

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки – 16.04.01 Техническая физика
 Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ВЛИЯНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНО ОСАЖДЕННОГО ZnO ПОКРЫТИЯ НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА

УДК: 621.793:1:577.1:678.019:602.4

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Звягин Андрей Сергеевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
в.н.с ИШХБМТ	Сурменев Р.А.	к.ф.-м.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Меньшикова Е.В.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД	Винокурова Г.Ф.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель НОЦ Б.П. Венберга	Кривобоков В.П.	д.ф.-м.н., профессор		

**Результаты обучения магистров
направления 16.04.01 «Техническая физика»
(профиль «Пучковые и плазменные технологии»)**

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
P1	Демонстрировать и использовать теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, составляющих основу современной технической физики, вскрывать физическую сущность проблем, возникающих при проектировании и реализации радиационных и плазменных технологий.	Требования ФГОС (ОПК-2, ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P2	Профессионально эксплуатировать современное научное и технологическое оборудование и приборы в процессе создания и реализации радиационных и плазменных технологий	Требования ФГОС (ОПК-1). СУОС ТПУ (УК 2, УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P3	Заниматься научно-исследовательской деятельностью в различных отраслях технической физики, связанных с современными радиационными и пучково-плазменными технологиями, критически анализировать современные проблемы, ставить задачи и разрабатывать программу исследований, выбирать адекватные методы решения задач, интерпретировать, представлять и применять полученные результаты	Требования ФГОС (ОПК-5, ОПК-7, ПК-5, ПК- 8). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P4	Самостоятельно выполнять физико-технические научные исследования для прогнозирования результатов воздействия различных радиационных и плазменных потоков на вещество, а также оптимизации параметров радиационных и пучково-плазменных технологий, с использованием современных физико-математических методов, стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств.	Требования ФГОС (ОПК-6, ПК-6, 7). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P5	Разрабатывать и оптимизировать современные пучковые и плазменные технологии с учётом экономических и экологических требований, проводить наладку и испытания технологических установок и аналитического оборудования, решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ.	Требования ФГОС (ПК-12,13,14). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P6	Участвовать в проектно-конструкторской деятельности, формулировать технические задания, составлять техническую документацию, разрабатывать и использовать средства автоматизации, анализировать варианты проектных, конструкторских и технологических решений, разрабатывать проекты и проектную документацию для создания оборудования, реализующего пучковые и плазменные технологии.	Требования ФГОС (ПК-15, 16). СУОС ТПУ (УК 2, УК3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P7	Заниматься научно-педагогической деятельностью в области технической физики, участвовать в разработке программ учебных дисциплин, проводить учебные занятия, обеспечивать практическую и научно-исследовательскую работу обучающихся, применять и разрабатывать новые образовательные технологии	Требования ФГОС (ПК-9, 10, 11). СУОС ТПУ (УК 1, УК3, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P8	Владеть приёмами и методами работы с персоналом, находить оптимальные решения при реализации	Требования ФГОС (ОПК-3). СУОС ТПУ (УК 1, УК3). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7).

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
	технологий и создании продукции, управлять программами освоения новой продукции и технологий.	Критерий 5 (п. 2.4) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P9	Анализировать и систематизировать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области радиационных и пучково-плазменных технологий, внедрять новые наукоёмкие технологии, готовить документы по защите интеллектуальной собственности, разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности, осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов.	Требования ФГОС (ПК-5). СУОС ТПУ (УК 1, УК2). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P10	Развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, в течение всей жизни самостоятельно обучаться новым методам исследований, пополнять свои знания в области современной технической физики и смежных наук, расширять и углублять своё научное мировоззрение.	СУОС ТПУ (УК 6). Критерий 5 (п. 2.6) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P11	Активно общаться в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности, свободно и грамотно пользоваться русским и иностранными языками как средством делового общения	Требования ФГОС (ОПК - 7). СУОС ТПУ (УК4, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.3). Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P12	Участвовать в организации научно-исследовательских и научно-производственных работ, проявлять инициативу, брать на себя всю полноту ответственности, уметь находить творческие, нестандартные решения профессиональных и социальных задач.	Требования ФГОС (ОПК,3 ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки – 16.04.01 Техническая физика
 Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Кривобоков В.П.
 (Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ71	Звягину Андрею Сергеевичу

Тема работы:

Изучение физических механизмов влияния гидротермально осажденного ZnO покрытия на пьезоэлектрические характеристики биодергадируемых полимерных скэффолдов на основе полигидроксibuтирата	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Установка для электроформования. 2. Установка для проведения гидротермальной реакции. 3. Сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 3D (США). 4. Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100F (JEOL, Япония). 5. Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр ESCA M-Probe (Surface Science Instruments). 6. Дифрактометр XRD-6000 (Shimadzu, Япония).
---	---

	<p>7. d_{33} пьезометр Wide-Range d_{33} Tester Meter (APC International, Ltd., США).</p> <p>8. Установка для измерения потенциала поверхности.</p> <p>9. Измерение смачиваемости OCA 15 Plus (Data Physics Instruments GmbH, Германия)</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Формирование полимерных скэффолдов. 2. Гидротермальное осаждение покрытия оксида цинка на поверхность скэффолдов. 3. Исследование морфологии поверхности гибридных скэффолдов. 4. Исследование кристаллической структуры и химического состава гибридных скэффолдов. 5. Исследование пьезоэлектрической d_{33} константы и потенциала поверхности гибридных скэффолдов. 6. Исследование контактного угла смачивания гибридных скэффолдов.
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Титульный лист. 2. Enhanced piezoelectric response of hybrid biodegradable 3D poly(3-hydroxybutyrate) scaffolds coated with hydrothermally deposited ZnO for biomedical applications. 3. Скэффолды в медицине. 4. Цель и задачи. 5. Метод электроформования и материалы. 6. Процесс модифицирования скэффолдов. 7. Морфология полимерных скэффолдов. 8. Результаты ПЭМ и ЭДРС исследований. 9. Рентгеноструктурный анализ. 10. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 11. 1-е защищаемой положение. 12. Схема измерения пьезоконстанты d_{33} и потенциала поверхности. 13. Пьезоконстанта d_{33} и потенциал поверхности 14. Контактный угол смачивания. 15. 2-е защищаемое положение. 16. Заключение. 17. Список публикаций. 18. Благодарности. 19. Титульный лист.
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>

Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент ОСГН, к.ф.н., Меньшикова Е.В.
Социальная ответственность	Доцент ООД, к.т.н., Винокурова Г.Ф.
Иностранный язык	Старший преподаватель ОИЯ, Демидова О.М.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Введение	
Глава 3. Результаты и обсуждения	
Заключение	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ВНС ИШХБМТ	Сурменев Р.А.	к.ф.-м.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Звягин Андрей Сергеевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ71	Звягину Андрею Сергеевичу

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	– Амортизационные отчисления 2192 руб. – Зарплата (руководителя 56892 руб. в месяц, инженера 16462 руб. в месяц) – Бюджет затрат НИИ 228592 руб.
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Тариф на электроэнергию – 5,8 руб. за 1 кВт·ч
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	– Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды – 27.1 %.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НИИ</i>	– Сравнение с другими схожими материалами
2. <i>Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет</i>	– Иерархическая структура работ; – SWOT-анализ; – определение трудоемкости работ.
3. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Бюджет научно-технического исследования: – расчет материальных затрат; – расчет основной платы исполнителей темы; – накладные расходы; – формирование бюджета затрат.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Диаграмма Исикавы
2. Матрица SWOT
3. Альтернативы проведения НИ
4. График проведения и бюджет НИ
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН	Меньшикова Е.В.	к.ф.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Звягин Андрей Сергеевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ71	Звягину Андрею Сергеевичу

Школа	ИЯТШ	Отделение (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Тема ВКР:

Изучение физических механизмов влияния гидротермально осажденного ZnO покрытия на пьезоэлектрические характеристики биодергадируемых полимерных скэффолдов на основе полигидроксibuтирата

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Создание полимерных скэффолдов методом электроформования.
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ul style="list-style-type: none"> – ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования; – ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения; – ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
<p>2. Производственная безопасность:</p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<ul style="list-style-type: none"> – вредные вещества; – шумы; – вибрации; – электромагнитные поля; – высокое напряжение. – Использование средств индивидуальной и коллективной защиты; – соблюдение химической, электро- и пожаровзрывобезопасности.
<p>3. Экологическая безопасность:</p>	<ul style="list-style-type: none"> – попадание паров летучих растворителей в атмосферу.
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p>	<ul style="list-style-type: none"> – поражение электрическим током; – пожар; – взрыв. – Наиболее типичной чрезвычайной ситуацией является поражение электрическим током.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения общих технических дисциплин	Винокурова Г.Ф.	К.Т.Н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Звягин Андрей Сергеевич		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 127 с., 19 рисунков, 24 таблицы, 71 источник, 1 приложение, 19 л. графического материала.

Ключевые слова: электроформование, биodeградируемый полимер, полигидроксibuтират, оксид цинка, гидротермальный синтез, пьезоэлектрик, смачиваемость.

Объектом исследования являются полимерные скэффолды на основе полигидроксibuтирата (ПГБ) с осажденным гидротермальным методом покрытием оксида цинка.

Цель работы: исследовать влияние покрытия оксида цинка, полученного гидротермальным методом, на структуру, пьезоэлектрические свойства и смачиваемость ПГБ скэффолдов.

В процессе работы проводились:

1. получение полимерных скэффолдов на основе ПГБ методом электроформования;
2. модифицирование ПГБ скэффолдов путем гидротермального осаждения покрытия оксида цинка;
3. исследование морфологии, химического состава, смачиваемости и пьезоэлектрических свойств модифицированных ПГБ скэффолдов.

В результате исследований установлено:

- проведение гидротермальной реакции позволяет осадить покрытие оксида цинка на поверхность волокон ПГБ скэффолда;
- осажденное покрытие оксида цинка обладает кристаллической структурой гексагонального вюрцита
- увеличение концентрации прекурсора при проведении гидротермальной реакции с 2 до 10 М привело к значительному увеличению пьезоэлектрической d_{33} константы с $2,8 \pm 0,2$ до $10,7 \pm 1,3$ пКл/Н, в то время как увеличение

температуры с 100 до 120 °С привело лишь к незначительному увеличению пьезоэлектрической константы с $10,7 \pm 1,3$ до $13,7 \pm 1,6$ пКл/Н.

- осажденное покрытие оксида цинка позволило увеличить пьезоэлектрическую d_{33} константу ПГБ скэффолда с $2,9 \pm 0,1$ до $13,7 \pm 1,6$ пКл/Н, а генерируемое образцами напряжение с $0,58 \pm 0,02$ до $0,88 \pm 0,04$ В.
- контактный угол смачивания чистого ПГБ скэффолда составил $115,5^\circ \pm 2,7^\circ$. Осажденное покрытие оксида цинка при 2 М концентрации прекурсора позволило снизить начальное значение контактного угла смачивания до $96,7^\circ \pm 4,7^\circ$.
- после осаждения покрытия оксида цинка при измерении контактного угла смачивания капля жидкости впитывалась в скэффолд.

Оглавление

Введение	15
1 Способы получения и свойства волокнистых ПГБ скэффолдов на основе ПГБ с покрытием оксида цинка	18
1.1 Способы получения полимерных скэффолдов	18
1.2 Свойства и получение ПГБ полимера и скэффолдов на его основе.....	21
1.3 Физические и биологические свойства оксида цинка.....	25
2 Методы исследования свойств скэффолдов	27
2.1 Сканирующая электронная микроскопия	27
2.2 Просвечивающая электронная микроскопия.....	29
2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	31
2.4 Рентгеноструктурный анализ	33
2.5 Смачиваемость поверхности	34
3 Результаты и обсуждения	36
3.1 Материалы, получение и модифицирование ПГБ скэффолдов	36
3.2 Методы исследования	37
3.3 Результаты и обсуждения	40
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение....	53
4.1 Предпроектный анализ	53
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	53
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	54
4.2 Диаграмма Исикавы.....	56
4.3 SWOT-анализ.....	58

4.4	Инициация проекта	60
4.4.1	Организационная структура проекта	61
4.4.2	Ограничения и допущения проекта.....	62
4.5	План проекта	63
4.6	Разработка графика проведения НИОКР	64
4.7	Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	65
4.7.1	Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)	66
4.7.2	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	67
4.8	Основная заработная плата исполнителей темы	68
4.8.1	Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала.....	69
4.9	Отчисления во внебюджетные фонды	70
4.10	Накладные расходы.....	71
4.11	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	71
4.12	Реестр рисков проекта.....	72
4.13	Оценка сравнительной эффективности исследования	73
5	Социальная ответственность	76
	Введение	76
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	76
5.1.1	Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства	76
5.1.2	Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.....	78
5.2	Профессиональная социальная безопасность.....	80

5.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов	80
5.2.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов	81
5.3 Химическая безопасность.....	83
5.4 Электробезопасность	85
5.5 Пожарная и взрывная безопасность	88
Выводы по разделу.....	90
Заключение	92
Список публикаций.....	94
Список использованных источников	95
Приложение А	103

Введение

Восстановление поврежденных тканей является важной областью применения волокнистых полимерных материалов, полученных методом электроформования, называемых скэффолдом. Высокая пористость и волокнистая структура скэффолдов способствует адгезии и пролиферации клеток [1, 2]. Множество исследований показывают успешное применение скэффолдов на основе биodeградируемых [3, 4]. Биodeградируемые полимеры являются перспективным материалом за счет возможности их применения в таких областях как регенеративная медицина, выращивание тканей и контролируемая доставка лекарств [5].

В последнее время начали активно исследоваться пьезоэлектрические свойства полимеров для применения в области биомедицины [6]. Было выявлено, что заряженная поверхность, которая образуется при деформации пьезоэлектрического материала, положительно влияет на такие свойства клеток как адгезию, рост и морфологию [7]. По сравнению с пьезоэлектрической керамикой, которая обладает высокими пьезоэлектрическими константами, пьезоэлектрические полимеры являются гибкими материалами, а некоторые из них являются биodeградируемыми, что является существенным преимуществом для потенциального их применения в области биомедицины.

Поли(3-гидроксibuтират) (ПГБ) является наиболее распространенным синтетическим полимером за счет своей биосовместимости, способности к биodeградации и отсутствию цитотоксичности метаболитических продуктов [8]. Кроме того, за счет асимметричности кристаллической решетки, ПГБ обладает пьезоэлектрическими свойствами [9]. Уже существуют работы, в которых говорится о успешном применении пьезоэлектрических ПГБ скэффолдов для восстановления костной, кожной и нервной тканей [1, 10, 11]. Однако ПГБ обладает низкими пьезоэлектрическими константами (1,6-2 пКл/Н) по сравнению с такими пьезоэлектрическими материалами как поливинилиденфторид и его сополимеры или пьезокермика [12, 13]. Помимо

этого, скэффолды на основе ПГБ обладают гидрофобной поверхностью, которая значительно снижает адгезию, пролиферацию и рост клеток [14]. Таким образом, для улучшения свойств ПГБ скэффолдов необходимо увеличение их пьезоэлектрических свойств и улучшение смачиваемости.

Оксид цинка (ZnO) широко известен как биосовместимая, биodeградируемая керамика, обладающая антибактериальными свойствами и используемая в медицине [15-17]. Последние исследования показали, что ZnO не оказывает никакого воздействия на ДНК человеческих клеток [17]. ZnO может обладать гидрофильными свойствами, что в свою очередь позволит улучшить смачиваемость ПГБ скэффолдов [18]. Все вышеперечисленные свойства ZnO важны с точки зрения его применения в биомедицинской области и делают ZnO хорошим кандидатом для модифицирования скэффолдов. Кроме того, ZnO является пьезоэлектрическим материалом, значения пьезоэлектрической (d_{33}) константы которого могут достигать 26,7 пКл/Н [19, 20] и добавление ZnO в состав полимера увеличивает пьезоэлектрические свойства полученных гибридных материалов [21]. Таким образом, использование ZnO для модифицирования ПГБ скэффолдов позволит сохранить или даже улучшить пьезоэлектрические свойства материала по сравнению с другими способами модификации поверхности (кальций-фосфатами, металлическими частицами или плазменное травление) [22].

Для модифицирования ПГБ скэффолдов предлагается использовать осаждение ZnO покрытия гидротермальным методом. Так как осаждение покрытия в данном методе происходит из раствора, то использование такого способа осаждения позволит сформировать покрытие на всей поверхности пористого ПГБ скэффолда [23] в отличие от других методов осаждения, таких, как, например, осаждение из паровой фазы, при котором покрытие осаждается только на внешнюю поверхность ПГБ скэффолда [24]. Кроме того, гидротермальное осаждение ZnO может быть проведено при таких параметрах, которые не разрушают и не повреждают полимер [25]. Другой возможностью соединения полимерного скэффолда и ZnO является добавление частиц ZnO в

раствор полимера перед электроформованием скэффолда [16]. Однако в таком случае частицы ZnO находятся в основном внутри полимера и не оказывают значительного влияния на свойства поверхности скэффолда.

Таким образом, цель данной работы заключается в исследовании влияния покрытия оксида цинка, полученного гидротермальным методом, на структуру, пьезоэлектрические свойства и смачиваемость полимерных скэффолдов на основе ПГБ.

В задачи работы входило:

1. получить полимерные скэффолды на основе ПГБ методом электроформования;
2. модифицировать ПГБ скэффолды путем гидротермального осаждения покрытия оксида цинка;
3. исследовать морфологию, химический состав, смачиваемость и пьезоэлектрические свойства модифицированных ПГБ скэффолдов.

1 Способы получения и свойства волокнистых ПГБ скэффолдов на основе ПГБ с покрытием оксида цинка

1.1 Способы получения полимерных скэффолдов

В настоящее время существует несколько методов формирования волокнистых полимерных материалов, самыми распространенными из них являются следующие: вытягивание, темплатный синтез, электроформование (в иностранной литературе этот метод известен под названием *electrospinning*, электроспиннинг) [26].

Метод вытягивания состоит в том, что тонкое остриё слегка погружается при помощи микроманипулятора в каплю полимерного раствора (расплава) вблизи контактной границы (рис. 1). Затем остриё извлекается из капли со скоростью $\sim 10^{-4}$ м·с⁻¹ вытягивая за собой нановолокно.



Рисунок 1 – Схематическое представление получения нановолокна полимеров методом вытягивания [26]

Этим методом могут быть получены нановолокна полимеров, выдерживающих большие деформации, находясь в вязко-текучем состоянии. Длина получаемых волокон определяется скоростью отверждения волокна за счет испарения растворителя (при формировании раствора полимера) или стеклования расплава (при формировании расплава полимера). Основным недостатком данного метода является крайне низкая скорость получения волокон [26].

Темплатный метод или метод нанопильер заключается в том, что темплатная подложка, т.е. подложка с ориентированными нанопорами, определяет направление продавливания раствора полимера (рис. 2). Раствор полимера продавливается через нанопористую мембрану за счет создаваемого гидростатического давления, и сформированные нановолокна попадают в коагуляционный раствор, который состоит из: полимеризационноспособных соединений, диметилацетамида и воды.

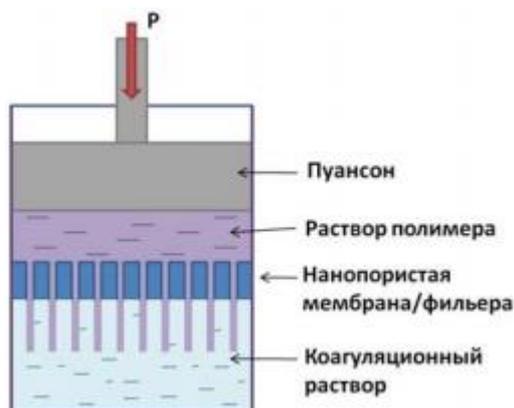


Рисунок 2 – Схема получения нановолокон полимеров темплатным методом [26]

Диаметр нановолокон определяется диаметром нанопор. В качестве нанопористой мембраны используются пористые оксиды, например, анодированный оксид алюминия, или металлические фильеры с нанопорами, сформированными лазерным сверлением. Недостатком метода является высокая сложность получения волокон желаемого диаметра [26, 27].

Метод электроформования (ЭФ) занимает особое место среди известных методов формирования полимерных волокон, отличаясь аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью, гибкостью технологического процесса и разнообразием продукции. По своему аппаратурному оформлению и характеру ЭФ является сухим бесфильерным методом, в котором деформация исходного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется исключительно электрическими силами и в едином рабочем пространстве. В качестве раствора могут использоваться:

биodeградируемые полимеры (поликапролактон, полигликолиевая кислота, полимолочная кислота, оксид полиэтилена, поливиниловый спирт), небиodeградируемые полимеры (полиэтилентерефталат, полибетилентерефталат, полистирол, полиуретан), натуральные полимеры (коллаген, желатин, хитозан, полигидроксibuтират, протеин шелка, целлюлоза) и, композиты (полимер с добавлением гидроксиапатита, оксида цинка, восстановленного оксида графена и др.) [28, 29]. На рисунке 3 представлена схема получения волокон методом электроформования.



Рисунок 3 – Схема получения волокон полимеров методом электроформования [26]

Электрическое напряжение, которое варьируется в очень широких пределах, от единиц до сотен киловольт (обычно: 5-60 кВ) прикладывается к капилляру, через который при помощи дозатора подается раствор полимера. Высокое напряжение, приложенное к капилляру и осадительному электроду, индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. В процессе вытягивания полимерной струи под действием электростатических сил она может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. Отверждение полученных струй происходит за счет испарения

растворителя или в результате охлаждения. Струи, превращаясь в волокна, под действием электростатических сил дрейфуют к осадительному электроду, имеющему противоположное значение электрического потенциала. Стоит отметить, что полярность электродов при процессе электроформования может быть и обратной, когда капилляр заземлен, а на осадительный электрод подается высокое напряжение.

Принципиальная схема процесса ЭФ одинакова для любого процесса и любой установки ЭФ. Тем не менее, конкретная техническая реализация этой схемы определяют вид и, в большой мере, качество получаемых изделий. Так геометрия электродов, их взаимное расположение, скорость перемещения электродов, число капилляров определяют ориентацию волокон в изделии, их длину, а также размеры самого изделия (лист, или непрерывная лента и т.п.). В настоящее время интенсивно разрабатываются различные схемы процесса ЭФ, позволяющие получать высоко ориентированные нановолокна ограниченной длины, или длинномерные жгуты, состоящие из нановолокон, непрерывные ленты, состоящие из волокон с преимущественной ориентацией [30, 31].

1.2 Свойства и получение ПГБ полимера и скэффолдов на его основе

Полимерный скэффолд, который будет контактировать с живыми тканями организма должен отвечать ряду требований. Во-первых, полимер, вживляемый в организм, должен быть биосовместимым. Биосовместимые полимеры – это такие полимеры, которые при контакте или внутри живого тела не вызывают серьезных заболеваний или осложнений. Их можно классифицировать на биоинертные и биоактивные. Как правило, биосовместимые полимеры с высоким молекулярным весом являются неразрушаемыми и классифицируются как биоинертные.

Биоактивные полимеры – это такие полимеры, которые оказывают воздействие на биологические объекты, с целью регулирования

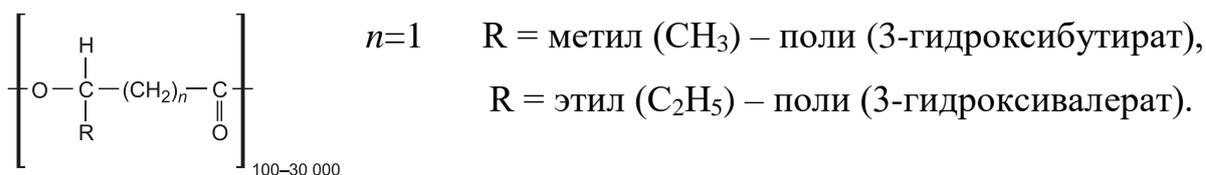
жизнедеятельности объекта, реализуемого посредством, стимуляции, развития или угнетения тех или иных признаков [32].

Кроме того, полимеры бывают биodeградируемыми и небиodeградируемыми. Когда некоторые полимеры подвергаются действию жидкостей, в частности жидкостей организма, они могут разбухать или растворяться. Молекулы жидкости могут диффундировать в полимер, раздвигая цепи и увеличивая объем. Это может возникать главным образом в местах трещин на поверхности, приводя к созданию локального растягивающего напряжения, что в свою очередь вызывает образование микротрещин или растрескивание под действием окружающей среды. Разрушение можно рассматривать в качестве крайнего случая вышеуказанного [33].

Биodeградируемый полимер должен разрушаться в организме после выполнения своей функции. Полезные материалы часто разрушаются, образуя нетоксичные для организма вещества. Примером таких полимеров являются: полилактид, полигликолид, поли-3-гидроксибутират, поликапролактон и многие другие [30].

Биodeградируемые полимеры часто являются основой скэффолда для инжиниринга тканей. Инжиниринг тканей – это выращивание тканей *in vitro*, часто путем посева клеток на скэффолд (каркас), который направляет и способствует росту тканей.

Полигидроксиалканоаты представляют собой семейство биodeградируемых полимеров, бактериального происхождения. В настоящее время известно около 100 полимеров, синтезируемых микроорганизмами [34]. Наиболее известными представителями ПГА являются полимеры: поли(3-гидроксибутират) (ПГБ), поли(3-гидроксиивалерат) (ПГВ) и их сополимер. Химическая структура этих полимеров проста, каждый полимер состоит из сложного эфира и групп CH_2 с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами.



