

СМЕСИ
ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:537.3:547.74

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ НАНОВОЛОКОН АЛИФАТИЧЕСКОГО
СОПОЛИАМИДА И ПОЛИПИРРОЛА

© 2020 г. И. Ю. Сапурина^{a,*}, В. В. Матреничев^b, Е. Н. Власова^a, М. А. Шишов^a,
Е. М. Иванькова^b, И. П. Добровольская^{a,b}, В. Е. Юдин^{a,b}

^a Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

^b Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, Россия

*e-mail: sapurina@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2019 г.

После доработки 21.08.2019 г.

Принята к публикации 03.10.2019 г.

Электропроводящий пленочный материал, предназначенный для исследований в области клеточных технологий, получен на основе двух биосовместимых полимеров – алифатического сополиамида и полипиррола. Материал состоит из гибридных нановолокон, имеющих структуру типа “волокно в оболочке”. Пленка образована микроволокнами сополиамида, которые получены методом электроформования, а затем покрыты нанослоем полипиррола. Исследования показали, что материал стабилен, не меняет своих характеристик при хранении как на воздухе, так и в водных средах. Пленка из гибридных волокон имеет высокую пористость, хорошую смачиваемость водой, достаточный уровень прочностных и деформационных характеристик. Электрическое сопротивление материала составляет 300–600 Ом/квадрат, что позволяет использовать его для целей электростимуляции пролиферативной активности клеток.

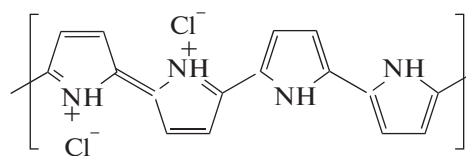
DOI: 10.31857/S2308113920010088

ВВЕДЕНИЕ

Выбор материалов для клеточных технологий и тканевой инженерии весьма ограничен, что обусловлено комплексом свойств, которые необходимы для их успешного использования. В первую очередь это биосовместимость, т.е. отсутствие негативного влияния, как самого материала, так и продуктов его биоразложения на ткани живого организма. К категории таких полимеров относят в основном природные полимеры: желатину, коллаген, альгинат, хитин и его производное хитозан [1–5]. Однако данные материалы не всегда обладают требуемыми механическими свойствами, нужной стабильностью и могут деградировать в условиях продолжительного использования и в процессе стерилизации. Синтетические полимеры биомедицинского направления включают полиуретаны полилактоиды, поликапролактамы и их сополимеры [5]. В последнее время к материалам биомедицинского назначения причислен ряд полимеров с полисопряженной структурой цепей, так называемых электропроводящих полимеров. Многочисленные исследования, опубликованные в последние

годы, демонстрируют отсутствие токсичности и долговременную биосовместимость электропроводящих полимеров в отношении различных клеточных тканей [1, 6–8].

Полипиррол – представитель класса электропроводящих полимеров, имеет органическую структуру и при этом обладает комплексом свойств, присущих полупроводникам: окислительно-восстановительной активностью, электронной и ионной проводимостью [9]. Ниже показана электропроводящая окисленная форма полипиррола, где носителями заряда являются положительные поляроны, стабилизированные анионами хлора.



При наложении внешнего потенциала состояние окисления полипиррола и, как результат, его электропроводность можно обратимо и контролируемо менять в широком диапазоне – от 10⁻⁶ до

10^1 См/см [10]. Полипиррол с его электроактивностью и управляемыми электрохимическими свойствами можно считать простейшей моделью биосистемы, воспроизводящей жизненные процессы и способной к накоплению энергии, изменению электрохимического потенциала, контролю ионного обмена и водного баланса [11, 12]. Это позволяет конструировать на базе полимера новое поколение биосенсоров, значительно расширяющих диагностические возможности как *in vitro*, так и *in vivo* исследований [13]. Помимо этого полипиррол используется для создания миниатюрных электромеханических устройств – биоактюаторов, а также для целевой доставки лекарств и пролонгации их действия [14, 15]. Полипиррол может выполнять функцию биосовместимого имплантируемого электрода, который применяется как в целях диагностики, так и для регенерации нервных тканей [16–18]. Материалы на основе полипиррола используют в качестве носителя для роста клеток. Особое внимание уделяется регенерации клеточных тканей, чувствительных к электрическим воздействиям, таких как покровные, мышечные, костные ткани, а также ткани периферической и центральной нервной системы. Показано, что биоматериалы на основе полипиррола могут значительно улучшать адгезию и пролиферацию фибробластов, миоцитов кардиомиоцитов, мезенхимальных стволовых клеток и т.д. Изучается также возможность контролируемой дифференциации стволовых клеток под действием электроактивного полимера [14, 17, 19]. Перечисленное свидетельствует о том, что материалы на основе полипиррола полезны и востребованы в биомедицинской сфере.

Механические свойства полипиррола неудовлетворительны, поэтому его, как правило, используют в составе композиционных материалов. Полипиррол совмещают с материалами, придающими электроактивному композиту необходимые механические свойства. В случае биомедицинских применений материалы, совмещаемые с полипирролом, также должны быть нетоксичны. В настоящее время получены и исследованы композиты полипиррола с рядом синтетических биомедицинских полимеров, таких как полиуретаны, полилактиды, поликапролактамы [1, 2, 20]. Однако необходимость расширения класса электроактивных биомедицинских полимерных композитов требует поиска новых материалов.

