

Т.Ф. Шкляр – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник ЦНИЛ УГМУ

### Information about the authors

A.V. Bugayova\* – Researcher of CRL USMU

P.A. Shabadrov – Researcher

T.R. Kaldyrov – Student

T.F. Shklyar – Doctor of Sciences (Biology), leading researcher of CRL USMU

\*Автор, ответственный за переписку (Corresponding author):  
antonina.v.bugayova@mail.ru

УДК 577.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АЛЬГИНАТНОГО ГИДРОГЕЛЯ

Дарья Сергеевна Владельщикова<sup>1</sup>, Татьяна Фридриховна Шкляр<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

<sup>2</sup>Отдел биомедицинской физики и инженерии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения РФ  
Екатеринбург, Россия

### Аннотация

**Введение.** Альгинат кальция является анионным полиэлектролитным гидрогелем (АГ) и в постоянном электрическом поле (ПЭП) проявляет электромеханический отклик. Эффекты электроактивных гелей связаны с обменной диффузией, то есть, зависят от состава растворов. **Цель исследования** - выявить зависимость ответа АГ на приложенное ПЭП от состава окружающего раствора. **Материал и методы.** Изготовлены прямоугольные образцы гидрогеля альгината кальция (Сечения  $S=1 \text{ mm}^2$ , длины  $L=7 \text{ mm}$ ). Образцы помещены в растворы с разным содержанием эквивалентных растворов NaCl и CaCl<sub>2</sub>. Приложено ПЭП с напряженностью 440 В/м. Регистрировали и анализировали изменение длины, видимой площади, объёма и угла отклонения образцов. **Результаты.** Увеличение доли NaCl в комплексном растворе приводит к усилению электромеханического эффекта. Существенно возросло набухание образца и интенсивность отклонения к катоду. **Выводы.** Замена противоионов Ca<sup>2+</sup> в сетке АГ на двойное количество ионов Na<sup>+</sup> приводит к усилению набухания АГ и величины изгиба.

**Ключевые слова:** альгинатный гидрогель, электрическое поле, электромеханическая активность.

## INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF ELECTROMECHANICAL ACTIVITY OF ALGINATE HYDROGEL

Daria S. Vladelshchikova<sup>1</sup>, Tatyana F. Shklyar<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

<sup>2</sup>Department of biomedical physics and engineering,

Ural state medical university  
Yekaterinburg, Russia

### Abstract

**Introduction.** Calcium alginate is an anionic polyelectrolyte hydrogel (AH) and exhibits an electromechanical response in a constant electric field (PEF). The effects of electroactive gels are associated with exchange diffusion, that is, they depend on the composition of the solutions. **The purpose of the study** was to reveal the dependence of the response of AG to the applied AED on the composition of the surrounding solution. **Material and methods.** Rectangular samples of calcium alginate hydrogel were made (section  $S=1 \text{ mm}^2$ ,  $L=7 \text{ mm}$ ). The samples were placed in solutions with different contents of NaCl and  $\text{CaCl}_2$ . Attached is a probe with intensity 440 V/m. Recorded and analyzed the change in length, apparent area, volume and deflection angle of the samples. **Results.** An increase in the proportion of NaCl in the complex solution led to an increase in the electromechanical effect. The swelling of the sample and the intensity of deflection to the cathode increased significantly. **Conclusions.** The replacement of  $\text{Ca}^{2+}$  counterions in the AG network by a double amount of  $\text{Na}^+$  ions leads to an increase in the swelling of AG and the magnitude of the bend.

**Keywords:** alginate hydrogel, electric field, electromechanical activity.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно разрабатывают приводы, преобразующие электрическую энергию в механическую. Они используются в самых разных микроэлектромеханических системах (МЭМС), в том числе и в биоинженерии: миниатюрные датчики, биосенсоры, исполнительные механизмы, насосы и клапаны для тканевой инженерии, системах высвобождения лекарств [1]. МЭМС изготавливают из разнообразных материалов, особое место среди которых занимают полиэлектrolитные гидрогели [2], являющиеся биомиметиками, способными функционально подражать объектам живой природы.

Среди ряда гидрогелей предпочтение отдается природным или композитным материалам. Широкое применение получают гидрогели альгиновой кислоты (АГ), которые привлекательны из-за их высокой доступности, нетоксичности, хорошей биосовместимости и биоразлагаемости, простоты получения, низкой стоимости [3]. АГ в своей внутренней структуре содержат большое количество гидроксильных и карбоксильных групп, является анионным полиэлектrolитным гелем. В силу наличия большого количества заряженных ионов при наложении постоянного электрического поля (ПЭП) реализуется электромеханический отклик [4].