В качестве бактерий используют серии *Arotobacter*, *Pseudomonas*, *Ralstonia* [35], которые способны к синтезу полимеров, используя их в качестве энергетического резерва как углерод и энергию. Процесс синтеза ПГА представляет является сложным и многоступенчатым. Вариация состава среды и соотношения мономерных единиц, можно получить полимеры с различной химической структурой и соответственно разными свойствами, такими как кристалличность, механическая прочность, температурными характеристиками и скоростью биораспада [36, 37]. Наиболее полно процесс синтеза ПГА изучен на примере ПГБ $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_n$ – полимер (R)-3-гидроксibuтановой кислоты (α -гидроксимасляной кислоты, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$).

Процесс синтеза заключается в накапливании полимера ПГБ в клетках в виде гранул (сферических включений) и находится в подвижном аморфном состоянии. Количество гранул в клетке может составлять от 2 до 12. Гранулы на 98% состоят из полимера, остальную часть составляют белки и фосфолипиды. Фосфолипиды – это сложные эфиры многоатомных спиртов и высших жирных кислот, составляющие главный компонент клеточных мембран [36]. По разным литературным данным размер диаметра гранул составляет 0,2–0,7 мкм [38], а толщина мембраны 2–4 мкм [36].

ПГБ после синтеза и процесса кристаллизации представляет собой высококристаллическое гидрофобное вещество, у которого кристаллическая фаза доминирует над аморфной. Степень кристалличности у ПГБ выше 70% [39, 40], у других представителей ПГА степень кристалличности ниже, поэтому для понижения кристалличности ПГБ синтезируют его сополимер 3-гидроксibuтирата с 3-гидроксивалератом со степенью кристалличности 50-60% [39]. Степень кристалличности оказывает значительное влияние на биodeградируемые свойства полимера, а также гидрофобно-гидрофильные характеристики поверхности [39].

Еще одним важным параметром полимеров является его молекулярная масса, которая характеризует их свойства и определяет технологические свойства материала [35]. Молекулярная масса ПГА может составлять от нескольких сотен до миллионов дальтон (Да или а.е.м., равные 1/12 массы атома углерода (^{12}C), или $1,661 \cdot 10^{-24}$ г.) и зависит от типа используемого продуцента, т.е. организма, способного производить биологически активные вещества, а также условий его выращивания. От количества молекулярной массы зависит прочность полимерных пленок ПГА, при этом с увеличением массы полимера увеличивается его прочность. В случае сополимеров молекулярный вес основного полимера меняется пропорционально количеству вводимого полимера [41, 42].

Биосовместимость ПГА основывается на том, что мономеры, образующие данные полимеры, - α -оксимасляная кислота, которая является естественным продуктом обмена высших животных и человека и присутствует в крови последних [35]. Концентрация данной кислоты в 100 мл крови человека варьирует от 3 до 10 мг. Также установлено, что ПГА содержится в плазме человека, и его концентрация составляет от 0,6 до 18,2 мг/л [36]. Мономерный компонент оксимасляной кислоты является естественным продуктом обмена веществ и присутствует в тканях внутренних органов - в мозге, печени, почках, селезенке, мышцах.

Однако, несмотря на высокую биосовместимость, ПГА как и большинство биodeградируемых полимеров, относятся к гидрофобным соединениям и способны сорбировать воду только до 1 %. Так как гидрофобность полимеров отрицательно сказывается на прикреплении клеток, то поверхность полимеров пытаются модифицировать разными путями, например инкубацией полимеров в жидкой среде и воздействием плазмы на поверхность полимера.

Помимо хорошей биосовместимости ПГА полимер обладает асимметричной кристаллической решеткой, что придает данному полимеру пьезоэлектрические свойства [9]. Однако из-за низких пьезоэлектрических

свойств и других химических особенностей ПГБ полимера он обладает низкой биоактивностью, что ограничивает его область биомедицинского применения в чистом виде.

1.3 Физические и биологические свойства оксида цинка

Оксид цинка (ZnO) – важный функциональный материал, применяемый во многих областях науки и техники. Многообразие интересных физических и химических свойств, таких, как анизотропия кристаллической решетки, которая обуславливает пьезоэлектрические свойства, наличие полупроводниковых свойств при большой ширине запрещенной зоны, люминесцентные свойства, фотопроводимость, антибактериальная активность, высокая отражательная способность в видимой и сильное поглощение в ультрафиолетовой области спектра, каталитическая активность, амфотерные химические свойства благодаря чему его можно использовать в различных отраслях промышленности [43].

ZnO – это уникальный материал, который проявляет как полупроводниковые, так и пьезоэлектрические свойства, с обширным семейством наноструктур. ZnO кристаллизуется в трех фазах: гексагональный вюрцит, кубический сфалерит и редко встречаемая кубическая модификация поваренной соли. Наиболее часто встречаемая форма – вюрцит (рис. 4).

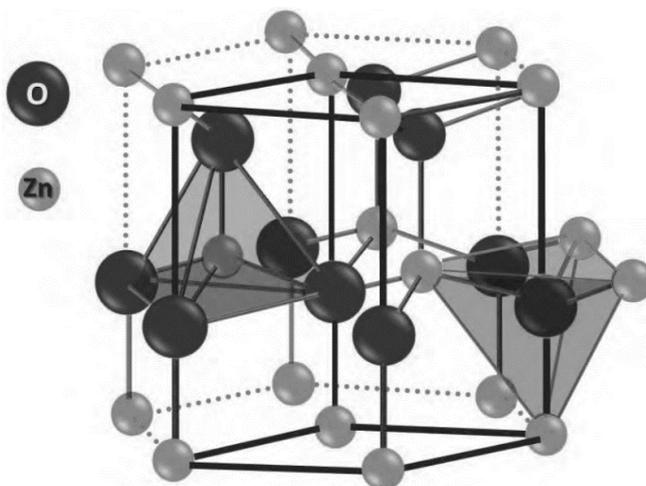


Рисунок 4 – Элементарная гексагональная ячейка ZnO в форме кристалла вюрцита

Ионы Zn и O организованы в гексагональную кристаллическую структуру со взаимно проникающими решетками, где каждый ион Zn окружен тетраэдром из O-ионов, и наоборот.

Гексагональная структура и структура сфалерита не обладают симметрией по отношению к инверсии. Это приводит к пьезоэлектрическим свойствам этих модификаций и пирозлектрическим свойствам гексагонального ZnO. Как и у большинства материалов II-VI групп, связь в ZnO преимущественно ионная, что объясняет сильные пьезоэлектрические свойства. Фактически, среди тетраэдральных полупроводников ZnO обладает наибольшим тензором пьезоэлектрических коэффициентов, который вызывает большую электромеханическую связь ($K=0,35$) [44].

Пьезоэлектрические свойства ZnO применяются в различных устройствах: в сенсорах, резонаторах акустических волн, акустооптических модуляторах и т.д. В последнее время активно исследуется возможность применения пьезоэлектрических свойств ZnO для восстановления тканей организма. Данное направление обладает высокой актуальностью также за счет биodeградируемости, биосовместимости и широко известных антибактериальных свойств ZnO [43].

2 Методы исследования свойств скэффолдов

2.1 Сканирующая электронная микроскопия

В настоящее время трудно представить исследование новых материалов без использования техники микроскопического анализа. Сканирующая электронная микроскопия является едва ли не основным инструментом получения фундаментальных знаний в разделе наук о материалах, превратившись в достаточно привычный атрибут современных лабораторий. Уже невозможно представить себе быстрое и точное решение ряда задач без использования сканирующей электронной микроскопии. Широта применения этого метода обусловлена его высокой информативностью и универсальностью, а также простотой и удобством управления современным оборудованием.

Сканирующая электронная микроскопия обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Например, по сравнению с традиционной световой микроскопией она отличается значительно большими разрешающей способностью и глубиной резкости; относительной легкостью в интерпретации полученных изображений благодаря их трёхмерному представлению; возможностью подключения дополнительных приборов для анализа в микродиапазоне при достаточной простоте в адаптации и управлении этими приборами. Также необходимо отметить сравнительно низкие требования к пробоподготовке. По сравнению со сканирующей зондовой сканирующая электронная микроскопия позволяет исследовать существенно большие участки поверхности; работать с сильно рельефными поверхностями; использовать значительно более широкий диапазон увеличений; получать информацию не только о поверхности, но и о прилегающих к поверхности «подповерхностных» слоях [45].

В любом микроскопе информация об объекте представляется в форме изображения. В сканирующем электронном микроскопе построение

изображения ведется последовательным способом. Данный способ заключается в поочередном воздействии пучка ускоренных электронов на точки объекта, путем сканирования и последующей регистрацией сигнала с помощью детектора, возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом.

Основной характеристикой микроскопа является разрешение. Под физическим разрешением микроскопа подразумевается минимальное расстояние между двумя объектами, при котором они различимы на изображении. Если расстояние между объектами меньше, чем разрешение микроскопа, то объекты сливаются в один. Современные сканирующие электронный микроскопы позволяют получать изображения объекта с разрешением до 0,4 нм.

Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа (рис. 5) включает в себя источник электронов, оптическую систему для фокусировки электронов и сканирования электронную колонну, камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала, а также систему откачки, необходимую для создания вакуума в микроскопе.

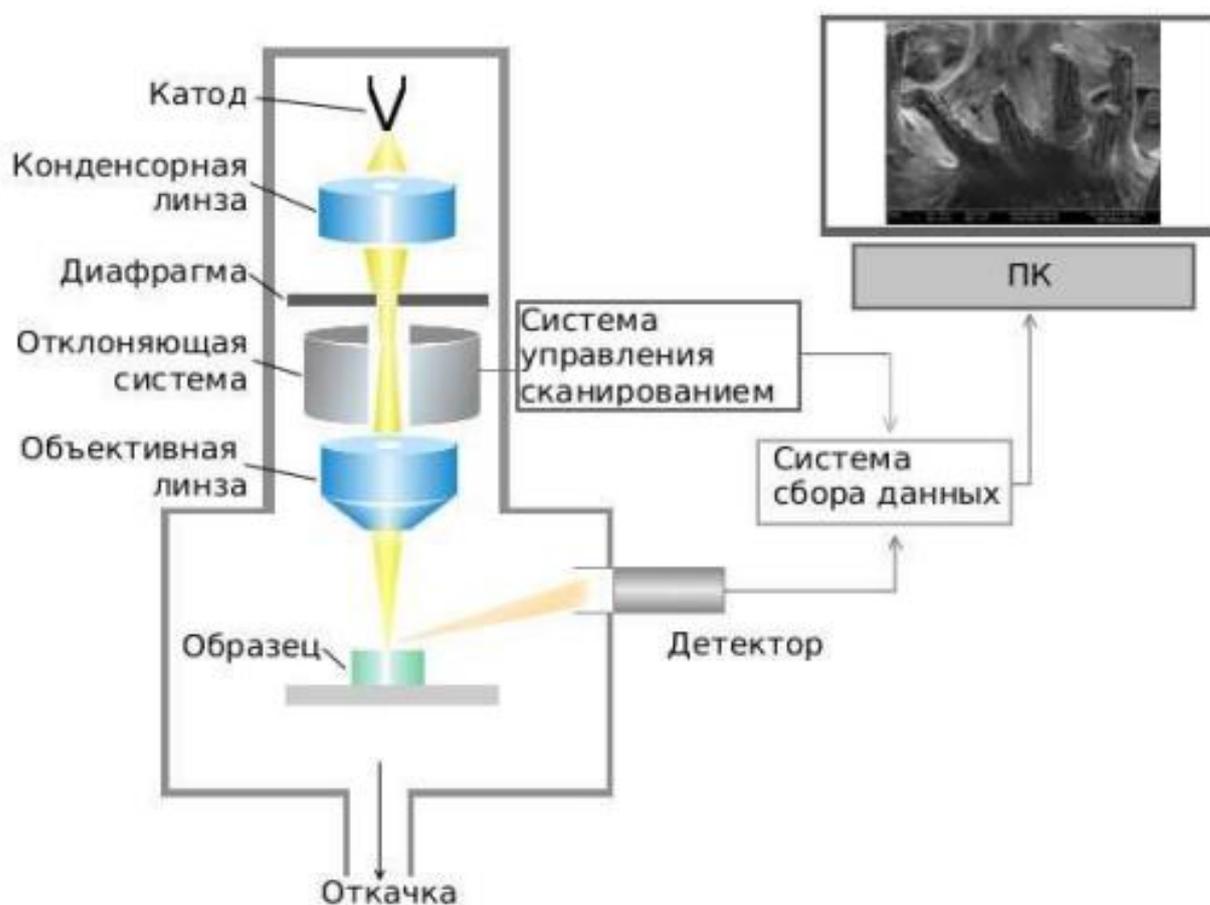


Рисунок 5 – Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа [45]

Испускаемые катодом электроны, проходя через систему электронной оптики, фокусируются и ускоряются в направлении образца. В процессе сканирования сфокусированным пучком по поверхности образца происходит эмиссия вторичных электронов, которые регистрируются детектором. Таким образом, на систему сбора данных поступает информация о координатах пучка на образце и величине сигнала с детектора. При построении изображения каждой точке образца приписывается яркость пропорциональная величине сигнала, измеренного в момент, когда пучок находился в этой точке [46].

2.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – методика исследования тонких образцов или фольг посредством анализа проходящего

сквозь них высокоэнергетичного пучка электронов. Высокая энергия взаимодействующих с образцом электронов позволяет наблюдать за объектами с высоким, вплоть до атомарного, разрешением. Все современные просвечивающие электронные микроскопы могут работать в двух режимах – в режиме изображения и в режиме дифракции.

Электронный пучок формируется в ускорительной колонне, состоящей из электронной пушки, секционной ускорительной трубки и системы отклонения. Энергия электронов на выходе ускорительной колонны, определяется величиной ускоряющего напряжения на электронной пушке и в различных типах ПЭМ может меняться в пределах 20-200 кэВ. Чем больше энергия электронов, тем меньше длина волны, тем больше проникающая способность электронов.

После ускорительной колонны установлена система конденсорных линз, назначение которой получить электронный пучок с минимальным угловым расхождением. Ускорительная колонна совместно с системой конденсорных линз позволяет получать электронные пучки разного диаметра. Минимальный диаметр электронного пучка в ПЭМ может составлять несколько нанометров, что позволяет получать дифракцию от локальной области такого же диаметра в режиме микролучевой дифракции. При работе в режиме изображений при помощи системы конденсорных линз получают параллельный пучок электронов. Система отклонения предназначена для электронного наклона пучка в режиме изображения и дифракции.

За системой конденсорных линз расположена объективная линза. Держатель с образцом устанавливается в зазор полюсного наконечника объективной линзы, так чтобы образец находился в предполье объективной линзы. Гониометрическая головка позволяет осуществлять поворот образца относительно электронного пучка на необходимый угол. Так как в ПЭМ изображение формируется электронами, прошедшими через образец, то его толщина должна быть много меньше длины пробега электронов в материале образца.

Пройдя через образец, электроны попадают в объективную линзу. Данная короткофокусная (несколько мм) линза, имеющая небольшое увеличение (~ 50), является ключевой в дальнейшем формировании изображения, поэтому она снабжена корректором астигматизма – стигматором. Диафрагма объективной линзы расположена на задней фокальной плоскости объективной линзы. В последних моделях микроскопов изображения выводятся на монитор компьютера при помощи цифровых ПЗС камер.

2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в последние годы стал универсальным методом анализа состава поверхностных слоев твердых тел глубиной до 5 нм и химического (валентного) состояния атомов в этих слоях. Метод РФЭС, основанный на спектральном анализе фотоэлектронов, вылетающих из поверхностных наноразмерных слоев твердого тела под действием рентгеновского излучения, представляет высокоэффективный аналитический инструмент для изучения механизмов химических и структурных преобразований поверхности материалов в процессах энергетических воздействий [47].

Анализируя кинетические энергии фотоэлектронов, выбитых из поверхностного слоя исследуемого материала, можно определить энергию связи электронов изучаемого уровня с ядром. Известно, что сдвиг энергии связи любого электронного уровня в атоме зависит от ближайшего окружения атома. Измерение величины сдвига энергии C 1s (энергия связи электронов с ядром на 1s подуровне атома углерода) является информативным методом определения природы химических связей в органических и элементоорганических полимерных материалах. Наряду с измерением химического сдвига C 1s ценную информацию о природе химических связей в полимерах получают из анализа структуры пиков ряда других элементов (O, N, S, Si и др.)

В настоящее время метод РФЭС успешно применяют в полимерном материаловедении для следующих целей.

1. Исследование элементного состава и химического строения поверхности полимерных материалов:
 - При модифицировании поверхности полимерных материалов;
 - При воздействии внешних факторов в процессе эксплуатации.
2. Исследование элементного состава и химического строения межфазного слоя:
 - В многокомпонентных полимерных системах;
 - Между наполнителем и полимерной матрицей.
3. Исследование миграции компонентов полимерной системы из объема к поверхности или в межфазный слой.
4. Исследование формирования поверхности полимерных материалов.
5. Исследование процессов, протекающих при адгезионном воздействии в полимерных системах [48].

Одним из неотъемлемых аспектов при изучении твердых поверхностей методом РФЭС является наличие высокого вакуума. При изучении энергетических уровней, поверхность исследуемых образцов должна быть чистой. Так же необходимо, чтобы длина свободного пробега электронов (выбитых с поверхности образца) была больше расстояния от образца до анализатора. Оценки показывают, что при вакууме 10^{-7} Па молекулы O_2 при коэффициенте прилипания к твердой поверхности, равном 1, покрывают поверхность мономолекулярным слоем за 50 мин. Поскольку эта величина обратно пропорциональна давлению, то при вакууме 10^{-6} Па мономолекулярный слой образуется уже через 5 мин, что сопоставимо с временем записи спектра. Столкновение электронов с атомами (молекулами) или ионами инородных веществ, при движении к камере анализатора, уменьшает интенсивность попадания электронов на анализатор, а также искажает характер взаимодействия с анализатором [49].

2.4 Рентгеноструктурный анализ

Основной задачей рентгеноструктурного анализа является идентификация кристаллических веществ (фаз), входящих в состав анализируемого материала, а также определение размеров частиц и степени микроискажений кристаллической решетки.

В методе рентгеноструктурного анализа, использующем явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, применяется излучение с длиной волны λ порядка величины межатомных расстояний в кристалле. Если любая точка (узел) кристаллической решетки способна рассеивать падающее рентгеновское излучение, то при определенных условиях между волнами, рассеянными отдельными электронами за счет разности фаз, возникает суммарная амплитуда рассеяния атомами. В основе анализа дифракционной картины рентгеновских лучей лежит уравнение Вульфа–Брэгга [50]:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\Theta, \quad (1)$$

где λ – длина волны действующего излучения, n – порядок максимума, d – межплоскостное расстояние для данного набора плоскостей решетки и Θ – угол дифракции. Уравнение Вульфа–Брэгга выполняется только тогда, когда наступает максимальное интерференционное усиление дифрагированных рентгеновских лучей (рис. 6). В большинстве случаев используют удвоенный угол дифракции 2Θ .

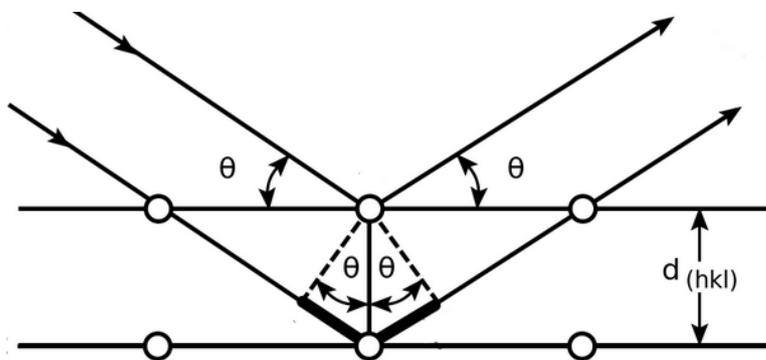


Рисунок 6 – Схема “отражения” рентгеновских лучей от атомных плоскостей

Полученные методом рентгеноструктурного анализа дифрактограммы (зависимость интенсивности отраженного луча от удвоенного угла дифракции), характеризуют структуру материала и наличие пиков служит для идентификации кристаллического соединения (при сравнении с дифрактограммами, содержащимися в базе данных).

2.5 Смачиваемость поверхности

Как правило, под понятиями гидрофильность и гидрофобность поверхности, подразумевают ее хорошую и плохую смачиваемость, соответственно. Если молекулы вещества сильно взаимодействуют с водой, например, образуя водородные связи, то говорят о его гидрофильности, а при слабом взаимодействии молекул говорят о гидрофобности. Гидрофильность присуща веществам, близким по химическому строению с водой, и, наоборот, гидрофобными свойствами обладают вещества, очень далекие от воды по своей химической структуре.

Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия является поверхностное натяжение на границе раздела вещества и воды. Чем больше гидрофильность вещества, тем ниже поверхностное натяжение. Гидрофильность и гидрофобность поверхности количественно оцениваются краевым углом смачиваемости θ . Этот угол измеряется между поверхностью твердого тела и водой внутри воды (рис. 7).

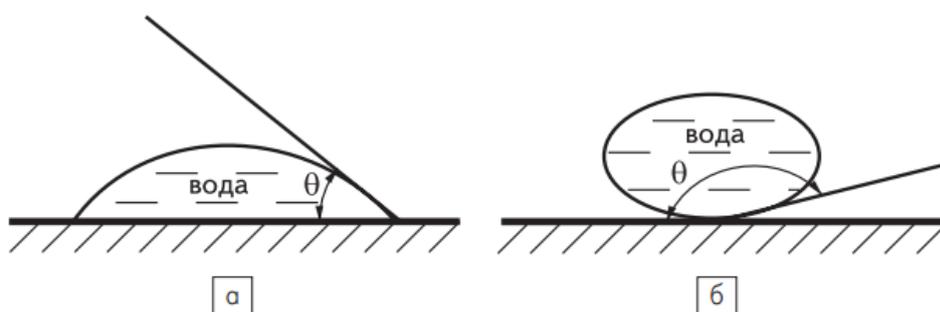


Рисунок 7 – Смачивание поверхности. а) смачивание водой гидрофильной поверхности; б) смачивание водой гидрофобной поверхности [51]

Если $\theta < 90^\circ$ (рис. 8а), то поверхность гидрофильная. При этом поверхностное натяжение на границе раздела твердого тела с водой меньше, чем на границе раздела твердого тела с воздухом. Чем ниже краевой угол смачивания, тем более гидрофильная поверхность. На предельно гидрофильных поверхностях происходит растекание воды. В случае, если $\theta > 90^\circ$, то поверхность является гидрофобной, и вода на таких поверхностях собирается в капли.

Смачивание можно рассматривать как процесс, при котором в системе из трех соприкасающихся фаз происходит уменьшение свободной поверхностной энергии [52].

3 Результаты и обсуждения

3.1 Материалы, получение и модифицирование ПГБ скэффолдов

В ходе работы были получены полимерные скэффолды из полигидроксibuтирата (ПГБ) методом электроформования. Для получения скэффолдов использовался 6 % раствор ПГБ. В качестве растворителя полимера использовался трихлорметан (CHCl_3) плотностью $1,49 \text{ г/см}^3$. Расчет массы полимера в растворе производился по формуле:

$$m = \frac{6\% \cdot V \cdot \rho}{100 - 6\%} \quad (2),$$

где m – масса полимера (г), V – объем растворителя (мл), ρ – плотность растворителя (г/см^3).

Растворение полимера происходило в ультразвуковой ванне при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. После получения гомогенного раствора, он переливался в шприц, который устанавливался в помпу шприцевую инфузионную АПТЕСS 2016. Через катетер шприц соединялся с иглой, которая через электрод была подключена к источнику высокого напряжения.

Для процесса электроформования (рис. 8) использовались следующие параметры: напряжение между иглой и коллектором – $6,5 \text{ кВ}$, расстояние между концом иглы и коллектором – 8 см , внутренний диаметр иглы – $0,58 \text{ см}$, скорость подачи раствора – $1,5 \text{ мл/ч}$, скорость вращения коллектора – 600 об/мин . Формирование скэффолда происходило в течении 2 часов.

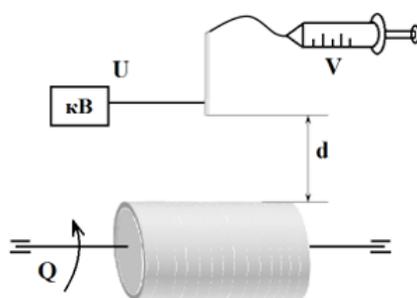
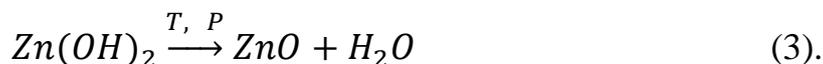
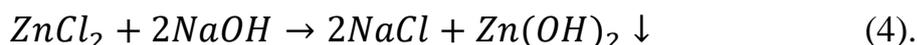


Рисунок 8 – Основные параметры установки: d - расстояние между иглой и коллектором; U - подаваемое напряжение; V - скорость подачи полимера; Q - скорость вращения вала

Модифицирование ПГБ скэффолдов заключалось в осаждении ZnO покрытия путем проведения гидротермальной реакции превращения гидроксида цинка в оксид цинка:



Для синтеза гидроксида цинка смешивались растворы хлорида цинка и гидроксида натрия с соотношением:



После проведения реакции получения гидроксида цинка он несколько раз промывался в деионизованной воде, затем была приготовлена смесь деионизованной воды и гидроксида натрия концентрацией 2 М и 10 М, после чего кислотность среды была отрегулирована до 5-8. После приготовления смеси она была гомогенизирована в магнитной мешалке в течении 3 часов. Гомогенизированная смесь переливалась в тefлоновые автоклавы, туда же помещались ПГБ скэффолды, после чего автоклавы помещались в печь, нагретую до необходимой температуры. Температура синтеза варьировалась в диапазоне 100-120°C. Время синтеза составляло 10 часов. После проведения реакции автоклав остужался до комнатной температуры, из него извлекались полимерные скэффолды, промывались в деионизованной воде и сушились при комнатной температуре.

