3) Максималното достигнато натоварване от 100 [mN] се задържа за 10 секунди.
- 4) Разтоварване до 10 [mN], което е 10% от максималното натоварване.
- 5) Задържање на натоварването от 10 [mN].

Пълно разтоварване и преместване на индентора на 80 [µm] за извършване на следващата индентация.

Изводи

Изследваните материали показват значителни подобрения на трибологичните си характеристики и затова са подходящи за употреба в разностранни трибологични приложения.

Добавянето на ВНТ оказва непосредствено влияние върху износостойчивостта на епоксидната смола при сухо абразивно триене. Тя се покача с увеличаване на концентрацията на пълнителя, като най-добри резултати показва материал с 0,5% ВНТ – 2 пъти по-ниско от тези на чистата смола. Използване на концентрация 0,1% ВНТ не е подходяща концентрация за сухо абразивно износване, тъй като износостойчивостта на чистата смола намалява.

Композити с матрица от епоксидна смола и ниски концентрации нанопълнители от многостенни ВНТ (0,1%-0,5%) са подходящи за подлагане на ударно въздействие от твърди частици. Употребата на ВНТ намалява крехкостта и покачва износостойчивостта на смолата в условия на ерозионно износване с 200 до 400%. Най-устойчива на ерозия е материалът, съдържащ 0,3% ВНТ.

Износостойчивостта на епоксидна смола при триене в смазочна среда се подобрява при добавяне на различни концентрации на нанопълнителя. Най-подходящи за такъв вид триене са композитите с концентрации 0,1% и 0,3%; при тях износостойчивостта е със 110% по-висока от тази на чистата смола. Най-слабо е подобрено при материала концентрация 0,5% – едва 10%, заради вероятни дефекти, причинени от прекалено високата концентрация на пълнителя.

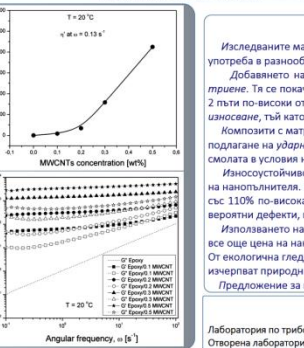
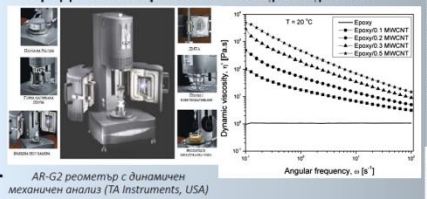
Използването на композитни материали от епоксидна смола и МВНТ в икономически изгоден, въпреки сравнително високата все още цена на нанотръбичките, поради използването на съвсем ниски концентрации. От екологична гледна точка употребата им е също изгодна – използваните материали се синтерират и по този начин не се изчерпват природните ресурси.

Предлагане за конкретно трибологично приложение на такива материали – например, за производство на пългащи лагери.

Благодарности

Лаборатория по трибология, Технически университет – София
 Отворена лаборатория по експериментална механика, Институт по механика, Българска академия на науките.

Определяне на реологични характеристики



AR-G2 реометър с динамичен механичен анализ (TA Instruments, USA)
 Динамичният вискозитет, модулите на натрупване и на загубите са измерени в честотната област от 0,1-100 rad/s при малка амплитуда на деформация от 0,1% и температура 20°C, чрез измервателна система конус (60 mm) Peltier плоча. Линейната вискозелоастична област на амплитудата на деформацията е определена чрез "strain sweep test" при ъглова честота от 1 Hz. Условията са еднакви за всички материали.



Influence of metal loading on morphology and performance of Co-based Magnelli-phase titania supported electrocatalyst for application in AEM water electrolysis

