

 Институт Высокомолекулярных Соединений
 Российской Академии Наук

 Institute of Macromolecular Compounds
 Russian Academy of Science

- 1) Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия, urs@mail.macro.ru
- 2) Институт Петербургский институт ядерной физики НИЦ КИ, Гатчина, Россия
- 3) Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

Композиционные гидрогели (бактериальная целлюлоза-полиакриламид (**БЦ-ПААМ**)) обладают комплексом уникальных функциональных свойств благодаря оптимальному соотношению в них жесткого целлюлозного и гибкого целлюлозного синтетического компонентов, а также по причине особенностей микрофибриллярной организации целлюлозного компонента. Они демонстрируют одновременно высокую жесткость, прочность и эластичность при различных видах механического воздействия, включая длительно действующие циклические нагрузки сжатия. По комплексу механических характеристик такие гидрогели весьма близки к хрящам и могут быть использованы в медицине в качестве искусственных заменителей поврежденных хрящевых тканей [1, 2].

Важной отличительной особенностью данного вида гидрогелей является обнаруженная нами впервые анизотропия механических характеристик, наблюдаемая при сжатии: все их основные механические характеристики значительно выше при измерении в направлении, перпендикулярном поверхности роста исходной матричной БЦ [1]. Также нами впервые был зафиксирован эффект анизотропного набухания БЦ-ПААМ гидрогелей: при набухании их размер увеличивается только вдоль оси перпендикулярной поверхности роста исходной БЦ, а остальные размеры при этом остаются постоянными [1].

Нами было выдвинуто предположение, что эффект анизотропии механических характеристик БЦ—ПААМ гидрогелей связан с особенностями структуры БЦ, которая по данным работы [3] имеет ориентированные преимущественно в вертикальном направлении «туннели», образованные бактериями в процессе ее биосинтеза [1]. «Стенки» таких туннелей могут быть плотными скоплениями жесткоцепных микрофибриллярных лент БЦ, что может механически усиливать гидрогели при сжатии в вертикальном направлении. Вместе с тем, в гидрогелях туннельные образования в структуре БЦ должны быть заполнены сравнительно мягкими полиакриламидными цепями, что должно приводить к меньшей жесткости при сжатии в направлении вдоль поверхности БЦ [1].

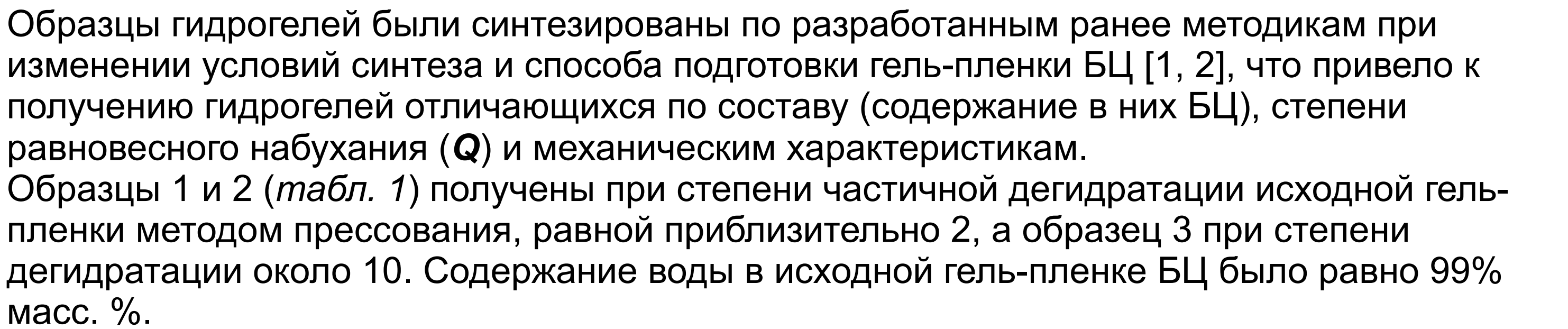
Следует отметить, что наблюдаемые экспериментально эффекты анизотропного поведения при набухании и деформировании могут быть объяснены наличием и других видов порядка в структуре БЦ.

Методом МУРН изучить мезоструктуру композиционных гидрогелей на основе бактериальной целлюлозы и полиакриламида – перспективного материала для имплантатов – искусственных заменителей хрящевых тканей. Опираясь на данные сканирующей электронной микроскопии и динамические механические испытания, *дополнительно* выявить различные виды структурной упорядоченности и ориентации, а также другие особенности в строении этих композитов.

В рамках настоящей работы были исследованы образцы гидрогелей, представляющие собой взаимопроникающие полимерные сетки (**ВПС**) на основе жесткоцепного полимера – целлюлозы и гибкоцепного – полиакриламида (**ПААм**). Варьировали условия синтеза и методику подготовки для синтеза гель-пленки БЦ. Соответственно, образцы отличались по содержанию в них БЦ, степени равновесного набухания, механическим характеристикам и степени анизотропии данных характеристик.

$$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}}{\text{CH}} \right]_n$$

№ образца	Компоненты в композите, масс. %		Компоненты в гидрогеле, масс. %		$D = \frac{B_{\text{Ц}}}{\text{ПААм}}$	$Q, \text{ r/r}$	$E_{\perp}^{\text{I}}$ МПа	$E_{\parallel}^{\text{II}}$ МПа	$E_{\perp}/E_{\parallel}$	r_E
	БЦ	ПААм	Полимер	вода						
1 (З)	3,5	96,5	24,6	75,4	0,036	3,07	24,30	12,50	1,94	0,239
2 (С)	3,5	96,5	18,0	82,0	0,036	4,56	9,78	4,64	2,11	0,270
3 (К)	8,0	92,0	16,4	83,6	0,087	5,10	8,01	0,65	12,32	0,791



Масс. % полимера включает сумму масс. % БЦ и ПААм. Масс. % полимера и воды составляет 100%.
D – параметр, характеризующий жесткость композита, – соотношение масс. % жесткоцепного полимера – БЦ и масс. % гибкоцепного полимера – ПААм.