3.2 Методы исследования

Морфология скэффолдов была исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ, FEI Quanta 200 3D, США) при ускоряющем напряжении равном 10 кВ. Определение среднего диаметра волокон проводилось на основании измерения 100 различных волокон в компьютерной программе ImageJ.

Химический состав поверхности был исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (ESCA M-Probe, Surface

Science Instruments) с монохроматическим рентгеновским источником Al K α с длиной волны $\lambda = 8,33 \text{ \AA}$ при давлении $2 \cdot 10^{-9}$ мбар. Спектры измерялись в диапазоне энергии связи 100-1000 эВ. Шкала энергии связи была откалибрована путем измерения референсного пика углерода C 1s ($E = 284,8$ эВ). Полученные спектры анализировались с использованием программного обеспечения CasaXPS.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре (XRD-6000, Shimadzu, Japan) на источнике с Cu K α излучением длиной волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ в диапазоне угла 2θ от 5° до 80° с шагом 0.01° при ускоряющем напряжении 45 кВ и токе 200 мА. Средний размер кристаллитов (d) для наиболее интенсивного дифракционного пика после осаждения ZnO был вычислен с использованием формулы Шеррера:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (5),$$

где K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ – длина волны рентгеновского излучения ($1,54 \text{ \AA}$), β – ширина пика на его полувысоте (в радианах), θ – брэгговский угол (в градусах). Текстуальный коэффициент $T_{(hkl)}$ был рассчитан с использованием следующего соотношения:

$$T_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{(hkl)}^0 \cdot n^{-1} \sum I_{(hkl)}^0} \quad (6),$$

где n – количество максимумов на дифрактограмме, $I_{(hkl)}$ – интенсивность пика по направлению (hkl) исходного образца, $I_{(hkl)}^0$ – интенсивность пика по направлению (hkl) эталонного образца.

Морфология частиц ZnO была исследована на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100F (JEOL, Japan) при ускоряющем напряжении равном 200 кВ. Для отделения частиц ZnO от скэффолда каждый образец помещался в пластиковый контейнер, наполненный этиловым спиртом. Затем контейнер помещался в ультразвуковую ванну, работающую на частоте 24 кГц мощностью 60 Вт на 1 минуту. После этого капля полученной суспензии наносилась на медную сетку, покрытую формваром и углеродом. После

испарения этилового спирта, медная сетка с фрагментами покрытия ZnO помещалась в ПЭМ для исследования.

Химический состав ZnO покрытия на поверхности полимерных волокон был исследован с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

Пьезоэлектрическая d_{33} константа исследовалась на коммерческом приборе (Wide-Range d_{33} Tester Meter APC International, Ltd., USA). Потенциал поверхности измерялся на самодельной установке при прилагаемом к образцу циклическому нагружению с частотой 5 Гц и силой 2,5 Н. Схема измерения пьезоэлектрического d_{33} коэффициента и потенциала поверхности представлена на рисунке 9.

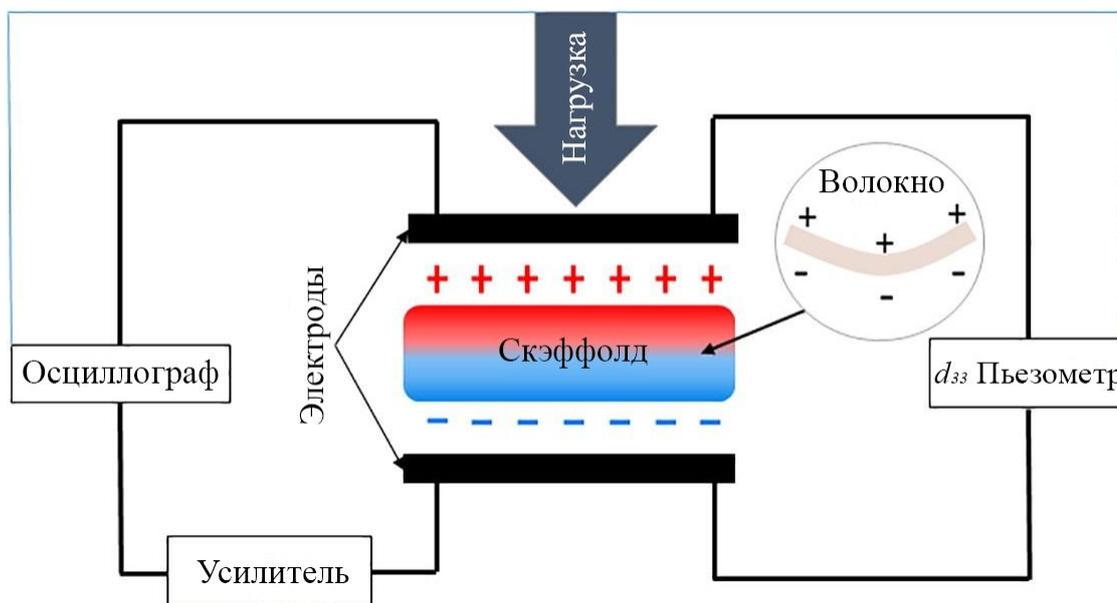


Рисунок 9 – Схема измерения пьезоэлектрического d_{33} коэффициента и потенциала поверхности

Контактный угол смачивания измерялся на установке (OCA 15 Plus Data Physics Instruments GmbH, Germany) при комнатной температуре методом сидячей капли на воздухе. Измерение контактного угла проводилось минимум по трем каплям, осажденным на каждый образец. При измерении использовались капли Milli-Q воды объемом 1 мкл и со скоростью подачи капли из шприца $5 \text{ мкл} \cdot \text{с}^{-1}$.

3.3 Результаты и обсуждения

Результаты СЭМ показали (рис. 10), что ПГБ скэффолды обладают пористой структурой с равномерными волокнами и минимальным количеством дефектов. Средний диаметр волокон составил $4,1 \pm 1,1$ мкм. После осаждения ZnO на поверхности волокон образуется тонкий слой ZnO и агломераты наночастиц. Видно, что на образце с ZnO осажденным при концентрации прекурсора 2 М наблюдается низкое число агломератов ZnO. Увеличение концентрации прекурсора до 10 М привело к увеличению числа агломератов и формированию более плотного и гомогенного покрытия. Согласно литературным данным, полученные кристаллы оксида цинка обладают такой структурой как «nanothruster vanes» [53], наностержни и наноцветы [54].

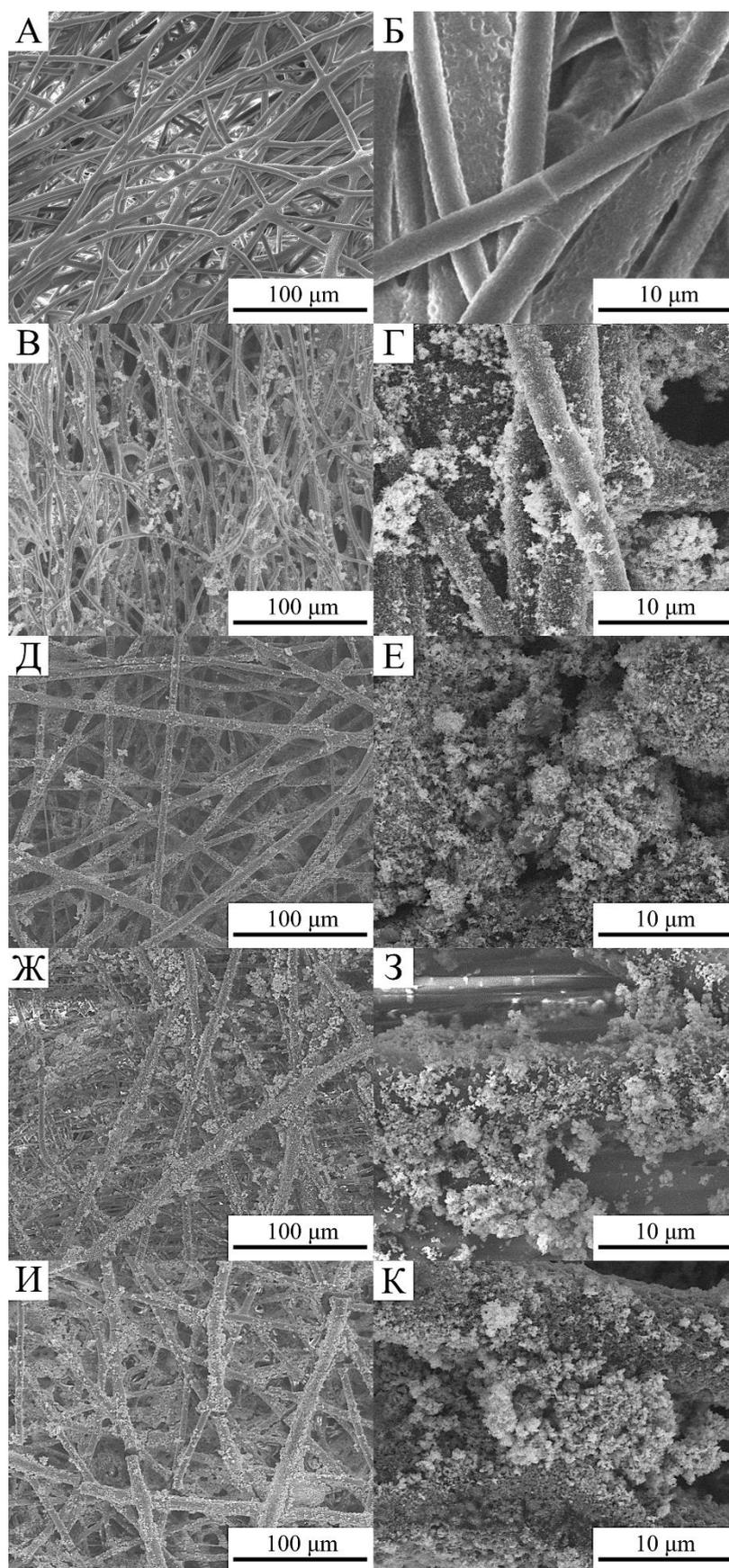


Рисунок 10 – СЭМ изображения: ПГБ скэффолдов (А, Б); ПГБ скэффолдов с ZnO покрытием, осажденным при 100 °С и 2 М (В, Г); ПГБ скэффолдов с ZnO покрытием осажденном при 10 М концентрации прекурсора и температуре 100 °С (Д, Е); 110 °С (Ж, З); 120 °С (И, К)

Химический состав поверхности ПГБ скэффолдов был исследован путем проведения РФЭС. На рисунке 11 изображены обзорные спектры ПГБ скэффолда без покрытия и ПГБ скэффолда с осажденным ZnO покрытием при 2 М концентрации прекурсора и 100 °С. Анализ спектров ПГБ скэффолдов показал пики углерода и кислорода, тогда как после осаждения ZnO покрытия наблюдались пики цинка [55]. Уменьшение интенсивности С 1s на скэффолдах с ZnO покрытием также подтверждает формирование ZnO покрытия на поверхности волокон ПГБ скэффолда.

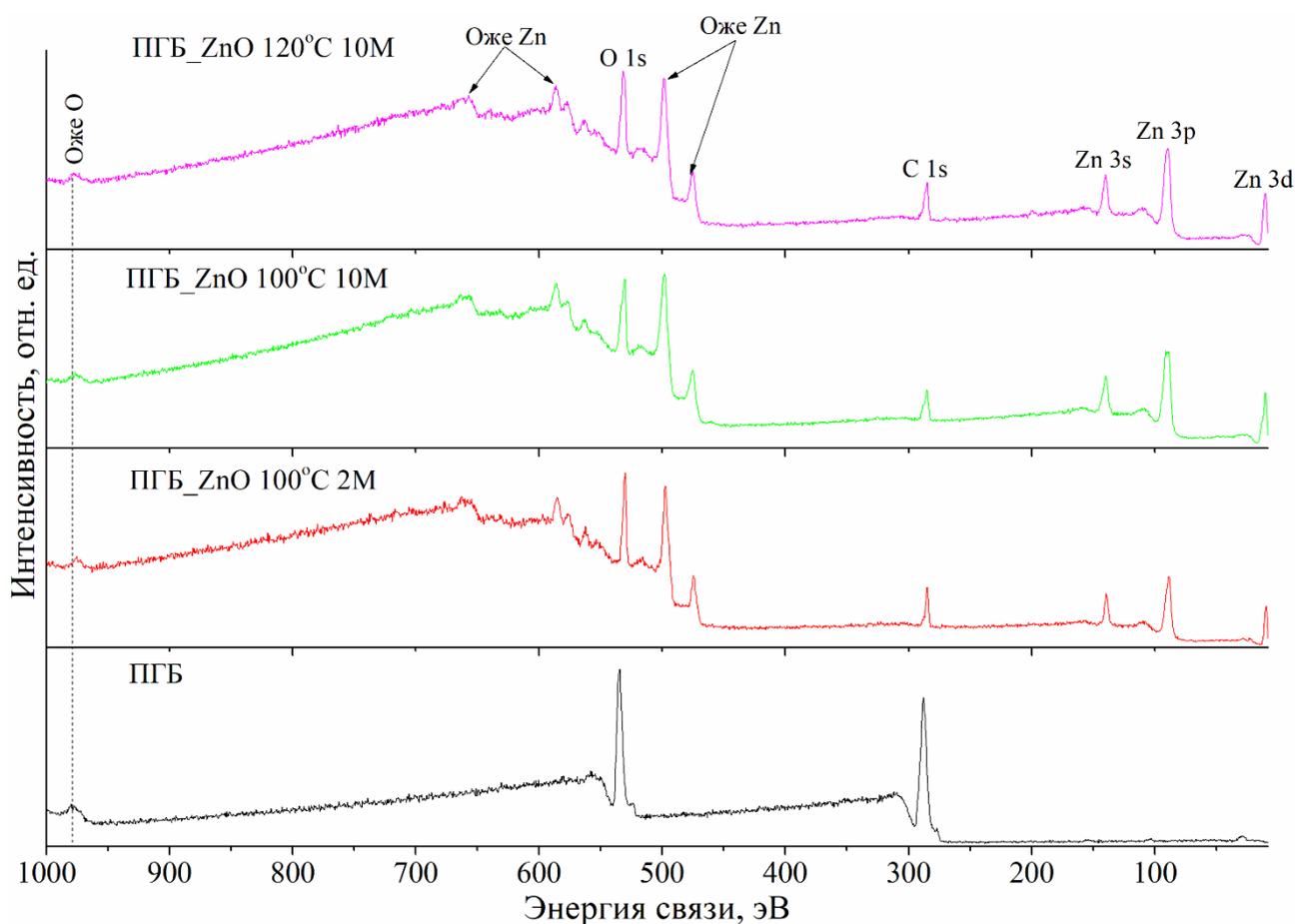


Рисунок 11 – Обзорные РФЭС спектры ПГБ скэффолдов до и после осаждения ZnO покрытия

Для детального анализа поверхности скэффолдов были получены спектры высокого разрешения С 1s и О 1s пиков представленные на рисунках 12А и 12Б соответственно. Ввиду отсутствия значительных отличий между обзорными спектрами образцов с ZnO покрытием, осажденным при различным

параметрах, данные спектры были получены только для образцов чистого ПГБ скэффолда и ПГБ скэффолда с ZnO покрытием, полученным при 2 М и 100 °С.

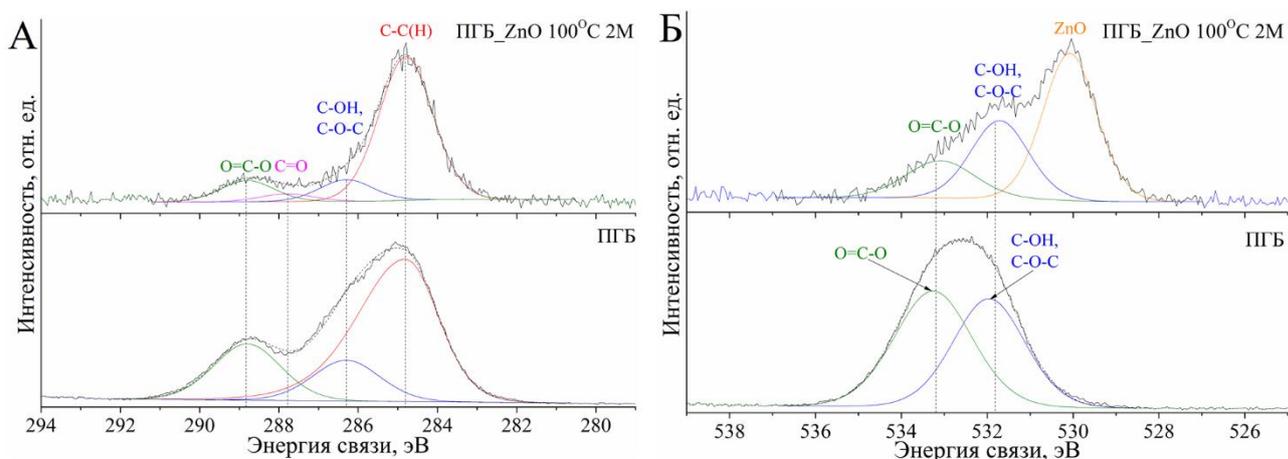


Рисунок 12 – РФЭС спектры высокого разрешения ПГБ скэффолдов до и после осаждения ZnO покрытия

РФЭС спектры высокого разрешения (рис. 12А) показали наличие трех типичных пиков ПГБ полимера при 284,8 эВ (алифатические соединения углерода), 286,4 эВ (эфир или гидроксил), и 288,8 эВ (эфирные группы) [55-57]. Анализ C 1s области после осаждения ZnO показал наличие пиков характерных С-С или С-Н (284,8 эВ), С-О-С или С-ОН (286,4 эВ) и О=С-О (288,8 эВ) группам, а также наличие пика, характерного карбонильной группе (С=О при 287,8 эВ) [55-57]. Наличие данного пика после осаждения ZnO покрытия может быть связано с загрязнением поверхности образца или формированием неоднородной наноструктуры ZnO покрытия.

Анализ O 1s спектров высокого разрешения (рис. 12Б) до осаждения ZnO покрытия показал наличие двух типичных пиков отвечающих за С-О-С или С-ОН (531,8 эВ) и О=С-О (533,2 эВ), тогда как после осаждения ZnO покрытия появился дополнительный пик при 530,1 эВ, соответствующий O²⁻ ионам в вюрцитной структуре ZnO [54, 55]. Согласно литературе O 1s пик при 530,2 эВ соответствует форме наностержней ZnO, а при 529,7 эВ наночеточной форме кристаллов ZnO вюрцитной структуры [54].

Для изучения кристаллической структуры был проведен РСА анализ ПГБ скэффолдов до и после осаждения ZnO покрытия, результаты которого представлены на рисунке 13.

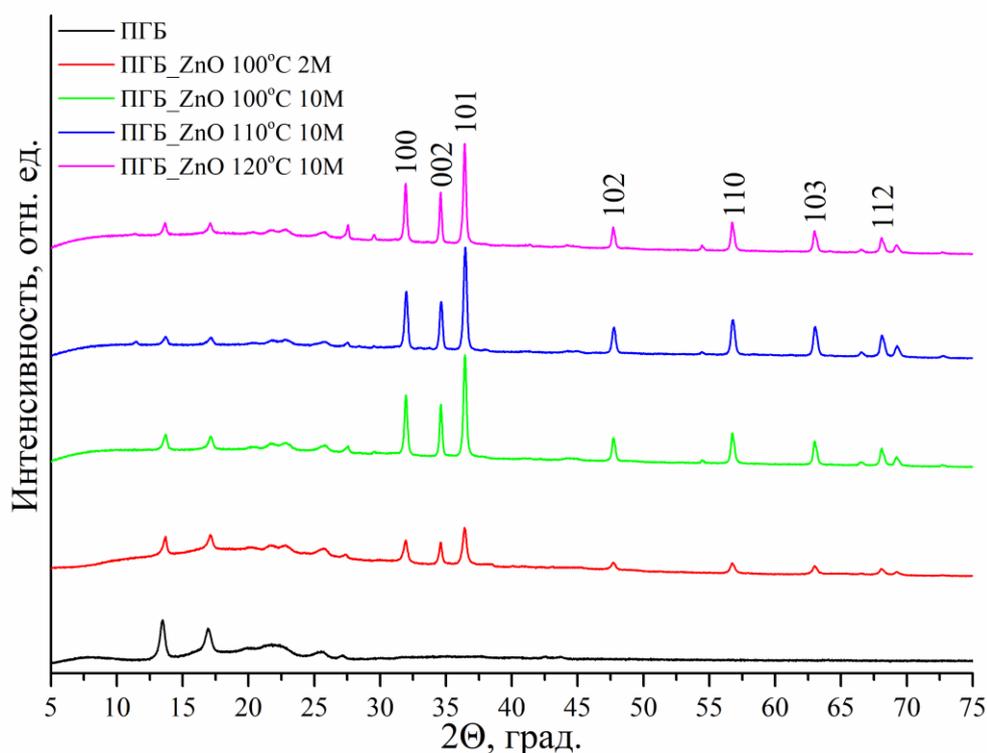


Рисунок 13 – Дифрактограммы ПГБ скэффолдов до и после осаждения ZnO покрытия

На представленной дифрактограмме ПГБ скэффолда имеются все пики присущие данному полимеру (#49-2212 PDF 4+) [58]. После осаждения ZnO покрытия на дифрактограммах были обнаружены рефлексы ZnO соответствующие гексагональной кристаллической структуре (#01-075-0576) [59]. На полученных дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивности пиков ZnO при увеличении концентрации прекурсора до 10 М во время синтеза покрытия. Данный эффект может быть связан с формированием более толстого и/или гомогенного покрытия, наблюдаемого на СЭМ изображениях соответствующих скэффолдов, а также увеличением размера кристаллитов. Острые и узкие пики ZnO указывают на материал хорошей кристаллическостью. Кроме того, пик соответствующий (101) плоскости отражения имеет наибольшую интенсивность по сравнению с остальными пиками, что подтверждает гексагональную кристаллическую структуру образованного ZnO

покрытия [60]. Ширина пиков на полувысоте для (101) плоскости отражения уже, чем у других пиков, что свидетельствует о предпочтительном направлении роста отдельных кристаллов [60].

Основной дифракционный пик (101) использовался для расчета размера кристаллитов полученного ZnO покрытия. Результаты данного расчета представлены в таблице 1. Размер кристаллитов $D_{(101)}$ ZnO покрытия увеличивается с увеличением концентрации прекурсора с 22,3 до 34,5 нм. Увеличение температуры гидротермальной реакции при синтезе ZnO покрытия привело с 100 до 120 °С привело к увеличению размера кристаллитов с 34,5 до 40,4 нм. Также был рассчитан текстурный коэффициент ориентации ZnO кристаллитов на поверхности ПГБ скэффолдов. Рассчитанный текстурный коэффициент для восьми основных плоскостей отражения также представлен в таблице 1. Значение текстурного коэффициента больше единицы указывает на преобладании определенного направления в ориентации кристаллитов, а значение равное единице говорит о случайной ориентации кристаллитов [54]. Наибольшее значение текстурного коэффициента наблюдается в плоскости (002) для всех образцов.

Таблица 1 – Значения размера кристаллитов и текстурного коэффициента для ZnO покрытия, полученного при различных параметрах

Параметр	Образец				
	ПГБ ZnO 100 °С 2 М	ПГБ ZnO 100 °С 10 М	ПГБ ZnO 110 °С 10 М	ПГБ ZnO 120 °С 10 М	
Размер кристаллитов – $D_{(101)}$, нм	22,3	34,5	32,6	40,4	
Текстурный коэффициент в (hkl) плоскости	$T_{(100)}$	1,08	1,04	0,95	1,03
	$T_{(002)}$	1,47	1,26	1,17	1,32
	$T_{(101)}$	0,99	1,02	0,96	1,05
	$T_{(102)}$	1,04	1,12	1,14	1,09
	$T_{(110)}$	0,93	0,99	1,08	0,99
	$T_{(103)}$	0,88	0,89	0,81	0,85
	$T_{(112)}$	0,76	0,80	0,91	0,75
	$T_{(201)}$	0,84	0,85	0,97	0,84

Также было рассчитано (002)/(101) отношение интенсивностей пиков для соответствующих кристаллографических плоскостей. Эти значения составили 0,611, 0,511, 0,501 и 0,514 для ZnO покрытий полученных при 10 М и

температуре 100, 110, 120 °С и при 2 М и 100 °С соответственно. Теоретическое значение для случайно ориентированных кристаллитов составляет 0,412 (№ 01-075-0576). Таким образом рассчитанное соотношение выше, чем теоретическое для случайно ориентированных ZnO кристаллитов и близко для соответствующих значений для ZnO наночастиц (0,555) и наностержней (0,484) [54].

На рисунке 14 представлены результаты исследований, выполненных методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии ZnO покрытий. Все виды исследованных покрытий являются кристаллическими материалами, аморфная структура не обнаружена.