В настоящей работе в качестве носителя полипиррола используется синтетический сополимер из семейства полиамидов [21]. По химическому строению полиамиды сходны с белками и пептидами, однако значительно превосходят последние по стабильности и механическим свойствам. Отличительными свойствами полиамидов являются высокая стойкость к воздействию внешней среды, высокая прочность и износостойкость.

Полиамиды обладают биоинертностью, поэтому широко применяются в пищевой, фармацевтической промышленности и в медицине. В медицине полиамиды используются в виде лаков при производстве ортопедических изделий, а также в виде волокон для изготовления протезов, хирургических нитей, искусственных кровеносных сосудов [22].

При разработке биомедицинских материалов большое значение имеет не только состав, но и морфология материала. Так, для применения в качестве детектирующих элементов биосенсоров необходимы материалы с высокой удельной площадью поверхности детектирующей компоненты, что определяет чувствительность сенсора. При использовании в качестве носителя роста клеток также необходимы материалы с высокой удельной поверхностью. Однако помимо этого данный материал должен быть проницаем для жидкостей и газов, что обеспечивает подвод к развивающимся тканям кислорода и питательных веществ, а также отвод продуктов жизнедеятельности [23]. Важную роль при разработке новых материалов с заданной морфологией играют методы синтеза полимеров и технологии получения композитов. Электроформование – уникальный метод, позволяющий в промышленных масштабах получать полимеры в виде пористых нетканых матов, формируемых из волокон диаметром порядка микрона [4, 22, 24–26]. Эти пленки обладают высокой удельной поверхностью и превосходной газо- и влагонепроницаемостью. Важно, что “конструкционные элементы” пленок, т.е. волокна и поры (межволоконные пространства) по своим размерам сопоставимы с размерами клеток, что улучшает их совместимость, облегчая процессы сорбции и пролиферации клеточных организмов [3, 23]. Для обеспечения биосовместимости таких материалов как в процессе синтеза полимеров, так и в ходе электроформования не должны использоваться токсичные реагенты и растворители, а конечные продукты необходимо получать с высоким выходом, полностью удаляя при этом побочные продукты.

В настоящей работе приведены методы получения электропроводящего пленочного материала на основе гибридных нановолокон из алифатического сополиамида и полипиррола, который предназначен для биомедицинского использования. Сополиамид обладает биоинертностью, отсутствием остатков растворителя и других вредных примесей, что позволяет также применять его в медицине [27]. Методом электроформования из коммерчески доступного сополиамида сформирована пористая волокнистая пленка, на волокнистую структуру которой нанесен тонкий слой полипиррола. Все этапы получения композита осуществлялись при отсутствии токсичных

растворителей и реагентов. Исследован состав, морфология, электропроводящие и механические свойства материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение электроформованных пленок сополиамида

Гранулированный сополиамид ПА6/66-3 алифатического строения – это сополимер ϵ -капролактама $[-NH-(CH_2)_5-CO-]$ и гексаметилендиаминадипината $[-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-]$ с соотношением компонентов 40 : 60, молекулярной массой $M_w \sim 30 \times 10^3$, температурой плавления 188°C , производства Общества с ограниченной ответственностью “АНИД” (Россия). Для получения нановолокон методом электроформования использовали 18%-ный раствор сополиамида в смеси этанол : вода = 80 : 20 об. %, который готовили путем перемешивания при температуре 60°C в течение 3 ч. После приготовления растворы фильтровали и удаляли растворенные в них газы при давлении 0.1 атм в течение 2 ч.

Электроформование волокон проводили на лабораторной установке “Nanon-01A” (Япония). Полученные растворы помещали в электрод-фильтру диаметром 1.2 мм и подавали в электрическое поле напряженностью $E = (1.4-2.0) \times 10^5$ В/м при расстоянии между электродами 0.1–0.2 м, скорость подачи растворов $Q = (28-70) \times 10^{-5}$ см³/с. Осаждение волокон происходило на приемный электрод, который представлял собой металлическую фольгу шириной 25 см.

Метод модификации электроформованных пленок полипирролом

Образцы электроформованных материалов (пленочный материал на основе микроволокон) размером 5×10 см, закрепленные в растянутом состоянии на каркасе, погружали в водный раствор окислителя треххлористого железа с концентрацией 0.1 моль/л. После обработки окислителем и кратковременного подсушивания образец переносили в подкисленный 0.1 М соляной кислотой раствор пиррола с концентрацией 0.05 моль/л. Окислительная полимеризация пиррола протекала при температуре 4°C без перемешивания в течение шести часов. Модифицированные полипирролом и получившие черную окраску образцы многократно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе в растянутом на каркасе состоянии в течение 1 суток.

Изучение морфологии

Для исследования структуры полученных электроформованных материалов использовали сканирующий электронный микроскоп “Carl Zeiss Supra 55 VP” фирмы “Carl Zeiss” (Германия).

Перед исследованием на установке “Eiko-IB3” (“Ioncoater”) на образец мата из волокон сополиамида напыляли слой золота толщиной ~ 25 нм при ионном токе 6 мА и межэлектродном напряжении 1.5 кВ. Пленки из гибридных волокон сополиамид–полипиррол и сам порошок полипиррола обладали достаточной электропроводностью и были исследованы без напыления золота.