Q – степень равновесного набухания (нано-гель-пленка БЦ удерживает от дальнейшего набухания полимерную сетку ПААм) рассчитывали по формуле:

Анизотропия модуля Юнга:

Нормированная на функцию ошибки величина переданного импульса q :

ξ — расстояние между центрами рассеяния неоднородностей.
 $\kappa = 1 / r_c$ — обратный корреляционный радиус.

1. A.L. Buyanov, I.V. Gofman, et al. J. Mech. Beh. Biomed. Mat. 102, 3 (2010).
2. A. Л. Буянов, И. В. Гофман, и др. Высокомолек. соед. А. 512, 55 (2013).
3. Thompson, N.S., Carlson, J.A., Kaustinen, H.M., Uhlin, K.I., Tunnel structures in *Acetobacter xylinum*. Int. J. Biol. Macromol. 1988. V. 10. P. 126-127.

1. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ (МУРН)

Измерения были проведены на установке малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов «Вектор» (реактор ВВР-М, ПИЯЭ НИЦ КИ, Гатчина), работающей в щелевой геометрии. Измерения проводились на длине волны нейтронов $\lambda = 8 \text{ \AA}$ с $\Delta\lambda/\lambda=0.1$. Использование дистанции образец-детектор $SD = 3.25 \text{ м}$ позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $3.4 \cdot 10^3 < q < 4.1 \cdot 10^2 \text{ \AA}^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировались двумерным позиционно-чувствительным ^3He детектором. Кривые рассеяния были получены в двух геометриях прохождения пучка нейтронов через гидрогель: параллельно (||) и перпендикулярно ($\perp$) поверхности роста нативной НГП БЦ.

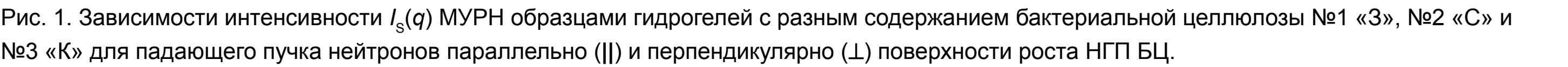
2. МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

Измерение модуля Юнга (E) для композиционных гидрогелей параллельно ($\parallel$) и перпендикулярно ($\perp$) поверхности роста НГП БЦ проводили в режиме однократного сжатия на универсальной установке для механических испытаний UTS-10 со скоростью 10 мм/мин. на участке сжатия 10—15 % [1, 2].

3. СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (СЭМ)

Для визуального подтверждения элементов порядка и ориентации в композиционных гидрогелях на масштабах до 200 нм использовали метод СЭМ на микроскопе Carl Zeiss серии SUPRA® в ИБС РАН

Геометрия: параллельно ($\parallel$) поверхности роста НГП БЦ перпендикулярно ($\perp$) поверхности роста НГП БЦ



Для анализа рассеяния образцами гидрогелей на основе БЦ и ПААм во всем исследуемом диапазоне по q были использованы:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = G_{\parallel} \cdot \exp(-\frac{q^2 R_g^2}{3}) + \frac{B_{\parallel}}{\hat{q}^{n_{\parallel}}} + I_{inc} \quad (Eq. \parallel);$$

Таблица 2. Параметры мезоструктуры гидрогелей на основе БЦ--ПААм, полученные из анализа данных МУРН

№ образца	Параметры структуры							
	пучок n ⁰ поверхности роста НГП БЦ				пучок n ⁰ ⊥ поверхности роста НГП БЦ			
	G ₁ ·10 ³ (пр. ед.)	R _g (Å)	B ₁ ·10 ⁻³ (пр. ед.)	D = n	B _⊥ ·10 ⁻³ (пр. ед.)	D _⊥ = n _⊥	r _c (Å)	ξ = 2/q _{max} (Å)
1 (З)	–	–	6.1 ± 0.4	1.89 ± 0.02	8.1 ± 1.9	1.94 ± 0.04	65 ± 12	208 ± 10
2 (С)	–	–	3.2 ± 0.4	1.86 ± 0.02	3.2 ± 0.4	1.45 ± 0.11	48 ± 12	216 ± 10
3 (К)	2.45 ± 0.34	850 ± 75	17.1 ± 1.3	1.84 ± 0.02	30.1 ± 5.5	1.65 ± 0.03	83 ± 17	212 ± 11



1. Анализ данных МУРН показал, что наблюдаемое рассеяние существенно зависит от ориентации образца по отношению к падающему пучку нейтронов, что явно свидетельствует о структурной анизотропии гидрогелей.
2. Данные полученные методом МУРН и СЭМ указывают на фрактальную организацию гидрогелей БЦ—ПААм в диапазоне от 1 нм вплоть до 20 мкм.
3. Фрактальные размерности, определённые МУРН, можно связать с рассеянием на клубках ПААм, находящихся в лакунах молекулярного каркаса БЦ.
4. Анизотропия механических характеристик требует учета при создании имплантатов для замены дефектов хрящевой ткани.

1. Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Фундаментальные исследования для разработки биомедицинских технологий" (ПРОЕКТ ФИМТ-2014-066).
2. Авторы особо признательны за предоставленные снимки образцов гидрогелей, полученные методом СЭМ, Н. Н. Сапрыкиной и А. К. Тихомирову из ИВС РАН.