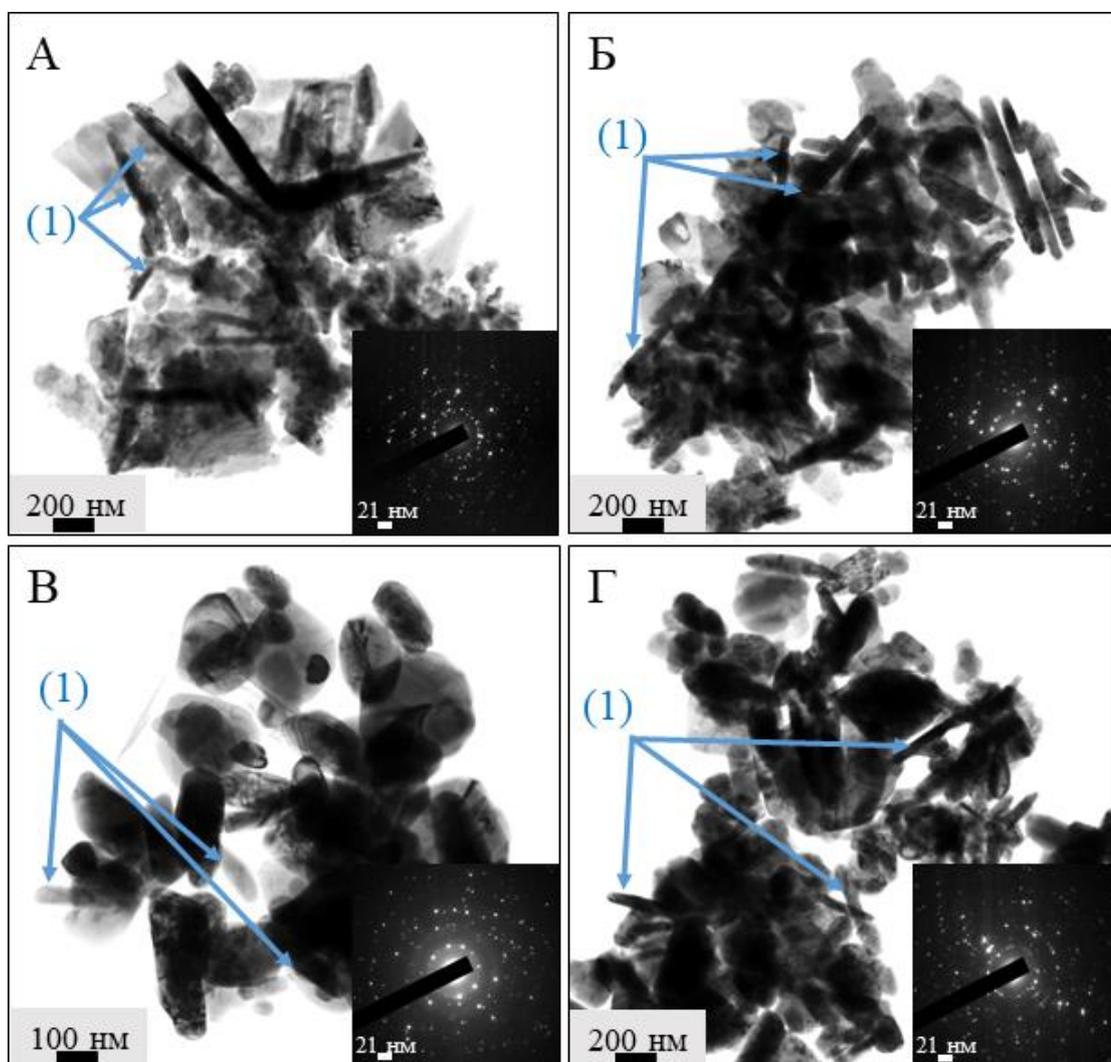


Рисунок 14 – ПЭМ изображения с вставками электронограмм отделенного ZnO покрытия, полученного при 2 М и 100 °С (А), 10 М и 100 °С (Б), 10 М и 110 °С (В), а также 10 М и 120 °С (Г)

Не зависимо от параметров получения покрытия, выявлены следующие морфологически различимые виды кристаллитов:

- кристаллиты в форме волокон; длина волокон изменяется в пределах от 0,1 до 1,0 мкм, поперечные размеры – от 25 до 70 нм. Данные кристаллиты фрагментированы, т.е. разделены на области с малоугловой разориентацией;
- квазиравноосные пленки округлой (глобулярной) формы; размеры таких кристаллитов (30-70) нм; эти кристаллиты являются монокристаллами;
- объемные кристаллиты глобулярной формы; размеры таких кристаллитов изменяются в пределах от 100 до 150 нм; могут быть моно- и поликристаллами;
- объемные кристаллиты, имеющие огранку; размеры таких кристаллитов изменяются в пределах от 50 до 150 нм; могут быть моно- и поликристаллами;
- протяженные пленки неопределенной (осколочной) формы; пленки имеют нанокристаллическую структуру с размером кристаллитов (1,0-3,5) нм; размеры пленок достигают единиц микрометров.

Кроме того, методами микрорентгеноспектрального анализа были получены данные относительного содержания атомов кислорода и цинка в кристаллической решетке ZnO покрытия (рис. 15). Из рисунка видно, что при увеличении концентрации прекурсора и температуры синтеза в покрытии происходит увеличение концентрации атомов цинка. Это может быть вызвано увеличением нановолокнисной структуры покрытий, так как при увеличении концентрации прекурсора и температуры синтеза происходит приближение рассчитанных (002)/(101) соотношений к теоретическому значению для структуры нановолокон. Также в ходе исследования было выявлено, что в областях материала с преобладанием пленок с нанокристаллической структурой концентрация атомов кислорода 63 ат.%; атомов цинка – 37 ат.%; в областях материала без пленок с нанокристаллической структурой концентрация атомов кислорода изменяется в пределах (42-55) ат.%; атомов цинка – (45-58) ат.%; в областях материала с преобладанием нановолокон концентрация атомов кислорода 30 ат.%; атомов цинка – 70 ат.%.

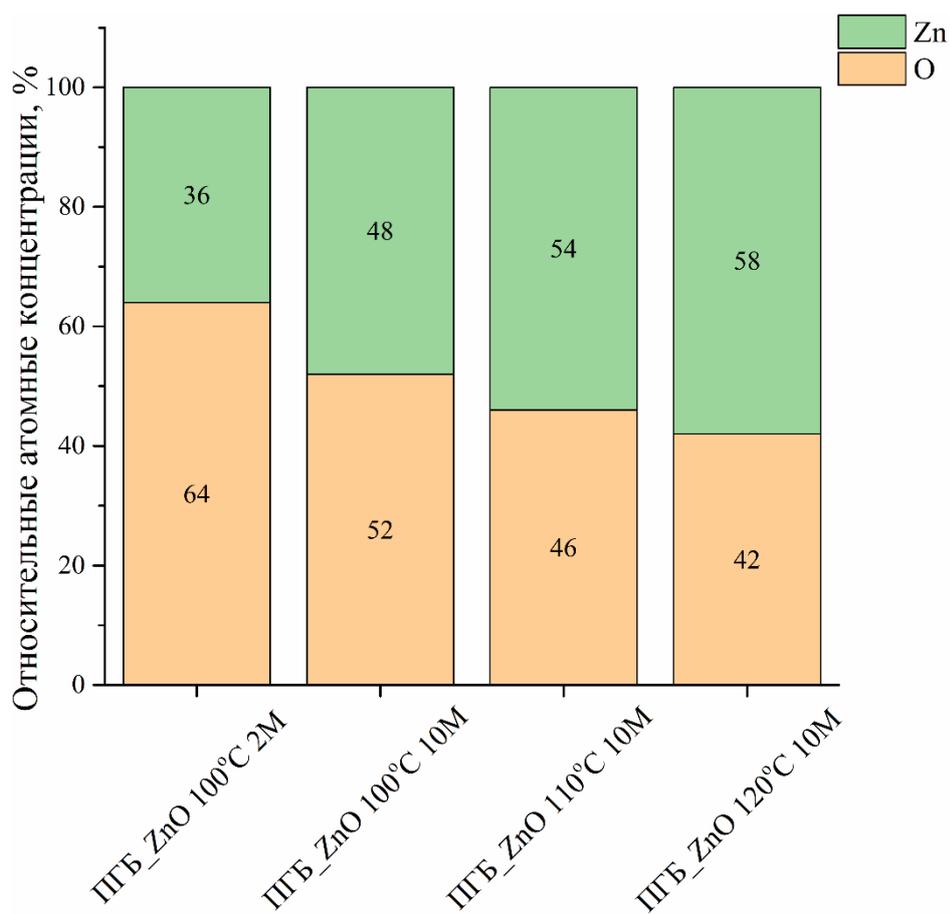


Рисунок 15 – Относительные атомные концентрации в ZnO покрытиях

Таким образом, результаты PCA анализа ПГБ скэффолдов после гидротермального осаждения ZnO покрытия подтвердили наличие гексагональной вюрцитной кристаллической структуры полученных ZnO покрытий с предпочтительной текстурой в (101) кристаллографической плоскости и предпочтительным ростом кристаллитов в кристаллографическом направлении [002]. Данные результаты хорошо согласуются литературными данными для гидротермально синтезированного оксида цинка [54, 60-62].

Для исследования влияния осажденного ZnO покрытия на пьезоэлектрические характеристики были исследованы пьезоэлектрическая константа (d_{33}) и потенциал поверхности полученных ПГБ скэффолдов (рис. 16). Результаты измерения d_{33} пьезоконстанты (рис. 16А) показали, что осаждение ZnO покрытия при 10 М концентрации прекурсора привело к значительному увеличению пьезоконстанты с $2,9 \pm 0,1$ до $13,7 \pm 1,6$ пКл/Н, в случае покрытия

осажденного при 120 °С. Тенденция увеличения пьезоэлектрических характеристик полимерных скэффолдов после осаждения ZnO покрытия согласуется с другой работой [21]. Увеличение пьезоконстанты связано с формированием на поверхности скэффолда пьезоэлектрического материала с более высокими пьезоэлектрическими характеристиками. Согласно литературе, в зависимости от кристаллической структуры и частоты прикладываемой нагрузки пьезоконстанты оксида цинка в структуре нановолокон варьируются от 14,3 до 26,7 пКл/Н [19, 63], что хорошо согласуется с полученными в данной работе результатами.

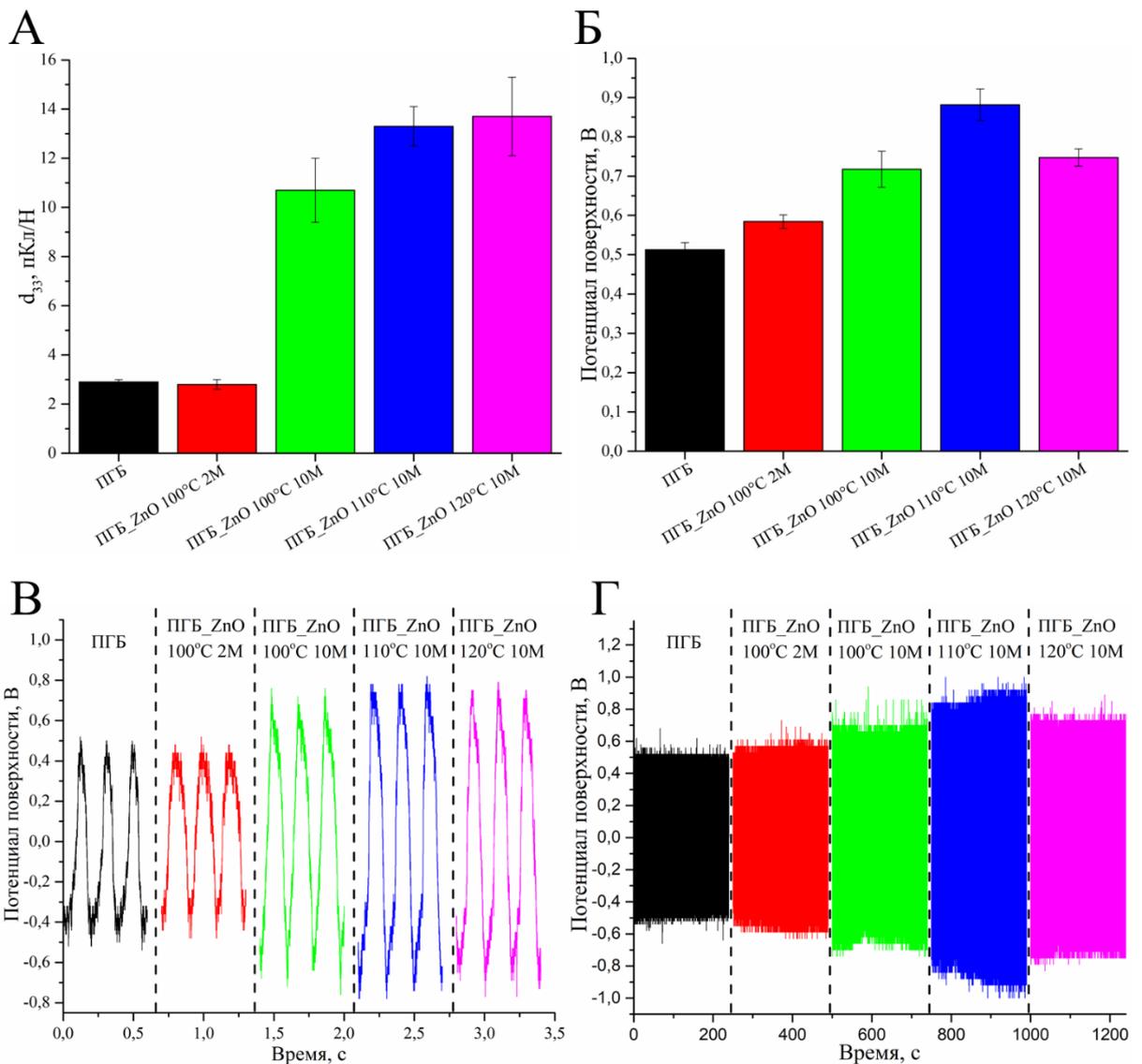


Рисунок 16 – Значения d_{33} пьезоэлектрической константы (А), потенциала поверхности (Б), формы потенциала поверхности (В) и его стабильности в течение 1200 циклов нагружения

(Г)

Отсутствие увеличения пьезоэлектрической d_{33} константы ПГБ скэффолда в случае с осажденным при 2 М и 100 °С ZnO покрытием может быть связано с формированием тонкого и неравномерного покрытия, а также низким содержанием структуры нановолокон в покрытии. При увеличении температуры гидротермальной реакции во время осаждения ZnO покрытия с 100 до 120 °С происходит увеличение пьезоэлектрической d_{33} константы с $10,7 \pm 1,3$ до $13,7 \pm 1,6$ пКл/Н. Так как наилучшими пьезоэлектрическими характеристиками обладает оксид цинка в виде нановолокон, то увеличение пьезоэлектрической константы при увеличении температуры гидротермальной реакции связано с увеличением количества нановолокон в покрытии, что подтверждается результатами ЭДРС анализа полученных покрытий [19].

В целом на пьезоэлектрические характеристики материала влияет множество параметров, среди которых можно выделить такие как: форма кристаллической ячейки, вид кристаллической структуры, форма и размер кристаллитов, а также текстура материала. Кроме того, в случае покрытия, на пьезоэлектрические характеристики значительное влияние оказывает его толщина [64]. В данной работе полученные ZnO покрытия имеют вюртзитную структуру с гексагональной кристаллической ячейкой, обладающей пьезоэлектрическими свойствами. Однако, так как полученные покрытия имеют нанокристаллическую структуру с разупорядоченной ориентацией кристаллитов, то это приводит к снижению пьезоэлектрической d_{33} константы. Дальнейшее увеличение пьезоэлектрической константы гибридных скэффолдов возможно путем увеличения количества кристаллитов в форме нановолокон, их размера и ориентации вдоль с-оси, соответствующей кристаллографическому направлению [002], а также путем увеличения толщины покрытия. Изменение всех вышеупомянутых параметров, влияющих на пьезоэлектрические свойства, возможно путем более тщательного подбора таких параметров гидротермального осаждения как используемые прекурсоры и их концентрация, время и температура гидротермальной реакции, а также кислотность среды [65].

На рисунках 16Б и 16В представлены значения и форма измеренного потенциала поверхности полученных скэффолдов. Осаждение ZnO покрытия позволило увеличить генерируемое напряжение с $0,51 \pm 0,02$ В для чистого ПГБ скэффолда до $0,88 \pm 0,04$ В для ПГБ скэффолда с ZnO покрытием, полученном при 10 М и 110 °С. Наблюдаемая зависимость изменения потенциала поверхности схожа с изменением d_{33} пьезоконстанты. Максимальные значения потенциала поверхности были получены для ПГБ_ZnO 10 М 110 °С образца, в то время как максимальные значения d_{33} пьезоконстанты были зафиксированы на ПГБ_ZnO 10 М 120 °С образце. Данные отклонения могут быть связаны как с неоднородностью покрытия на разных образцах, так и с погрешностью измерений. Также в работе была исследована стабильность генерируемого потенциала поверхности (рис. 16Г) путем измерения потенциала поверхности непрерывно на протяжении 1200 циклов нагружения образца. Полученные результаты стабильны для всех образцов, что свидетельствует о хорошей адгезии покрытия к ПГБ скэффолдам и высокой механической прочности, что может расширить срок службы и область применения полученного материала.

Для исследования влияния ZnO покрытия на смачиваемость ПГБ скэффолдов был исследован контактный угол (КУ) смачиваний полученных скэффолдов (рис. 17). Значения КУ смачивания сразу после осаждения капли воды поверхность образцов составили $115,5^\circ \pm 2,7^\circ$ и $96,7^\circ \pm 4,7^\circ$ для чистого ПГБ скэффолда и ПГБ скэффолда с ZnO покрытием осажденным при 2 М и 100 °С. Согласно литературе, добавление частиц ZnO в раствор для электроформования приводит к увеличению КУ смачивания получаемых гибридных скэффолдов [66], в то время как в нашей работе происходит уменьшение КУ смачивания. Данный эффект может быть связан особенностями гидротермальной реакции осаждения ZnO покрытия, в частности образования гидрофильных групп на поверхности скэффолда.

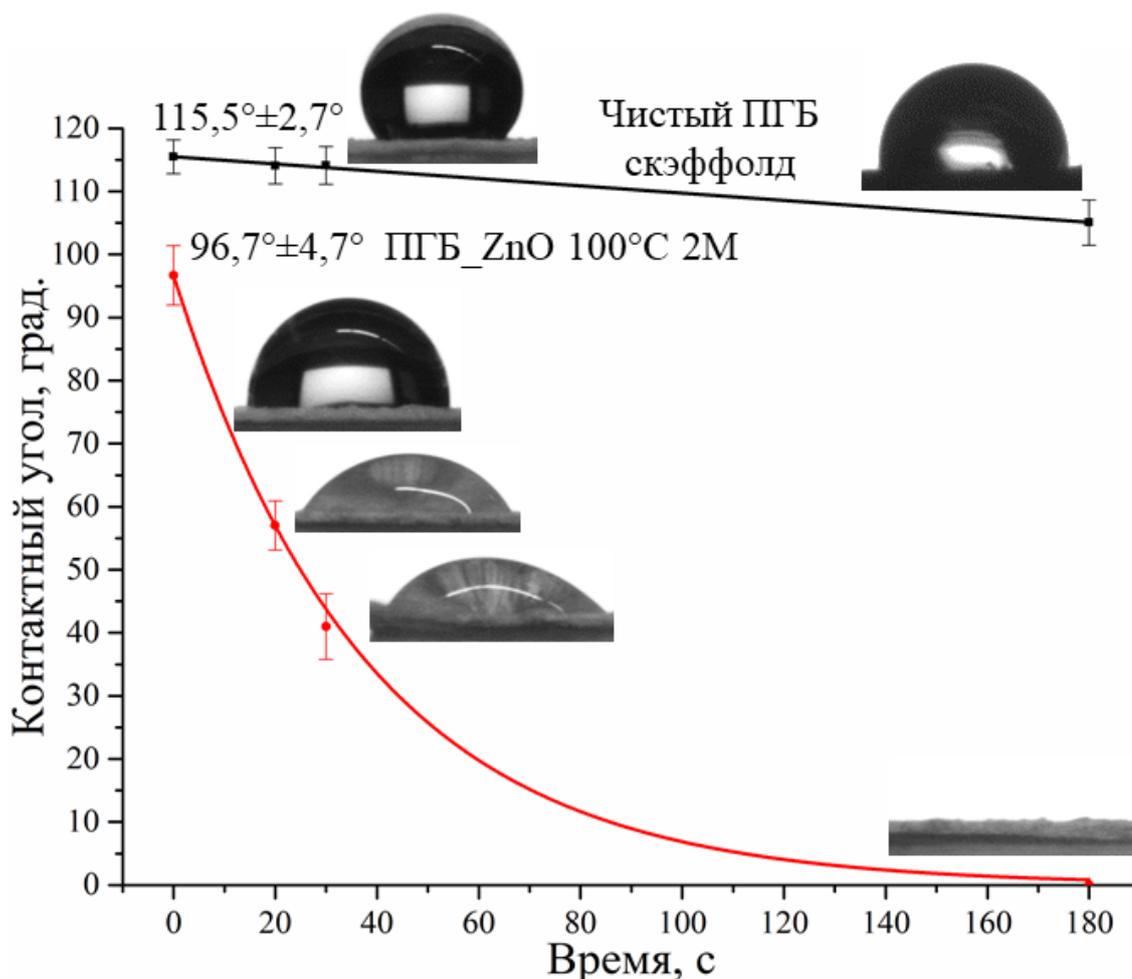


Рисунок 17 – Зависимость КУ смачивания от времени

Важно отметить, что после осаждения ZnO покрытия наблюдается постепенное впитывание капли внутрь скэффолда, в то время как для чистого ПГБ скэффолда уменьшение КУ смачивания связано только с испарением жидкости. После приблизительно трех минут наблюдается полное впитывание капли в ПГБ скэффолд с ZnO покрытием. На скэффолдах с ZnO покрытием полученным при 10 М концентрации прекурсора наблюдается намного более быстрое впитывание капли в скэффолд. Капля воды полностью впитывалась в скэффолд менее чем за одну секунду, что не позволило измерить начальный КУ смачивания. Тем не менее наблюдение данного эффекта говорит о формировании поверхности с значительно улучшенными гидрофильными свойствами по сравнению с поверхностью чистого ПГБ скэффолда и ПГБ скэффолда с ZnO покрытием осажденным при 2 М и 100 °С.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В настоящее время перспективность научного исследования определяется не столько масштабом открытия, оценить которое на первых этапах жизненного цикла высокотехнологического и ресурсоэффективного продукта бывает достаточно трудно, сколько коммерческой ценностью разработки. Оценка потенциала разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов. Это важно для разработчиков, которые должны представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований. Через такую оценку ученый может найти партнера для дальнейшего проведения научного исследования, коммерциализации результатов такого исследования и открытия бизнеса. Таким образом была проведена оценка затрат, потенциала и академической привлекательности проводимого исследования.

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

С целью выявления потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором в будущем будет продаваться разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга).

Объектом исследования являются гибридные полимерные биодegradуемые скэффолды из полигидроксибутирата.

Выбор наиболее оптимального способа модифицирования биодegradуемых полимеров путем осаждения пьезоэлектрического покрытия оксида цинка даст возможность получить скэффолды медицинского назначения, свойства которых будут удовлетворять всем требованиям касательно не только физики и механики, а также мировым стандартам в биологии.

Потенциальными потребителями являются коммерческие и государственные организации, связанные с производством медицинских имплантатов, а также научно-исследовательские центры, занимающиеся разработкой и исследованиями новых материалов биомедицинского назначения.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках:

- технические характеристики разработки;
- конкурентоспособность разработки;
- уровень завершенности научного исследования (наличие макета, прототипа и т.п.);
- бюджет разработки;
- уровень проникновения на рынок;
- финансовое положение конкурентов, тенденции его изменения и т.д.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Данный анализ был проведен с помощью оценочной карты, приведенной в табл. 2. Основными конкурентами полимерных скэффолдов с покрытием оксида цинка (Ф) являются полимерные скэффолды без покрытия (К1) и металлические имплантаты (К2), которые в настоящее время широко используются в костной имплантологии.

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в табл. 2, подбирались, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации. Основными критериями оценки материалов биомедицинского назначения будут являться: удобство в эксплуатации, безопасность материалов с точки зрения надежности и вероятности отторжения материала организмом, и предоставляемые возможности, которые заключаются в таких свойствах как механические характеристики, биodeградируемость, биоактивность, а также простота изготовления имплантата.

Таблица 2 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Отсутствие токсичности	0,2	5	4	4	1	0,8	0,8
2. Биоактивность	0,3	5	3	2	1,5	0,9	0,6
3. Биodeградируемость	0,2	5	5	1	1	1	0,2
4. Механические свойства	0,2	3	3	4	0,6	0,6	0,8
5. Простота в изготовлении	0,1	4	5	2	0,4	0,5	0,2
Итого	1	22	19	13	4,5	3,8	2,6

Позиция разработки и конкурентов оценивалась по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны были составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определялся по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i, \quad (7)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Основываясь на знаниях о конкурентах, можно выделить, что уязвимой позицией полимерных скэффолдов и металлических имплантатов является их низкие биологические свойства. Плохие свойства поверхности полимерных скэффолдов без покрытия снижают конкурентоспособные свойства данного материала на рынке. К тому же на рынке уже есть биodeградируемые полимерные скэффолды из подобных материалов с похожими свойствами. Представителей медицинских имплантатов из биodeградируемых полимерных скэффолдов с покрытием оксида цинка, которое позволяет повысить биосовместимость материала, пока на рынке нет. Это дает конкурентное преимущество товару не только в качестве, но и позволяет занять свою нишу на рынке без прямых конкурентов.

Итогом данного анализа является выработка конкурентного преимущества в виде высокого уровня качества медицинских имплантатов из гибридных, биodeградируемых полимерных материалов, удовлетворяющих всем требованиям контроля.

4.2 Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы (Cause-and-Effect-Diagram) – это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей,

инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Область применения диаграммы:

- выявление причин возникновения проблемы;
- анализ и структурирование процессов на предприятии;
- оценка причинно-следственных связей.

Построение диаграммы начинают с формулировки проблемной области/темы, которая является объектом анализа и наносится на центральную горизонтальную стрелку диаграммы. Так как, одним из важных показателей успешности проводимых научных исследований является количество и уровень научных публикаций, в качестве проблемы была выбрана задержка публикаций.

