

УДК 678.01:536.495';539.3+678.664'669

Эластомерные электропроводящие пленки на основе композиций сополи(уретан-имидов) с углеродными частицами различного типа

А. Л. Диденко,^{а*} А. М. Камалов,^а Н. В. Смирнова,^а В. В. Кодолова-Чухонцева,^а Г. В. Ваганов,^а
С. Г. Быстров,^б Н. С. Тербова,^б К. А. Колбе,^а В. М. Светличный,^а В. Е. Юдин,^а В. В. Кудрявцев^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Российская Федерация, Санкт-Петербург, Большой просп., 31.
E-mail: vanilin72@yandex.ru

^бУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, 426067 Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной, 34

Получены новые композиционные материалы на основе сегментных сополи(уретан-имидов) и углеродных частиц различного типа: технического (аморфного) углерода (сажи), углеродных нановолокон и графена. Матричные сополи(уретан-имиды) получали по известным методикам, используя в качестве исходных веществ терминированный толуилен-2,4-диизоцианатом полипропиленгликоль и, соответственно, пиромеллитовый ангидрид и 4,4'-диаминодифениловый эфир (одна матрица), а также диангидрид 2,2-бис[4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана и *m*-фенилендиамин (другая матрица). Определены теплостойкость, механические и электрические свойства; охарактеризованы структурные особенности поверхности пленочных композитов. Показано, что исследованные композиты проявляют свойства эластомеров повышенной прочности. Деформация при разрыве составляет 100—1000%, удельная объемная электропроводность достигает $1.1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. По совокупности механических и электрических свойств композиция на основе пропиленгликоля, пиромеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира, содержащая 20 мас.% сажи, в исследованном ряду пленочных образцов признана оптимальной в качестве эластомерного плоского электрода. С помощью метилтетразолиевый теста (МТТ-теста) показано отсутствие токсичности у указанной композиции при взаимодействии с дермальными фибробластами человека, что имеет значение для предполагаемого использования композиции в носимых устройствах медицинского и косметологического назначения.

Ключевые слова: сополи(уретан-имиды), углеродные частицы, гибридные композиты, эластомерные пленки, механические свойства, электропроводность, пленочные электроды, метилтетразолиевый тест.

Разработка полимерных (в том числе композиционных) биосовместимых материалов для трансплантологии, клеточных технологий и тканевой инженерии представляет одно из своевременных направлений синтетической химии полимеров. Существует потребность в биосовместимых электропроводящих матрицах для культивирования клеток *in vitro*^{1–5}, для получения биоэлектродов, применяемых в устройствах для диагностики и восстановления функций тканей и их регенерации *in situ*⁶.

В работах^{1,7–9} показано влияние электрических сигналов на регенерацию тканей за счет стимулирования пролиферации, дифференцировки и миграции клеток, т.е. проводящие электрический ток биосовместимые материалы эффективны в технологиях регенерации тканей,

обеспечивая передачу эндогенных электрических сигналов к электрически изолированным клеткам, тканям и экзогенных электрических сигналов при электростимуляции.

Поскольку большинство органических полимеров являются диэлектриками, проводится разработка проводящих полимерных композиций, включающих биосовместимый полимер и проводящий электрический ток наполнитель. Как известно, биосовместимые полимеры, находящиеся в тесном контакте с живыми клетками, могут быть как синтетическими, так и природными^{10,11}. Во многих биомедицинских технологиях находят применение такие известные биосовместимые полимеры, как полимолочная кислота, поли-(молочно-со-гликолевая кислота), поли-(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивале-

рат), альгинат натрия, целлюлоза, хитозан, фиброин^{10,11}. В ряде случаев применяются синтетические полимеры: поли(ϵ -капролактон), поли(диметилсилоксан), полиуретаны¹² и ароматические полиимиды¹³. Они обладают лучшей технологичностью, более высокими деформационно-прочностными свойствами и химической стабильностью. В последние годы разработаны гибридные электропроводящие композитные материалы, содержащие в качестве наполнителей неорганические компоненты: углеродные частицы различной формы и размеров — углеродные волокна, технический углерод (сажу)^{14,15}, углеродные нанотрубки, нановолокна, графен¹⁶. Показана эффективность использования электропроводящих полимеров, в частности полипиррола, в качестве электропроводящей компоненты композиций^{17,18}.

Ранее нами проводились исследования электропроводящих нецитотоксичных композитов полиимидов (с графеном) в виде пленок, которые находятся в стеклообразном состоянии^{19,20}. Сравнительно недавно разработанные сегментные (мультиблочные) сополи(уретан-имиды) (СПУИ) отличаются тем, что сочетают в себе свойства полиимидов и полиуретанов^{21–25}, и тем самым представляют интерес как новые объекты, перспективные для современных биомедицинских технологий. Напомним, что полимеры класса полиимидов и полиуретанов относятся к числу биосовместимых полимеров^{12,13}. В представленной работе нами предложены электропроводящие композиты на основе сегментных СПУИ в виде эластомерных пленок, находящихся при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии и отличающихся высокой деформацией при растяжении. Это обстоятельство имеет значение, если принять во внимание, что для ряда биомедицинских приложений может потребоваться сочетание в материале электропроводности, гибкости и большой обратимой деформации.

В дизайне композитных электропроводящих пленок следует учитывать взаимодействие между поверхностью электропроводящего материала и биологическим объектом (клетки, поверхность кожи); немаловажную роль играют сорбционные свойства матричного полимера, структура поверхности композита (морфология поверхности, шероховатость, поверхностный заряд, смачиваемость) и прочие факторы. В настоящее время происходит постоянный поиск электропроводящих полимерных материалов, которые бы удовлетворяли критериям биосовместимости. Биосовместимость относится к числу

комплексных понятий. Для вновь синтезированных полимеров, предназначенных для биомедицинских приложений, необходимо первичное цитотоксическое тестирование *in vitro*.

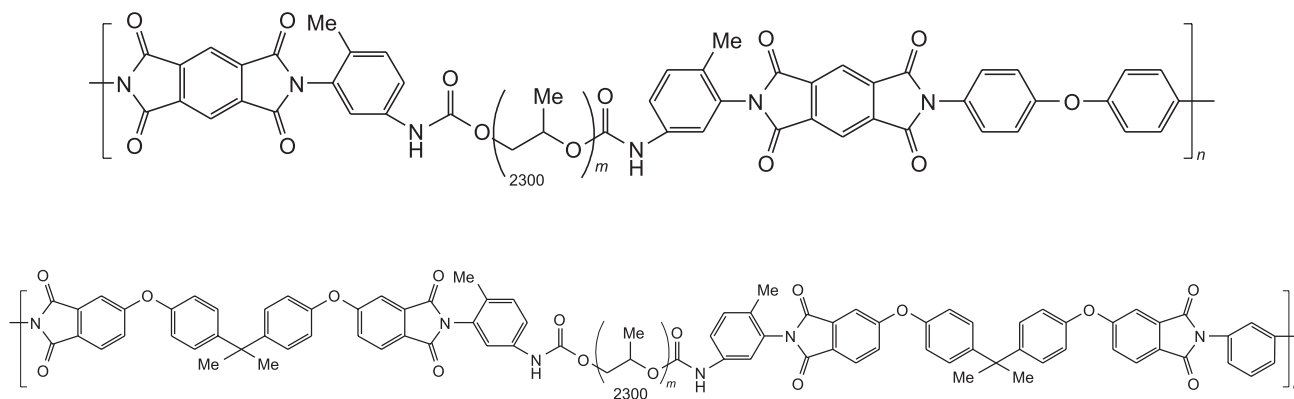
Цель настоящей работы — разработка пленкообразующих электропроводящих гибридных композитов на основе эластомерных СПУИ и углеродных частиц разного типа (аморфного технического углерода (сажи), углеродных нановолокон, графена), определение показателей теплостойкости, механических и электропроводящих свойств, характеристика топологии поверхности пленок синтезированных эластомерных гибридных композитов и оценка цитотоксичности пленок относительно дермальных фибробластов человека.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. При синтезе образцов СПУИ, исследованных в работе, использовали: терминированный толуилен-2,4-диизоцианатом (ТДИ) поли(пропиленгликоль) (ППГ) с молекулярной массой $M_n = 2300 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ (далее 2300, т.пл. $\sim -24^\circ\text{C}$, «Sigma-Aldrich Co. LLC»); пиромеллитовый ангидрид (далее ПМ, т.пл. $\sim 283\text{—}286^\circ\text{C}$, «Sigma-Aldrich Co. LLC»); диангидрид 2,2-бис[4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)]пропана (далее А, т.пл. $\sim 184\text{—}187^\circ\text{C}$, «Sigma-Aldrich Co. LLC»); *m*-фенилендиамин (МФДА, т.пл. $\sim 64\text{—}66^\circ\text{C}$, «Синтез Химтрейд», Россия); 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ, т.пл. $\sim 188\text{—}192^\circ\text{C}$, «Sigma-Aldrich Co. LLC»). В качестве растворителя применяли диметилацетамид (ДМА, «Vecton Co.», Россия). Для приготовления композиций использовали: «сажу печную» — малоактивный технический углерод П803 негранулированный (далее СП, ГОСТ 7885-86, ОАО «Туймазытехуглерод», Башкортостан); графен — суспензия 0.7 мас.% графена в *N*-метилпирролидоне (средний размер графеновых чешуек 30—50 мкм, толщина 0.34—4 нм, содержание углерода >99 мас.%, содержание функциональных групп $0 < 1$ мас.%, ООО НПО «Графеновые материалы», Россия); углеродные нановолокна VGCF (далее УНВ, внешний диаметр 150 нм, длина 10—20 мкм, «SHOWA DENKO», Япония).

