

Исследование электрофизических свойств композиционных волокон на основе хитозана и полипиррола для тканевой инженерии

© П.А. Алешин,¹ А.Н. Алешин,¹ Е.Ю. Розова,^{2,3} Е.Н. Дресвянина,^{3,4} Н.Н. Сапрыкина,² В.Е. Юдин^{2,3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений,
199004 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 мая 2021 г.

В окончательной редакции 16 июня 2021 г.

Принято к публикации 20 июня 2021 г.

Получены композиционные волокна на основе хитозана, покрытые проводящим полимером полипирролом (ППир). Методом сканирующей электронной микроскопии исследована их морфология. Оценена электропроводность волокон в сухом состоянии и в жидкой культуральной среде, имитирующей тканевую жидкость. Определены значения удельного сопротивления ρ и проводимости σ исследуемых волокон в зависимости от количества слоев ППир, степени вытяжки (ориентации) волокон в сухой и в жидкой средах. Установлено, что с увеличением величины фильерной вытяжки от 0 до 100% ρ волокон падает как в сухом состоянии, так и в жидкой культуральной среде. При этом максимальное падение ρ волокон при погружении в жидкую культуральную среду наблюдалось для невытянутых волокон с двумя слоями ППир. Показано, что после начального падения ρ ориентированных волокон хитозана с одним и двумя слоями ППир ρ слабо меняется в жидкой культуральной среде в течение 2 h. Исследованные ориентированные полимерные волокна хитозана, покрытые одним и двумя слоями ППир, перспективны для использования в области тканевой инженерии и регенеративной медицины.

Ключевые слова: волокна хитозана, проводящие полимеры, электропроводность, тканевая инженерия.

DOI: 10.21883/JTF.2021.11.51545.143-21

Введение

В последние годы природный полимер хитозан (линейный полисахарид), обладающий высокой биосовместимостью, низкой токсичностью и биоразлагаемостью, а также композиты на его основе, модифицированные проводящими полимерами, активно исследуются как потенциальные биоматериалы для биомедицинских и биоинженерных применений [1–3]. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области исследований является разработка нейроморфных устройств на основе нейроморфных чипов — процессоров, работа которых основана на принципах функционирования человеческого мозга. Системам искусственного интеллекта на базе этой технологии нет необходимости обращаться к массивному сетевому хранилищу данных, так как вся информация содержится в искусственных нейронах [4]. В этой связи считывание информации с помощью биосовместимых низкоразмерных полимерных проводов является важной задачей в этой области исследований [5]. Электропроводящие свойства волокон хитозана исследовались в последние годы достаточно интенсивно, но, как правило, только при нормальных условиях, т.е. в сухом состоянии при 290 К [6]. Однако электрические

свойства волокон хитозана, покрытых проводящим полимером, погруженных в жидкую культуральную среду, моделирующую тканевую среду, до настоящего времени не были исследованы достаточно подробно.

В настоящей работе исследовалась электропроводность полимерных композитных структур на основе волокон хитозана, покрытых проводящим полимером полипирролом (ППир, Polyrrrole — PPy) как в сухом состоянии, так и в жидкой культуральной среде, имитирующей тканевую жидкость. Определены значения удельного сопротивления ρ и проводимости σ исследуемых волокон в зависимости от количества слоев ППир, степени вытяжки (ориентации) волокон в сухой и жидкой средах. Установлено, что с увеличением степени ориентации от 0 до 100% ρ волокон падает как в сухом состоянии, так и в жидкой культуральной среде. После этого резкого падения σ ориентированных волокон хитозана с одним и двумя слоями ППир слабо меняется в жидкой культуральной среде.