Исследование эффектов наложения ПЭП на образцы разрабатываемых материалов, в большинстве случаев, проводят в однокомпонентных растворах. Обычно используют хлорид натрия, как основную соль биологических жидкостей, хлорид кальция или фосфатный буфер. Поскольку предполагается, что ответ электроактивных гелей связан с обменной диффузией, очевидна зависимость эффектов от состава растворов. В биологических средах, имеющих

сложный многокомпонентный состав, трудно предсказать, как и в какой степени проявит новый материал свою электроактивность. Очевидно, что надо представлять ионообменный механизм для конкретного геля.

**Цель исследования** - определить зависимость механического ответа гидрогеля альгината кальция на приложенное ПЭП от состава окружающего раствора.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

**Объект исследования.** Физически сшитые гидрогели, представляющие собой полимерную сетку альгината кальция, набухшую в воде. В работе были задействованы плёнки АГ толщиной 1 мм, из которых вырезали прямоугольные образцы длиной около 0,7 см и поперечным сечением 1 мм<sup>2</sup>. Готовили растворы с различным соотношением хлорида натрия (NaCl) и хлорида кальция (CaCl<sub>2</sub>) с эквимольной концентрацией 0,01 и 0,005 моль на литр соответственно. В работе использовалось 6 растворов из хлорида натрия и хлорида кальция в следующем процентном соотношении: NaCl/CaCl<sub>2</sub> = 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 и 0/100.

Образцы помещали в кювету с раствором между двумя электродами, находящимися на фиксированном расстоянии друг от друга. Все эксперименты проводились под воздействием генератора электрического тока с постоянным напряжением U=25,0 В. Напряженность поля составляла 440 В/м. Запись процессов на камеру для дальнейшей обработки видеофайлов вели в течение 15 минут. Проведено измерение на 6-ти образцах в каждом типе раствора.

Были определены изменения геометрических параметров образцов гидрогеля: длины ( $\Delta l$ ), площади ( $\Delta S$ ) и объёма ( $\Delta V$ ), а также получены результаты максимального отклонения гелей ( $\varphi_{\max}$ ). Приведены средние значения и случайные погрешности при доверительной вероятности  $p=0,95$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице 1 представлены полученные значения механических характеристик АГ до и после 15 минут воздействия ПЭП.

Таблица 1

Величины механических показателей альгинатных гидрогелей в ПЭП

№	1	2	3	4	5	6	
Доли в растворе NaCl/CaCl <sub>2</sub>	0/1	0,2/0,8	0,4/0,6	0,6/0,4	0,8/0,2	1/0	
I, мА	6,0±1,0	6,0±1,0	8,3±1,1	9,3±1,1	10,0±1,0	11,0±1,0	
$\varphi$ , град (max)	7,8±3,1	14,3±2,9	37,2±8,1	57,4±16,4	75,3±12,4	81,6±16,4	
L, мм	L(исх)	7,7±0,8	6,4±0,5	6,6±1,0	7,0±0,5	7,4±0,4	7,6±1,8
	L(пэп)	7,7±0,7	6,6±0,5	7,4±0,6	7,8±0,5	8,5±0,5	7,8±0,9
$\Delta l$ , %	0,3±0,1	3,1±2,5	2,6±1,2	7,7±5,5	11,1±4,8	13,8±4,8	
S, мм <sup>2</sup>	S(исх)	9,3±1,4	7,8±0,8	9,0±1,3	9,5±0,9	10,8±1,6	8,5±1,3
	S(пэп)	9,4±1,4	8,4±0,7	10,3±1,3	13,3±1,2	15,3±2,2	11,9±2,3
$\Delta S$ , %	1,5±0,6	8,6±1,1	14,7±6,3	39,8±15,4	40,9±14,1	42,8±10,4	
V, мм <sup>3</sup>	V(исх)	11,3±2,5	9,5±1,5	11,1±2,3	12,5±1,8	15,4±4,1	11,5±2,5
	V(пэп)	11,6±2,5	10,7±1,5	14,2±2,5	22,5±3,1	28,0±7,2	19,5±5,7
$\Delta V$ , %	2,7±1,5	15,0±2,3	28,6±14,6	70,0±26,7	80,1±31,5	84,0±23,1	

Примечание:  $I$  – сила тока,  $L, S, V$  (исх) – исходные значения длины, площади, объёма;  $L, S, V$  (пэп) – значения длины, площади, объёма через 15 минут воздействия ПЭП

Данные таблицы 1 показывают, что сила тока монотонно возрастает по мере увеличения содержания хлорида натрия в растворе. Это связано с увеличением количества заряженных частиц в результате гидролиза.