Приготовление полимерных объектов. Нарботка матричных полимеров. Для приготовления гибридных электропроводящих композитов были синтезированы два образца СПУИ: один на основе ПМ-ДАДФЭ и олигомера с концевыми изоципиптными группами — олиго-ППГ2300-ТДИ — [далее (ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] и другой — на основе диангидрида А, *m*-ФДА и ППГ с концевыми фрагментами ТДИ [далее (А-ТДИ-2300-ТДИ-А)(МФДА)]. Синтезы исходных образцов СПУИ проводили по аналогии с работами^{21–25}.

Далее приводятся химические формулы, отражающие строение матричных полимеров (ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ) и (А-ТДИ-2300-ТДИ-А)



(МФДА), и результаты анализов их растворимых преполимеров.@

Спектр ЯМР ^1H преполимера (ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ) (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 9.91, 9.62, 9.12, 8.87, 8.38, 7.98—6.55, 3.99, 3.66, 2.29, 2.15, 2.11, 2.08, 1.54, 1.31. $[\eta] = 0.65 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Спектр ЯМР ^1H преполимера (А-ТДИ-2300-ТДИ-А)(МФДА) (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 9.76, 9.50, 9.04, 8.71, 7.96, 7.65—7.00, 3.43, 3.32, 2.16, 2.11, 2.02, 1.02. $[\eta] = 0.48 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Приготовление пленочных образцов композиций СПУИ с углеродными частицами проводили в две стадии. На первой стадии в 30%-ный раствор преполимера СПУИ в форме полиамидокислоты в ДМАА, полученный по методике^{26–29}, вводили технический углерод, углеродные нановолокна или суспензию графена соответственно. При этом углеродные частицы вносили в таком количестве, чтобы в приготавливаемой композиции содержание углеродных частиц составляло от 0.5 до 20% от массы полимера. Приготовленную суспензию углеродных частиц в растворе преполимера перемешивали интенсивно в течение 24 ч, после чего подвергали обработке ультразвуком. Воздействие ультразвуковым полем проводили пять раз с выдержкой по 3 мин с перерывами для охлаждения суспензии.

На второй стадии полученную суспензию использовали для формирования пленок методом полива на гидрофобизованное стекло. Пленки высушивали, проводили термическую обработку в следующем режиме: 80 °C — 12 ч, 100 °C — 1 ч, 120 °C — 1 ч, 140 °C — 1 ч, 170 °C — 2 ч, затем снимали с подложки. Толщина пленок составляла 40 мкм.

Оборудование и методы исследования. Обработку образцов суспензий в ультразвуковом поле проводили, используя ультразвуковой генератор ИЛ 10-0,63 INLAB (Россия): частота 25 кГц, мощность 190 Вт.

Спектры ЯМР ^1H растворов образцов в DMCO-d_6 регистрировали на спектрометре «AVANCE II-500 WB» («Bruker», Германия) на рабочей частоте прибора 500 МГц при комнатной температуре. Диапазон измерений δ 1—10 м.д. Температурные зависимости динамических модуля упругости (E'), модуля потерь (E'') и тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) пленочных образцов получали методом динамического механического анализа (ДМА) на установке «DMA 242 C» («NETZSCH», Германия). Измерения проводили

на частоте 1 Гц, амплитуда деформации пленок 0.1%, скорость подъема температуры 5 град $\cdot$ мин $^{-1}$.

Деформационно-прочностные свойства пленок определяли при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на образцах в виде полосок шириной 2 мм с длиной рабочей части 25 мм. Испытания проводили на универсальной разрывной машине «Instron 5940» («Instron», Швейцария). Растяжение образцов пленок проводили со скоростью 10 мм $\cdot$ мин $^{-1}$.

Электропроводность пленочных образцов измеряли по двух- и четырехэлектродной схеме с использованием пикоамперметра/источника KEITHLEY 6487.

Угол смачивания пленок композитов определяли методом сидячей капли с использованием прибора DSA30 («Kruss», Германия). Измерения проводили по дистиллированной воде при комнатной температуре. Объем капли составлял 17 мкл. Значения угла смачивания рассчитывали через 5 с после нанесения капли с использованием программного обеспечения DSA4. Значения определяли для пяти областей поверхности, выбранных случайным образом.

Исследования поверхности образцов проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовом микроскопе SOLVER PRO в контактном режиме. Получены изображения топографии поверхности в режиме Height. Размеры изображений 1, 5, 10 и 30 мкм 2 . Для каждого образца по АСМ изображениям поверхности с помощью программы обработки данных рассчитывали статистический параметр — максимальный перепад высот по 10 точкам (R_z) и погрешность измерения этого параметра (СКО). Измерения проводили на девяти случайно выбранных участках поверхности, размер кадра составлял 10 мкм 2 .

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на магнитном спектрометре с разрешением 10^{-4} , светосилой прибора 0.085% при возбуждении Al-K α -линии 1486.5 эВ³⁰. Получены C 1s РФЭ-спектры внутренних уровней пленок из хитозана и композиционных пленок.

Исследования *in vitro* биосовместимости материалов при взаимодействии с культурами клеток проводили с помощью МТТ-теста: использовали культуры фибробластов кожи человека, полученные из коллекции клеточных культур Института цитологии РАН (Санкт-Петербург, Россия). Клетки культивировали

в питательной среде $\square$ DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) («Ранесо», Россия) с добавлением 1% L-глутамина, 1% антибиотиков (100 ед·мл⁻¹ пенициллина, 100 мкг·мл⁻¹ стрептомицина), 1% фунгинона (25 мкг·мл⁻¹ амфотерицина В) и 12%-ной фетальной коровьей сыворотки («Gibco», США). Клетки культивировали в инкубаторе при 37 °С в атмосфере 5% CO₂ при повышенной влажности.

Образцы пленок стерилизовали в автоклаве в течение 40 мин при температуре 120 °С и давлении 1.5 Торр. Пленки нарезали на круглые фрагменты и помещали в лунки 24-луночного культурального планшета; добавляли суспензию клеток (25 · 10³ клеток) в полной культуральной среде. Для сравнения использовали клетки, выращенные на культуральном пластике (полистироле).