1. Материалы и методы исследований

Для получения электропроводящих композиционных систем на основе хитозана и ППир использовали во-

локна, полученные из хитозана фирмы „Biolog Нерре“ (Германия) с молекулярной массой $1.6\text{--}2.1 \cdot 10^5$ и степенью деацетилирования 92%. Волокна формовали из 4% раствора хитозана в 2%-ном растворе уксусной кислоты. Предварительно полученные растворы были отфильтрованы и обезвоздушены в течение 24 h. Волокна формовали из раствора по мокрому (коагуляционному) методу, осадителем являлась спиртово-щелочная смесь, содержащая 10%-й водный раствор NaOH и C_2H_5OH в соотношении 1:1 [7,8]. Формование волокон проходило при следующих условиях: диаметр фильеры 0.6 mm, скорость подачи раствора 0.2 ml/min, время осаждения — 150 s, величина фильерной вытяжки (λ) составляла 0, 50 и 100%. Полученные волокна промывали в дистиллированной воде, а затем сушили на воздухе при температуре 50°C. Слои ППир были сформированы на поверхности волокон хитозана методом окислительной полимеризации. В качестве окислителя использовали 1M раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в смеси метанол:вода (1:1). Полимеризацию пиррола проводили в газовой фазе мономера [6] следующим образом: исходные волокна выдерживали в растворе окислителя 1 h, затем высушивали на воздухе при комнатной температуре. Обработанные окислителем волокна помещали в пары мономера. Время реакции полимеризации составляло 24 h. Полученные композиционные волокна отмывали от остатков непрореагировавшего окислителя в метаноле. Для снижения растворимости и повышения прочности волокон хитозана в жидких средах проводилась их термическая модификация [9]. Для этого исходные волокна хитозана отжигали в муфельной печи в течение 5 h при температуре 120°C. Полимеризацию пиррола на термически обработанных волокнах проводили по описанной выше схеме.

Для получения более однородного и равномерного слоя ППир на поверхности волокон был проведен повторный цикл полимеризации пиррола на предварительно полученных композиционных системах хитозан/ППир. Для этого волокна хитозана, покрытые ППир, снова погружали в раствор окислителя, а затем на сутки в пары мономера. Содержание ППир в композитах с однократным нанесением составляло 34% для волокон с вытяжкой $\lambda = 0$ и 50% и 37% с $\lambda = 100\%$. Проведение повторной полимеризации пиррола привело к увеличению содержания ППир до 37% для волокон с $\lambda = 0$ и 50% и до 39% с $\lambda = 100\%$. Структуры полимерных молекул хитозана и ППир представлены на рис. 1.

Морфология волокон хитозана, покрытых ППир, исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SUPRA 55VP, фирмы ZEISS (Германия). Образцы предварительно покрывались золотом (Au) либо платиной (Pt) методом катодного распыления (15–20 nm) на установке Quorum 150 (Великобритания) для обеспечения электропроводящих свойств исследуемых волокон и для исключения помех за счет накопления поверхностного заряда при сканировании, а также для повышения контрастности. Исследуемые волокна приклеивали двусторонним электропроводящим скотчем на столик

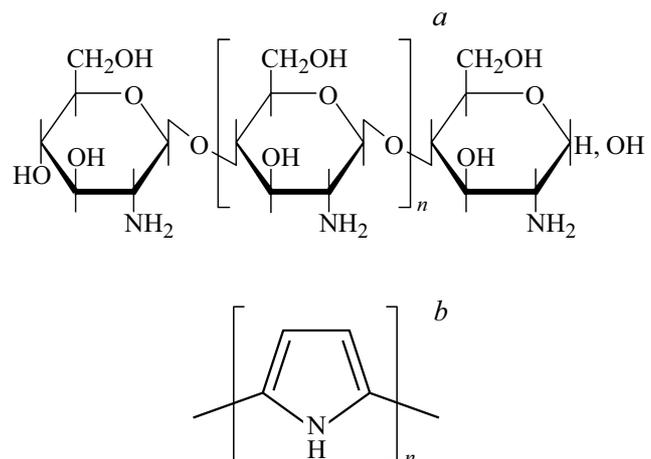


Рис. 1. Структуры полимерных молекул хитозана (a) и ППир (b).