Рис. 1 иллюстрирует зависимость механических преобразований образцов гидрогеля от состава раствора. В комбинированных растворах, при повышении доли раствора хлорида натрия мы наблюдаем постепенное увеличение масштаба изменений геометрических параметров образцов АГ. Так, рассчитанный объем образцов АГ возрастает в два раза.

На этом же рисунке показано максимальное отклонение свободного конца прямоугольного образца АГ к катоду для различных растворов. Видно, что величина изгиба монотонно увеличивается по мере возрастания доли NaCl в комплексном растворе электролитов.

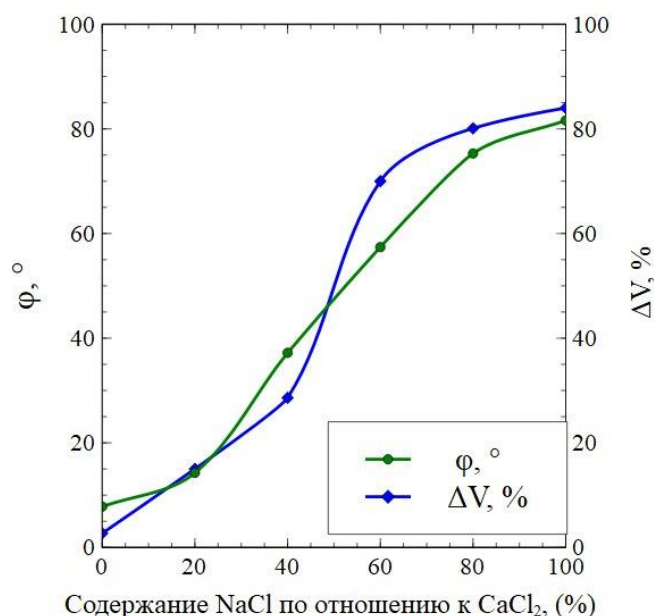


Рис. 1 Зависимость изменения объёма и угла отклонения альгинатного гидрогеля от состава раствора

## ОБСУЖДЕНИЕ

Полиэлектролитные гели представляют собой трехмерную сшитую полимерную сеть с электрическими зарядами, локализованными на макромолекулярных субцепях, в то время как свободные противоионы диспергированы в жидкой фазе внутри сети. Под действием приложенного ПЭП такие полиэлектролитные гидрогели способны значительно изменять объем и/или изгибаться [2, 4]. Электрочувствительные гидрогелевые приводы преобразуют электрическую энергию, подаваемую им от источника питания, и передают ее в механическую энергию за счет активных деформаций матрицы.

Ранее нами было показано, что синтетические гели в ПЭП способны демонстрировать периодические отклонения к электродам [5]. Теоретическое обоснование изложено давно [6], однако, реальный электромеханический отклик полиэлектролитного геля на ПЭП более сложен, чем это было представлено. Основным механизмом электромеханического феномена является изменение внутреннего осмотического давления геля из-за эффекта электроиндуцированного обмена ионами между гелиевой сеткой и окружающим раствором.

Поскольку создатели биомедицинских устройств стремятся повысить их биосовместимость, последние разработки биопроводов ведутся на основе природных полисахаридов, в частности альгината кальция [3, 4]. В настоящей работе, представлены результаты экспериментов, в которых АГ реализуют электромеханический ответ в растворах с различным содержанием хлоридов натрия и кальция. Мы погружали гели в растворы разного состава, где в 0,005М растворе  $\text{CaCl}_2$  постепенно заменяли часть на эквимольный 0,01М раствор  $\text{NaCl}$ . При этом эффекты наложения ПЭП оказались различны.