Спектральные исследования

Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием (ATR FTIR) регистрировали на ИК-фурье-спектрометре “Vertex-70” фирмы “Bruker” при комнатной температуре в диапазоне $4000-500$ см⁻¹ при 32 сканированиях с разрешением 4 см⁻¹ с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения Pike с рабочим элементом, изготовленным из ZnSe. При регистрации спектров однократно нарушенного полного внутреннего отражения вводили поправку, учитывающую глубину проникновения в зависимости от длины волны.

Оценка электропроводности

Поверхностное сопротивление электроформованных материалов до и после модификации их полипирролом измеряли в соответствии с тестовой методикой ААТСС 76-2005. Измерительное прижимное устройство состояло из двух платиновых полос длиной 10 мм, закрепленных в тefлоновом держателе параллельно друг другу на расстоянии 10 мм. Устройство накладывалось на образец и прижималось массой 1 кг. Результат получали путем измерения не менее пяти однотипных образцов. Измерение каждого образца с обеих сторон проводили 10 раз, после чего вычисляли его среднееарифметическое значение. Поверхностное сопротивление рассчитывали по формуле $R = R_s \times l/w$, где R – сопротивление Ом/квадрат, R_s – сопротивление в Омах, l – длина электродов, w – расстояние между электродами. Удельное электрическое сопротивление полипиррола, полученного в тех же экспериментальных условиях, определялось четырехточечным методом на образцах, спрессованных в виде таблеток. Измерения проводили с использованием вольтметра-амперметра “Keithley 2010” и источника тока “Keithley 237” при комнатной температуре и влажности.

Поверхностные свойства

Краевой угол смачивания материалов сополиамид и сополиамид–полипиррол измеряли на установке “DSA30” (“Kruss”, Германия) методом “висячей капли” при температуре 20°C . Для измерений использовали сополиамид в виде сплошной пленки. Образец сополиамид–полипиррол также представлял собой сплошную

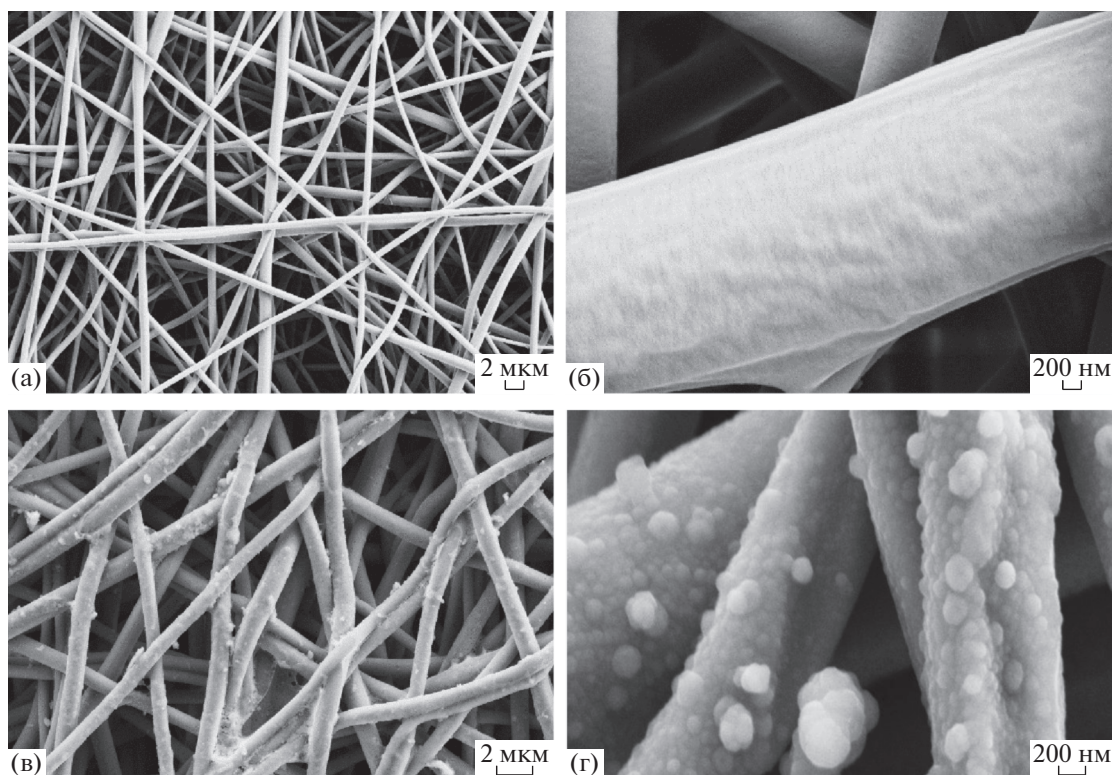


Рис. 1. Матрица сополиамида, полученная методом электроформования (а, б) и гибридные нановолокна сополиамид–полипиррол (в, г) при разном увеличении. Сканирующая электронная микроскопия.

пленку сополиамида, на которую был нанесен слой полипиррола.

Механические свойства

Деформационно-прочностные свойства материалов, полученных методом электроформования, а также материалов, модифицированных полипирролом, исследовали в режиме продольного растяжения с использованием разрывной машины “Instron 5943” (США) при комнатной температуре. Толщина исследуемых образцов 10–30 мкм, ширина ~2 мм, базовая длина 20 см. Скорость деформации образцов 1 мм/мин. Прочность образцов оценивали по максимальному значению напряжения при растяжении. Механические характеристики образцов (прочность, модуль упругости и деформацию до разрыва) рассчитывали статистическим усреднением измерений не менее двадцати образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез композита сополиамид–полипиррол

При получении пористой волокнистой пленки из сополиамида методом электроформования применялись растворы полимера в смешанном

растворителе этанол–вода, что делает процесс электроформования экологически безопасным. С использованием технологии электроформования получены образцы пленок сополиамида шириной 25 см значительной протяженности. Как было показано ранее [25], материал сополиамида, полученный методом электроформования, не содержит цитотоксичных остатков растворителя, стабилен на воздухе и в водных средах, в течение длительного времени сохраняет свою структуру и свойства. Результаты электронной микроскопии (рис. 1а, 1б) указывают на то, что пленка образована однотипными протяженными волокнами диаметром ~1 мкм. Размеры пор ~10 мкм, а пористость достигает 90%. Данный материал является превосходной пористой матрицей для использования в области клеточных технологий, однако электропроводность сополиамида согласно ГОСТ 10589–87 очень низка (менее 10^{-12} См/см).

Для придания нетканому пористому материалу электропроводящих свойств на матрицу сополиамида был нанесен электропроводящий полипиррол. Электропроводящие электроформованные материалы, содержащие полипиррол, могут быть получены двумя способами: путем введения предварительно полученного полипиррола в жидкую

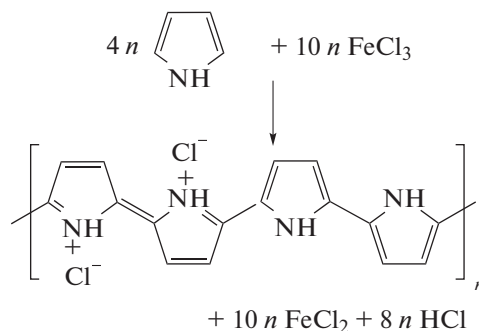
композицию, предназначенную для электроформования, и в результате нанесения слоя полипиррола на готовый пористый материал сополиамида в ходе полимеризации пиррола.

Проблемами первого способа являются плохая растворимость полипиррола и отсутствие у полимера приемлемых механических свойств. Для преодоления плохой формуемости используют смеси дисперсий полипиррола с хорошо формуемыми полимерами. Однако высокое содержание полипиррола (выше порога перколяции) ухудшает морфологию и механику электроформованного материала, в то время как при низком содержании полипиррола, электропроводность композиций не достигает желаемого уровня. Достаточно жестким ограничением служит также требование, чтобы частицы дисперсии полипиррола были существенно меньше диаметра формуемых волокон и имели вытянутую, а лучше одномерную форму [5]. Методом прямого электроформования жидких композиций, включающих полипиррол, сейчас получены волокна полипиррол–полиэтиленоксид, полипиррол–полистирол, полипиррол–полиуретан [28–32].

Технология нанесения полипиррола на готовый электроформованный материал привлекательна тем, что в случае однородного и сплошного покрытия волокон уже незначительное содержание полипиррола обеспечивает высокий уровень электропроводности и практически не влияет на механические свойства материала. Тем не менее, обеспечить нанесение сплошного тонкого слоя полипиррола на волокна сополиамида — непростая задача. Она требует хорошей совместимости полипиррола и электроформованной матрицы, а также кропотливого выбора условий полимеризации пиррола. В настоящее время методом полимеризации пиррола на поверхности электроформованных волокон получены следующие материалы: полипиррол–полиэтиленоксид, полипиррол–полистирол, полипиррол–полиакрилонитрил, полипиррол–поли(лактид-гликолевая кислота) [29, 32, 33].

Композит сополиамид–полипиррол получен вторым способом, так называемым методом *in-situ* полимеризации пиррола, когда синтез полипиррола осуществляется в присутствии в реакционной среде волокнистой электроформованной матрицы сополиамида. В этом случае синтез полипиррола может идти как в объеме реакционной среды, так и гетерофазно, т.е. непосредственно на поверхности волокон с образованием слоя электропроводящего полимера [34]. Выбор условий полимеризации позволяет корректировать вклад “объемной” и “поверхностной” реакции, обеспечивая таким образом приоритет роста нанослоя полипиррола на поверхности волокон сополиамида. С целью получения нетоксичного биосов-

местимого материала синтез полипиррола проводился в водной среде в отсутствие токсичных реагентов. Ниже приведена реакция синтеза полипиррола под действием треххлористого железа с получением полимера в окисленной электропроводящей форме.



На рис. 1 представлена морфология образцов электроформованного материала до и после модификации полипирролом. Волокна сополиамида имеют ровную, гладкую поверхность, их диаметр составляет около 1 мкм (рис. 1а, 1б). После модификации полипирролом общая структура пористой матрицы с открытым межволоконным пространством сохраняется (рис. 1в). При большем увеличении видно, что поверхность гибридных волокон теряет гладкость и становится шероховатой, она покрыта сплошным слоем сферических частиц полипиррола диаметром порядка 100 нм и их агрегатами размером до 500 нм (рис. 1в, 1г). Это типичная морфология слоя полипиррола, образовавшегося на носителе в результате “поверхностной” полимеризации [35].