Затем были выявлены факторы, влияющие на объект анализа. Часто, для выявления таких факторов используется прием 6М:

- персонал (Manpower);
- оборудование (Machine);
- сырье, материалы, комплектующие (Material);
- технология проведения работ (Method);
- средства измерения и методы контроля (Measurement);
- производственная среда (Media).

Выявленные факторы подводят к стрелкам диаграммы первого уровня.

Далее к каждой стрелке подводят стрелки второго уровня и т. п. до тех пор, пока на диаграмму не будут нанесены все стрелки, обозначающие факторы, оказывающие заметное влияние на объект анализа. Каждый фактор более низкого уровня будет являться следствием по отношению к причине более высокого уровня.



Рисунок 18 – Диаграмма Исикавы

4.3 SWOT-анализ

SWOT-анализ – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Таблица 3 – Матрица SWOT-анализа

	Сильные стороны	Слабые стороны
Внутренняя среда	S (Strengths)	W (Weakness)
	С1. Экономичность и ресурсоэффективность технологии. С2. Экологичность технологии. Комплекс физико-механических и биологических свойств продукта. С3. Низкая стоимость производства по сравнению с аналоговыми технологиями.	Сл1. Длительный период проведения биологических исследований. Сл2. Отсутствие необходимого оборудования для проведения ряда исследований в ТПУ. Сл3. Недостаток финансовых средств.
	Возможности	Угрозы
Внешняя среда	O (Opportunities)	T (Threats)
	В1. Использование научно-технической базы ТПУ и кельнского университета для проведения необходимых исследований.	У1. Отсутствие спроса на скэффолды с ZnO покрытием со стороны предприятий и научно-исследовательских центров. У2. Снижение финансирования.

	V2. Повышение стоимости конкурентных разработок.	
--	--	--

В таблице 4 представлена интерактивная матрица проекта, в которой показано соотношение сильных сторон с возможностями, что позволяет более подробно рассмотреть перспективы разработки.

Таблица 4 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта				
Возможности проекта		C1	C2	C3
	V1	+	+	+
	V2	+	+	0

Из анализа интерактивной матрицы проекта можно выявить преобладающее направление реализации проекта: V1C1C2C3.

В таблице 5 представлен SWOT-анализ виде таблицы, так же показаны результаты пересечений сторон, возможностей и угроз.

Таблица 5 – итоговая матрица SWOT-анализа

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>C1. Экономичность и ресурсоэффективность технологии.</p> <p>C2. Экологичность технологии. Комплекс физико-механических и биологических свойств продукта.</p> <p>C3. Низкая стоимость производства по сравнению с аналоговыми технологиями.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Длительный период проведения биологических исследований.</p> <p>Сл2. Отсутствие необходимого оборудования для проведения ряда исследований в ТПУ.</p> <p>Сл3. Недостаток финансовых средств.</p>
<p>Возможности:</p> <p>V1. Использование научно-технической базы ТПУ и кельнского университета для проведения необходимых исследований.</p> <p>V2. Повышение стоимости конкурентных разработок.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Использование научно-технической базы ТПУ и кельнского университета для дальнейшего улучшения качества покрытия и как следствие биоактивности скэффолдов. • Повышение интереса со стороны производителей имплантатов и научно-исследовательских групп 	<ul style="list-style-type: none"> • Использование научно-технической базы кельнского университета для снижения необходимых финансовых средств при проведении дальнейших исследований.

	при увеличении стоимости конкурентных разработок.	
<p>Угрозы: У1. Отсутствие спроса на скэффолды с ZnO покрытием со стороны предприятий и научно-исследовательских центров. У2. Снижение финансирования.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Экономичность, энергоэффективность и низкая стоимость технологии может повысить спрос. • Низкая стоимость производства позволит вывести технологию на рынок без финансирования со стороны государства. 	<ul style="list-style-type: none"> • Отсутствие спроса и длительное проведение биологических исследований приведет к трудностям при выводе продукта на рынок. • Снижение финансирования при уже существующем недостатке финансовых средств усложнит и замедлит проведение дальнейших исследований.

Проанализировав характер НТР, можно сделать вывод, что наиболее оптимальной стратегией выхода разработки на рынок является стратегия сотрудничества с кельнским университетом и другими университетами и институтами, а также проведение совместной предпринимательской деятельности. Совместная предпринимательская деятельность – это стратегия, которая основана на соединении общих усилий фирмы с коммерческими предприятиями партнера для создания производственных и маркетинговых мощностей. Эта стратегия выбрана, так как необходимо найти стабильный рынок заказов и сбыта товара.

4.4 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются заинтересованные стороны проекта, изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Таблица 6 – Заинтересованные стороны НИИ

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Томский политехнический университет	Успешный синтез скэффолдов и гидротермальное осаждение покрытия оксида цинка. Написание статьи в высокорейтинговые журналы по результатам работы.
Кёльнский университет	Публикация результатов работы в высокорейтинговых журналах

Таблица 7 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Создание и исследование свойств гибридных полимерных скэффолдов из полигидроксibuтирата с гидротермальным осажденным покрытием оксида цинка.
Ожидаемые результаты проекта:	Успешный синтез скэффолдов и гидротермальное осаждение покрытия оксида цинка. Написание статьи в высокорейтинговые журналы по результатам работы.
Критерии приемки результата проекта:	Получены положительные результаты при проведении биологических исследований. Опубликована статья в изданиях, индексируемых в SCOPUS или Web of Science импакт-фактор которых не менее 3.
Требования к результату проекта:	Осаждение покрытия оксида цинка не повреждает полимерный скэффолд.
	Осаждение покрытия оксида цинка имеет кристаллическую структуру.
	Модифицированный полимерный скэффолд имеет улучшенные пьезоэлектрические характеристики по сравнению с не модифицированным скэффолдом.

4.4.1 Организационная структура проекта

На данном этапе работы необходимо решить следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Данная информация представлена в таблице 8.

Таблица 8 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, часы
--------------	--	-----------------------	----------------	---------------------------

1	Сурменев Р.А.	Руководитель проекта	Координация реализации научного исследования	35
2	Звягин А.С.	Исполнитель проекта	Проведение экспериментальной работы, обработка и анализ данных, написание статьи	588
ИТОГО:				623

В ходе реализации научного проекта, помимо магистранта, задействован ряд специалистов:

Руководитель проекта – отвечает за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координирует деятельность участников проекта. В большинстве случаев эту роль выполняет руководитель магистерской диссертации.

Исполнитель проекта – специалист, выполняющий отдельные работы по проекту. В случае, если магистерская работа является законченным научным исследованием – исполнителем проекта является магистрант. В случае, если магистерская работа является частью научного проекта, исполнителей может быть несколько.

4.4.2 Ограничения и допущения проекта.

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 9 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	228 592 руб.
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ, G-RISC
3.2. Сроки проекта:	01.02.2019 – 30.05.2019
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	20.12.2018
3.2.2. Дата завершения проекта	14.06.2019

3.3. Прочие ограничения и допущения	нет
-------------------------------------	-----

4.5 План проекта

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 10.

Таблица 10 – План проекта с этапами работ и распределением исполнителей по их видам

Номер работы	Название	Длительность, дни	Дата начало работ	Дата окончания работ	Должность исполнителя
1	Составление и утверждение технического задания	5	01.02.2019	06.02.2019	Руководитель
2	Подбор и изучение материалов по теме исследования	17	07.02.2019	26.02.2019	Инженер (дипломник)
3	Выбор направления исследований	4	27.02.2019	03.03.2019	Руководитель, Инженер (дипломник)
4	Календарное планирование работ по теме	4	04.03.2019	07.03.2019	Руководитель
5	Отработка параметров и получение скэффолдов	12	08.03.2019	22.03.2019	Инженер (дипломник)
6	Отработка параметров и модифицирование полученных скэффолдов	20	23.03.2019	15.04.2019	Инженер (дипломник)
7	Исследование полученных материалов	9	16.04.2019	25.04.2019	Руководитель, Инженер (дипломник)
8	Систематизация и обработка полученных данных	4	26.04.2019	30.04.2019	Руководитель, Инженер (дипломник)

9	Оценивание правильности полученных данных	2	01.05.2019	05.05.2019	Инженер (дипломник)
10	Составление пояснительной записки (эксплуатационно-технической документации)	12	06.05.2019	20.05.2019	Инженер (дипломник)
11	Проверка правильности выполнения ГОСТа пояснительной записки, составление презентации и подготовка к защите	9	21.05.2019	30.05.2019	Руководитель, Инженер (дипломник)
Итого		35			
		98			

4.6 Разработка графика проведения НИОКР

Для удобства и наглядности была выбрана «Диаграмма Ганта».

Календарный план-график строится для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта и представлен в таблице 11

Таблица 11 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	T _{кi} , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ														
				февр.			март			апрел.			май			июнь		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Составление и утверждение технического задания	Р	5	■														
2	Подбор и изучение материалов по теме исследования	И	20	■	■	■												
3	Выбор направления исследований	Р, И	5			■												
4	Календарное планирование работ по теме	Р	4				■											
5	Отработка параметров и получение скэффолдов	И	15				■	■										
6	Отработка параметров и модифицирование полученных скэффолдов	И	25						■	■	■							

4.7.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество требуемых материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам.

Эксперименты проводились 32 дня по 4 часа в день (128 часов), приблизительная мощность установки для электроформования полимерных скэффолдов составляет 2 кВт/час.

Работа за компьютером проводилась в течение 42 дней по 4 часа в день (252 часа). Потребление электроэнергии компьютером составляло 90 Вт/ч.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$C_{эл} = C_{эл} \cdot P \cdot F_{об} , \quad (8)$$

где $C_{эл}$ – тариф на электроэнергию (5,8 руб за 1 кВт/ч); P – мощность оборудования, кВт; $F_{об}$ – время использования оборудования, ч.

$$C_{эл} = 5,8 \cdot (2 \cdot 128 + 0,09 \cdot 252) = 1616 \text{ руб.}$$

Расчет стоимости материальных затрат на материалы представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

№	Материал	Единица материала	Цена, руб/ед.	Количество материала	Затраты, руб.
1	Полигидроксибутират	кг	757660	0,1	75766
2	Хлороформ	л	360	1	300
3	Ацетон	л	450	1	450
4	Хлорид цинка	кг	12120	0,1	1212
5	Гидроксид натрия		11070	0,1	1107
Итого					78835

Таблица 13 – Статья на все материальные затраты

Наименование	Сумма, руб.
Затраты на электроэнергию	1616
Затраты на сырье, материалы и комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты	78835
Итого	80451

4.7.2 Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стенов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по данной теме. Определение стоимости спецоборудования производилось по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене.

Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного научного проекта, учитывалась в виде амортизационных отчислений. Сумма амортизации за один год рассчитывается по формуле:

$$A_{\text{год}} = \frac{F_{\text{п}} * a}{100\%}, \quad (9)$$

где $F_{\text{п}}$ - первоначальная стоимость оборудования, а – норма амортизации, рассчитываемая по формуле:

$$a = \frac{1}{t} * 100\%, \quad (10)$$

где t – это срок полезного использования установки.

Первоначальную стоимость установки для электроформования можно оценить в 500000 руб, а срок полезного использования 20 лет, тогда годовая сумма амортизационных отчислений – $A_{\text{год}} = \frac{500000 * 5}{100\%} = 25000$ руб. В рамках данного исследования установка использовалась в течение 32 дней, поэтому сумма амортизации составит:

$$A = \frac{25000 * 32}{365} = 2192 \text{ руб.}$$

4.8 Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20–30 % от тарифа или оклада. Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (11)$$

где, $Z_{осн}$ – основная заработная плата, $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата (10 % от $Z_{осн}$).

Основная заработная плата руководителя:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (12)$$

где $Z_{осн}$ – *основная* заработная плата одного работника, T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн., $Z_{дн}$ – *среднедневная* заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (13)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года; при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (табл. 14).

Таблица 14 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистр
-----------------------------	--------------	---------

Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	52	52
- выходные дни	14	14
- праздничные дни		
Потери рабочего времени	48	48
- отпуск		
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{tc} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (14)$$

где Z_{tc} – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от Z_{tc});

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5;

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томской области).

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 15.

Таблица 15 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_{tc} , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	33664	0,3	-	1,3	56 892	2 357	6	24 144
Инженер	12663	0	-	1,3	16 462	682	98	66 845
Итого $Z_{осн}$								90 989

4.8.1 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата включает оплату за непроработанное время (очередной и учебный отпуск, выполнение государственных обязанностей, выплата вознаграждений за выслугу лет и т.п.) и рассчитывается исходя из 10% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{доп} = k_{доп} \times Z_{осн} = 9089 \text{ руб.}, \quad (15)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты ($k_{\text{доп}} = 0,1$); $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 16 – приведен расчёт основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 16 – Заработная плата исполнителей НИР

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	24 144	66 845
Дополнительная зарплата	2 414	6 685
Зарплата исполнителя	26 558	73 530
Итого по статье $C_{зп}$, руб	100 088	

4.9 Отчисления во внебюджетные фонды

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (16)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.), дополнительная зарплата отсутствует.

На 2014 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений, осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2017 году вводится пониженная ставка – 27,1%.

Отчисления во внебюджетные фонды рекомендуется представлять в таблице 17.

Таблица 17 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Руководитель	Инженер
Основная заработная плата, руб.+дополнит.	26 558	73 530
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271	0,271
Сумма отчислений	7 197	19 927
Итого	27 124	

4.10 Накладные расходы

В данную статью входят расходы на содержание аппарата управления и общехозяйственных служб. По этой статье учитываются оплата труда административно-управленческого персонала, содержание зданий, оргтехники и хозяйственного инвентаря, амортизация имущества, расходы по охране труда и подготовке кадров.

Накладные расходы составляют 30 % от суммы основной и дополнительной заработной платы работников, участвующих в выполнении темы. Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (17)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

Накладные расходы составят:

$$C_{\text{накл}} = 0,3 \cdot (90989 + 9099) = 30026 \text{ руб.}$$

4.11 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 18.

Таблица 18 – Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.
1. Материальные затраты НИИ	78 835
2. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	90 989
3. Отчисления во внебюджетные фонды	27 126
4. Прочие прямые затраты	1 616
5. Накладные расходы	30 026
Бюджет затрат НИИ	228 592

4.12 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Данные рисков проекта сведены в таблицу 19.

Таблица 19 – Реестр рисков

№	Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Получение дефектных скэффолдов	Негативное воздействие при биологических экспериментах	3	2	Средний	Исследование полученных скэффолдов на микроскопе	Использование неподходящих параметров процесса электроформования
2	Невозможность осаждения покрытия ZnO гидротермальным методом	Отсутствие улучшения свойств скэффолда	1	4	Средний	Поиск альтернативного метода осаждения покрытия	Отсутствие адгезии к полимеру в условиях гидротермальной реакции

3	Аморфная структура осажденно го покрытия ZnO	Отсутствие улучшения биоактивности скэффолда	2	3	Сре дни й	Проведени е отжига покрытия или использова ние альтернати вного метода осаждения покрытия	Особенности протекания гидротермаль ной реакции
---	--	--	---	---	-----------	---	---

4.13 Оценка сравнительной эффективности исследования

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^{p, a1, a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} \quad (18)$$

где I_{Φ}^p - интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналог).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы. В данной работе интегральные финансовые показатели разработки и аналогов были взяты за 1 из-за сложности расчета финансовых затрат на разработку аналогов.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p, \quad (19)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра; b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже.

Таблица 20 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Экономичность технологии	0,1	4	5	3
2. Экологичность технологии	0,1	4	5	3
3. Отсутствие токсичности	0,2	4	4	3
4. Биоактивность материала	0,3	5	2	1
5. Биодegradируемость материала	0,3	5	5	1
ИТОГО	1	28	21	11

$$I_m^p = 4 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,3 + 5 \cdot 0,3 = 4,7$$

$$I_1^{a1} = 5 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,2 + 2 \cdot 0,3 + 5 \cdot 0,3 = 3,9$$

$$I_1^{a2} = 3 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,2 + 1 \cdot 0,3 + 1 \cdot 0,3 = 1,8$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_{\phi}^p} = \frac{4,7}{1} = 4,7$$

$$I_{\text{финр}}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_{\phi}^{a1}} = \frac{3,9}{1} = 3,9$$

$$I_{\text{финр}}^{a1} = \frac{I_m^{a2}}{I_{\phi}^{a2}} = \frac{1,8}{1} = 1,8$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финал}}^{ai}}, \quad (20)$$

где $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{\text{мэ}}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{\text{мэ}}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 21 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	1	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,7	3,9	1,8
3	Интегральный показатель эффективности	4,7	3,9	1,8
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1,2	2,6

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет судить о приемлемости существующего варианта решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности. Как видно из таблицы 21 гибридные полимерные скэффолды с покрытием оксида цинка превосходят свои аналоги с точки зрения финансовой и ресурсной эффективности.

5 Социальная ответственность

Введение

В современных условиях труда для снижения производственного травматизма и профессиональной заболеваемости важным является внедрение системы целенаправленных действий по защите и охране труда на всех стадиях производственного процесса.

В данной работе эксперимент производился на установке для электроформования волокон, в состав которой входит блок питания высокого напряжения и камера для электроформования. Для приготовления раствора и промывки химической посуды использовались такие химические вещества как хлороформ и ацетон. Кроме того, в ходе работы использовалась персональная электронно-вычислительная машина (ПЭВМ). Следовательно, для внедрения определенных правил и мер предосторожности требуется разработать комплекс мероприятий технического, организационного, режимного и правового характера, минимизирующих негативные последствия.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правил техники безопасности. Обучение персонала техник безопасности и производственной санитарии состоит и вводного инструктажа, и инструктажа на рабочем месте ответственным лицом (ГОСТ 12.0.004-2015 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения).

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией после обучения на рабочем месте. Проверяемому, присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается специальное удостоверение.

К работе с установкой для электроформования и всеми узлами данной установки допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющих медицинских противопоказаний, прошедших вводный инструктаж и инструктаж по безопасности труда на рабочем месте. К самостоятельной работе допускаются работники после специального обучения и проверки знаний правил электробезопасности, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работы с данной установкой, ознакомленные с инструкцией по эксплуатации прибора и имеющие не менее II группы по электробезопасности (ПОТ Р М-016-2001, РД 153-34.0-03.150).

Повторная проверка знаний норм и правил электробезопасности, правил безопасной работы с химическими веществами проводится с работниками не реже 1 раза в 12 месяцев, повторный инструктаж на рабочем месте – не реже 1 раза в 3 месяца.

Проведение всех видов инструктажа должно оформляться в Журнале регистрации инструктажа установленного образца, с обязательными подписями получившего и проводившего инструктаж, с указанием даты проведения инструктажа, наименования и номеров инструкции на виды работ, по которым проводится инструктаж.

При введении в эксплуатацию нового оборудования сотрудники, которые будут работать на нем, должны пройти внеплановый инструктаж по правилам эксплуатации и безопасной работе на данном оборудовании (ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты).

5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, как показано на рисунке 19

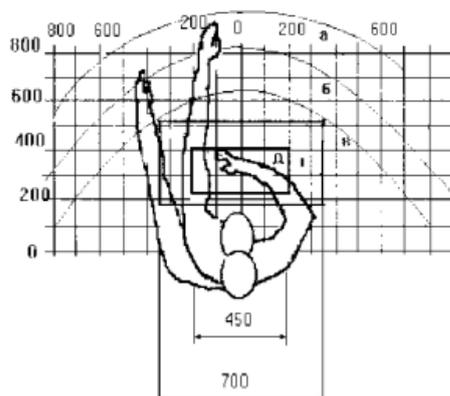


Рисунок 19 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке – зона легкой досягаемости ладони; в – оптимальное пространство для грубой ручной работы; г – оптимальное пространство для тонкой ручной работы

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук: дисплей размещается в зоне а (в центре); клавиатура – в зоне г/д; системный блок размещается в зоне б (слева); принтер находится в зоне а (справа); документация – в зоне легкой досягаемости ладони – в (слева) – литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола – литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования. Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680-800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не

менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен – не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420-550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем. Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам, угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45 градусов к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30 градусов. Кроме того, должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте +3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края. Нормальным положением клавиатуры является её размещение на уровне локтя оператора с углом наклона к горизонтальной плоскости 15 градусов. Более удобно работать с клавишами, имеющими вогнутую поверхность, четырёхугольную форму с закруглёнными углами. Конструкция клавиши должна обеспечивать оператору ощущение щелчка. Цвет клавиш должен контрастировать с цветом панели.

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов). При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.

5.2 Профессиональная социальная безопасность

5.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Под опасным производственным фактором понимается фактор, воздействие которого на работника может привести к его травме (высота, огонь, электрический ток, движущиеся предметы, взрыв). Вредным производственным фактором является фактор, воздействие которого на работника может привести к его заболеванию (неблагоприятный микроклимат, повышенный уровень шума, вибрации, плохое освещение, неблагоприятный состав воздуха).

Согласно [66] при работе с установкой для электроформования и ПЭВМ на сотрудников могут воздействовать опасные и вредные факторы, приведенные в таблице 22.

Таблица 22 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы.

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разрабо тка	Изготов ление	Исследо вание	
Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	+	+	+	- СанПиН 2.2.2.542-96; - ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность; - ГОСТ 12.1.029-80; - ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества;
2. Превышение уровня шума	+	+	-	- ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) ССБТ;
3.Отсутствие или недостаток естественного света	+	+	-	- ПБ 10-115-96; - ГОСТ 12.2.085-82
4. Химические и токсические	+	+	-	
5. Пожаровзрыво опасность	+	+	-	

На инженера, работающего с установкой для электроформования и ПЭВМ, воздействуют следующие факторы:

1. физические: температура и влажность воздуха, шум, статическое электричество, вредные химические вещества, освещённость. Воздействие электромагнитного излучения было сведено к минимуму, так как при работе на ПЭВМ использовался жидкокристаллический монитор;

2. психофизиологические: физические перегрузки (статические, динамические), нервно-психические перегрузки (умственное перенапряжение, монотонность труда, эмоциональные перегрузки).

5.2.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов

Основные параметры, характеризующие условия труда это: микроклимат, шум, вибрация, электромагнитное поле, излучение, освещённость.

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии со и приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23-25	40-60	0,1
Тёплый	23-25	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может

осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м³ на человека – не менее 30 м³ в час на человека; при объёме помещения более 40 м³ на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность – 40%, скорость движения воздуха – 0,1 м/с, температура летом -20–25 °С, зимой -13–15 °С. В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основной недостаток такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, установками кондиционирования воздуха, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне. При выполнении работы на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБ.

В соответствии с [67] допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях лабораторий с шумным оборудованием, составляет 75 дБ. Следовательно, средства и методы защиты от шума должны обеспечивать уровень шума на рабочем месте не выше 75 дБ. Зоны с уровнем звука 80 дБ должны быть обозначены знаками безопасности согласно [67, 68].

Снижение шума, воздействующего на человека на рабочих местах до значений, не превышающих допустимые, достигается применением средств и методов коллективной защиты, применением средств индивидуальной защиты. Работаящих в шумоопасных зонах, администрация снабжает средствами индивидуальной защиты, которыми являются специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противошумовые каски, защитное действие которых основано на изоляции и поглощения звука.

5.3 Химическая безопасность

Задачей химической безопасности является охрана внутренней среды человека от многочисленных вредных для организма химических агентов, способных проникать в ткани и органы, накапливаться в них и сохраняться длительное время.

Согласно [69] по степени воздействия на организм вредные вещества подразделяют на четыре класса опасности:

- 1-й - вещества чрезвычайно опасные;
- 2-й - вещества высокоопасные;
- 3-й - вещества умеренно опасные;
- 4-й - вещества малоопасные.

Класс опасности вредных веществ устанавливают в зависимости от норм и показателей, указанных в таблице 24.

Таблица 24 – Нормы показателей для определения класса опасности вредного вещества

Наименование показателя	Нормы для класса опасности			
	1-го	2-го	3-го	4-го
Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	Менее 0,1	0,1-1,0	1,1-10,0	Более 10,0
Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг	Менее 15	15-150	151-5000	Более 5000

Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг	Менее 100	100-500	501-2500	Более 2500
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м ³	Менее 500	500-5000	5001-50000	Более 50000
Коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО)	Более 300	300-30	29-3	Менее 3
Зона острого действия	Менее 6,0	6,0-18,0	18,1-54,0	Более 54,0
Зона хронического действия	Более 10,0	10,0-5,0	4,9-2,5	Менее 2,5

Отнесение вредного вещества к классу опасности производят по показателю, значение которого соответствует наиболее высокому классу опасности.

В ходе работы использовался хлороформ и ацетон, ПДК которых 20 мг/м³ и 200 мг/м³ соответственно.

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности согласно:

- при работе с химическими реактивами в лаборатории должно находиться не менее двух сотрудников;
- приступая к работе, сотрудники обязаны осмотреть и привести в порядок свое рабочее место, освободить его от ненужных для работы предметов;
- перед работой необходимо проверить исправность оборудования, рубильников, наличие заземления и пр;
- работа с едкими и ядовитыми веществами, а также с органическими растворителями проводится только в вытяжных шкафах;
- запрещается набирать реактивы в пипетки ртом, для этой цели следует использовать резиновую грушу или другие устройства;
- при определении запаха химических веществ следует нюхать осторожно, направляя к себе пары или газы движением руки;
- работы, при которых возможно повышение давления, перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или едких продуктов,

- также выполняются в вытяжных шкафах. Работающий должен надеть защитные очки (маску), перчатки и фартук;
- при работах в вытяжном шкафу створки шкафа следует поднимать на высоту не более 20 - 30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через стекла шкафа;
 - при работе с химическими реактивами необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала и после окончания работ;
 - смешивание или разбавление химических веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой или фарфоровой посуде;
 - при упаривании в стаканах растворов следует тщательно перемешивать их, так как нижний и верхний слои растворов имеют различную плотность, вследствие чего может произойти выбрасывание жидкости;
 - во избежание ожогов, поражений от брызг и выбросов нельзя наклоняться над посудой, в которой кипит какая-либо жидкость;
 - нагревание посуды из обычного стекла на открытом огне без асбестированной сетки запрещено;
 - при нагревании жидкости в пробирке держать ее следует отверстием в сторону от себя и от остальных сотрудников;
 - ни при каких обстоятельствах нельзя допускать нагревание жидкостей в колбах или приборах, не сообщающихся с атмосферой;
 - нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится до температуры окружающей среды.