МТТ-тест проводили через 4 сут культивирования клеток; в каждую лунку добавляли по 100 мкл рабочего раствора МТТ и образцы инкубировали в течение 2 ч. Полученные кристаллы формазана экстрагировали добавлением в клетки 1 мл ДМСО. Оптическую плотность полученного раствора регистрировали с использованием спектрофотометра «SPECTROstar». Для регистрации абсорбции формазана использовали длину волны 570 нм, для отсекающего фонового сигнала — 690 нм. Оптическая плотность этого раствора коррелирует с количеством жизнеспособных клеток. Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения MARS Data Analysis Software, Microsoft Office Excel 16.

Обсуждение полученных результатов

В качестве объектов исследования в работе выбраны пленочные образцы гибридных композитов на основе двух СПУИ, содержащих фраг-

менты, аналогичные фрагментам цепи выпускаемых промышленностью полиимидов: поли(оксидифенилен)пиромеллитимида [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] и полиэфиримида на основе м-ФДА и диангидрида А [(А-ТДИ-2300-ТДИ-А)(МФДА)]. Все исходные вещества, включая ароматические диамины, диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот, ППГ и ТДИ — коммерчески доступные реагенты. Методы синтеза СПУИ достаточно подробно разработаны^{21–25} и доступны для технологии. В качестве наполнителей выбраны частицы технического углерода (сажи) и углеродные наночастицы (графен и углеродные нановолокна). Наполнители различаются по размерам, структурной организации и по стоимости.

Матричные СПУИ относятся к числу эластомеров, на что указывают данные динамического механического анализа (ДМА) этих полимеров: температуры стеклования T_g находятся в отрицательной области температур по шкале Цельсия, кривые ДМА характеризуются участками практической независимости модуля накопления и тангенса угла механических потерь от температуры, значения удлинения при разрыве достигают сотен процентов^{21–25}. На рисунках 1 и 2 показано, как свойства матричных СПУИ изменяются при введении в них выбранных наполнителей.

По максимумам кривых $\text{tg}\delta(T)$ (см. рис. 1), которые определяют переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние, были определены значения T_g композитов. Исходный СПУИ

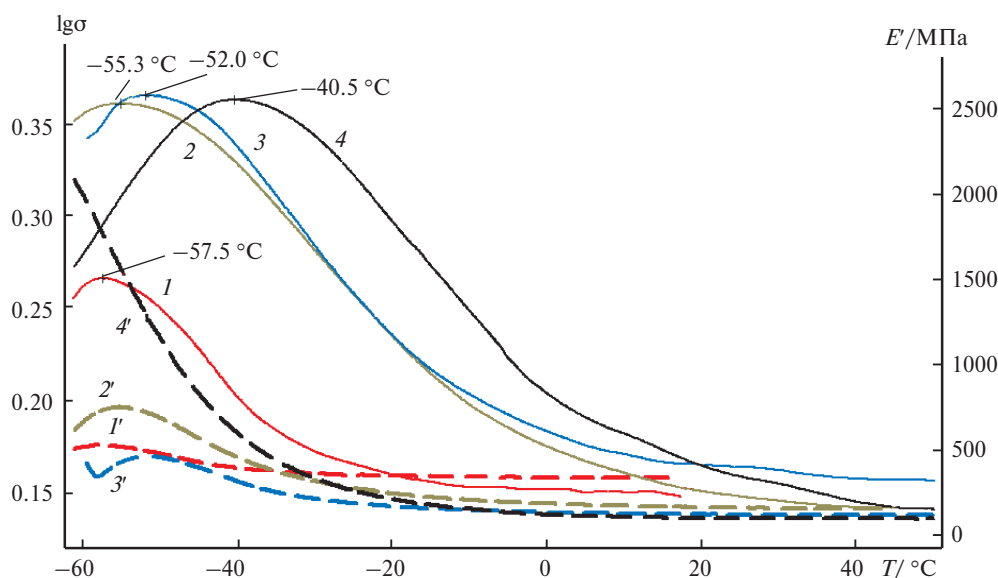


Рис. 1. Температурные зависимости модуля накопления E' (сплошные линии) и тангенса механических потерь $\text{tg}\delta$ (штриховые линии) для образцов: СПУИ [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] (кривые 1 и 1' соответственно), композита с содержанием 3 мас.% УНВ (кривые 2 и 2'), композита с содержанием 0.5 мас.% графена (кривые 3 и 3'), композита с содержанием 20 мас.% СП (кривые 4 и 4').

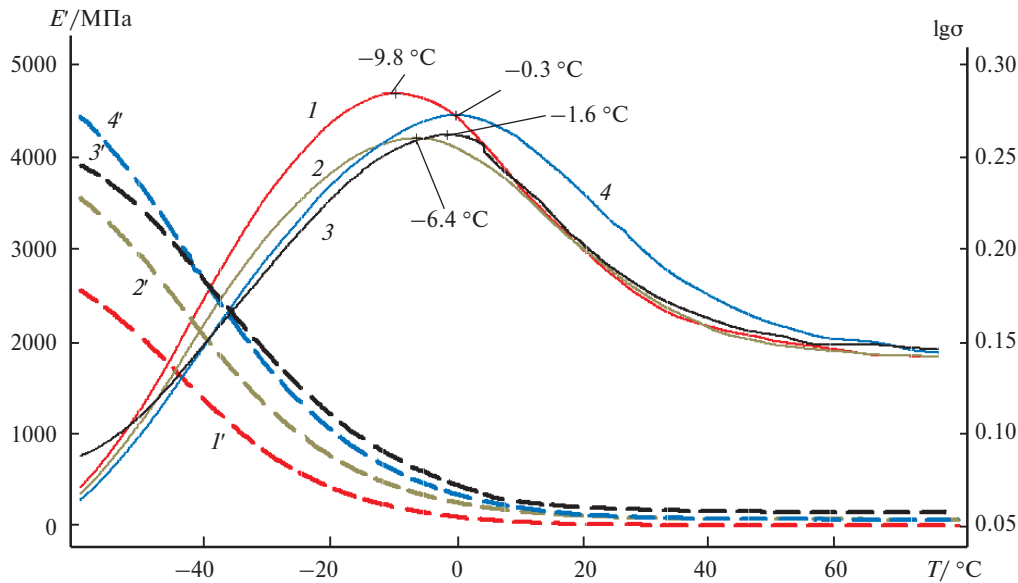


Рис. 2. Температурные зависимости модуля накопления E' (сплошные линии) и тангенса механических потерь $\text{tg}\delta$ (штриховые линии) для образцов: СПУИ [(А-ТДИ-2300-ТДИ-А)(МФДА)] (кривые 1 и 1' соответственно), композита с содержанием 3 мас.% УНВ (кривые 2 и 2'), композита с содержанием 0.5 мас.% графена (кривые 3 и 3'), композита с содержанием 20 мас.% СП (кривые 4 и 4').

структуры [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] имеет $T_g = -57.5^\circ\text{C}$. Введение различных углеродных частиц (УНВ, графен и сажа) с разной геометрией приводит к смещению значений T_g в область повышенных температур. При введении в матричный СПУ сажи в количестве 20 мас.% значение T_g композита смещается на 17°C и составляет -40.5°C ; модуль упругости возрастает до 2000 МПа (при -60°C). Обращает на себя внимание наличие на кривых ДМА участков практической независимости от температуры, так называемой каучукоподобной эластичности, что характерно для эластомеров.

Исходный СПУИ [(А-ТДИ-2300-ТДИ-А)(МФДА)] имеет $T_g = -10^\circ\text{C}$. Введение наполни-

телей вызывает сдвиг T_g композитов в положительную область. Самый сильный эффект наблюдается при наполнении матричного СПУ сажей в количестве 20 мас.%. В целом результаты испытаний пленок композитов, проведенных методов ДМА (см. рис. 1, 2), указывают, что исследованные в работе композиты, проявляют свойства эластомеров. Это представление подтверждается при анализе кривых растяжения исследованных пленок при комнатной температуре (табл. 1).