микроскопа. Для исследования морфологии поверхности использовался режим вторичных электронов (SE2).

Измерение электропроводности полимерных композитных волокон хитозана с ППир проводилось при комнатной температуре (290 K) с использованием автоматизированной установки для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на основе пикоамперметра Keithley 6487 на постоянном токе в диапазоне напряжений от -10 до $+10$ V (с шагом 1 V). Контакты к образцам выполнялись углеродной пастой Conductive Carbon Paint фирмы SPI (дисперсность — $1 \mu m$, удельное сопротивление — $10^{-1} \Omega cm$), наносимой на торцы образцов волокон. Измерения ВАХ проводились в темноте и при освещении имитатором солнечного света для оценки фоточувствительности образцов; при прямом и обратном проходах для определения наличия гистерезиса ВАХ. Сопротивление волокон оценивалось из линейной части ВАХ при напряжении $+3\text{--}4$ V.

Были измерены ВАХ волокон хитозана с различной степенью вытяжки при их формировании (от 0 до 100%) и с последующей их модификацией проводящим полимером ППир (покрытие волокон ППир в 1 и 2 слоя). Измерения ВАХ волокон проводились как в сухом состоянии, на воздухе, так и в жидкой культуральной среде, имитирующей тканевую среду, следующего состава: питательная среда DMEM (Панэко, Россия) с добавлением 1% L-глутамина, 1% антибиотиков (100 units/ μl пенициллина, 100 $\mu g/ml$ стрептомицина), 1% фунгицина (25 $\mu g/ml$ амфотерицин В), 10% эмбриональной сыворотки телят (Gibco, США). При измерении ВАХ в культуральной среде при погружении образцов в жидкость контакты к волокнам оставались над поверхностью жидкой среды, таким образом, измерялось изменение сопротивления в жидкой среде только волокон хитозана со слоями ППир. Была исследована проводимость волокон хитозана с вытяжкой $\lambda = 0, 50$ и 100%, покрытых 1 и 2 слоями ППир.