5.4 Электробезопасность

Электробезопасность – это система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного

воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статического электричества. Безопасной для человека является величина переменного тока – 10 мА, постоянного – 50 мА, безопасное напряжение 12 В.

В зависимости от условий в помещении опасность поражения человека электрическим током увеличивается или уменьшается. Не следует работать с ПЭВМ или другими электрическими приборами и установками в условиях повышенной влажности (относительная влажность воздуха длительно превышает 75 %), высокой температуры (более 35 °С), наличии токопроводящей пыли, токопроводящих полов и возможности одновременного прикосновения к имеющим соединение с землёй металлическим элементам и металлическим корпусом электрооборудования.

Характер и последствия поражения зависят от величины, частоты и пути прохождения тока; продолжительности воздействия.

При работе на ПЭВМ существует опасность электропоражения в следующих случаях:

- при непосредственном прикосновении к токоведущим частям во время ремонта электрических приборов;
- при прикосновении к нетоковедущим частям, оказавшимся под напряжением (в случае нарушения изоляции);
- при прикосновении с полом, стенами, оказавшимися под напряжением;
- при коротком замыкании.

Работа установки для электроформования предполагает использование высокого напряжения блока питания (до 15 кВ) и напряжения сети 380\220 В, которое может привести к поражению электрическим током. Источником поражения электрическим током могут быть незащищенные и неизолированные электропровода, поврежденные электродвигатели, открытые коммутаторы, не заземленное оборудование и др.

Проходя через живые ткани, электрический ток оказывает термическое, электролитическое и биологическое воздействия. Это приводит к различным нарушениям в организме, вызывая как местное поражение тканей и органов, так

и общее поражение организма [70]. Самый опасный – переменный ток частотой 50 – 60 Гц.

Электрозащитные средства – это переносимые и перевозимые изделия, служащие для защиты людей, работающих с электроустановками, от поражения электрическим током, от воздействия электрической дуги. Эти средства должны обеспечивать высокую степень защиты и удобство при эксплуатации. Их выбирают с учетом требований безопасности для данного вида работ. В первую очередь безопасность обеспечивается применением средств коллективной защиты, а затем, если она не может быть обеспечена, применяют средства индивидуальной защиты.

К средствам индивидуальной защиты от поражения электрическим током относятся:

- оградительные устройства, которые могут быть стационарными и переносимыми. Ограждения могут быть заблокированы с устройствами, отключающими рабочее напряжение при снятии;
- изолирующие устройства и покрытия;
- устройства защитного заземления, зануления и защитного отключения;
- устройства дистанционного управления;
- предохранительные устройства и др.

Для обеспечения электробезопасности обслуживающего персонала необходимо предусмотреть:

- защитное заземление всех металлических нетоковедущих частей электрооборудования $R_3 \leq 4 \text{ Ом}$;
- раздельное размещение аппаратуры с напряжением до 1000 В и свыше 1000 В;
- ограждение электронного источника, исключающее возможность прикосновения к токоведущим частям;
- полное ограждение от прикосновения к аппаратуре с напряжением выше 1000 В;
- отключение всех источников питания установки общим рубильником.

При поражении работника электрическим током необходимо:

1. освободить пострадавшего от действия электрического тока и оценить состояние пострадавшего;
2. вызвать скорую медицинскую помощь или врача, либо принять меры для транспортировки пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение;
3. если пострадавший находится в сознании, но до этого был в состоянии обморока или продолжительное время находился под действием тока, ему до прибытия врача необходимо обеспечить полный покой и в дальнейшем медицинское наблюдение в течение 2-3 часов;
4. если пострадавший находится в бессознательном состоянии, но с сохранившимся дыханием, его следует ровно и удобно положить, расстегнуть одежду, создать приток свежего воздуха и обеспечить полный покой, дать понюхать нашатырный спирт. Если пострадавший плохо дышит, необходимо сделать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца;
5. при отсутствии признаков жизни (отсутствие дыхания, пульса, реакции зрачка на свет) нельзя считать пострадавшего мертвым. Ему должна быть оказана первая медицинская помощь в виде искусственного дыхания и непрямой массаж сердца. Искусственное дыхание и непрямой массаж сердца следует делать непрерывно до прибытия врача;
6. переносить пострадавшего в другое место следует только в тех случаях, когда ему или лицу, оказывающему помощь, продолжает угрожать опасность или когда оказание помощи на месте невозможно.

5.5 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно [71], по взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1-В4, Г и Д, а здания – на категории А, Б, В, Г и Д. Категории помещений и зданий определяются, исходя из вида находящихся в помещениях горючих веществ и материалов, их количества и

пожароопасных свойств, а также, исходя из объемно-планировочных решений помещений и характеристик проводимых в них технологических процессов. Помещение, в котором выполняется данная работа, по степени пожаровзрывоопасности относится к категории Г (умеренная пожароопасность), т.е. включает в себя негорючие вещества и материалы в горячем, раскаленном или расплавленном состоянии, процесс обработки которых сопровождается выделением лучистого тепла, искр и пламени, и (или) горючие газы, жидкости и твердые вещества, которые сжигаются или утилизируются в качестве топлива.

Возможные причины загорания:

- неисправность токоведущих частей установок;
- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей и т.п.

Мероприятия по пожарной профилактике разделяются на: организационные, технические, эксплуатационные и режимные.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности, издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации.

К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования.

К режимным мероприятиям относятся, установление правил организации работ, и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара от коротких замыканий, перегрузок и т. д. необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция);
- применение при строительстве и отделке зданий негорюемых или трудно сгораемых материалов;
- правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);
- правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения - предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);
- обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;
- издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;
- соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;
- правильное размещение оборудования;
- своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание оборудования.

При возникновении аварийной ситуации необходимо:

1. Сообщить руководству (дежурному).
2. Позвонить в соответствующую аварийную службу или МЧС – тел. 112.
3. Принять меры по ликвидации аварии в соответствии с инструкцией.

Выводы по разделу

В данной главе были определены вредные и опасные факторы, формируемые при производстве и модифицировании гибридных полимерных скэффолдов, среди которых можно выделить повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека, повышенный уровень шума, пожаровзрывоопасность, химические и токсические

факторы. Описаны методики снижения воздействия вредных факторов, а также регламент действий при возникновении чрезвычайных ситуаций, к которым могут привести опасные факторы.

Заключение

В ходе работы были получены полимерные скэффолды на основе ПГБ методом электроформования. Проведено модифицирование полученных ПГБ скэффолдов путем осаждения ZnO покрытия гидротермальным методом при 2 и 10 М концентрации прекурсора и при температурах 100, 110 и 120 °С.

Проведенные исследования показали, что полученные ПГБ скэффолды обладают пористой, волокнистой структурой с средним диаметров волокон $4,1 \pm 1,1$ мкм. После проведения гидротермальной реакции на поверхности волокон образуется ZnO покрытие, обладающее вюрцитной кристаллической структурой с гексагональной решеткой. Полученное покрытие состоит из частиц различной формы, среди которых присутствуют кристаллиты в форме нановолокон, квазиравноосные пленки глобулярной формы, объемные кристаллиты глобулярной формы, объемные кристаллиты, имеющие огранку, а также протяженные пленки осколочной формы. Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что увеличение концентрации прекурсора и температуры гидротермальной реакции приводит к увеличению концентрации цинка в покрытии с 36 до 58 ат%, что говорит о увеличении количества кристаллитов в форме нановолокон, обладающих высокими пьезоэлектрическими характеристиками.

Осажденное ZnO покрытие позволило увеличить пьезоэлектрическую d_{33} константу ПГБ скэффолда с $2,9 \pm 0,1$ до $13,7 \pm 1,6$ пКл/Н, а генерируемое образцами напряжение с $0,58 \pm 0,02$ до $0,88 \pm 0,04$ В. Увеличение концентрации прекурсора с 2 до 10 М привело к значительному увеличению пьезоэлектрической константы с $2,8 \pm 0,2$ до $10,7 \pm 1,3$ пКл/Н, в то время как увеличение температуры с 100 до 120 °С привело лишь к незначительному увеличению пьезоэлектрической константы с $10,7 \pm 1,3$ до $13,7 \pm 1,6$ пКл/Н.

Исследование смачиваемости показали, что чистый ПГБ скэффолд обладает КУ смачивания $115,5^\circ \pm 2,7^\circ$, ПГБ скэффолд с ZnO покрытием осажденным при 2 М и 100 °С обладает начальным КУ смачивания равным

96,7°±4,7°, кроме того, в случае ПГБ скэффолда с ZnO покрытием наблюдалось постепенное впитывание капли жидкости внутрь скэффолда и спустя 3 минуты после осаждения жидкости на поверхность она полностью впитывалась в скэффолд. При измерении КУ смачиваемости на образцах ПГБ скэффолдов с ZnO покрытиями, осажденными при 10 М концентрации прекурсора, капля жидкости впитывалась меньше, чем за одну секунду, что не позволило определить начальный КУ смачивания, однако, данный эффект свидетельствует о формировании поверхности с значительно улучшенными гидрофильными свойствами по сравнению с поверхностью чистого ПГБ скэффолда и ПГБ скэффолда с ZnO покрытием осажденным при 2 М и 100 °С.

Список публикаций

1. Zviagin A.S., Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Pyeon M., Frank M., Ludwig T., Tutacz P., Ivanov Y.F., Mathur S., Surmenev R.A. Enhanced piezoelectric response of hybrid biodegradable 3D poly (3-hydroxybutyrate) scaffolds coated with hydrothermally deposited ZnO for biomedical applications // *European Polymer Journal*. – 2019. – Т. 117. – С. 272-279.
2. Звягин А.С., Чернозем Р.В., Сурменева М.А., Сурменев Р.А. Влияние кальций-фосфатного покрытия на смачиваемость гибридных полимерных скэффолдов // *Физика твёрдого тела – 2018: сборник материалов XVI Российской научной студенческой конференции, Томск, 17-20 Апреля 2018.* – Томск: НТЛ, 2018 – С. 43-45.
3. Syromotina D.S., Zviagin A., Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Oehr C. Plasma modification of 3-D biodegradable scaffolds to improve surface wettability // *Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2016): International Congress, October 2–7, 2016, Tomsk, Russia.* – Tomsk, 2016. – 2016. – С. 295.
4. Звягин А.С., Городжа С.Н., Сыромотина Д.С. Исследование 3-Д скэффолдов на основе ПГБ-ГВ полимера с частицами Si-ГА // *Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2016.* – Томск: ТПУ, 2016 – С. 106-108.
5. Звягин А.С., Городжа С.Н., Сыромотина Д.С. Исследование структуры, смачиваемости и цитотоксического воздействия 3-Д матриксов на основе полимера ПКЛ с частицами ГА, Si-ГА, Sr-ГА // *Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 5-7 Декабря 2016.* – Томск: ТПУ, 2016 – С. 92-93.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ramier J., Boudierlique T., Stoilova O., Manolova N., Rashkov I., Langlois V., Renard E., Albanese P., Grande D. Biocomposite scaffolds based on electrospun poly (3-hydroxybutyrate) nanofibers and electrospayed hydroxyapatite nanoparticles for bone tissue engineering applications // *Materials Science and Engineering: C*. – 2014. – Т. 38. – С. 161-169.
2. Villarreal-Gómez L. J., Cornejo-Bravo J. M., Vera-Graziano R., Grande D. Electrospinning as a powerful technique for biomedical applications: a critically selected survey // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 2016. – Т. 27, № 2. – С. 157-176.
3. Xu Y., Takai M., Ishihara K. Protein adsorption and cell adhesion on cationic, neutral, and anionic 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine copolymer surfaces // *Biomaterials*. – 2009. – Т. 30, № 28. – С. 4930-4938.
4. Rogina A. Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery // *Applied Surface Science*. – 2014. – Т. 296. – С. 221-230.
5. Nair L. S., Laurencin C. T. Biodegradable polymers as biomaterials // *Progress in polymer science*. – 2007. – Т. 32, № 8-9. – С. 762-798.
6. Piezoelectric materials and devices: applications in engineering and medical sciences. / Vijaya M.: CRC Press, 2016.
7. Tandon B., Blaker J. J., Cartmell S. H. Piezoelectric materials as stimulatory biomedical materials and scaffolds for bone repair // *Acta biomaterialia*. – 2018. – Т. 73. – С. 1-20.
8. Suwantong O., Waleetorncheepsawat S., Sanchavanakit N., Pavasant P., Cheepsunthorn P., Bunaprasert T., Supaphol P. In vitro biocompatibility of electrospun poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fiber mats // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2007. – Т. 40, № 3. – С. 217-223.

9. Chernozem R. V., Surmeneva M. A., Surmenev R. A. Hybrid biodegradable scaffolds of piezoelectric polyhydroxybutyrate and conductive polyaniline: Piezocharge constants and electric potential study // *Materials Letters*. – 2018. – T. 220. – C. 257-260.
10. Nagiah N., Madhavi L., Anitha R., Anandan C., Srinivasan N. T., Sivagnanam U. T. Development and characterization of coaxially electrospun gelatin coated poly (3-hydroxybutyric acid) thin films as potential scaffolds for skin regeneration // *Materials Science and Engineering: C*. – 2013. – T. 33, № 7. – C. 4444-4452.
11. Cao H., Liu T., Chew S. Y. The application of nanofibrous scaffolds in neural tissue engineering // *Advanced drug delivery reviews*. – 2009. – T. 61, № 12. – C. 1055-1064.
12. Ribeiro C., Sencadas V., Correia D. M., Lanceros-Méndez S. Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. – T. 136. – C. 46-55.
13. Ramadan K. S., Sameoto D., Evoy S. A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers // *Smart Materials and Structures*. – 2014. – T. 23, № 3. – C. 033001.
14. Wei J., Igarashi T., Okumori N., Igarashi T., Maetani T., Liu B., Yoshinari M. Influence of surface wettability on competitive protein adsorption and initial attachment of osteoblasts // *Biomedical Materials*. – 2009. – T. 4, № 4. – C. 045002.
15. Zhang Y., R Nayak T., Hong H., Cai W. Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials // *Current molecular medicine*. – 2013. – T. 13, № 10. – C. 1633-1645.
16. Díez-Pascual A., Díez-Vicente A. Poly (3-hydroxybutyrate)/ZnO bionanocomposites with improved mechanical, barrier and antibacterial properties // *International journal of molecular sciences*. – 2014. – T. 15, № 6. – C. 10950-10973.
17. Zhu P., Weng Z., Li X., Liu X., Wu S., Yeung K., Wang X., Cui Z., Yang X., Chu P. K. Biomedical applications of functionalized ZnO nanomaterials: From biosensors to bioimaging // *Advanced Materials Interfaces*. – 2016. – T. 3, № 1. – C. 1500494.
18. Myint M. T. Z., Kumar N. S., Hornyak G. L., Dutta J. Hydrophobic/hydrophilic switching on zinc oxide micro-textured surface // *Applied Surface Science*. – 2013. – T. 264. – C. 344-348.

19. Zhao M.-H., Wang Z.-L., Mao S. X. Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope // Nano Letters. – 2004. – Т. 4, № 4. – С. 587-590.
20. Rodríguez-Tobías H., Morales G., Ledezma A., Romero J., Saldívar R., Langlois V., Renard E., Grande D. Electrospinning and electrospraying techniques for designing novel antibacterial poly (3-hydroxybutyrate)/zinc oxide nanofibrous composites // Journal of materials science. – 2016. – Т. 51, № 18. – С. 8593-8609.
21. Kim M., Wu Y., Kan E., Fan J. Breathable and flexible piezoelectric ZnO@ PVDF fibrous nanogenerator for wearable applications // Polymers. – 2018. – Т. 10, № 7. – С. 745.
22. Syromotina D. S., Surmenev R. A., Surmeneva M. A., Boyandin A., Nikolaeva E., Prymak O., Epple M., Ulbricht M., Oehr C., Volova T. Surface wettability and energy effects on the biological performance of poly-3-hydroxybutyrate films treated with RF plasma // Materials Science and Engineering: C. – 2016. – Т. 62. – С. 450-457.
23. Motoc A. M., Tudor I. A., Petriceanu M., Badilita V., del Barrio E. P., Jana P., Fierro V., Celzard A., Piticescu R. R. In-situ synthesis and attachment of colloidal ZnO nanoparticles inside porous carbon structures // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – Т. 161. – С. 219-227.
24. Hamelmann F. U. Thin film zinc oxide deposited by CVD and PVD // Journal of Physics: Conference Series. – Т. 764 –IOP Publishing, 2016. – С. 012001.
25. Morita T., Wagatsuma Y., Morioka H., Funakubo H., Setter N., Cho Y. Ferroelectric property of an epitaxial lead zirconate titanate thin film deposited by a hydrothermal method // Journal of materials research. – 2004. – Т. 19, № 6. – С. 1862-1868.
26. Получение нановолокон методом электроформования. Уч. пос.–М.: МГУ. / Матвеев А., Афанасов И., 2010. Уч. пос.–М.: МГУ. – 83 с.
27. Введение в мембранную технологию. / Мулдер М.: мир М., 1999. – 513 с.
28. Pham Q. P., Sharma U., Mikos A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review // Tissue engineering. – 2006. – Т. 12, № 5. – С. 1197-1211.

29. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и газ. / Филатов Ю., 1997. М.: Нефть и газ. – 321 с.
30. Burger C., Hsiao B. S., Chu B. Nanofibrous materials and their applications // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2006. – Т. 36. – С. 333-368.
31. Teo W. E., Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies // *Nanotechnology.* – 2006. – Т. 17, № 14. – С. R89.
32. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения. М.: Бинوم. Лаборатория знаний. / Штильман М., 2015. Полимеры природного происхождения. М.: Бинوم. Лаборатория знаний. – 328 с.
33. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. / Хенч Л., Джонс Д.: Litres, 2017. – 303 с.
34. Oehr C. Plasma surface modification of polymers for biomedical use // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2003. – Т. 208. – С. 40-47.
35. Антонова Л. В., Насонова М., Кудрявцева Ю., Головкин А. Возможности использования полиоксикапролатов и поликапролактона в качестве сополимерной основы для создания тканеинженерных конструкций в сердечно-сосудистой хирургии // *Бюллетень сибирской медицины.* – 2012. – Т. 11, № 1. – С. 128-134.
36. Полиоксикапролаты (ПОА)–биоразрушаемые полимеры для медицины. / Волова Т. Г., Севастьянов В. И., Шишацкая Е. И., 2003. – 330 с.
37. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии. / Волова Т. Г., Шишацкая Е. И., Миронов П. В.: ИПК СФУ, 2009. – 262 с.
38. Волова Т., Жила Н., Шишацкая Е., Миронов П., Васильев А., Суковатый А. Физико-химические свойства полигидроксикапролатов различного химического строения // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2013. – Т. 55, № 7. – С. 775-786.
39. Николаева Е., Шишацкая Е., Мочалов К., Волова Т., Сински Э. Д. Сравнительное исследование клеточных носителей, полученных из

резорбируемых полигидроксиалканоатов различного химического состава // Гены и клетки. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 1-10.

40. Кильдеева Н., Вихорева Г., Гальбрайт Л., Миронов А., Бонарцева Г., Перминов П., Ромашова А. Получение биodeградируемых пористых пленок для использования в качестве раневых покрытий // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 716-720.

41. Nottelet V., Pektok E., Mandracchia D., Tille J. C., Walpoth B., Gurny R., Moeller M. Factorial design optimization and in vivo feasibility of poly (ϵ -caprolactone)-micro- and nanofiber-based small diameter vascular grafts // Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials. – 2009. – Т. 89, № 4. – С. 865-875.

42. Microbial polyhydroxyalkanoates-plastic materials of the 21st century (biosynthesis, properties, applications). Nova Science Pub. Inc. NY, USA. / Volova T., 2004. Inc. NY, USA. – 283 с.

43. Непомнящая К. В., Хлопецкая О. Г., Мазитова Г. Т., Киенская К. И. Зависимость антимикробного действия наночастиц оксида цинка от их формы // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 4 (185). – С. 31-33.

44. Темиров А., Шаихов Д., Магомедов М. Пьезоэлектрические свойства монокристаллических пленок оксида цинка // Системные технологии. – 2016. № 21. – С. 67-73.

45. Криштал М., Ясников И., Полуин В., Филатов А., Ульяненок А. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения // М.: Техносфера. – 2009. – С. 208-213.

46. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М: Мир. / Дж Г., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф., 1984. М: Мир. – 348 с.

47. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А. Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изменения состава и химического состояния атомов поверхности халькопирита и сфалерита до и

после обработки наносекундными электромагнитными импульсами // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2013. № 3. – С. 157-168.

48. Гуляев А. Исследование полимерных материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Труды ВИАМ. – 2013. № 7.

49. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твёрдых тел: теория и практика: Учебное пособие. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та. / Осьмушко И., Вовна В., Короченцев В., 2010. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та. – 42 с.

50. Качественный рентгенофазовый анализ: методические указания. Иркутск: ИГУ. / Кузнецова Г., 2005. Иркутск: ИГУ. – 28 с.

51. Уразаев В. Гидрофильность и гидрофобность // Технологии в электронной промышленности. – 2006. № 3. – С. 33-36.

52. Вережников В. Избранные главы коллоидной химии: учебное пособие для вузов // Воронеж: Издат.-полиграф. центр Воронежского гос. ун-та, 2011. – С. 16-64.

53. Huang J., Xia C., Cao L., Zeng X. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology // Materials Science and Engineering: B. – 2008. – Т. 150, № 3. – С. 187-193.

54. Al-Gaashani R., Radiman S., Daud A., Tabet N., Al-Douri Y. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods // Ceramics International. – 2013. – Т. 39, № 3. – С. 2283-2292.

55. Moulder J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy // Physical electronics. – 1995. – С. 230-232.

56. Keen I., Broota P., Rintoul L., Fredericks P., Trau M., Grøndahl L. Introducing amine functionalities on a poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) surface: comparing the use of ammonia plasma treatment and ethylenediamine aminolysis // Biomacromolecules. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 427-434.

57. Nitschke M., Schmack G., Janke A., Simon F., Pleul D., Werner C. Low pressure plasma treatment of poly (3-hydroxybutyrate): Toward tailored polymer surfaces for

tissue engineering scaffolds // *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials.* – 2002. – T. 59, № 4. – C. 632-638.

58. da Silva M. A., Oliveira R. N., Mendonca R. H., Lourenco T. G., Colombo A. P. V., Tanaka M. N., Tude E. M., da Costa M. F., Thire R. M. S. Evaluation of metronidazole-loaded poly (3-hydroxybutyrate) membranes to potential application in periodontitis treatment // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials.* – 2016. – T. 104, № 1. – C. 106-115.

59. Abrahams S., Bernstein J. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* – 1969. – T. 25, № 7. – C. 1233-1236.

60. Polsongkram D., Chamninok P., Pukird S., Chow L., Lupan O., Chai G., Khallaf H., Park S., Schulte A. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method // *Physica B: Condensed Matter.* – 2008. – T. 403, № 19-20. – C. 3713-3717.

61. Tong Y., Liu Y., Dong L., Zhao D., Zhang J., Lu Y., Shen D., Fan X. Growth of ZnO nanostructures with different morphologies by using hydrothermal technique // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – T. 110, № 41. – C. 20263-20267.

62. Guo M., Diao P., Cai S. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2005. – T. 178, № 6. – C. 1864-1873.

63. Scrymgeour D. A., Sounart T. L., Simmons N. C., Hsu J. W. Polarity and piezoelectric response of solution grown zinc oxide nanocrystals on silver // *Journal of applied physics.* – 2007. – T. 101, № 1. – C. 014316.

64. Laurenti M., Stassi S., Lorenzoni M., Fontana M., Canavese G., Cauda V., Pirri C. Evaluation of the piezoelectric properties and voltage generation of flexible zinc oxide thin films // *Nanotechnology.* – 2015. – T. 26, № 21. – C. 215704.

65. Lu C.-H., Yeh C.-H. Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder // *Ceramics International*. – 2000. – Т. 26, № 4. – С. 351-357.
66. Augustine R., Kalarikkal N., Thomas S. Effect of zinc oxide nanoparticles on the in vitro degradation of electrospun polycaprolactone membranes in simulated body fluid // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. – 2016. – Т. 65, № 1. – С. 28-37.
67. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – Москва: ИПК Издательство стандартов. – 2004.
68. ГОСТ 12.1.029-80 ССБТ. Средства и методы защиты от шума. – 1988.
69. ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. – Москва: Стандартинформ. – 2008.
70. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Москва: Стандартинформ. – 2007.
71. ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2000.
72. НПБ 105-03. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. – 2003.

Приложение А

Раздел 1

Изучение физических механизмов влияния гидротермально осажденного ZnO покрытия на пьезоэлектрические характеристики биодергадируемых полимерных скэффолдов на основе полигидроксibuтирата

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ71	Звягин Андрей Сергеевич		

Консультант НОЦ Б.П. Вейнберга ИЯТШ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор НОЦ Б.П. Вейнберга	Блейхер Г.А.	Д.ф.-м.н., доцент		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ОИЯ	Демидова О.М.	Старший преподаватель		

Introduction

Tissue engineering is one of the main applications for fibrous polymer-based materials obtained by electrospinning processes. Electrospun scaffolds possess porous structures with fibre diameters able to mimic the natural extracellular matrix, thus promoting cell attachment and proliferation [1, 2]. Numerous studies have reported successful applications of biodegradable polymers for electrospun scaffold fabrication [3, 4]. Biodegradable polymers are promising materials for biomedicine due to their potential use in tissue engineering, regenerative medicine, gene therapy and controlled drug delivery [5].