Как следует из таблицы 1, величины относительного разрывного удлинения образцов имеют размерность сотен процентов. Наблюдается закономерная тенденция к снижению прочности при растяжении и росту модуля упругости ком-

Таблица 1. Деформационно-прочностные свойства и электропроводность пленок исходных СПУИ [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] и [(А-ТДИ-2300-ТДИ-А)(МФДА)], а также их композитов с углеродными частицами

Образец	Прочность		ε (%)	σ	σ'
	МПа			$\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	
СПУИ (ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)					
исходный	26. 1±2.2	7.2±0.4	920±32	10 ⁻¹¹	<10 ⁻⁶
содержащий 20% технического углерода	7.1±0.5	16.3±1.1	80±12	5 · 10 ⁻⁴	1.1
содержащий 3% УНВ	7.8±0.2	8.5±0.6	397±21	10 ⁻³	0.85
содержащий 0.5% графена	9.5±0.6	6.9±0.3	411±31	10 ⁻⁵	<10 ⁻⁶
СПУИ (А-ТДИ-2300-ТДИ-А)(МФДА)					
исходный	34.2±2.3	15.3±0.8	956±40	10 ⁻¹¹	<10 ⁻⁶
содержащий 20% технического углерода	11.4±0.9	33.1±2.4	380±15	10 ⁻¹¹	<10 ⁻⁶
содержащий 3% УНВ	24.3±1.3	12.6±0.9	1234±45	10 ⁻⁴	<10 ⁻⁶
содержащий 0.5% графена	18.4±1.1	20.2±1.3	586±35	10 ⁻⁶	0.01

Примечание. E — модуль упругости; ε — деформация до разрыва; σ — электропроводность (по двух электродной схеме); σ' — электропроводность (по четырех электродной схеме).

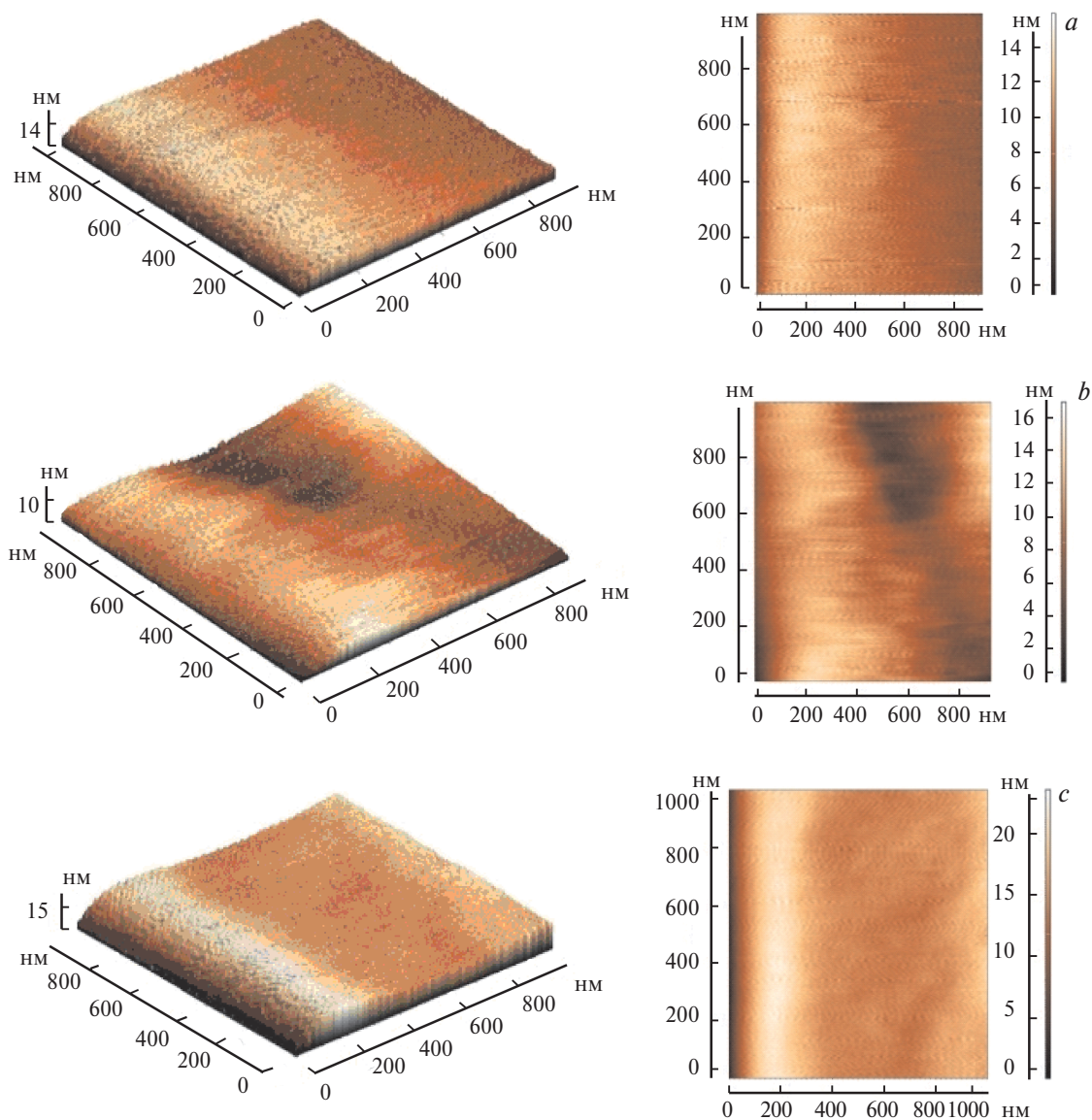


Рис. 3. Топография поверхности матричного СПУИ (а) и композиционных пленок, содержащих 20 мас.% сажи (b) и 3 мас.% углеродных нановолокон (с). Размер исследуемых поверхностей 1×1 мкм.

позиционных материалов. Изменение механических характеристик связано с высоким наполнением (в случае СП до 20 мас.%) материала углеродными частицами.

Полученные значения механических характеристик композиционных материалов на основе сополи(уретан-имидов), наполненных углеродными наночастицами, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к биоэлектродам^{31,32}.

Такие материалы должны обладать низким модулем упругости. Человеческие ткани имеют модуль упругости в диапазоне от 10 ГПа (для костей) до 1 кПа (для некоторых мягких тканей)^{30,33}. Материалы с более низким модулем упругости обеспечивают лучшую передачу сигнала³⁴. Механические характеристики СПУИ даже при наполнении углеродными частицами в

количестве 20 мас.% позволяют использовать данный полимерный материал для разработки на его основе гибких матриц и биоэлектродов. В биомедицинских технологиях большое внимание уделяется вопросам применения электрических полей для лечения ран кожи и мягких тканей³⁵. Электрическая стимуляция тканей в зоне повреждения может уменьшить инфекцию, повысить клеточный иммунитет, увеличить перфузию физиологических жидкостей и лекарственных препаратов. Электрический сигнал способен индуцировать миграцию, пролиферацию и дифференцировку клеток, выработку внеклеточного матрикса, что, в свою очередь, влияет на формирование грануляционной ткани, восстановление иннервации и ангиогенеза, которые в комплексе обеспечивают более быстрое и эф-

фективное заживление ран³⁶. В связи со сказанным выше представляется необходимой оценка электрических свойств синтезированных в работе гибридных электропроводящих пленок.