Морфология полипиррола, полученного в результате “объемной” полимеризации, т.е. в отсутствие сополиамида показана на рис. 2. Когда синтез идет в объеме реакционной фазы, морфология полипиррола представлена массивом однотипных квазисферических частиц диаметром 200–500 нм. При большем увеличении видно, что они являются агрегатами более мелких частиц полипиррола.

После тщательной промывки водой и высушивания композит сополиамид–полипиррол содержит 6% полипиррола, что соответствует 89% выхода реакции полимеризации. Слой полипиррола, формируемый на поверхности, как правило, имеет хорошую адгезию к носителю, тогда как полипиррол, полученный в результате “объемной” реакции не имеет адгезии и может удаляться при промывке модифицируемой матрицы [36]. Промывка композита сополиамид–полипиррол выявила лишь следовые количества осадка полипиррола. Одновременно метод электронной микроскопии демонстрирует отсутствие продуктов “объемной” реакции полипиррола в межволоконном пространстве сополиамида. Все это свиде-

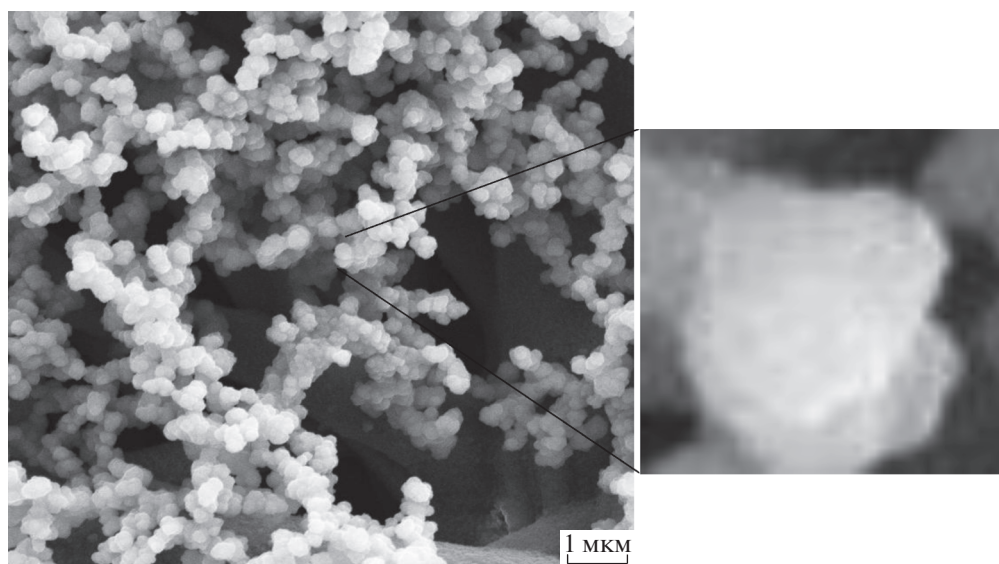


Рис. 2. Микрофотография полипиррола, синтез которого проводили в отсутствие сополиамида; справа – индивидуальная частица полипиррола. Сканирующая электронная микроскопия.

тельствует о том, что вклад “объемной” реакции мал, и практически весь полипиррол в составе композита получен в результате “поверхностной” полимеризации. Композиционный материал состоит из гибридных нановолокон со структурой типа “волокно в оболочке”, где слой полипиррола связан с волокнами сополиамида.

Формирование гибридного наноструктурированного материала чрезвычайно важно как в плане практического использования композита для роста и пролиферации клеток с применением электростимуляции, так и в плане стабильности композиционного материала. Структура типа “волокно в оболочке” практически не уменьшает межволоконные пространства и удельную площадь поверхности волокон, что необходимо для жизнедеятельности клеток. Одновременно протяженный слой полипиррола создает перколяционную сетку, которая оптимизирует электропроводность композита при низком содержании проводящей компоненты. В то же время высокая адгезия поверхностного слоя полипиррола к носителю обеспечивает долговременную стабильность гибридного композиционного материала. Компоненты композита не расслаиваются и не сегрегируют при продолжительном хранении (годы), при многократной обработке водными средами с последующим высушиванием.

В ходе синтеза полипиррол формируется в виде окисленной электропроводящей формы [36]. Однако электропроводность слоя зависит от условий полимеризации и требует контроля.

Контроль удобно проводить, либо на полипирроле, сформированном в результате “объемной” реакции и отмытом от носителя, либо на полипирроле, полученном в тех же условиях, но без носителя. По причине отсутствия “отмытого” материала контрольный образец полипиррола (рис. 2) синтезирован в тех же условиях, что и композит сополиамид–полипиррол, но в отсутствие матрицы сополиамида, и использован при дальнейшем исследовании свойств композиционного материала.

Свойства композита сополиамид–полипиррол

ИК-спектры. Целью спектрального исследования образцов был контроль состава гибридных волокон композита сополиамид–полипиррол на качественном уровне, а также установление состояния полипиррола, его степени окисления и допирования в составе композита. На рис. 3 представлены ИК-спектры композита и исходных компонентов: сополиамида и полипиррола. Спектр сополиамида содержит следующие основные полосы колебаний: 3300 см^{-1} – полоса валентных колебаний N–H (полоса Амид А); 1638 см^{-1} – полоса поглощения C=O амидной группы (полоса Амид I), 1536 см^{-1} – деформационные колебания группы NH (полоса Амид II) [37].