Piezoelectric materials are “smart” materials that can generate electrical activity in response to applied mechanical deformation. Electrically charged surfaces affect cell behaviour, e.g., growth, adhesion, and morphology of different cell types [7]. Moreover, piezoelectric polymers can be used as biosensors [67]. Biomedical applications of piezoelectric polymers have been recently investigated [6]. Compared to piezoceramics, which possess very high piezoelectric coefficients, piezoelectric polymers are flexible; some of them are biodegradable, which is of a significant advantage for potential applications in bioenvironments.

Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) is one of the most widely used synthetic polymers in tissue engineering due to its biodegradability and biocompatibility as well as the non-cytotoxicity of its metabolic products [8]. Furthermore, PHB has an asymmetric crystal cell structure, which defines its piezoelectric properties [9]. Piezoelectric PHB-based scaffolds have been successfully applied as a material for bone, skin and nerve tissue engineering [1, 10, 11]. However, the piezoelectric constants of PHB are small, reaching only $1.6\text{-}2 \text{ pC} \times \text{N}^{-1}$, compared to that of other known piezoelectric materials, such as polyvinylidene fluoride and its copolymers or piezoceramics [12, 13]. Moreover, PHB electrospun scaffolds have a hydrophobic surface, which significantly limits cell adhesion, proliferation and growth [14]. Thus, to improve the properties of PHB-based piezoelectric materials, it is necessary to increase their piezoelectric properties and wettability.

Zinc oxide (ZnO) is widely known as a biodegradable, biocompatible and antibacterial ceramic that has been utilized for diverse biomedical applications [15, 17, 68]. Recent studies have reported that ZnO does not cause any damage to the DNA of human cells [17]. Additionally, a ZnO coating can be hydrophilic, which improves the wettability of electrospun PHB scaffolds and eventual cell attachment [18]. All these properties of ZnO are important in tissue engineering applications and make ZnO a good candidate for scaffold modifications. In addition, ZnO is a piezoelectric material with a piezoelectric charge coefficient (d_{33}) of up to 26.7 pC·N⁻¹ [19, 20], and the addition of ZnO to a polymer increases the piezoelectric response of the obtained hybrid material [21]. Therefore, the use of ZnO would allow to preserve or even enhance the piezoelectric properties of PHB scaffolds compared to other surface modifications that are mostly non-piezoelectric, e.g., calcium-phosphate-based compositions and metallic particles, or can damage polymer fibre structure, e.g., plasma etching [22].

ZnO deposition via hydrothermal reaction allows to deposit coating throughout the volume of porous scaffolds [23] unlike other deposition methods, e.g., chemical or physical vapor deposition, which allow to deposit coating mostly on the surface of scaffolds [24]. Another possibility to incorporate ZnO with polymer scaffold is a polymer solution preparation with ZnO nanoparticles [68]. However, in this case ZnO located mostly inside of polymer and would not significantly affect on the surface properties of polymer scaffold. Moreover, the hydrothermal reaction can be performed at temperatures that do not lead to any damage or destruction of the polymer materials [25]. Solution casting of PHB/ZnO composites has been reported [68]. However, to the best of our knowledge, fabrication and investigation of the properties of hybrid biodegradable piezoelectric biocomposites based on PHB fibrous scaffolds prepared by electrospinning and hydrothermally prepared ZnO coating have not yet been reported. Thus, in the present study, the electrospinning process was chosen to fabricate 3D PHB fibrous scaffolds that were surface-modified by hydrothermally grown nanocrystalline ZnO coatings. The proposed porous 3D biodegradable structure with

improved wettability and preserved piezoelectric response based on PHB and ZnO can be useful for tissue engineering applications, such as bone, nerve and skin tissues.

1 Materials and methods

1.1 Materials

Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB, $M_w = 300,000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$), zinc chloride (ZnCl_2), sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid 37 % (HCl) were purchased from Sigma-Aldrich, Germany. Chloroform (CHCl_3) was purchased from EKOS-1, Russia.

1.2 Fabrication of electrospun PHB scaffolds

The PHB solution (6 wt.%) was prepared by dissolving PHB powder in CHCl_3 . A syringe pump (Aitecs 2016, Lithuania) was used to feed the solutions into the needle tip (inner diameter of 0.58 mm). Electrospinning was performed at room temperature, with a 6.5 kV applied voltage between a tip of the needle and rotating cylindrical collector at a distance of 8 cm, $1.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ injection flow rate and collector rotation speed of 600 rpm.

1.3 ZnO deposition process

The modification of polymer scaffolds with ZnO was performed via a hydrothermal process (Figure 1).

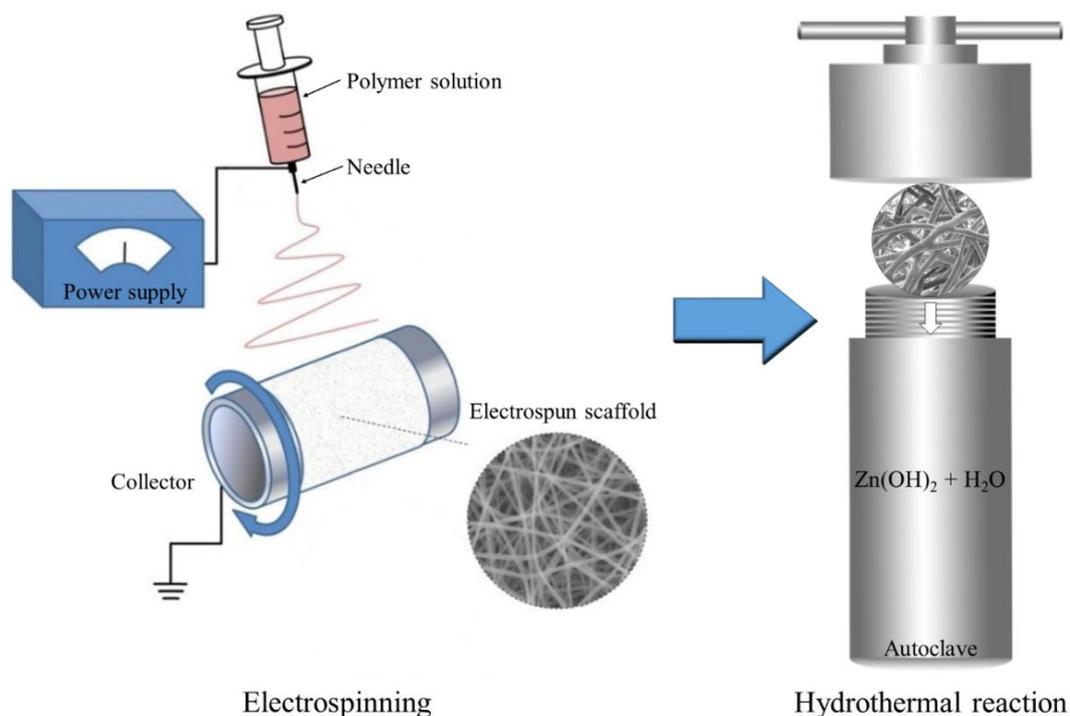


Figure 1 - PHB scaffold fabrication and modification scheme

The synthesis procedure was as follows: ZnCl_2 and NaOH with a molar ratio of 1:2 were dissolved in deionized water, and the white Zn(OH)_2 precipitated. After filtration and washing with deionized water, the white precipitate was dispersed in deionized water, and the pH value was adjusted to 5-8 with the addition of HCl . The total concentration of Zn(OH)_2 in the solution was either 2 M or 10 M. After stirring for approximately 3 h, the homogeneous solution was poured into a Teflon-lined autoclave together with the samples and hydrothermally heated up to 100-120 °C and kept at this temperature for 10 h. Then, the autoclave was cooled to room temperature, and the samples were washed with deionized water and dried [69].

1.4 Characterization of the fibrous scaffolds

The morphology of the scaffolds was characterized by scanning electron microscopy (SEM, FEI Quanta 200 3D, USA) operated at 10 kV. The mean diameter and diameter distribution of the fibres were calculated from the measurements of 100 different fibre parts using the ImageJ software package.

The surface chemical composition of the pristine and ZnO-coated PHB fibrous scaffolds was studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS was performed using an ESCA M-Probe from Surface Science Instruments equipped with a monochromatic Al $K\alpha$ X-ray source ($\lambda = 8.33 \text{ \AA}$) at a base pressure of 2×10^{-9} mbar. The analyser was set to a pass energy $E_p = 158.9 \text{ eV}$ for survey spectra and to $E_p = 22.9 \text{ eV}$ for high-resolution spectra. The XPS measurements were carried out in the maximum binding energy range between 0 eV and 1000 eV. The obtained spectra were analysed using CasaXPS software from Casa software Ltd. The binding energy (BE) scale was calibrated by measuring the reference peak of C 1 s (BE = 284.8 eV) corresponding to adventitious carbon.

To study the phase composition and structure, X-ray diffraction was used (XRD-6000, Shimadzu, Japan) with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) in the 2θ range from 5° to 80° with a step size of 0.01° at 45 kV and 200 mA. The average crystallite size (D) for the most pronounced hkl diffraction peak (D_{hkl}) after ZnO deposition was calculated using the Scherrer equation [70] given in equation (1):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

where K , the Scherrer factor, was set to 0.89; λ , the X-ray wavelength, was 1.54 \AA ; $FWHM$ indicates the full width at half maximum of a diffraction peak; and θ indicates the diffraction angle. The texture coefficient $TC_{(hkl)}$ was estimated based on the peak intensity of the hkl planes for the peaks after ZnO deposition using the relationship defined by Barret and Massalski [71] given in equation (2):

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{(hkl)}^0 \cdot n^{-1} \sum I_{(hkl)}^0} \quad (2)$$

where $I_{(hkl)}$ is the experimental intensity of a diffraction peak of the given hkl plane, $I_{(hkl)}^0$ is the intensity of the peak of a non-textured phase, and n is the number of diffraction peaks used for this calculation.

The morphology of the synthesized ZnO particles onto PHB fibers was studied via transmission electron microscopy (TEM) using a JEM-2100F microscope. ZnO

particles were mechanically detached from the surface of PHB fibers by cutting scaffolds.

The piezoelectric charge coefficient (d_{33}) of the prepared scaffolds was tested using a Wide-Range d_{33} Tester Metre (APC International, Ltd., USA). The surface electric potential of the prepared samples was investigated via a custom-made apparatus at a loading mechanical force of 2.5 N and a frequency of 5 Hz.

The water contact angle (WCA) test was performed at room temperature by using a contact angle analyser (OCA 15 Plus Data Physics Instruments GmbH, Germany). The contact angle of water in air was measured by the sessile drop method. 5 different samples of each scaffold modification and 3-5 droplets ($1 \mu\text{L}$ and $5 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$) of ultrapure Milli-Q water for each sample were used, and the resulting mean θ and standard deviation values were then used for the calculations.

2 Results and discussion

2.1 Surface morphology

The surface morphology of the electrospun PHB scaffolds revealed a porous structure with homogeneous fibres without any beads (Figure 2a and Figure 2b).

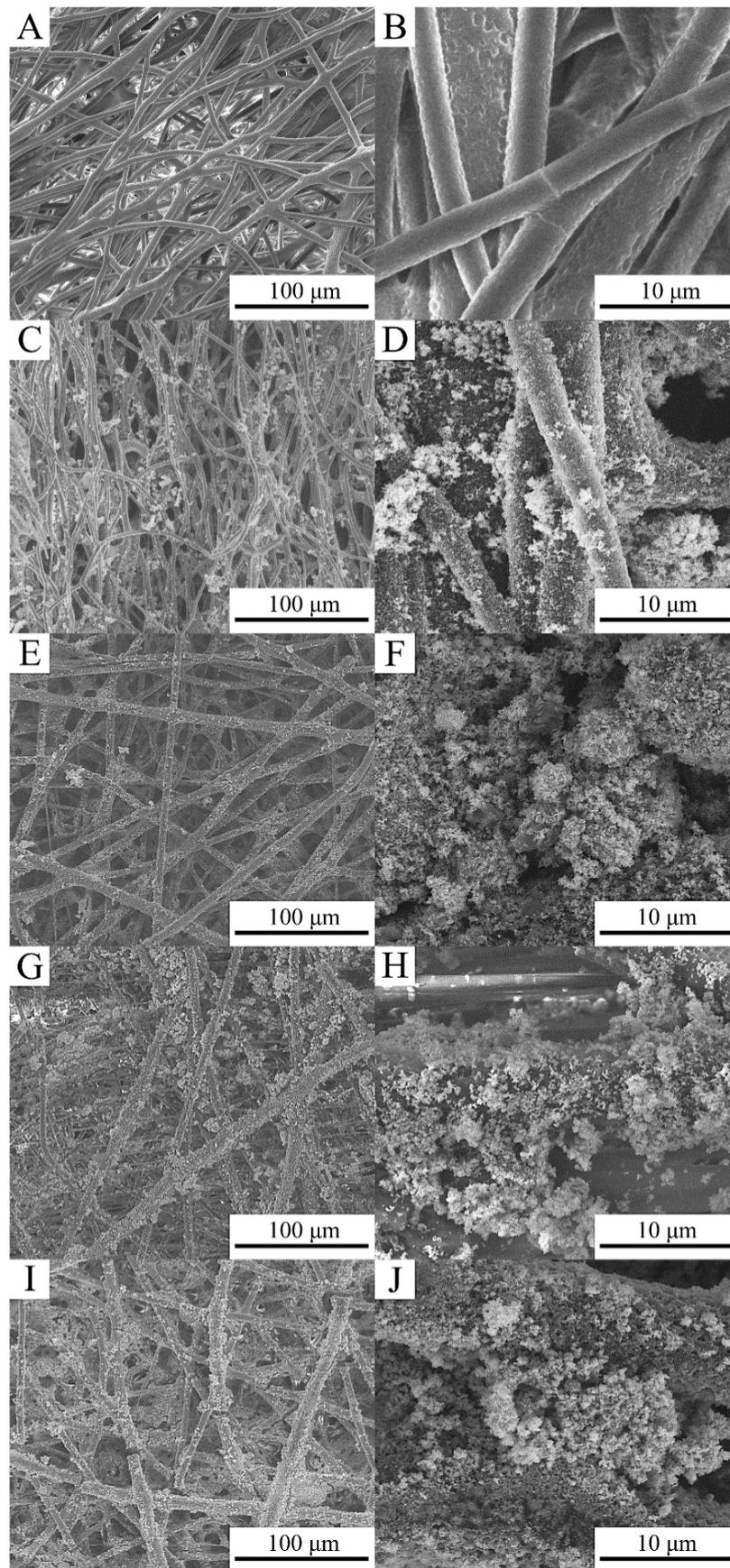


Figure 2 - SEM images of: (A, B) pristine PHB scaffold; (C, D) scaffolds coated with ZnO at 100 °C and 2 M of precursor concentration; scaffolds coated with ZnO at 10 M of precursor concentration at (E, F) 100 °C, (G, H) 110 °C and (I, J) 120 °C

The diameter of the fibres was found to be in the range of $4.1 \pm 1.1 \mu\text{m}$. After ZnO deposition onto the surface of the fibres, a thin ZnO coating and particle agglomerates were formed (Figure 2c-j). The partially ZnO-uncoated fibres on the PHB scaffold surface were observed upon changing the precursor concentration (2 M) and performing the coating at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 1c). An increase of the precursor concentration up to 10 M for ZnO deposition led to an increase in the number of agglomerated particles and fibres on the scaffold surface (Figure 2e-j). The observed ZnO coating can be described as having an irregular morphology with nanorod-like structures [53], nanorods [54] or nanoflowers [54]. Thus, the increase of the precursor concentration allowed the fabrication of uniform ZnO-coated PHB fibres.

2.2 XPS analysis

The surface chemical composition was studied using XPS measurements. Figure 3A shows survey XPS spectra only for the pristine PHB scaffold and after hydrothermal ZnO deposition with a 2 M precursor concentration at $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Because a significant difference in XPS spectra after ZnO deposition onto PHB fibres at different precursor concentrations and temperatures was not observed, the XPS spectra for all the samples are presented in the supporting information (Figure S1). The analysis of the PHB scaffold showed characteristic peaks of carbon and oxygen for PHB, whereas after ZnO deposition, the peaks corresponding to zinc were observed [55]. Additionally, a decrease in the C 1s peak intensity was observed for scaffolds after ZnO deposition, which can be explained by the formation of a ZnO coating onto PHB fibres, as observed in the SEM images.

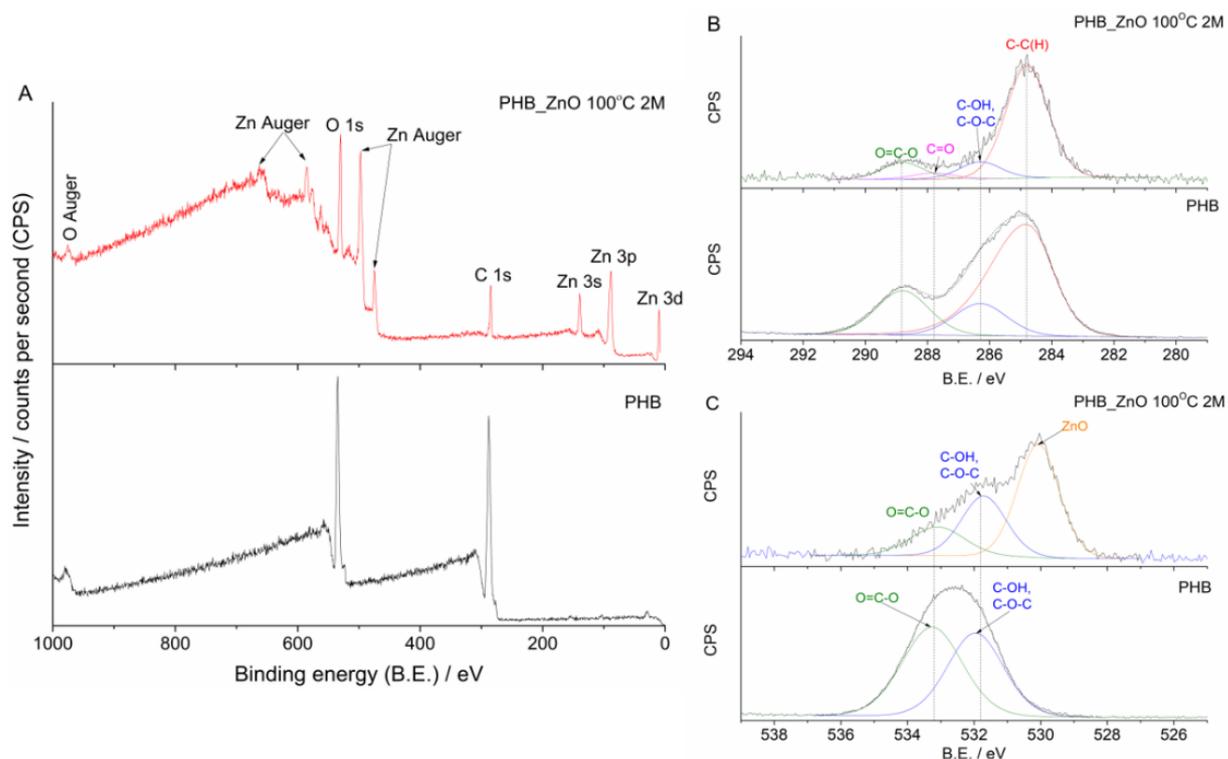


Figure 3 - (A) XPS survey and (B, C) high-resolution XPS spectra of the pristine PHB scaffolds and scaffolds hydrothermally coated with ZnO at 2 M and 100 °C

For detailed analysis of surface chemistry, the high-resolution XPS spectra of C 1s and O 1s were recorded, as shown in Figure 3B and 3C, respectively. The high-resolution C 1s spectrum (Figure 3B) of the pristine PHB scaffold showed three typical peaks for PHB at 284.8 eV (aliphatic carbon), 286.4 eV (ether or hydroxyl) and 288.8 eV (ester groups) [55, 56, 72]. The analysis of the C 1s region after ZnO deposition revealed peaks corresponding to C-C or C-H (at 284.8 eV), C-O-C or C-OH (at 286.4 eV) and O=C-O (at 288.8 eV) [55, 56, 72] but also a peak attributed to carbonyl carbon (C=O at 287.8 eV) [55, 56, 72]. The presence of these peaks after ZnO deposition onto PHB scaffolds can be attributed to surface contamination due to ambient conditions or non-uniform ZnO nanostructure formation.

The analysis of the high-resolution O 1s spectrum before ZnO deposition indicated the presence of two typical peaks corresponding to C-O-C or C-OH (at 531.8 eV) and O=C-O (at 533.2 eV), whereas after ZnO deposition, an additional peak at 530.1 eV appeared corresponding to O²⁻ ions in the Zn–O bonding of the wurtzite structure of ZnO [54, 55]. Al-Gaashani *et al.* observed the peak of O 1s at 530.2 eV

from the ZnO nanorods and 529.7 eV from the ZnO nanoflowers with hexagonal wurtzite crystal structure [54].

2.3 XRD and TEM analysis

To study the crystallographic structure of the deposited ZnO coating, XRD analysis was performed. Figure 4 represents typical XRD patterns of the PHB scaffolds before and after ZnO deposition. All the peaks were assigned to PHB (#49-2212 PDF 4+) [58]. After ZnO deposition, XRD analysis of the PHB scaffolds revealed peaks assigned to the wurtzite crystal hexagonal structure of ZnO (#01-075-0576) [73]. The intensity increase of ZnO peaks was observed with the increase of the precursor concentration for ZnO deposition, which can be attributed to the formation of thick and/or homogeneous ZnO coatings onto PHB fibres observed in the SEM images (Figure 2) and/or an increase of the ZnO nanocrystallite size. The sharp and narrow diffraction peaks of ZnO indicate a material with good crystallinity. Moreover, the (101) plane had the highest intensity compared to that of the other ZnO peaks, which confirmed a hexagonal crystal structure [60]. In addition, FWHM of the (101) plane peaks, which was narrower than for other ZnO peaks, indicated that this was the preferred growth direction for the single ZnO crystals [60].

The main observed diffraction peak from the ZnO coating ((101) plane) was used to calculate the crystallite size using Scherrer's equation (1), and the results of the calculations are presented in Table 1. The crystallite size $D_{(101)}$ of the ZnO coating increased with increasing precursor concentration from 22.3 nm to 34.5 nm at the same temperature of 100 °C. Moreover, a slight increase of ZnO crystallite size from 34.5 nm to 40.4 nm was observed upon an increase in the temperature from 100 °C to 120 °C during the hydrothermal treatment.

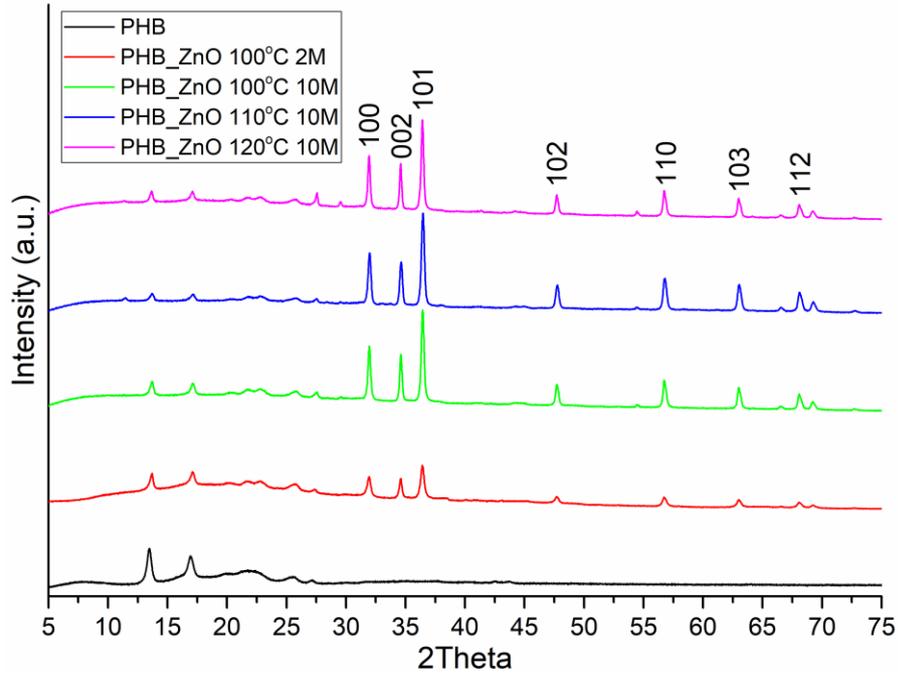


Figure 4 - XRD patterns of the PHB scaffolds before and after ZnO deposition at different temperatures and precursor concentrations

Using equation (2) to calculate the texture coefficient $TC_{(hkl)}$, the ZnO crystallite orientation on the PHB fibrous scaffold was studied. The TC of the eight main planes of ZnO coatings on the PHB fibres prepared with different hydrothermal conditions are listed in Table 1. A TC value greater than unity indicates the abundance of grains in the particular (hkl) direction, whereas a TC value equal to unity indicates a randomly oriented crystallite [54]. The largest value of TC was observed for the (002) plane for all the samples.