В таблице 1 приведены значения электропроводности композиционных материалов, наполненных углеродными наночастицами, в сравнении с матричными СПУИ [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] и [(А-ТДИ-2300-ТДИ-А)(МФДА)]. Из приведенных данных видно, что введение углеродных частиц в матрицу [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] увеличивает удельную объемную проводимость от 10^{-11} до 10^{-3} См $\cdot$ м $^{-1}$. Значения удельной объемной электропроводности композитов, полученных на основе матрицы [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] и содержащих 20 мас.% сажи и 3 мас.% углеродных волокон, соответственно, близки по своим значениям, которые составляют примерно 10^{-4} — 10^{-3} См $\cdot$ м $^{-1}$. При этом эффект от введения в матрицу [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] графена ниже: величина удельной объемной электропроводности соответствующего композита составляет 10^{-5} См $\cdot$ м $^{-1}$. Можно предположить, что отмеченные различия связаны с физическими особенностями структуры выбранных углеродных частиц. Следует отметить, что высокие значения удельной объемной электропроводности композиционных материалов свидетельствует о формировании проводящего кластера, состоящего из углеродных частиц. Поверхностная проводимость больше по величине на 3—4 порядка, чем в объеме, что позволяет сделать вывод о преимущественной локализации проводящих частиц в приповерхностной области.

Из приведенных данных по электропроводности композитов (см. табл. 1) следует, что использование матрицы [(А-ТДИ-2300-ТДИ-А)(МФДА)] в целях работы менее предпочтительно, чем матрицы [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)]: значения удельной объемной проводимости в первом случае на 1–2 порядка ниже по величине. Весьма вероятно, указанное обстоятельство обусловлено различиями во взаимодействии частиц наполнителей с матричными полимерами, то есть из композитов, исследованных в работе, практический интерес представляют электропроводящие образцы на основе матрицы [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)], наполненные сажей и углеродными нановолокнами.

Величины угла смачивания исследованных в работе композитов на основе матрицы [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] и наполненных сажей и углеродными нановолокнами находятся в диапазоне 68—71°. Известно³⁷, что оптимальный для адгезии и роста клеток угол смачивания водой поверхности пленки составляет примерно 70°, но для лучшего прикрепления клеток поверхность должна иметь развитый микрорельеф (шероховатость)³⁸.

Морфологические особенности поверхности образцов композитов на основе матрицы [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 3—6).

На рисунках 4—6 представлены гистограммы распределения структурных элементов на исследуемой поверхности по длине и ширине.

В таблице 2 приведены значения параметров шероховатости поверхности композиционных

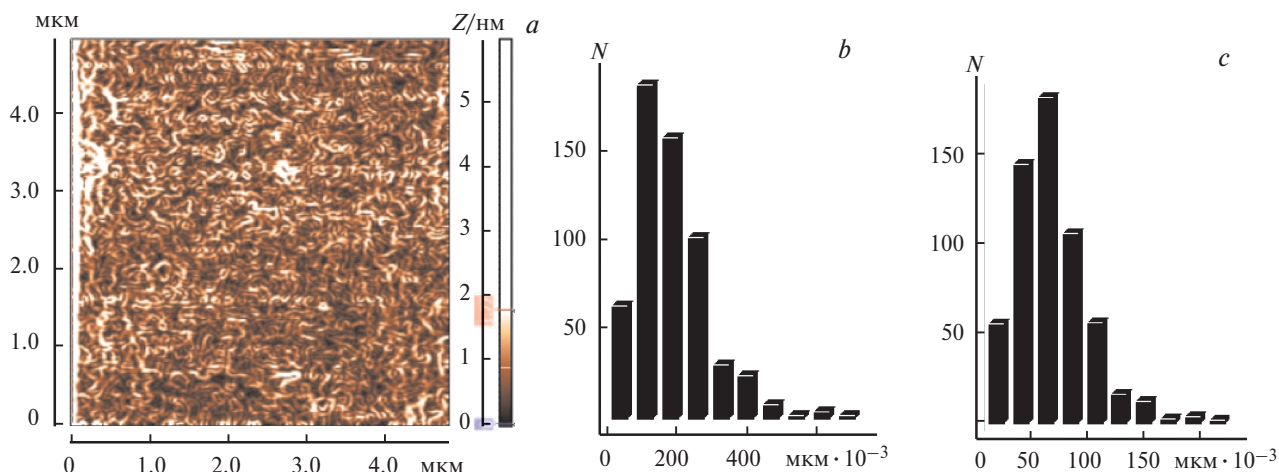


Рис. 4. Изображение, полученное методом АСМ, поверхности образца пленки матричного СПУИ [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] в режиме Gradient Image (a), гистограммы распределения структурных элементов на данном изображении по длине (b) и ширине (c).

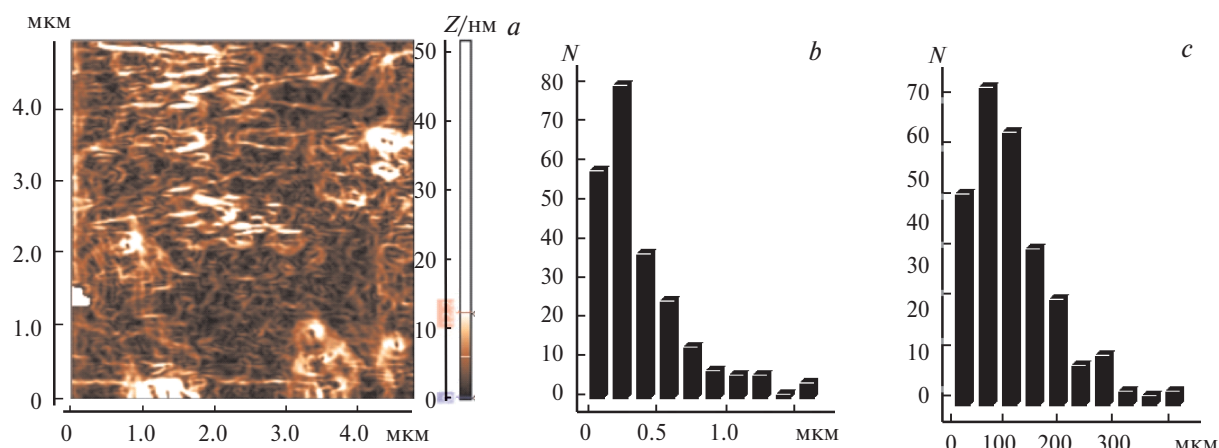


Рис. 5. Изображение, полученное методом АСМ, поверхности образца пленки образца композита СПУИ строения [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)], наполненного сажей (20 мас.%), в режиме Gradient Image (a), гистограммы распределения структурных элементов на данном изображении по длине (b) и ширине (c).

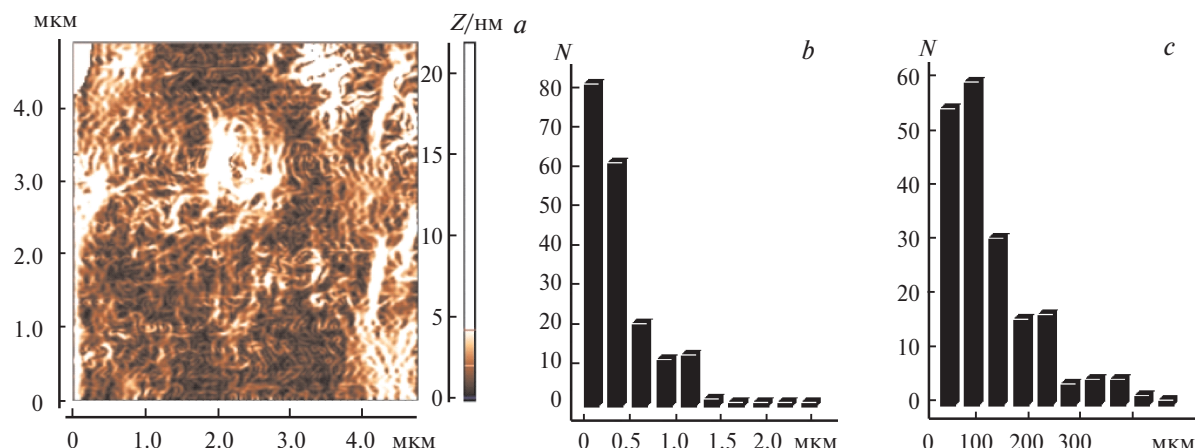


Рис. 6. Изображение, полученное методом АСМ, поверхности композита СПУИ [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)], наполненного углеродными нановолокнами (3 мас.%), в режиме Gradient Image (a), гистограммы распределения структурных элементов на данном изображении по длине (b) и ширине (c).