K. Maksimova-Dimitrova, E. Slavcheva

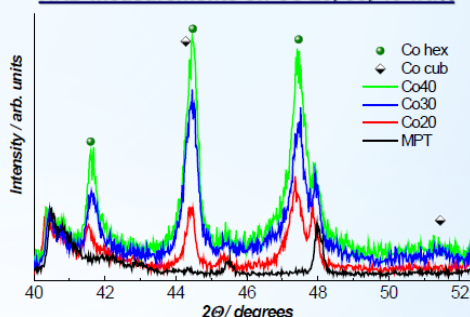
Motivation

Electrolysis of water in cells with a polymer electrolyte membrane (PEM) is a relatively new technology for generating hydrogen. In the advanced stage of development are PEM electrolyzers with proton conducting membranes. Such systems with different capacity are already available on the market. PEM water electrolysis offers a number of advantages compared to the classical alkaline electrolysis: efficiency reaching 95%, a current density of 1-2 A / cm², a purity of over 99.9% H₂, compatibility with renewable energy sources. In the advanced stage of development are PEM electrolyzers with protonconductive polymer electrolyte membrane. Such systems with capacity up to 10 Nm³/h are already available on the market. That is why recently there is increasing interest in the development of electrolyte membranes with anion (OH⁻) conductivity. This type of electrolysis should combine the advantages of the classical alkaline and PEMWE - cheaper base metal catalysts and high efficiency. The main active element in AEMWE is the membrane electrode assembly. It consists of AEM on both side of which are attached the electrodes. On the cathode water splits to hydrogen and OH⁻ ions. The OH⁻ ions pass through the membrane to produce O₂ on the anode.

Experimental

The catalysts prepared in this study are investigated as anode catalysts for the OER. The cobalt is dispersed by sol-gel method on Magnelli phases titania (MPT) which is a commercial product of *Ti-dynamics Co. Ltd.* This support has excellent electrical conductivity and high corrosion resistance. The metal content in catalysts are 20, 30, 40 wt.%. The preparation procedure includes two steps. The first one is pretreatment of the support and the metal precursor using magnetic stirrer and ultrasonic bath, their mixing and heating at 60°C until a fine gel is obtained. In the second step of the synthesis, the mixture is heated at 240°C in reducing H₂-atmosphere. The composition, surface structure and morphology of the catalysts are studied by X-Ray Diffraction, SEM, and EDX Analysis.

XRD measurements on Co 20, 30, 40 wt.%

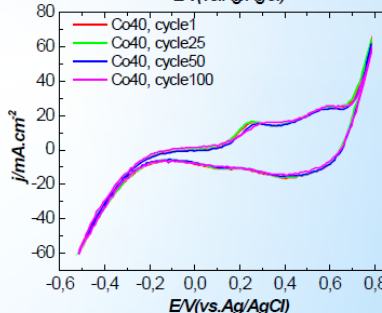
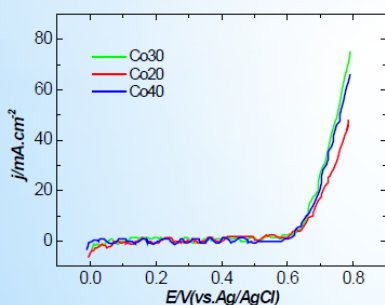
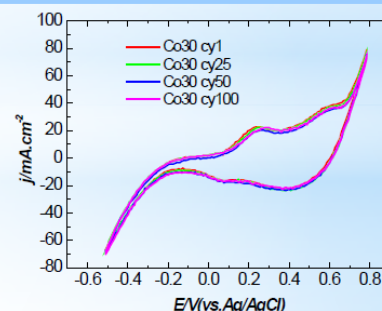
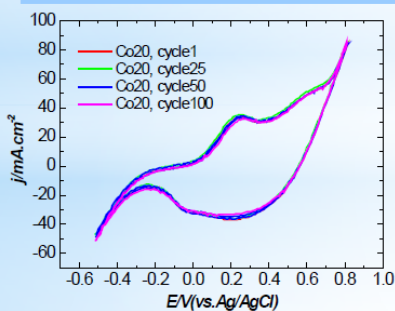


Results

Electrochemical tests

The cyclic voltammograms of all three catalysts show two well defined anodic current peaks related to changes in the oxidation state of Co (Co to Co²⁺ and Co²⁺ to Co³⁺), followed by intensive oxygen evolution. The process starts earlier and is most intensive for the catalyst with 40 wt.% metal content. The reduction peaks during the cathodic scan can be seen on Co30 and Co40, while for the sample with lowest metal content the cathodic branch of the curve is rather shapeless. The CVs do not change at long term cycling which is indication for catalyst durability.

The anodic polarisation curves of the catalysts under study are recorded at scan rate 1 mV.s⁻¹. The intensity of the oxygen evolution reaction is nearly equal for Co30 and Co40 and proceeds a bit slower on Co20.



Conclusions

Magnelli phases titanium oxide is a promising support for application in alkaline water electrolysis

The composite catalysts based on MPT demonstrate high efficiency toward OER combined with good corrosion resistance

The optimal metal loading of 30 wt% Co ensures best catalyst utilization

Further research is in progress to evaluate the durability of the catalyst performance