Table 1 - Variation of the crystallite size and texture coefficient of ZnO deposited onto PHB fibres via a hydrothermal method

Parameter	Sample				
	PHB_ZnO 100 °C 2 M	PHB_ZnO 100 °C 10 M	PHB_ZnO 110 °C 10 M	PHB_ZnO 120 °C 10 M	
Crystallite size – $D_{(101)}$, nm	22,3	34,5	32,6	40,4	
Texture coefficient (TC) of (hkl) plane	$T_{(100)}$	1,08	1,04	0,95	1,03
	$T_{(002)}$	1,47	1,26	1,17	1,32
	$T_{(101)}$	0,99	1,02	0,96	1,05
	$T_{(102)}$	1,04	1,12	1,14	1,09
	$T_{(110)}$	0,93	0,99	1,08	0,99
	$T_{(103)}$	0,88	0,89	0,81	0,85
	$T_{(112)}$	0,76	0,80	0,91	0,75
	$T_{(201)}$	0,84	0,85	0,97	0,84

On the other hand, the $(002)/(101)$ peak intensity ratio for all the samples was calculated based on the relative intensities. These ratios were 0.611, 0.511, 0.501 and 0.514 for ZnO coatings obtained onto the PHB scaffolds at 2 M heated up to 100 °C and at 10 M heated up to 100 °C, 110 °C and 120 °C, respectively, whereas the theoretical value is 0.412 for a random orientation of the crystallites of ZnO (№ 01-075-0576). Therefore, the $(002)/(101)$ ratios for the prepared samples were higher than that of the theoretical value and close to those for ZnO nanoparticles (0.555) and nanorods (0.484) reported elsewhere [54].

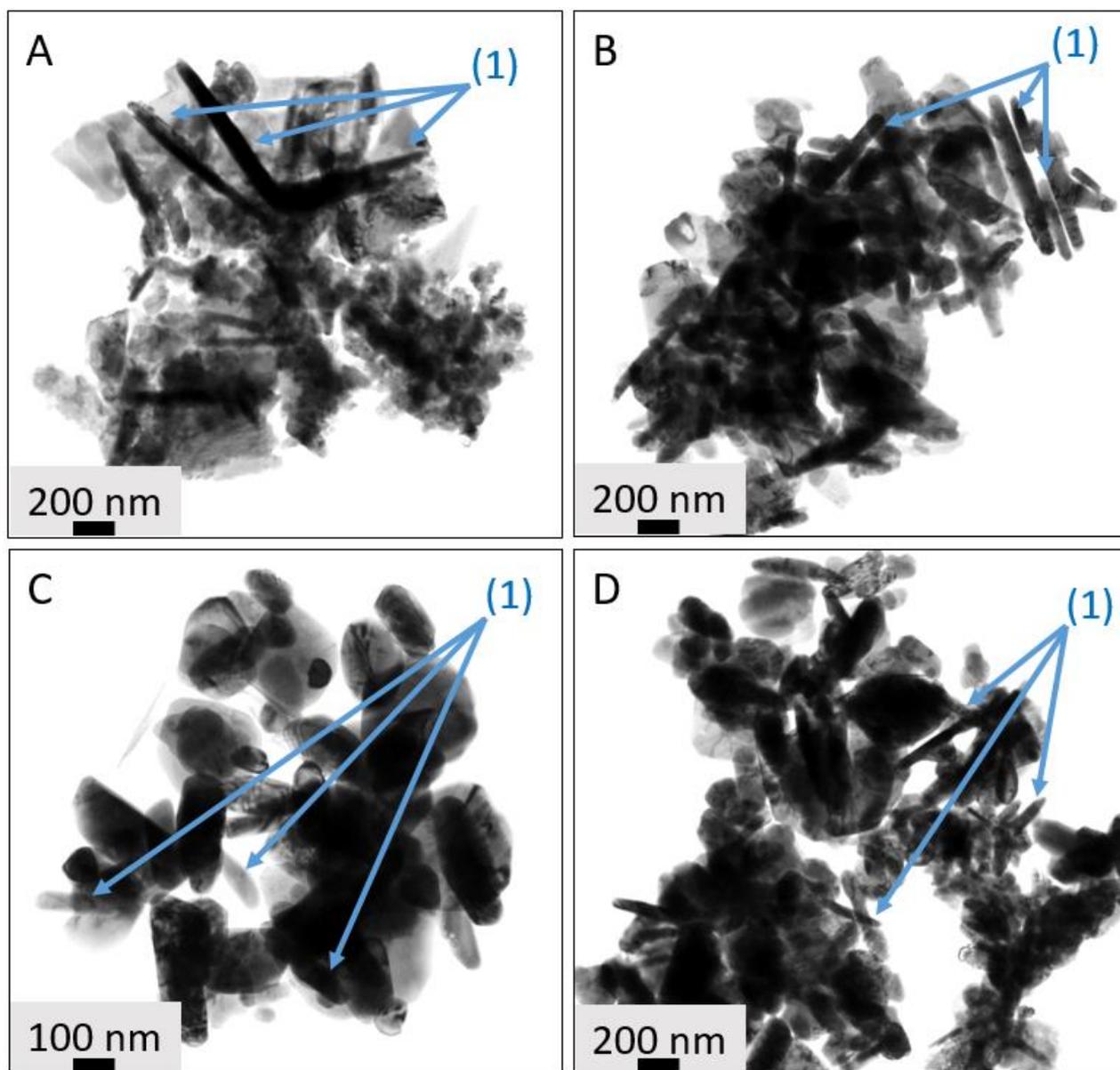


Figure 5 - TEM images of ZnO particles synthesised on the PHB fibers at (A) 2 M heated up to 100 °C and at 10 M heated up to (B) 100 °C, (C) 110 °C and (D) 120 °C: (1) showing several rod-like structures

Figure 5 represents obtained TEM images of the collected ZnO particles from PHB fibers after hydrothermal synthesis carried out at different conditions. The crystalline rod-like structures was observed with the length and lateral size varying from 100 nm to 1000 nm and from 25 nm to 70 nm, respectively. Besides, the crystalline nanostructures with not clear form or spherical shape were observed, which probably can be attributed to nanoparticles observed from XRD analysis or polycrystalline structure.

Thus, analysis of the XRD patterns of the PHB scaffolds after hydrothermal deposition confirmed the presence of ZnO with a hexagonal wurtzite crystal structure. The preferred (101) texture for the single-crystal ZnO growth was observed with preferred $[002]$ crystallite growth direction, which indicated that the ZnO nanostructures were grown along the c -axis direction. These results are in good agreement with literature data for the ZnO nanorods [54, 60], rod-like ZnO [61], and tower-like ZnO [62] grown by hydrothermal method. In addition, the analysis of TEM images of ZnO particles confirmed the formation of the rod-like ZnO crystal structure. However, randomly oriented crystallites of ZnO were also observed, indicating that other nanostructures could occur, such as nanoparticles.

2.4 Piezoelectricity and surface electric potential of PHB scaffolds

To investigate the changes in the piezoelectric response, the piezoelectric charge coefficient (d_{33}), surface electric potential and its stability were measured (Figure 6). The results showed that the value of the d_{33} constant was equal to 2.9 ± 0.1 pC·N⁻¹ for the pure PHB scaffold (Figure 6A), whereas it was 13.7 ± 1.6 pC·N⁻¹ for ZnO deposition at 120 °C with 10 M precursor concentration. Thus, based on the present results, it can be concluded that the increase in the precursor concentration led to a significant increase in the piezoelectric charge coefficient from 2.9 ± 0.1 pC·N⁻¹ to 13.7 ± 1.6 pC·N⁻¹. The increase of the heating temperature from 100 °C to 120 °C led to

only a slight increase of the d_{33} of hydrothermally ZnO-coated PHB scaffolds from $10.7 \pm 1.3 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ to $13.7 \pm 1.6 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$.

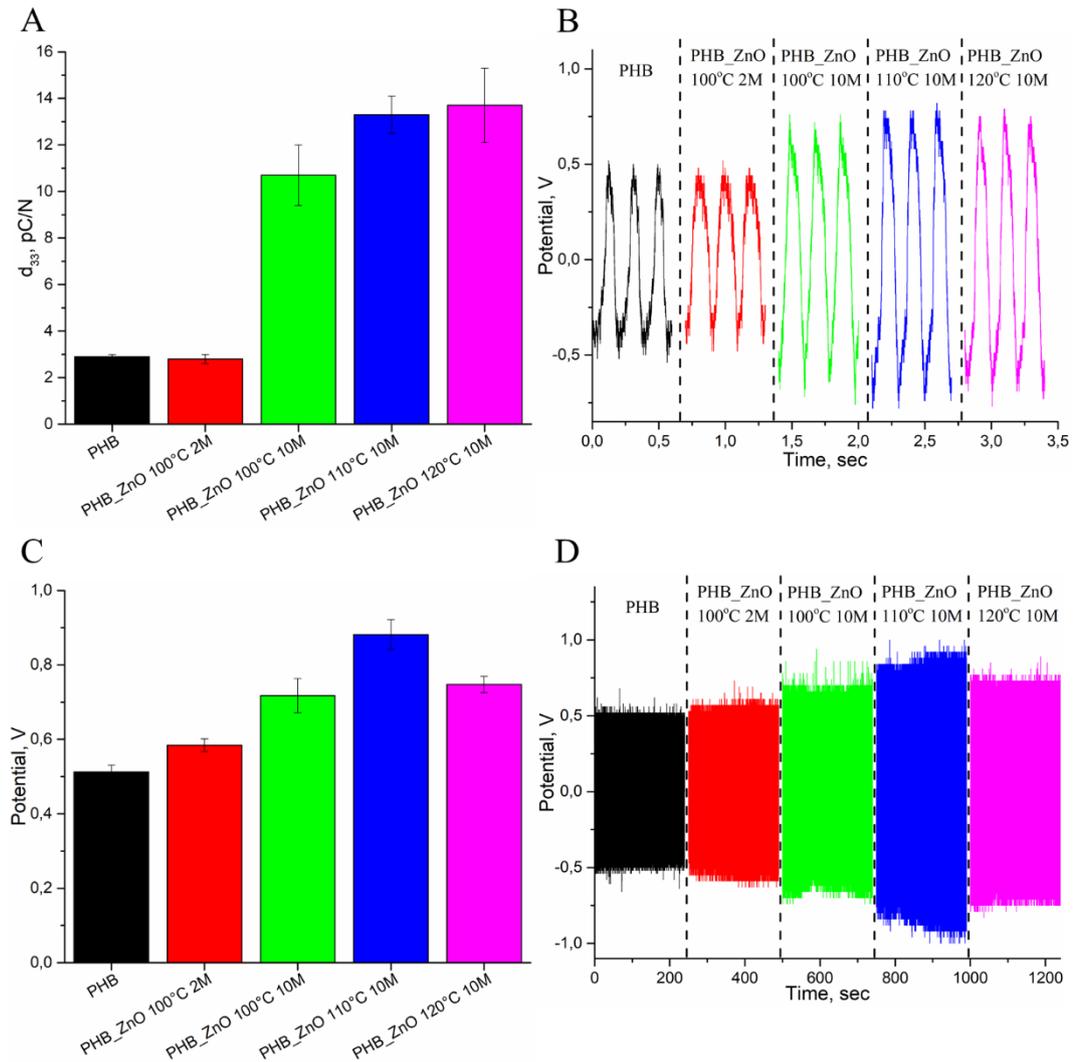


Figure 6 - (A) Piezoelectric charge d_{33} coefficient of the pristine PHB scaffolds and after hydrothermal ZnO deposition. (B) Time-dependent open-circuit voltage. (C) The piezoelectric output average value. (D) Stability tests of time-dependent open-circuit voltage after 1200 loading cycles

According to the literature, the value of d_{33} for ZnO can vary from 2.4 to $26.7 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$, depending on the structure, crystallite size and orientation [19, 63]. Zhao *et al.* demonstrated that the measured d_{33} value of bulk ZnO is $12.4 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ [19], which is close to the obtained results for PHB scaffolds with ZnO coating. The ZnO coating in this study had a nanocrystalline structure (Figure 4) with crystallites oriented in different directions (Table 1), which may be the reason for the reduced d_{33} piezoelectric

coefficient; the mismatch of the loading axis of some crystallites with the dipole moment orientation may have made estimation of a maximum piezoelectric output challenging. Therefore, the d_{33} coefficient of ZnO crystals could be further increased by controlling the orientation of crystallites in the ZnO coating and increasing their size. To increase the crystallite size, the pH value in the reaction solution during hydrothermal synthesis can be increased [65].

The results of the measurements of the electric potential generated on the surface of the hybrid scaffolds under applied mechanical stress at a frequency of 5 Hz are shown in Figure 6 (B-C). The increase in the precursor concentration increased the surface output voltage of the hybrid scaffolds. These results are in agreement with the results obtained by other authors on the hydrothermal growth of ZnO crystals on the surface of poly(vinylidene fluoride) electrospun scaffolds [21]. The observed surface potential trend was similar to that for the d_{33} piezoelectric coefficient (Figure 6A). The maximum value of the generated electric potential was observed for ZnO-coated scaffolds at the precursor concentration of 10 M and synthesis temperature of 110 °C, whereas the maximum value of the d_{33} piezoelectric constant was observed at 120 °C. These deviations may be caused by the non-uniformity of the ZnO coating on the different samples. The output voltage of the ZnO-coated PHB scaffolds remained at the same level after 1200 cycles of cyclic loading (Figure 6D). Therefore, it can be suggested that the ZnO coating had sufficient adhesion to the PHB scaffold and a high mechanical fatigue resistance, which can expand its application range and service life.

2.5 Surface wettability

For biomedical applications, wettability is an important parameter for cell adhesion and proliferation because various cell types have different requirements for surface properties [74]. It has been reported that the hydrophilicity of the surface affects the cellular response, e.g., cell adhesion and proliferation [75]. Hydrophilic surfaces possess better affinity for cells [76].

To study the effect of ZnO coating on the wettability of the polymer scaffolds, the water contact angle (CA) was measured (Figure 7). The measurement of CA immediately after applying water droplet on the surface showed that CA for pure PHB scaffolds was $115.5^{\circ} \pm 2.7^{\circ}$, whereas a water droplet applied to the ZnO coating on PHB fibres had an average CA of $96.7^{\circ} \pm 4.7^{\circ}$. According to the literature data, the addition of ZnO particles to the electrospinning solution leads to an increase in CA [77], whereas in our case, the CA decreased. Such behaviour can be due to the hydrothermal synthesis of the ZnO coating. It is important to note that a gradual absorption of the water droplets occurred on the PHB scaffolds with a ZnO coating, while for pure PHB scaffolds, the decrease of the contact angle was due only to the evaporation of water drops. After approximately 180 seconds, complete absorption of the water droplets by the ZnO-coated PHB scaffolds was observed. The water droplet infiltration into the ZnO-coated PHB scaffolds at increased precursor concentrations was much faster than for that of the pristine PHB scaffolds. The water droplets completely spread immediately (< 1 s) after deposition on the surface the ZnO-coated PHB scaffold samples with precursor concentration of 10 M; therefore, it was not possible to correctly measure the initial water CA for these samples. The observed effects indicated that the PHB samples with the ZnO coating showed substantially improved hydrophilic properties compared with that of the pristine PHB scaffolds.

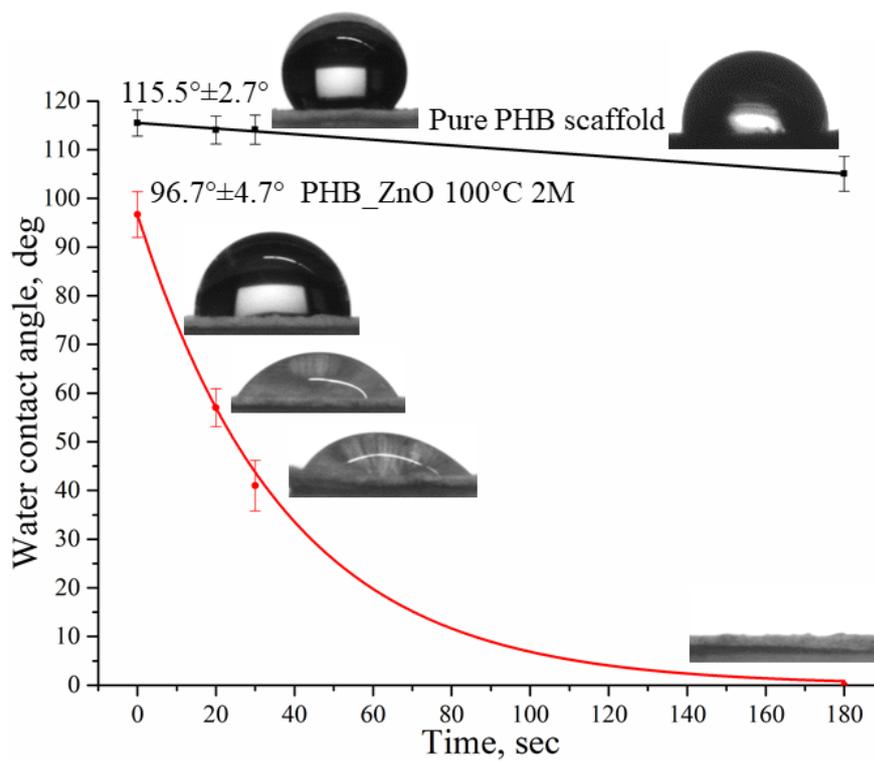


Figure 7 - The dependence of the water CA of pristine and ZnO-coated PHB scaffolds on time

Conclusion

Electrospun piezoelectric PHB fibrous scaffolds were modified with a hydrothermally deposited ZnO coating that preserved their fibrous structure. The XPS spectra showed the formation of stoichiometric ZnO onto the fibre surface. The analysis of XRD patterns of the deposited ZnO coating revealed the hexagonal wurtzite crystal structure. Moreover, the XRD patterns and calculated texture coefficients showed the presence of rod-like nanostructures with the growth direction along the *c*-axis in addition to nanoparticles with a random growth direction. The deposition of a ZnO coating on the surface of PHB fibres decreased the water CA and enabled a gradual penetration of the water droplets into the PHB scaffolds. Additionally, the piezoelectric d_{33} constant and output surface potential were substantially increased from 2.9 ± 0.1 pC·N⁻¹ to 13.7 ± 1.6 pC·N⁻¹ and from 0.58 ± 0.02 to 0.88 ± 0.04 V, respectively. Thus, electrospun PHB fibrous scaffolds coated with crystalline ZnO layers via hydrothermal method can be useful for tissue engineering where the combination of surface hydrophilic properties and high piezoelectric constants are beneficial.

References

1. Ramier J., Boudierlique T., Stoilova O., Manolova N., Rashkov I., Langlois V., Renard E., Albanese P., Grande D. Biocomposite scaffolds based on electrospun poly (3-hydroxybutyrate) nanofibers and electrospayed hydroxyapatite nanoparticles for bone tissue engineering applications // *Materials Science and Engineering: C*. – 2014. – T. 38. – C. 161-169.
2. Villarreal-Gómez L. J., Cornejo-Bravo J. M., Vera-Graziano R., Grande D. Electrospinning as a powerful technique for biomedical applications: a critically selected survey // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 2016. – T. 27, № 2. – C. 157-176.
3. Xu Y., Takai M., Ishihara K. Protein adsorption and cell adhesion on cationic, neutral, and anionic 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine copolymer surfaces // *Biomaterials*. – 2009. – T. 30, № 28. – C. 4930-4938.
4. Rogina A. Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery // *Applied Surface Science*. – 2014. – T. 296. – C. 221-230.
5. Nair L. S., Laurencin C. T. Biodegradable polymers as biomaterials // *Progress in polymer science*. – 2007. – T. 32, № 8-9. – C. 762-798.
6. Tandon B., Blaker J. J., Cartmell S. H. Piezoelectric materials as stimulatory biomedical materials and scaffolds for bone repair // *Acta biomaterialia*. – 2018. – T. 73. – C. 1-20.
7. Pohanka M. Overview of piezoelectric biosensors, immunosensors and DNA sensors and their applications // *Materials*. – 2018. – T. 11, № 3. – C. 448.
8. Piezoelectric materials and devices: applications in engineering and medical sciences. / Vijaya M.: CRC Press, 2016.
9. Suwantong O., Waleetorncheepsawat S., Sanchavanakit N., Pavasant P., Cheepsunthorn P., Bunaprasert T., Supaphol P. In vitro biocompatibility of electrospun poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fiber

mats // International Journal of Biological Macromolecules. – 2007. – T. 40, № 3. – C. 217-223.

10. Chernozem R. V., Surmeneva M. A., Surmenev R. A. Hybrid biodegradable scaffolds of piezoelectric polyhydroxybutyrate and conductive polyaniline: Piezocharge constants and electric potential study // Materials Letters. – 2018. – T. 220. – C. 257-260.

11. Nagiah N., Madhavi L., Anitha R., Anandan C., Srinivasan N. T., Sivagnanam U. T. Development and characterization of coaxially electrospun gelatin coated poly (3-hydroxybutyric acid) thin films as potential scaffolds for skin regeneration // Materials Science and Engineering: C. – 2013. – T. 33, № 7. – C. 4444-4452.

12. Cao H., Liu T., Chew S. Y. The application of nanofibrous scaffolds in neural tissue engineering // Advanced drug delivery reviews. – 2009. – T. 61, № 12. – C. 1055-1064.

13. Ribeiro C., Sencadas V., Correia D. M., Lanceros-Méndez S. Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2015. – T. 136. – C. 46-55.

14. Ramadan K. S., Sameoto D., Evoy S. A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers // Smart Materials and Structures. – 2014. – T. 23, № 3. – C. 033001.

15. Wei J., Igarashi T., Okumori N., Igarashi T., Maetani T., Liu B., Yoshinari M. Influence of surface wettability on competitive protein adsorption and initial attachment of osteoblasts // Biomedical Materials. – 2009. – T. 4, № 4. – C. 045002.

16. Zhang Y., R Nayak T., Hong H., Cai W. Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials // Current molecular medicine. – 2013. – T. 13, № 10. – C. 1633-1645.

17. Díez-Pascual A. M., Díez-Vicente A. L. Poly (3-hydroxybutyrate)/ZnO bionanocomposites with improved mechanical, barrier and antibacterial properties // International journal of molecular sciences. – 2014. – T. 15, № 6. – C. 10950-10973.

18. Zhu P., Weng Z., Li X., Liu X., Wu S., Yeung K., Wang X., Cui Z., Yang X., Chu P. K. Biomedical applications of functionalized ZnO nanomaterials: From biosensors to bioimaging // Advanced Materials Interfaces. – 2016. – T. 3, № 1. – C. 1500494.

19. Myint M. T. Z., Kumar N. S., Hornyak G. L., Dutta J. Hydrophobic/hydrophilic switching on zinc oxide micro-textured surface // *Applied Surface Science*. – 2013. – T. 264. – C. 344-348.
20. Zhao M.-H., Wang Z.-L., Mao S. X. Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope // *Nano Letters*. – 2004. – T. 4, № 4. – C. 587-590.
21. Rodríguez-Tobías H., Morales G., Ledezma A., Romero J., Saldívar R., Langlois V., Renard E., Grande D. Electrospinning and electrospraying techniques for designing novel antibacterial poly (3-hydroxybutyrate)/zinc oxide nanofibrous composites // *Journal of materials science*. – 2016. – T. 51, № 18. – C. 8593-8609.
22. Kim M., Wu Y., Kan E., Fan J. Breathable and flexible piezoelectric ZnO@ PVDF fibrous nanogenerator for wearable applications // *Polymers*. – 2018. – T. 10, № 7. – C. 745.
23. Syromotina D. S., Surmenev R. A., Surmeneva M. A., Boyandin A., Nikolaeva E., Prymak O., Epple M., Ulbricht M., Oehr C., Volova T. Surface wettability and energy effects on the biological performance of poly-3-hydroxybutyrate films treated with RF plasma // *Materials Science and Engineering: C*. – 2016. – T. 62. – C. 450-457.
24. Motoc A. M., Tudor I. A., Petriceanu M., Badilita V., del Barrio E. P., Jana P., Fierro V., Celzard A., Piticescu R. R. In-situ synthesis and attachment of colloidal ZnO nanoparticles inside porous carbon structures // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – T. 161. – C. 219-227.
25. Hamelmann F. U. Thin film zinc oxide deposited by CVD and PVD // *Journal of Physics: Conference Series*. – T. 764 –IOP Publishing, 2016. – C. 012001.
26. Morita T., Wagatsuma Y., Morioka H., Funakubo H., Setter N., Cho Y. Ferroelectric property of an epitaxial lead zirconate titanate thin film deposited by a hydrothermal method // *Journal of materials research*. – 2004. – T. 19, № 6. – C. 1862-1868.
27. Chen D., Jiao X., Cheng G. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies // *Solid State Communications*. – 1999. – T. 113, № 6. – C. 363-366.

28. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // Kolloidchemie Ein Lehrbuch Springer, 1912. – C. 387-409.
29. Paufler P. CS Barrett, TB Massalski. Structure of Metals. Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris Frankfurt/M 1980 654 Seiten, 113 Abbildungen, 19 Tabellen und über 1400 Literaturhinweise. Preis US \$20.– // Kristall und Technik. – 1981. – T. 16, № 9. – C. 982-982.
30. Huang J., Xia C., Cao L., Zeng X. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology // Materials Science and Engineering: B. – 2008. – T. 150, № 3. – C. 187-193.
31. Al-Gaashani R., Radiman S., Daud A., Tabet N., Al-Douri Y. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods // Ceramics International. – 2013. – T. 39, № 3. – C. 2283-2292.
32. Moulder J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy // Physical electronics. – 1995. – C. 230-232.
33. Keen I., Broota P., Rintoul L., Fredericks P., Trau M., Grøndahl L. Introducing amine functionalities on a poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) surface: comparing the use of ammonia plasma treatment and ethylenediamine aminolysis // Biomacromolecules. – 2006. – T. 7, № 2. – C. 427-434.
34. Nitschke M., Schmack G., