

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН ХИТОЗАНА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМ ПОЛИПИРРОЛОМ

**Дресвянина Е.Н.^{1,2}, Розова Е.Ю.³, Иванькова Е.М.^{1,3}, Смирнова Н.В.³,
Москалюк О.А.², Юдин В.Е.^{1,3}, Алешин А.Н.⁴**

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул. д. 29, 195251, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, 191186, Россия

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург,
Большой пр. В. О., 31, 199004, Россия

⁴ Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе, г. Санкт-Петербург,
Политехническая ул., 26, 194021, Россия
elenadresvyanina@gmail.com

Создание материалов, способных заменить утраченный орган или его части является основной задачей тканевой инженерии. Такие материалы должны обладать биосовместимостью, отсутствием гено- и цитотоксичности как самих полимеров, так и продуктов их разложения. Они должны способствовать хорошей адгезии и пролиферации клеток и стимулировать регенерацию ткани. В то же время под действием активной биологической среды после имплантации в живой организм биоматериалы должны резорбировать [1]. Поскольку в таких биологических процессах как регенерация тканей, движение мышц, протекание клеточных процессов участвуют электрические сигналы, то подобные материалы должны обладать электрической проводимостью. [2]. Современные разработки в области материаловедения в данном направлении включают получение различных полимерных структур, в том числе одномерных матриц (волокон, нитей) для дальнейшего воссоздания нервной, мышечной ткани, сухожилий, связок.

В настоящее время для создания биоматериалов используют природные и синтетические полимеры. Одним из наиболее перспективных среди них является хитозан – полисахарид, получаемый из природного полимера хитина, обладающий необходимым комплексом биологических свойств. В качестве электропроводящих полимеров в биотехнологиях используют полипиррол, полианилин, политиофен [3].

Целью данного исследования является разработка способа получения композиционных волокон на основе хитозана и полипиррола (ППир), обладающих электропроводящими свойствами.

Волокна формовали по коагуляционному методу [4-6] из 4-х% раствора хитозана (Biolog Nerpe GmbH, Германия, ММ $1.64 \cdot 10^5$ - $2 \cdot 10^5$, СД 92,4%) в 2-м% растворе уксусной кислоты.

Слои полипиррола формировали на поверхности полученных волокон хитозана методом окислительной полимеризации [7]. В качестве окислителя использовали 1М раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Известно, что материалы из хитозана обладают высоким сорбционным свойствами и хорошо набухают в воде, в то же время практически не набухают в метаноле. В связи с этим, растворы окислителя готовили в воде и метаноле, предполагая, что выдерживание волокон в данных растворах может оказать существенное влияние как на количество сорбированного окислителя, так и на структуру слоя ППир, образующегося на поверхности волокна. Полимеризацию пиррола проводили в газовой фазе мономера. Выбранный метод позволяет исключить образование ППир в объеме полимеризационной среды и проводить реакцию непосредственно на поверхности волокон.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что в случае использования в качестве окислителя раствора $FeCl_3$ в воде, образование слоя ППир на поверхности волокон не является равномерным (рис.1 б), ППир не покрывает полностью поверхность волокон и, как видно на микрофотографиях, на композитах остаются участки, соответствующие исходному волокну. Увеличение времени полимеризации приводит к образованию дефектов в виде трещин и «наростов».

В случае использования в качестве окислителя раствор FeCl_3 в метаноле, поверхность волокон выглядит ровной и однородной уже при малых временах обработки окислителем и полимеризации (рис.1 в). Это связано с тем, что волокно хитозана не набухает в метаноле, что приводит к формированию более плотной и равномерной структуры поверхности волокна, на которой в процессе реакции полимеризации образуется равномерный и однородный слой ППир. Увеличение времени полимеризации, как и в первом случае, приводит к образованию дефектов.

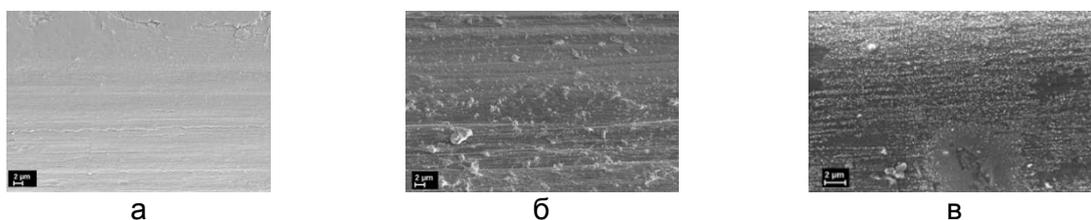


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности хитозанового волокна (а) и волокон, выдержанных в растворах хлорида железа в воде в течение 24 ч (б) и метаноле (в) в течение 2 ч. Время полимеризации 24 ч

Равномерность и однородность слоя ППир на поверхности волокон хитозана являются определяющим фактором для электропроводности полученных композитов. Для определения значений удельного электрического сопротивления композиционных волокон были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ). Удельное объемное электрическое сопротивление образцов вычислялось по формуле:

$$\rho_v = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4L},$$

где U – напряжение, измеренное из прямолинейного участка ВАХ композитов, В; I – сила тока, измеренное из прямолинейного участка ВАХ композитов, А; D – диаметр образца, м; L – расстояние между электродами.

Полученные данные показали, что наибольшее значение электропроводности $3 \cdot 10^0$ См/см было получено для образца, обработанного раствором FeCl_3 в метаноле. Для всей серии образцов, независимо от типа окислителя, электропроводность увеличивается с увеличением времени полимеризации.

Для всех образцов были измерены механические характеристики: разрывная прочность (σ), удлинение при разрыве (ε) и модуль упругости (E).

Полученные результаты подтверждают данные электронно-микроскопических исследований: при небольших временах обработки волокон раствором окислителя в воде и последующей полимеризацией пиррола не происходит изменение механических характеристик композита по сравнению с исходным волокном ($\sigma=171$ МПа, $\varepsilon=6,7\%$ и $E=10$ ГПа). Увеличение продолжительности обработки раствором окислителя и времени полимеризации приводит к заметному падению, как разрывной прочности, так и удлинения с одновременным ростом модуля упругости ($\sigma=115$ МПа, $\varepsilon=4\%$ и $E=13$ ГПа при полимеризации 48 ч). Это связано с тем, что при обработке волокна водным раствором окислителя, оно сильно набухает и, в процессе полимеризации, формирование слоя жесткоцепного ППир происходит не только на поверхности волокон хитозана, но и в приповерхностном слое. Это, с одной стороны, делает волокно более жестким, о чем свидетельствует увеличение модуля упругости, с другой стороны, «охрупчивает» волокно, что приводит к падению разрывного напряжения и удлинения.

Для композиционных образцов, полученных обработкой исходного волокна раствором окислителя в метаноле, наблюдали увеличение σ и E до значений $\sigma = 180$ МПа и $E=12$ ГПа, соответственно, при падении ε до 4,8%. Более высокая прочность композиционного волокна по сравнению с исходным связана с образованием равномерного бездефектного слоя жесткоцепного ППир на поверхности и, как следствие, увеличение прочности и жесткости композита.

В работе была изучена адгезия, распластывание, а также последующая пролиферация и рост фибробластов. Биосовместимость и количество жизнеспособных

клеток оценивалась методом МТТ. Все измерения проводили в трех повторах, и для определения значительных различий ($p < 0,05$) использовали t-тест между матрицами хитозан-ППир и хитозана. Для проведения исследования использовали человеческие дермальные фибробласты, полученные из свежей биопсии кожи (Институт Цитологии РАН) и находящиеся на 12 пассаже.

Было показано, что оптическая плотность растворов (рис. 2) с композитными пленками хитозан-ППир ($0,145 \pm 0,013$) выше, чем для растворов с пленками из чистого хитозана ($0,095 \pm 0,008$). Это свидетельствует о том, что композитные пленки хитозан-ППир содержат большее количество жизнеспособных клеток, и соответственно, обладают большей биосовместимостью.

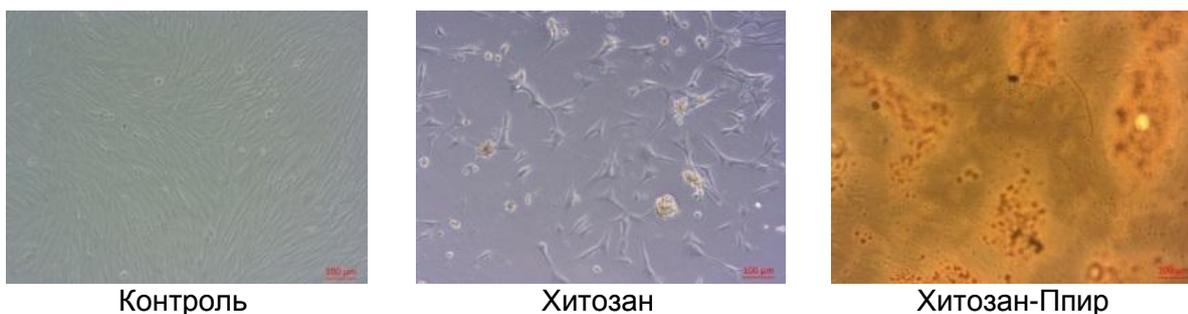


Рисунок 2 – Морфология и пролиферационная активность фибробластов на поверхности исследуемых пленок

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 19-73-30003

Список литературы:

1. И.П. Добровольская, В.Е. Юдин и др. Полимерные матрицы для тканевой инженерии. С-Пб.: Издательско-полиграфическая ассоциация университетов России. 2016. 224 с.
2. J. Yang, G. Choe et al. Polypyrrole-incorporated conductive hyaluronic acid hydrogels // *Biomaterials Research*. 2016. P.20-31.
3. M. Mozafari, M. Mehraien, et al. Nanocomposites. *New Trends and Developments*. September 27th 2012. Chapter 14. P369-392.
4. E. Dresvyanina, A. Yudenko et.al. The molecular mass effect on mechanical properties of chitosan // *Vlakna a Textil*. 2018. V.25 (2). PP. 27-31.
5. Е.Н.Дресвянина, И.П. Добровольская и др. Влияние условий формования на свойства хитозановых волокон // *Химические волокна*. 2012. №5. С. 20-23.
6. Е.Н. Маевская, Е.Н. Дресвянина и др. Механические свойства хитозановых нитей, полученных при различных условиях их формования по коагуляционному методу // *Журнал технической физики*. 2018. Т. 88, Вып. 9, С.1366-1370.
7. G.A. Tishchenko, M.Bleha et. al. Porosity and Diffusion Permeability of Polyethylene Membranes Modified with Polypyrrole // *Polymer Science, Ser. A, Vol. 42, No. 2, 2000, pp. 230–235*.