Основные полосы колебаний окисленной электропроводящей формы полипиррола лежат в интервале $500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. ИК-спектр содержит полосы колебаний пиррольного цикла – 1540 см^{-1} ; а также связи C–N в кольце – $1450\text{--}1470\text{ см}^{-1}$; де-

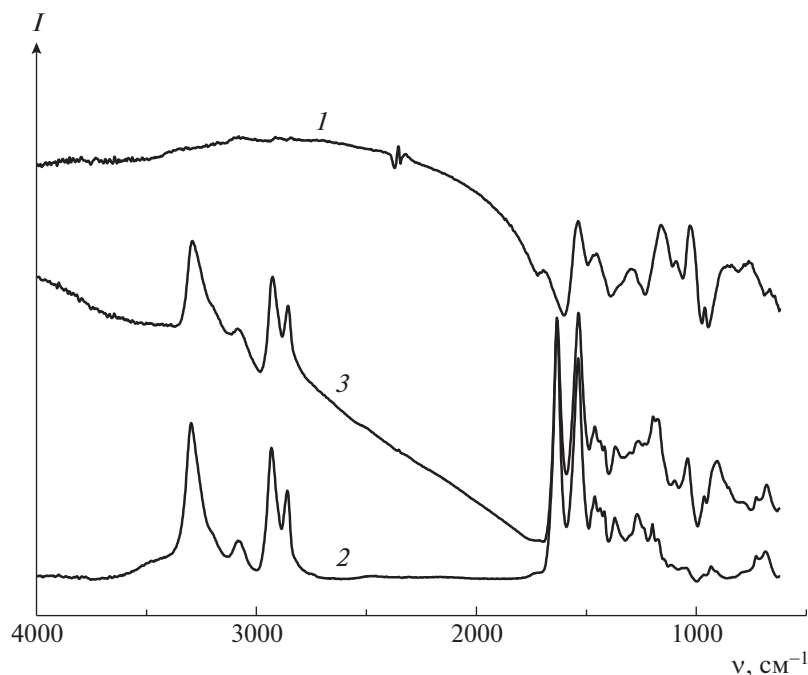


Рис. 3. ИК-спектры полипиррола (1), сополиамида (2) и гибридного композита сополиамид–полипиррол (3).

формационные колебания связей С–Н и С–N полипиррола – 1305 см^{-1} и 1180 см^{-1} ; деформационные колебания N–H^+ поляронной структуры – 1090 см^{-1} ; а также плоскостные колебания связей С–Н и С–N – $1030\text{–}1040\text{ см}^{-1}$ [38, 39]. В диапазоне выше 2000 см^{-1} находится область водородных связей, структура которых хорошо развита в электропроводящем полимере.

Композиционный материал, подавляющую массу которого составляют волокна сополиамида, содержит основные полосы колебаний сополиамида: 3292 см^{-1} – полосу валентных колебаний N–H ; 1632 см^{-1} – полосу поглощения C=O амидной группы; 1536 см^{-1} – полосу деформационных колебаний группы N–H . Присутствие полипиррола в композиционном материале подтверждается наличием полосы колебаний кольца полипиррола – 1180 см^{-1} ; полос деформационных колебаний N–H^+ поляронной структуры – 1090 см^{-1} ; а также полос плоскостных деформационных колебаний С–Н и С–N – 1042 см^{-1} . Наличие полосы поляронной структуры 1090 см^{-1} свидетельствует о том, что в составе композита полипиррол находится в окисленной электропроводящей форме. Кроме того, в отличие от сополиамида композит имеет более интенсивное поглощение в области водородных связей, что может свидетельствовать о гидрофилизации материала.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии надежно идентифицирует окисленное и допированное состояние полипиррола (его электропроводящую форму) в составе композита, несмотря на небольшую массовую долю электропроводящего полимера (6% массы). Образование слоя полипиррола на носителе обычно происходит за счет физической сорбции, без изменения спектральных характеристик компонентов. Однако в композите сополиамид–полипиррол полосы деформационных колебаний полипиррола С–Н и С–N – 1030 см^{-1} , а также полосы сополиамида 1632 см^{-1} поглощения группы C=O и 3300 см^{-1} валентных колебаний группы N–H претерпевают небольшое смещение, что возможно, указывает на химическое взаимодействие между полимерами.

Поверхностные свойства. Степень гидрофильности сополиамида и композита сополиамид–полипиррол определяли, измеряя краевой угол смачивания материалов методом “сидячей капли”. Для этого использовали сплошную пленку сополиамида и композит сополиамид–полипиррол, где полипиррол нанесен на сплошную пленку сополиамида, что позволяло нивелировать капиллярный эффект смачивания. Пленка сополиамида имеет угол смачивания водой $\Theta = 61^\circ$ и представляет собой слабо гидрофильный материал. После модификации сополиамида полипирролом капля полностью растекается по поверхно-

Таблица 1. Механические характеристики полимерных пленок на основе сополиамида и композита сополиамид–полипиррол

Образец	Прочность, МПа	Модуль Юнга, МПа	Деформация при растяжении, %
Сополиамид	3.85 ± 1.16	25.14 ± 4.55	143.50 ± 39.24
Сополиамид–полипиррол	3.56 ± 1.19	41.25 ± 9.26	99.91 ± 26.92

сти, и угол смачивания снижается до 0° . Таким образом, композит становится более гидрофильным, чем исходный сополиамид. Происходит полное смачивание поверхности полипиррола водой и водными растворами.