материалов, рассчитанные по данным АСМ-изображений.

Шероховатость поверхности увеличивается при введении в матричный СПУИ углеродных частиц. Наиболее существенные изменения топографии поверхности наблюдаются при введении сажи в количестве 20 мас.%, что подтверждается АСМ-изображениями (см. рис. 3 и 5). Изменение морфологии поверхности связано

с высоким (20 мас.%) наполнением материала углеродными частицами и вероятной их агломерацией. Из рисунков 4—6 видно, что при введении углеродных наночастиц наблюдается увеличение размера структурных элементов по длине и ширине и изменение морфологии поверхности композиционных материалов, подтвержденное расчетом шероховатости поверхности (см. табл. 2). Ширина структурных элементов при

Таблица 2. Максимальный перепад высот (Rz) по 10 точкам поверхности исследуемых образцов и погрешность измерения (СКО), рассчитанные по данным АСМ

Образец	Rz/нм	СКО/нм
Матричный сополи(эфир-имид) [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)]	129	70
Композит сополи(эфир-имида) [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)], наполненный сажей (20 мас.%)	441	198
Композит сополи(эфир-имида) [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)], наполненный углеродными нановолокнами (3 мас.%)	250	97

введении углеродных наночастиц увеличивается в два раза, при этом длина структурных элементов изменяется в зависимости от морфологии введенных частиц. Максимальный размер структурных элементов при введении в матричный полимер частиц сажи составляет 1.5 мкм, углеродных нановолокон — 2.5 мкм.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволяет исследовать химический состав поверхности композиционной пленки и выявить изменения химического состава поверхности при нагревании композита. Эффективное использование материалов биомедицинского назначения предполагает возможность их стерилизации. Одним из наиболее распространенных способов стерилизации является автоклавирование образцов при температуре 100–120 °С. Поэтому в данной работе проведено исследование химического состава поверхности композиционных материалов при температурах 25 и 100 °С соответственно.

На рисунках 7 и 8 приведены C1s, РФЭС-спектры внутренних уровней образцов.

Анализ формы спектров РФЭС в области C1s дает возможность оценить присутствие углеродных частиц в поверхностном слое полимера. Разложение спектра C1s композиционной пленки, содержащей 20 мас.% сажи, показывает, что спектр имеет сложный характер, связанный с присутствием в области первого пика при 283–285 эВ двух составляющих: C—C и C—H,

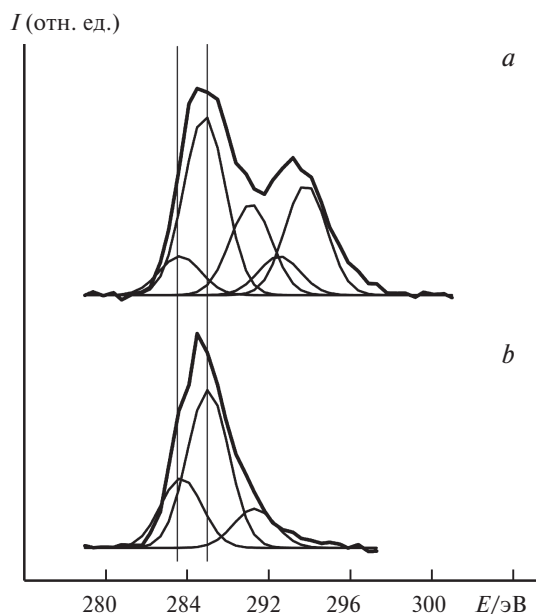


Рис. 7. Рентгеноэлектронные спектры C1s композитов [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)], наполненных сажей (20 мас.%): 25 (a), 100 °С (b).

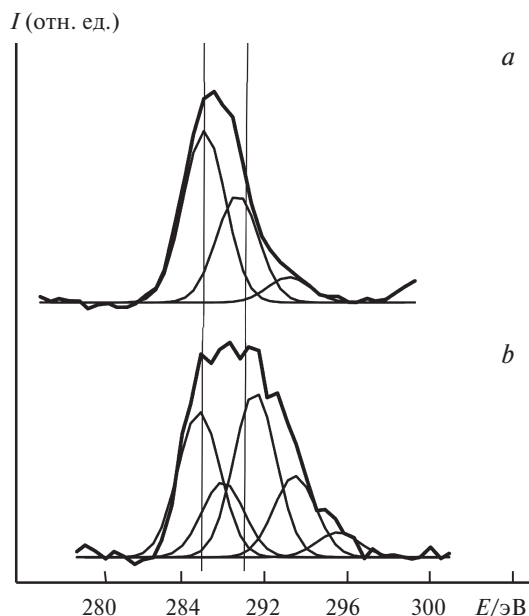


Рис. 8. Рентгеноэлектронные спектры C1s композитов [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)], наполненных углеродными волокнами (3 мас.%): 25 (a), 100 °С (b).

а также кислородсодержащих групп в области второго пика 286–290 эВ: C—O; C=O; O=C—O. При нагревании полуширина C1s спектра уменьшается и возрастает пик в области 284 эВ, характерный для составляющей спектра C—C-связи с sp^2 -гибридизацией атомов углерода, при этом исчезает пик, относящийся к O=C—O-связям, то есть в результате нагрева композиционной пленки в поверхностном слое имеет место изменение концентрации активных функциональных групп.

C1s РФЭС-спектр композиционной пленки, содержащей 3 мас.% углеродного нановолокна, при комнатной температуре состоит из трех составляющих: 285 эВ (C—H) и в области 286–290 эВ (C—O; O=C=O). При нагревании до 100 °С спектр уширяется и в области 286–292 эВ. Появление пика в области 286 эВ можно отнести к C—C-составляющей с sp^3 -гибридизацией атомов углерода и, соответственно, к увеличению концентрации углеродных нановолокон в поверхностном слое.

Анализ химического состава поверхности показал, что при комнатной температуре в поверхностном слое в композите, наполненном сажей, концентрация активных функциональных групп на углеродных частицах выше. Значительная концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое способствует повышению гидрофильности ее поверхности. Таким образом, исследование композитов методом РФЭС показало, что в процессе автоклави-

рования какие-либо значительные деструкционные изменения в поверхности композитного материала не обнаруживаются, материал можно подвергать стерилизации и использовать многократно.

Стандартным методом оценки жизнеспособности живых клеток на поверхности полимерных субстратов (подложек) является МТТ-тест, который заключается в определении митохондриальной активности клеток^{4,5}. Он основан на восстановлении (4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2*H*-тетразолиум бромида (МТТ) клеточными ферментами с образованием нерастворимого в водной среде формазана, количество которого коррелирует с количеством жизнеспособных клеток. Формазан переводят в раствор путем добавления диметилсульфоксида, его концентрацию определяют оптическим методом с помощью спектрофотометра, раствор формазана поглощает свет на длине волны около 570 нм.

В представленной работе дермальные фибробласты человека культивировали на поверхности пленок композита СПУИ [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)], наполненного сажей (20 мас.%). Указанный композит выбран как характеризующийся наивысшими показателями электропроводности среди исследованных в работе композитов. МТТ-тест проводили после одних и четырех суток культивирования клеток на поверхности исследованных образцов. Результаты МТТ-тестов представлены на рисунке 9.