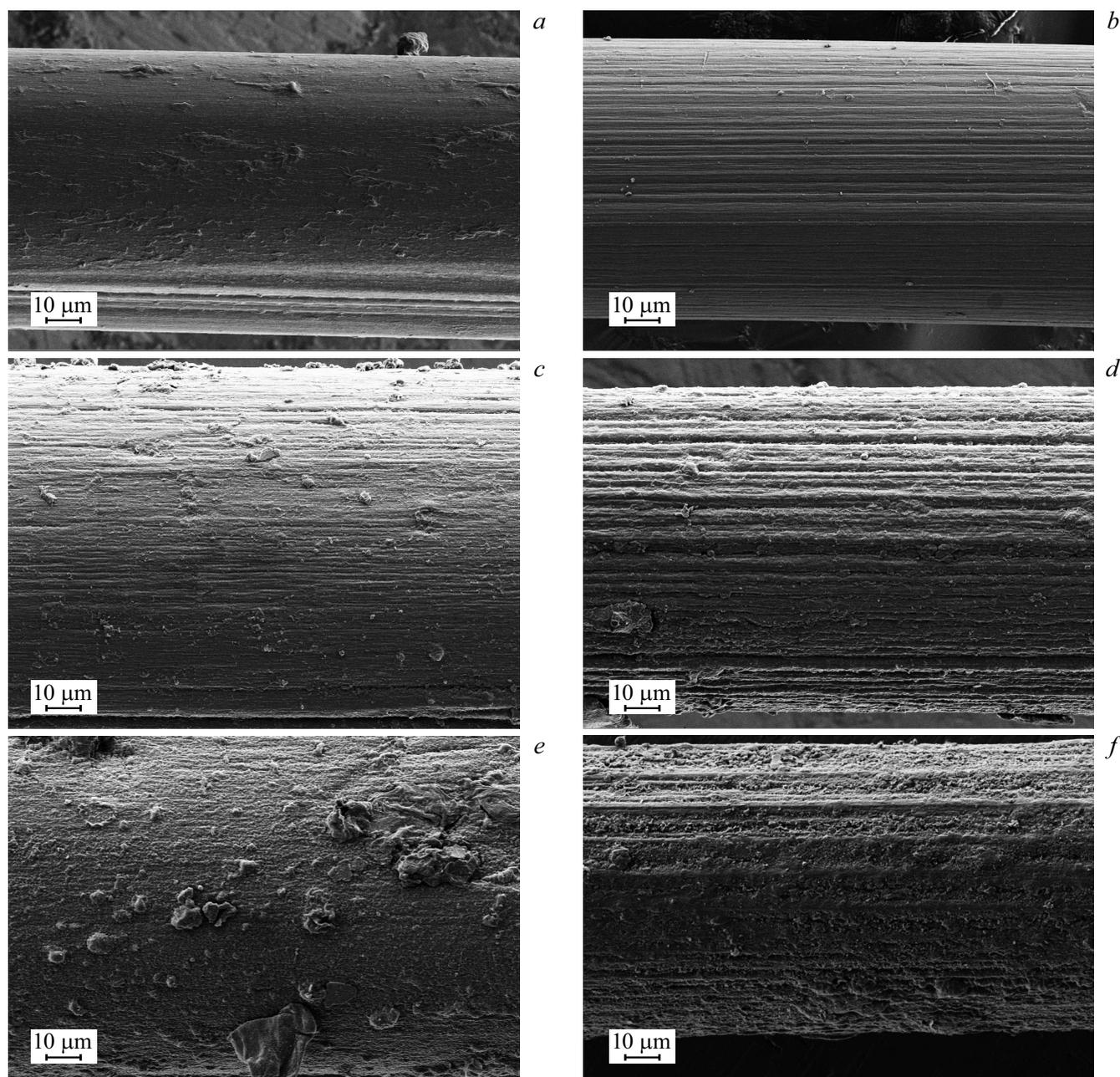


Рис. 2. Результаты СЭМ исследований морфологии волокон хитозана: *a* — исходное хитозановое волокно $\lambda = 0\%$; *b* — исходное хитозановое волокно, $\lambda = 100\%$; *c* — хитозановое волокно $\lambda = 0\%$, 1 слой ППир; *d* — хитозановое волокно $\lambda = 100\%$, 1 слой ППир; *e* — хитозановое волокно $\lambda = 0\%$, 2 слоя ППир; *f* — хитозановое волокно $\lambda = 100\%$, 2 слоя ППир.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены результаты СЭМ исследований морфологии поверхности исходных волокон хитозана с $\lambda = 0$ и 100% , и композиционных волокон с 1 и 2 слоями ППир. Из рис. 2, *a, b* видно, что для исходных волокон хитозана с ростом кратности фильерной вытяжки λ на стадии формования наблюдается увеличение степени ориентации. Волокно с $\lambda = 0\%$ характеризуется слабоориентированной структурой, в то время как при $\lambda = 100\%$ наблюдается ярко выраженная

фибрилярная структура с ориентацией в направлении вытяжки волокна. При нанесении 1 слоя ППир поверхность волокон становится более шероховатой и характеризуется морфологией, типичной для ППир (рис. 2, *c*). В то же время следует отметить, что формирующийся слой ППир наследует структуру поверхности волокна. На рис. 2, *d* видно, что слой ППир, нанесенный на волокно хитозана с $\lambda = 100\%$, ориентирован вдоль фибрилл исходного волокна. Такая ориентация проводящего компонента вносит дополнительный вклад в увеличение проводимости композита. Проведение повторной поли-

меризации пиррола приводит к увеличению содержания ППир в композите, о чем свидетельствует возрастающая толщина волокон от 80 до 119 μm для композита, полученного на основе волокна хитозана с $\lambda = 0\%$ и от 70 μm до 90 μm для композита, на основе волокна хитозана с $\lambda = 100\%$. После двукратного нанесения ППир структура исходного волокна практически не просматривается, что свидетельствует об образовании равномерного и однородного слоя ППир по всей поверхности волокна. В то же время для композита, полученного на основе волокна хитозана с $\lambda = 100\%$, ориентация слоя ППир сохраняется. Как будет показано ниже, волокна с 100% вытяжки и с 2 слоями ППир показывают максимальную проводимость в сухом состоянии.

На рис. 3 показаны ВАХ волокон хитозана, покрытых 1 и 2 слоями ППир, с вытяжкой 0, 50 и 100%, измеренные в сухом состоянии при 290 К в прямом (рис. 3, а) и полулогарифмическом (рис. 3, б) масштабах. Как видно из рис. 3, ВАХ всех образцов волокон в сухом состоянии имеют линейный характер при отсутствии гистерезиса, при этом максимальные значения тока (максимальная проводимость) были получены для сухих

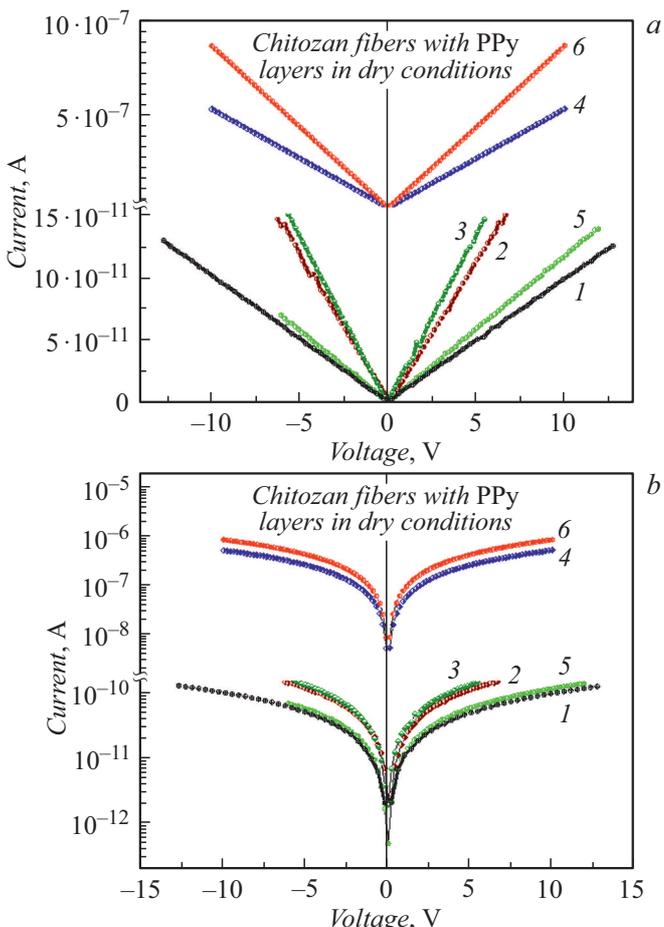


Рис. 3. ВАХ волокон хитозана, покрытых 1 и 2 слоями ППир, с вытяжкой $\lambda = 0, 50$ и 100%, в сухом состоянии при 290 К в прямом (а) и полулогарифмическом (б) масштабах. Цифры соответствуют номерам образцов в таблице.

