

УДК 57.013

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА ПАУКА

Крючкова А.В. (федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»)

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Кривошапкин П.В.

(федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»)

Данная работа нацелена на разработку методик получения магнитных биоактивных гибридных материалов на основе натурального шелка паука, перспективных для использования в гибкой электронике в качестве альтернативы искусственным полимерам, свойства которых не всегда отвечают требованиям прочных функциональных материалов. В данной работе были получены волокна паучьего шелка с магнитными свойствами и больше, чем вдвое улучшенными прочностными свойствами путем влияния на естественный процесс биосинтеза стабильным золев оксида железа.

Введение. Паучий шелк — это натуральный нетоксичный материал с отсутствием иммунного ответа и уникальными механическими свойствами, такими как высокая прочность на разрыв, эластичность, проводимость, высокий модуль Юнга. Благодаря своей биосовместимости и биоразлагаемости этот биополимер перспективен для широкого спектра применений, от мягких роботов и электроники до медицинских приложений, в частности, для адресной доставки лекарств, регенерации тканей получения искусственных сухожилий и связок, и в качестве хирургических нитей. В этой работе использовались пауки *Holothele incei* — вид пауков из семейства *Dipluridae* в подотряде *Mygalomorphae*. Важной особенностью видов пауков подотряда *Mygalomorphae* является то, что этот отряд обладает сравнительно недифференцированным прядильным аппаратом, состоящим из однородных отростков, которые ведут к однородным шелковым железам гроздевидной формы и образуют единообразный тип шелковых нитей, сплетенных в плотные маты, что делает его привлекательной моделью для исследований. Волокна шелка пауков *Holothele incei* обладают иерархической структурой, и на молекулярном уровне состоят из особых белков – спидроинов MaSp1 и MaSp2. Общим признаком этих белков является высокое содержание глицина и аланина. Полиаланиновые сегменты являются основными компонентами антипараллельных β -листных нанокристаллов, преимущественно ориентированных вдоль оси волокна, с размерами в несколько нанометров. Они составляют не более десяти процентов волокна, а большую часть объема представлена аморфной матрицей, состоящей из плохо организованных спиральных структур, насыщенными преимущественно глицином и выровненных вдоль оси волокна. Одним из наиболее эффективных способов модификации этого биополимера является включение в его структуру различных наночастиц, что приводит к изменению тепловых, магнитных и механических свойств. Такие превращения осуществляются в процессе биоминерализации, пропитки паучьего шелка, синтеза наночастиц на поверхности волокон и биоинтеграции путем воздействия на биосинтез. В этих случаях для создания интеллектуальных композитов, демонстрирующих уникальные исключительные свойства, паучий шелк действует как прочная структурно упорядоченная матрица для объединения функциональных характеристик неорганических наноматериалов. Эта работа направлена на создание сверхпрочных гибридных материалов с магнитными свойствами на основе натурального паучьего шелка путем влияния на биосинтетические процессы паука золев магнетита.

Основная часть. Наночастицы Fe_3O_4 синтезированы в процессе аммиачной обработки раствора из хлоридов железа II и III путем магнитного осаждения с последующей обработкой

в ультразвуке. Нестехиометрическое молярное отношение Fe^{2+} / Fe^{3+} составило 0,7. Гидродинамический размер агрегатов наночастиц в растворе измеряли с помощью метода динамического рассеяния света (DLS), морфология и состав частиц и модифицированных волокон изучены сканирующей электронной микроскопией (SEM), EDX-анализом, атомно-силовой микроскопией. Таким образом, были получены стабильные водные золи наночастиц магнетита со средним гидродинамическим радиусом 30 нм и ζ -потенциалом +30 мВ. Магнитные золи были введены с помощью шприца во взрослых особей боливийских пауков *Holothele incei*, для инъекции была выбрана большая ампуловидная железа, источник шелка драглайна, поэтому золь оксида железа вводили в брюшную полость вентрально. Паукам из контрольной группы инъекцию не вводили. Золи были инъецированы в брюшную полость с помощью шприца, чтобы внедрить наночастицы магнетита в структуру спидроинов путем их взаимодействия с аминокислотными остатками в процессе формирования шелка. Снимки компьютерной томографии (КТ) демонстрируют, что наночастицы магнетита сконцентрированы в нижней части брюшной полости, предположительно, в области расположения шелковой железы паука. Содержание железа в шелке, производимым пауками оставило 1,6%, в контрольной группе железо не было обнаружено. На ИК-спектрах биоинтегрированных волокон паучьего шелка в сравнении с нативными волокнами и волокнами с адсорбированными в результате пропитки наночастицами магнетита, наблюдались характерные пики, соответствующие колебаниям функциональных групп оксида железа, подтверждающие наличие наночастиц магнетита, встроенных в структуру шелка. Магнитоуправляемость полученных материалов была изучена во вращающемся магнитном поле катушек Гельмгольца с частотой 200 Гц и амплитудой 15 мТл. На модифицированных волокнах, как и на нативных, наблюдаются спиральные структуры по ширине волокна, ориентированные перпендикулярно и приблизительно равные диаметру волокна. Несмотря на то, что форма этих структур подобна структурам в нативных волокнах, они менее отчетливо видны, упакованы под углом. Введение неорганических наночастиц в структуру волокна паутины существенно влияет на ее свойства. В первую очередь это приводит к повышению прочности волокна, что демонстрирует зависимость модуля Юнга, составляющую для магнитных волокон 71 ± 4 ГПа, по сравнению с 39.43 ± 4 ГПа для нативных нитей паучьего шелка. Предполагается, что прочностные свойства улучшились за счет образования новых связей в структуре между β -листами и цепями в аморфной фазе. Таким образом, наночастицы магнетита способствуют преобразованию конформации белка паутины из случайных последовательностей β -листы, взаимодействуя с боковой цепью карбоновых кислот шелка и изменяя его ориентацию.

Выводы. Полученные гибридные материалы демонстрируют изменения в структуре, которые в свою очередь влияют на поведение и свойства материала. Модифицированные золями магнетита нити шелка паука чувствительны к магнитному полю и обладают улучшенными механическими свойствами. В отличие от пропитанных магнитных шелковых волокон, паучий шелк, модифицированный воздействием на биосинтез, оставался таким же гибким и растяжимым, как и природные волокна. Полученный паучий шелк является биосовместимым полимером, перспективным для биомиметических исследований из-за его многочисленных необычных свойств, и отвечающим требованиям мягкой робототехники, сенсорной техники, гибкой электроники и других применений.

Крючкова А.В. (автор)

Подпись

Кривошапкин П.В. (научный руководитель)

Подпись