Как видно на рисунке 9, оптическая плотность раствора четырехсуточного образца выше, чем односуточного образца, что свидетельствует о жизнеспособности клеток в условиях эксперимента. Из результатов исследований цитотоксич-

ности *in vitro* следует, что пленки композита [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)], наполненного сажей (20 мас.%), практически нецитотоксичны (биоактивны), они поддерживают адгезию, выживаемость и пролиферацию дермальных фибробластов человека.

Разумно полагать, что показатели МТТ-тестов гибридных композиций СПУИ относительно культурального пластика могут быть выше, если в синтезе полимеров в качестве исходных веществ вместо полиэтиленгликоля (сравнительно дешевого полиола) использовать полидиолы, содержащие сложноэфирные связи.

Результаты исследования синтезированных в нашей работе гибридных пленок *in vitro* на цитотоксичность в сочетании с характеристиками механических и электрических свойств этих пленок позволяют сделать вывод о том, что электропроводящие гибридные пленки эластомерных сополи(уретан-имидов) представляют потенциальный интерес для биомедицинского материаловедения³⁹.

Таким образом, с использованием в качестве матрицы известных сополи(уретан-имидов) [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)] и [(А-ТДИ-2300-ТДИ-А)(МФДА)] получены новые электропроводящие композиты с техническим углеродом (сажей), углеродными нановолокнами и графеном. Показано, что композиты обладают свойствами высокопрочных эластомеров, образцы пленок характеризуются величинами деформации порядка сотен процентов и низкими значениями модуля накопления. Среди исследованных композитов имеются образцы, величины удельной объемной электропроводности которых составляют до $1.1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. МТТ-тесты композита с наибольшей электропроводностью демонстрируют отсутствие цитотоксичности образцов. Поверхности композитных пленок обладают микрорельефом, который способствует адгезии и пролиферации клеток.

Совокупность свойств синтезированных электропроводящих гибридных пленок позволяет допустить, что композиционные пленки на основе сополи(уретан-имидов) и углеродных частиц могут быть использованы для разработки биоэлектронных устройств, с помощью которых можно исследовать влияние электрического поля на поведение различных типов клеток.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания (рег. №124013000726-6 «Полимерные

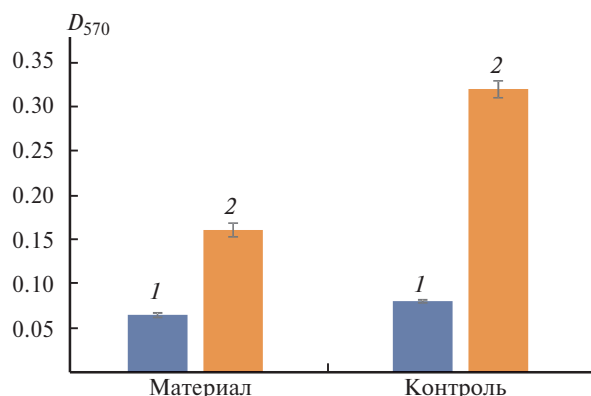


Рис. 9. Результаты МТТ-теста с использованием дермальных фибробластов человека, культивированных в течение одних (1) и четырех суток (2) на поверхности субстрата — композита СПУИ структуры [(ПМ-ТДИ-2300-ТДИ-ПМ)(ДАДФЭ)], наполненного сажей (20 мас.%), и культурального пластика (контроль).

и композиционные материалы для перспективных технологий»).

Соблюдение этических норм

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список литературы

1. Y. Long, H. Wei, J. Li, G. Yao, B. Yu, D. Ni, A.L. Gibson, X. Lan, Y. Jiang, W. Cai, X. Wang, *ACS Nano*, 2018, **12**, 12533—12540; DOI: 10.1021/acsnano.8b07038.
2. R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartmell, *Acta Biomaterialia*, 2014, **10**, Issue 6, 2341—2353; DOI: 10.1016/j.actbio.2014.02.015.
3. P. Zarrintaj, B. Bakhshandeh, M. Reza Saeb, F. Sefat, I. Rezaeian, M. Reza Ganjali, S. Ramakrishna, M. Mozafari, *Acta Biomaterialia*, 2018, **72**, 16—34; DOI: 10.1016/j.actbio.2018.03.042.
4. K. Ashtari, H. Nazari, H. Ko, P. Tebon, M. Akhshik, M. Akbari, S. Naghavi Alhosseini, M. Mozafari, B. Mehravi, Ma. Soleimani, R. Ardehali, M. Ebrahimi Warkiani, S. Ahadian, A. Khademhosseini, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2019, **144**, 162—179; DOI: 10.1016/j.addr.2019.06.001.
5. R. Dong, P. X. Ma, B. Guo, *Biomaterials*, 2020, **229**, 119584; DOI: 10.1016/j.biomaterials.2019.119584.
6. R. Venugopalan, R. Ideker, *Bioelectrodes, in Biomaterials Science*, 2013.
7. Y. Lu, Y. Wang, J. Zhang, X. Hu, Z. Yang, Y. Guo, Y. Wang, *Acta Biomaterialia*, 2019, **89**, 217—226; DOI: 10.1016/j.actbio.2019.03.018.
8. G. Zhao, Y. Feng, L. Xue, M. Cui, Q. Zhang, F. Xu, N. Peng, Z. Jiang, D. Gao, X. Zhan, *Acta Biomaterialia*, 2022, **139**, 190—203; DOI: 10.1016/j.actbio.2021.03.073.
9. C. Zhang, M.-Hsuan Hsieh, S.-Yi Wu, S.-Hong Li, J. Wu, S.-Ming Liu, H.-Ji Wei, R. D. Weisel, H.-Wen Sung, R.-Ke Li, *Biomaterials*, 2020, **231**, 119672; DOI: 10.1016/j.biomaterials.2019.119672.
10. Wang, Min, *Reference Module in Biomedical Sciences || Materials and Their Biomedical Applications*, 2018, 1—18; DOI: 10.1016/B978-0-12-801238-3.99860-X.
11. E. M. Tottoli, R. Dorati, I. Genta, E. Chiesa, S. Pisani, B. Conti, *Pharmaceutics*, 2020, **5**, 735; DOI: 10.3390/pharmaceutics12080735.
12. Y. Marois, R. Guidoin, *Biocompatibility of Polyurethanes*, In Madame Curie Bioscience Database [Internet], Austin (TX): Landes Bioscience; 2000—2013, Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK6422>.
13. C. P. Catalin, M. M. Aflori, D. F. Radu, R. D. Rusu, *Biocompatibility of Polyimides: A Mini-Review*. Materials, 2019, **12**, 3166; DOI: 10.3390/ma12193166.
14. P. Morgan, *Carbon Fibers and Their Composites*, CRC Press, 2005, P. 120; <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420028744/carbon-fibers-composites-peter-morgan> ; DOI: 10.1201/9781420028744.
15. О. В. Лебедев, Дис. канд. физ.-мат. наук, ИСПМ РАН, Москва, 2020, с. 221; https://www.chph.ras.ru/images/dissertations/lebedev_ov/lebedev_disser.pdf.
16. И. В. Митрофанова, И. В. Мильто, И. В. Суходоло, Г. Ю. Васюков, *Бюллетень сибирской медицины*, 2014, **13**, № 1, 135—1444; DOI: 10.20538/1682-0363-2014-1-135-144.
17. A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers, Synthetic Metals*, 2001, **125**, 11—22; DOI: 10.1016/S0379-6779(01)00508-2.
18. G. Baolin, L. Glavas, A.-Chr. Albertsson, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 1263—1286; DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.06.003.
19. A. Kamalov, N. Smirnova, K. Kolbe, M. Borisova, S. Bystrov, A. L. Didenko, E. Vlasova, V. Yudin, *J. Appl. Polymer Sci.*, 2022, **139**, 1—9 (e53024); DOI: 10.1002/app.53024.
20. A. M. Kamalov, K. S. Celujko, K. A. Kolbe, N. V. Smirnova, M. E. Borisova, P. N. Bondarenko, G. V. Vaganov, A. L. Didenko, V. E. Yudin, *J. Physics: Conference Series*, 2021, **2103**, No 012051, P. 1—5; DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012051.
21. А. Л. Диденко, В. Е. Смирнова, Е. Н. Попова, Г. В. Ваганов, Д. А. Кузнецов, В. М. Светличный, О. В. Толочко, Е. С. Васильева, В. Е. Юдин, В. В. Кудрявцев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2019, **68**, 1603 [A. L. Didenko, V. E. Smirnova, E. N. Popova, G. V. Vaganov, D. A. Kuznetsov, V. M. Svetlichnyi, O. V. Tolochko, E. S. Vasilyeva, V. E. Yudin, V. V. Kudryavtsev, *Russ. Chem. Bull.*, 2019 **68**, 1603; DOI: 10.1007/s11172-019-2599-8].
22. А. Л. Диденко, В. Е. Смирнова, Г. В. Ваганов, Е. Н. Попова, О. В. Толочко, Е. С. Васильева, Д. А. Кузнецов, В. Ю. Елоховский, А. Г. Иванов, В. М. Светличный, В. Е. Юдин, В. В. Кудрявцев, *Журн. прикладной химии*, 2020, **93**, 54 [A. L. Didenko, V. E. Smirnova, G. V. Vaganov, E. N. Popova, O. V. Toloshko, E. S. Vasilyeva, D. A. Kuznetsov, V. Yu. Elokhovskii, A. G. Ivanov, V. M. Svetlichnyi, V. E. Yudin, V. V. Kudryavtsev, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2020, **93**, 54; DOI: 10.1134/S0044461820010053.
23. А. Л. Диденко, Д. А. Кузнецов, В. Е. Смирнова, Е. Н. Попова, Г. В. Ваганов, А. Г. Иванов, В. Е. Юдин, В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, **69**, 369 [A. L. Didenko, D. A. Kuznetsov, V. E. Smirnova, E. N. Popova, G. V. Vaganov, A. G. Ivanov, V. E. Yudin, V. M. Svetlichnyi, V. V. Kudryavtsev, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69**, 369; DOI: 10.1007/s11172-020-2769-8].
24. D. A. Kuznetsov, A. L. Didenko, V. M. Svetlichnyi, V. E. Smirnova, E. N. Popova, G. V. Vaganov, V. E.