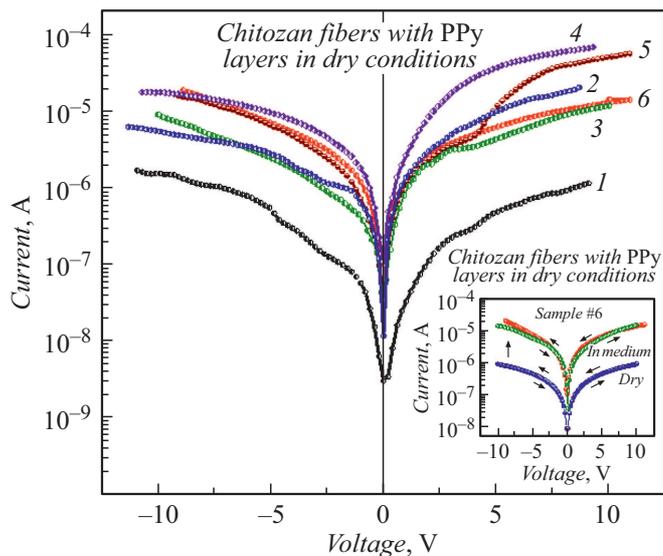


Рис. 4. ВАХ волокон хитозана, покрытых 1 и 2 слоями ППир, с вытяжкой 0, 50 и 100%, погруженных в жидкую культуральную среду в полулогарифмическом масштабе при 290 К. Цифры соответствуют номерам образцов в таблице. На вставке: ВАХ образца № 6 в сухом состоянии и при погружении в жидкую среду при прямом и обратном проходе.

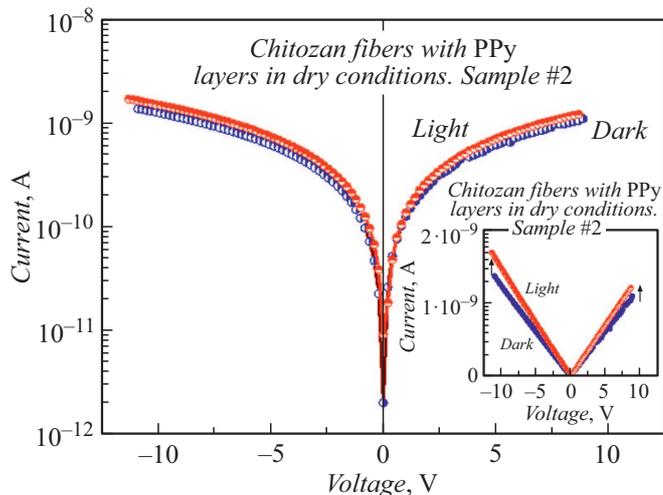


Рис. 5. ВАХ образца № 2 в сухом состоянии в темноте и при облучении волокон имитатором солнечного света в полулогарифмическом и прямом (на вставке) масштабах.

волокон с вытяжкой 50 и 100% и с 2 слоями ППир. При погружении образцов волокон хитозана в жидкую культуральную среду наблюдался быстрый рост тока на 1–2 порядка для всех образцов (рис. 4). При этом в отличие от сухих образцов ВАХ образцов в жидкой среде имели заметный нелинейный характер с небольшим гистерезисом (вставка на рис. 4). При облучении образцов волокон имитатором солнечного света был обнаружен небольшой фототок (рис. 5), который превышал темновой ток в 1.3–1.5 раза для неориентированных

Значения удельного сопротивления и проводимости волокон хитозана, покрытых ППир

Номер образца	Вытяжка, λ , %	Количество слоев ППир	В сухом состоянии			В жидкой среде		
			R , Ω	ρ , Ωcm	σ , S/cm	R , Ω	ρ , Ωcm	σ , S/cm
1	0	1	$1.2 \cdot 10^{11}$	$3.2 \cdot 10^6$	$3.10 \cdot 10^{-7}$	$6.35 \cdot 10^6$	166.31	0.006
2	0	2	$3.79 \cdot 10^{10}$	$1.29 \cdot 10^6$	$7.74 \cdot 10^{-7}$	$1.49 \cdot 10^6$	50.53	0.0197
3	50	1	$9.55 \cdot 10^{10}$	$1.97 \cdot 10^6$	$5.07 \cdot 10^{-7}$	$1.12 \cdot 10^6$	22.98	0.0435
4	50	2	$1.9 \cdot 10^7$	$4.41 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$4.64 \cdot 10^5$	10.78	0.0928
5	100	1	$3.0 \cdot 10^{11}$	$5.82 \cdot 10^6$	$1.72 \cdot 10^{-7}$	$9.38 \cdot 10^5$	18.16	0.055
6	100	2	$1.2 \cdot 10^7$	$1.59 \cdot 10^2$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$9.19 \cdot 10^5$	12.57	0.0795

Примечание. Отжиг волокон хитозана перед нанесением ППир — 5 h.

волокон хитозана, покрытых ППир. Еще более слабый фотоотклик наблюдался у ориентированных (50, 100%) волокон хитозана, покрытых 1 и 2 слоями ППир, из чего следует, что проводимость таких волокон практически не меняется при освещении, что важно при проведении операций тканевой инженерии с такими материалами. Значения ρ и проводимости $\sigma = 1/\rho$ волокон хитозана с различной вытяжкой, покрытых 1 и 2 слоями ППир, в сухом состоянии и в жидкой культуральной среде представлены в таблице. (Цифры на рисунках соответствуют номерам образцов в таблице.)

Зависимости ρ образцов с 1 и 2 слоями ППир от степени вытяжки на воздухе и в жидкой культуральной среде показаны на рис. 6. Как следует из рис. 6, для большинства образцов (кроме неориентированного образца № 1, покрытого 1 слоем ППир) величина ρ падает с увеличением степени вытяжки образцов от 0 до 100% как в сухом состоянии, так и в жидкой среде. Однако если для сухих волокон отношение ρ/ρ_0 составляет 4 порядка величины для волокон с двумя слоями ППир, то во влажной культуральной среде это отношение не превышает 4.5. При этом максимальное падение ρ (рост σ) волокон при погружении в жидкую культуральную среду наблюдалось для неориентированных волокон

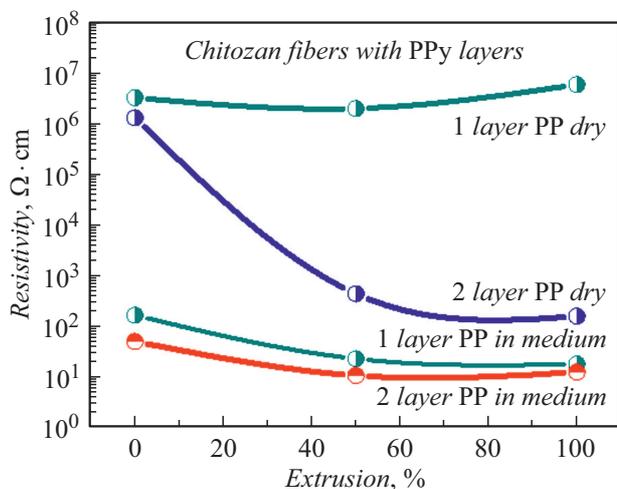


Рис. 6. Зависимости удельного сопротивления ρ образцов волокон с 1 и 2 слоями ППир от степени вытяжки в сухом состоянии и в жидкой культуральной среде.

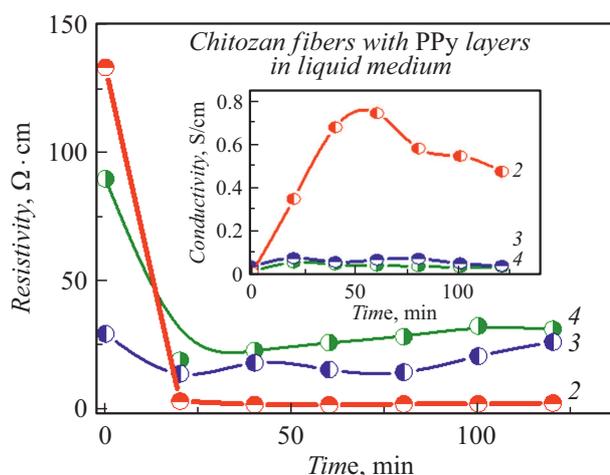


Рис. 7. Зависимости удельного сопротивления ρ и проводимости (на вставке) образцов волокон от времени выдержки в жидкой культуральной среде. Цифры соответствуют номерам образцов в таблице.

(вытяжка 0%) с двумя слоями ППир. Значения ρ образцов волокон, покрытых ППир, оставались стабильными при измерении в сухом состоянии, однако они менялись во времени при погружении волокон в жидкую среду. Зависимости ρ и проводимости образцов волокон от времени нахождения их в жидкой среде показаны на рис. 7. Как следует из рис. 7, наибольшие изменения проводимости волокон при их выдержке в жидкой среде наблюдаются в неориентированных волокнах. В то же время наименьшие изменения ρ и проводимости волокон при погружении их в жидкую культуральную среду наблюдались для образцов с вытяжкой 50–100%, покрытых 1–2 слоями ППир. Такие волокна, по нашему мнению, можно рассматривать как наиболее перспективные для создания приборов тканевой инженерии.

Заключение

Синтезированы полимерные композитные структуры на основе ориентированных волокон хитозана, покрытых проводящим полимером ППир, и исследована их морфология методом СЭМ. Исследована электропроводность

волокон хитозана со слоями ППир как в сухом состоянии, так и в жидкой культуральной среде, имитирующей тканевую жидкость. Определены значения ρ и σ исследуемых волокон в зависимости от количества слоев ППир, степени вытяжки (ориентации) волокон в сухой и в жидкой средах. Установлено, что с увеличением степени ориентации от 0 до 100% ρ волокон падает как в сухом состоянии, так и в жидкой культуральной среде, при этом максимальное падение ρ при погружении волокон в жидкую среду наблюдалось для неориентированных волокон с двумя слоями ППир. После начального падения ρ ориентированных волокон хитозана с 1 и 2 слоями ППир ρ слабо меняется в жидкой среде в течение 2 ч. Полимерные электропроводящие волокна хитозана со степенью вытяжки 50 и 100%, покрытые 1 и 2 слоями ППир, перспективны для создания приборов в области тканевой инженерии.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-73-30003.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.Z. Albanna, T.H. Boi-Akl, O. Blowytsky, H.L. Walters III, H.W.T. Matthew. *J. Mechan. Behavior of Biomed. Mater.*, **20**, 217 (2013). DOI: 10.1016/j.jmbbm.2012.09.012
- [2] P. Moutsatsou, K. Coopman, S. Georgiadou. *Polymers*, **9**, 687 (2017). DOI: 10.3390/polym9120687
- [3] H. Qin, J. Li, B. He, J. Sun, L. Li, L. Qian. *Materials*, **11**, 370 (2018). DOI: 10.3390/ma11030370
- [4] J.D. Kendall, S. Kumar. *Appl. Phys. Rev.*, **7**, 011305 (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5129306>
- [5] A.N. Aleshin. *Adv. Mater.*, **18**, 17 (2006). <https://doi.org/10.1002/adma.200500928>
- [6] E. Dresvyanina, E. Rosova, N. Smirnova, E. Ivan'kova, O. Moskalyuk, I. Dobrovolskaya, V. Elokhovskiy, A. Aleshin, V. Yudin. *Textile Res. J.* (2021). DOI: <http://dx.doi.org/10.1177/00405175211006217>
- [7] Е.Н. Маевская, Е.Н. Дресвянина, А.Н. Юденко, В.Е. Юдин. *ЖТФ*, **88** (9), 1366 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.09.46422.15-18
- [8] E. Dresvyanina, A. Yudenko, N. Yevlampieva, E. Maevskaya, V. Yudin, A. Gubarev, M. Slyusarenko, K. Нерпе. *FIBRES aTEXTILES*, **25**, 27 (2018).
- [9] М.А. Зоткин, Г.А. Вихорева, А.С. Кечекьян. *Высокомол. соед. Б*, **46**, 359 (2004).