Электропроводность. Электрическое сопротивление исходной пленки из сополиамидных волокон, полученной методом электроформования, выше 600 МОм/квadrat ($>10^8 \text{ Ом/квadrat}$), что превышает диапазон возможных измерений используемого метода. Это ожидаемо, поскольку сополиамид является хорошим изолятором, удельное сопротивление которого выше 10^{12} Ом/см и может достигать 10^{15} Ом/см [40]. После модификации электропроводящей формой полипиррола сопротивление электроформованной матрицы снижается более чем на пять порядков и составляет $300\text{--}600 \text{ Ом/квadrat}$ с погрешностью измерения $\pm 20 \text{ Ом/квadrat}$ (для измерений одного образца). Сопротивление контрольного образца полипиррола, спрессованного в виде таблетки, составило 10 Ом/квadrat с погрешностью $\pm 4 \text{ Ом/квadrat}$. Измерения контрольного образца четырехточечным методом Ван-дер-Пау дало результат 1.0 См/см с погрешностью $\pm 0.02 \text{ См/см}$, что типично для окисленной формы полипиррола. Погрешность кондуктометрических измерений композита сополиамид–полипиррол значительно выше, чем измерений прессованного образца. Это связано с неоднородностью плотности и толщины электроформованной матрицы на различных участках. Измерения показали значительный рост электропроводности композита сополиамид–полипиррол по сравнению с сополиамидом, что также подтверждает модификацию сополиамида окисленной электропроводящей формой композита сополиамид–полипиррол. При наличии пористой волокнистой структуры композит сополиамид–полипиррол имеет сопротивление всего на один–два порядка выше, чем исходный полипиррол при содержании полипиррола, составляющем примерно 6% всего объема композита (значения плотности сополиамида и полипиррола близки к единице). Последнее сви-

детельствует о том, что покрытие имеет сплошную протяженную структуру и обеспечивает низкий порог перколяции.

Механические свойства. Исследование деформационно-прочностных свойств материалов на основе волокон сополиамида и гибридных нановолокон сополиамид–полипиррол показало, что, как и в случае определения электропроводности, результат (средний по 20 образцам) имеет высокую погрешность измерений, связанную с различием плотности и толщины электроформованной матрицы на разных участках волокнистого мата. В табл. 1 приведены данные о прочности в режиме продольного растяжения и упруго-деформационные свойства, которые определяли по относительному удлинению. Электроформованная матрица состоит из хаотически уложенных волокон сополиамида, которые связаны только адгезионными силами и физическими зацеплениями. Хотя прочность таких материалов намного меньше прочности индивидуального волокна, тем не менее, этого достаточно для изготовления матриц (скаффолдов) тканевой инженерии [41].