- Yudin, V. V. Kudryavtsev, *Polymer Sci. A*, 2019, **61**, 142; DOI: 10.1134/S0965545X1902007X.
25. А. Л. Диденко, Д. А. Кузнецов, Г. В. Ваганов, В. Е. Смирнова, Е. Н. Попова, А. Г. Иванов, В. М. Светличный, В. Е. Юдин, В. В. Кудрявцев, *Высокомолекул. соединения, Сер. С*, 2020, **62**, 86; DOI: 10.31857/S2308114720020041 [A. L. Didenko, D. A. Kuznetsov, G. V. Vaganov, V. E. Smirnova, E. N. Popova, A. G. Ivanov, V. M. Svetlichnyi, V. E. Yudin, V. V. Kudryavtsev, *Polymer Sci., Ser. C*, 2020, **62**, 90].
26. V. E. Yudin, V. E. Smirnova, A. L. Didenko, E. N. Popova, I. V. Gofman, A. V. Zarbuev, V. M. Svetlichnyi, V. V. Kudryavtsev, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, **86**, 920—927.
27. □ А. Л. Диденко, Е. Н. Попова, Д. А. Кузнецов, В. Е. Смирнова, Г. В. Ваганов, А. Г. Иванов, В. В. Светличный, В. В. Юдин, В. В. Кудрявцев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, **69**, 369—377 [A. L. Didenko, E. N. Popova, D. A. Kuznetsov, V. E. Smirnova, G. V. Vaganov, A. G. Ivanov, V. V. Svetlichnyi, V. V. Yudin, V. V. Kudryavtsev, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69**, 369—377; DOI: 10.1007/s11172-020-2769-8].
28. A. L. Didenko, D. A. Kuznetsov, V. E. Smirnova, V. Yu. Elokhovskii, E. N. Popova, V. M. Svetlichnyi, V. V. Kudryavtsev, *J. International Scientific Publications: Materials, Methods, and Technologies*, 2014, **8**; ISSN 1314-7269 (Online); <http://www.scientific-publications.net> [https://www.scientific-publications.net/ru/article/1000143/\(https://www.scientificpublications.net/get/1000002/1401698332577960.pdf\)](https://www.scientific-publications.net/ru/article/1000143/(https://www.scientificpublications.net/get/1000002/1401698332577960.pdf)).
29. A. Didenko, V. Smirnova, G. Vaganov, E. Popova, V. Elokhovskii, O. Toloshko, E. Vasilyeva, D. Kuznetsov, V. Svetlichnyi, V. Yudin, V. Kudryavtsev, *Materials, Methods and Technologies*, 2018, **12**, 144—158; <https://www.scientific-publications.net/get/1000030/1536243749619408.pdf>; *Materials, Methods & Technologies*, 2018, **12**; <https://www.scientific-publications.net/ru/article/1001690/>.
30. V. A. Trapeznikov, I. N. Shabanova, A. V. Kholzakov, A. G. Ponomaryov, *J. Electron. Spectrosc. Related Phenomena*, 2004, **137—140**, 383; DOI: 10.1016/j.elspec.2004.02.115.
31. Чандани Читракар, Эрик Хедрик, Лорен Адегок, Мелани Экер, *Материалы*, 2022, **15**, 1664; DOI: 10.3390/ma15051664; <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/5/1664>.
32. Durable miniaturized bioelectronics. *Nat. Biomed. Eng.* 2017, **1**, 0053; DOI: 10.1038/s41551-017-0053.
33. ISO 10993-1:2003. Biological Evaluation of Medical Devices—Part 1: Evaluation and Testing; ISO: Geneva, Switzerland, 2003..
34. S. S. Saliterman, Biocompatibility, FDA and ISO 10993. <https://fddocuments.in/document/biocompatibility-fda-and-iso-10993.html> (accessed on 22 January 2022).
35. Y. Long, H. Wei, J. Li, G. Yao, B. Yu, D. Ni, A. L. Gibson, X. Lan, Y. Jiang, W. Cai, X. Wang, *ACS Nano*, 2018, **12**, 12533—12540; DOI: 10.1021/acsnano.8b07038.
36. B. Song, Y. Gu, J. Pu, B. Reid, Z. Zhao, M. Zhao, *Nat. Protoc.*, 2007, **2**; DOI: 10.1038/nprot.2007.205.
37. X. Solimando, J. Babin, C. Arnal-Herault, M. Wang, D. Barth, D. Roizard, J.-R. Doillon-Halmenschlager, M. Poncot, I. Royaud, P. Alcouffe, L. David, A. Jonquires, *Polymer*, 2017, **131**, 56; DOI: 10.1016/j.polymer.2017.10.007.
38. E. N. Dresvyanina, V. V. Kodolova-Chukhontseva, S. C. Bystrov, I. P. Dobrovolskaya, G. V. Vaganov, N. V. Smirnova, K. A. Kolbe, A. M. Kamalov, P. Morganti, V. E. Yudin, *Carbohydrate Polymers*, 2021, **262**, 117917; DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117917.
39. Zh. Guoxu, Zh. Hongwei, J. Guorui, J. Birui, G. Songmei, L. Zhengtang, Ge Zigang, Xu Feng, *Progress in Polymer Science*, 2022, **131**, 101573; DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101573.

Поступила в редакцию 8 мая 2024;
после доработки — 1 ноября 2024;
принята к публикации 6 ноября 2024;
опубликовано 10 декабря 2024