В растворе  $\text{CaCl}_2$  наблюдали минимальные изменения как локального, приводящего к изгибу, так и общего объема образца. По мере увеличения количества ионов  $\text{Na}^+$  в растворе эффект ПЭП усиливался. В результате электроиндуцированного обмена ионами, замены ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{Na}^+$ , в гелиевой сетке появляется дополнительное количество свободных ионов, что ведет к притоку воды. Этим обусловлено значительное набухание АГ в растворе  $\text{NaCl}$ . Локальное набухание со стороны анода, куда преимущественно под действием электродвижущей силы входят ионы натрия, приводит к выраженному изгибу геля. Таким образом, эффект ПЭП в гидрогелях зависит от обменной диффузии разных ионов из раствора в гелиевую сетку и замены находящихся там противоионов. Анализ механизма электромеханической активности АГ показал необходимость тестирования электромеханического ответа в сложных растворах, имитирующих биологические жидкости (например, питательные растворы, применяющиеся для культивирования клеток).

## **ВЫВОДЫ**

1. Установлено увеличение масштаба геометрических преобразований образцов гидрогеля при замене части раствора  $\text{CaCl}_2$ , на  $\text{NaCl}$ .

2. Показана зависимость величины угла отклонения от состава раствора. В растворах, содержащих  $\text{CaCl}_2$ , образцы отклонялись менее интенсивно, чем в растворе  $\text{NaCl}$ .

3. Показано значение количества и заряда ионов в окружающем растворе для реализации электроиндуцированной обменной диффузии.

## **СПИСОК ИСТОЧНИКОВ**

1. Chircov, C. A. Microelectromechanical Systems (MEMS) for Biomedical Applications / C. A. Chircov, M. Grumezescu // *Micromachines*. – 2022. – Vol. 13, № 2. – P. 164.

2. Ionov, L. Hydrogel-based actuators: Possibilities and limitations / L. Ionov // *Materials Today*. – 2014. – Vol. 17, № 10. – P. 494–503.

3. Structures, Properties and Applications of Alginates / R. Abka-khajouei, L. Tounsi, N. Shahabi [et al.] // Marine Drugs. – 2022. – Vol. 20, № 6. P. 364.
4. Yang J. Electromechanical response performance of a reinforced biomass gel artificial muscle based on natural polysaccharide of sodium alginate doped with an ionic liquid for micro-nano regulation / J. Yang, J. Yao, S. Wang // Carbohydrate Polymers. – 2022. – Vol. 275. – P. 118717.
5. To the mechanism of polyelectrolyte gel periodic acting in the constant DC electric field / F. A. Blyakhman, A. P. Safronov, T. F. Shklyar, M. A. Filipovich // Sensors and Actuators A: Physical. – 2015. – Vol. 229. – P. 104–109.
6. Doi, M. Deformation of ionic polymeric gels by electric fields / M. Doi, M. Matsumoto, Y. Hirose // Macromolecules. – 1992. Vol. 25, № 20. – P. 5504–5511.

#### **Сведения об авторах**

Д.С. Владельщикова\* – студент УрФУ

Т.Ф. Шкляр – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник ЦНИЛ УГМУ

#### **Information about the authors**

D.S. Vladeishchikova\* – undergraduate student

T.F. Shklyar – Doctor of Sciences (Biology), leading researcher of CRL USMU

**\*Автор, ответственный за переписку (Corresponding author):**

vladeishchikova\_dashusha@mail.ru

#### **УДК 620.3**

#### **ОСОБЕННОСТИ ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ФЕРРОГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И МИКРОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА**

Ольга Алексеевна Динисламова<sup>1</sup>, Феликс Абрамович Бляхман<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Отдел биомедицинской физики и инженерии,

ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет»  
Министерства здравоохранения РФ

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Екатеринбург, Россия

#### **Аннотация**

**Введение.** Феррогели (ФГ) рассматриваются как перспективные композитные биосовместимые Материал для различных биомедицинских приложений, в частности, для нужд заместительной терапии и регенеративной медицины. Визуализация этих объектов в биологических средах с помощью ультразвуковой локализации является актуальной задачей. **Цель исследования** состояла в оценке влияния концентрации магнитного наполнителя ФГ на величину затухания ультразвука во внутренней структуре композита. **Материал и методы.** Предметом исследования служили ФГ на основе полиакриламидного гидрогеля и магнитных микрочастиц (ММЧ) магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) диаметром ~300 нм. Весовая доля ММЧ в ФГ составляла 0%, 10% и 35%. Эхоконтрастные свойства материалов исследовались с помощью ультразвукового аппарата медицинского назначения Sonoline Adara («Siemens»),