В результате нанесения полипиррола на поверхность волокон сополиамида прочность матрицы сополиамида практически не изменилась, однако почти на 40% увеличился модуль Юнга и на 30% уменьшилась способность матрицы к деформациям. Такой результат свидетельствует о том, что слой полипиррола, покрывающий волокна сополиамида, увеличивает их жесткость. Снижение эластичности материалов при введении электропроводящих полимеров в состав композитов отмечается и другими исследователями [42], что объясняется жесткой структурой частиц полипиррола. Сплошной слой плотно упакованных частиц создает на поверхности волокна слабodeформируемую оболочку и повышает упругие свойства материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью создания новых полимерных материалов для использования в области клеточных технологий разработан метод получения электропроводящего пористого материала на основе двух биосовместимых полимеров: алифатического сополиамида и полипиррола. Электропроводящий пористый материал представляет собой пленку толщиной несколько десятков микрон и состоит из гибридных волокон сополиамид-полипиррол диаметром менее 1 микрона. Материал получен методом электроформования сополиамида с последующим нанесением на поверхность волокон сополиамида нанослоя электропроводящего полипиррола. Пленка на основе гибридных волокон стабильна при хранении и эксплуатации, может использоваться как на воздухе, так и в водных средах. Она имеет высокопористую, влаго- и газопроницаемую структуру, гидрофильна, обладает удовлетворительными механическими свойствами и сопротивлением 300–600 Ом/квадрат, что позволяет использовать материал для электростимуляции роста клеточных тканей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-30003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaur G., Adhikari R., Cass P., Bown M., Gunatillake P.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 47. P. 37553.
2. *Smith J.R., Lamprou D.A.* // Transactions IMF. 2014. V. 92. № 1. P. 9.
3. *Quirós J., Boltes K., Rosal, R.* // Polym. Revs. 2016. V. 56. № 4. P. 631.
4. *Prabhakaran M.P., Ghasemi-Mobarakeh L., Ramakrishna S.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 11. № 4. P. 3039.
5. *Sheikha F., Macossaya J., Cantua T., Zhanga X., Hassanc M.S., Salinasa M.E., Farhangia C.S., Ahmada H., Kimd H., Bowline G.L.* // J. Mechan. Behavior Biomed. Mater. 2015. V. 4 1. № 2. P. 189.
6. *Liu S., Wang J., Zhang D., Zhang P., Oua J., Liu B., Yang S.* // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. № 12. P. 3427.
7. *Guarino V., Zuppolini S., Borriello A., Ambrosio L.* // Polymers. 2016. V. 8. № 5. P. 185.
8. *Wang X., Gu X., Yuan C., Chen S., Zhang P., Zhang T.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2004. V. 68. № 3. P. 411.
9. *Sapurina I.Yu., Kompan M.E., Zabrodskii A.G., Stejskal J., Trchova M.* // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. № 5. P. 528.
10. *Yang C., Wang X., Wang Y., Liu P.* // Powder Technol. 2012. V. 217. № 1. P. 134.
11. *Abdelhamid M.E., O'Mullane A.P., Snook G.A.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 1. P. 11611.
12. *Rodrigues J., Grande H., Otero T.F., Trigaud T., Molion J.P.* // Synth. Met. 1996. V. 83. № 1. P. 201.
13. *Park C.S., Lee C. Kwon O.S.* // Polymers. 2016. V. 8. № 7. P. 249.
14. *Otero T.F., Martinez J.G., Arias-Pardilla J.* // Electrochim. Acta. 2012. V. 84. № 1. P. 112.
15. *Bendrea A.-D., Cianga L., Cianga I.* // J. Biomater. Appl. 2011. V. 26. № 1. P. 3.
16. *Marquardt L., Sakiyama-Elbert S.E.* // Curr. Opin. Biotechnol. 2013. V. 24. № 5. P. 887.
17. *Xie J., MacEwan M.R., Willerth St.M., Li X., Moran D.W., Sakiyama-Elbert S.E., Xia Y.* // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. № 14. P. 2312.
18. *Lundin V., Herland A., Berggren M., Jager E.W.H., Teixeira A.I.* // PLoS ONE | www.plosone.org. 2011. V. 6. № 4. P. e18624.
19. *Cui Z., Yang B., Li R.-K.* // Engineering. 2016. V. 2. № 1. P. 141.
20. *Huang Z.-B., Yin G.-F., Liao X.-M., Gu J.-W.* // Front. Mater. Sci. 2014. V. 8. № 1. P. 39.
21. *Francisco D.L., Paiva L.B., Wagner A.* // Polym. Compos. 2019. V. 40. № 3. P. 851.
22. *Dobrovolskaya I.P., Popryadukhin P.V., Yudin V.E., Dresvyanina E.N., Ivan'kova E.M., Gofman I.V., Kononova C.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 10. P. 1795.
23. *Kang G., Borgens R.B., Cho Y.* // Langmuir. 2011. V. 27. № 10. P. 6179.
24. *Dobrovolskaya I.P., Lebedeva I.O., Yudin V.E., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M., Elokhovskii V.Yu.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 2. P. 246.
25. *Dobrovolskaya I.P., Popryadukhin P.V., Yudin P.V., Ivan'kova E.M., Elokhovskiy V.Yu., Weishauptova Z., Balik K.* // J. Mater. Sci., Mater. Med. 2015. V. 26. № 1. P. 538.
26. *Matrenichev V.V., Shishov M.A., Popryadukhin P.V., Sapurina I.Yu., Ivan'kova E.M., Dobrovolskaya I.P., Yudin V.E.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 10. P. 1680.
27. *Popryadukhin P.V., Popov G.I., Dobrovolskaya I.P., Yudin V.E.* // Cardiovascular Eng. Technol. 2015. V. 7. № 1. P. 78.
28. *Yanilmaz M., Sezai S.A.* // Textile Res. J. 2014. V. 84. № 12. P. 1325.
29. *Chronakis I.S., Grapenson S., Jakob A.* // Polymer. 2006. V. 47. № 5. P. 1597.
30. *Sen S., Davis F.J., Mitchell G.R.* // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 183. 012020.
31. *Yanilmaz M., Kalaoglu F., Karakas H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 125 № 5. P. 4100.
32. *Guo B., Ma P.X.* // Biomacromolecules. 2018. V. 19. № 6. P. 1764.

33. *Nair S., Hsiao E., Kim S.H.* // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. № 42. P. 5155.
34. *Sapurina I., Fedorova S., Stejskal J.* // *Langmuir.* 2003. P. 19. № 18. P. 7413.
35. *Kopecka J., Kopecky D., Vrnata M., Fitl P., Stejskal J., Trchova M., Bober P., Moravkova Z., Prokes J., Sapurina I.* // *RSC Advances.* 2014. V. 4. № 4. P. 1551.
36. *Sapurina I., Li Y., Alekseeva E., Bober P., Trchova M., Moravkova Z., Stejskal J.* // *Polymer.* 2017. V. 113. № 3. P. 247.
37. *Тарасевич Б.Н.* Справочные материалы. ИК-спектры основных классов органических соединений. МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. М., 2012.
38. *Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J.* *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* New Jersey: Wiley, 2005.
39. *Shougule M.A., Pawara S.G., Godsea P.R., Mulika N.R., Senb S., Putila V.B.* // *Soft Nanosci. Lett.* 2011. V. 1. № 1. P. 6.
40. *Liu J.-Y., Kou-Bing C., Hwang J.-F., Liu J.-Y., Kou-Bing C., Hwang J.F., Lee M.H.* // *J. Industr. Textiles.* 2011. P. 41. № 2. P. 123.
41. *Hernández-Gascón B., Peña E., Melero H.* // *Acta Biomater.* 2011. V. 7. № 11. P. 3905.
42. *Sapurina I., Stejskal J., Spirkova M., Kotek J., Prokes J.* // *Synth. Met.* 2005. P. 151. № 2. P. 93.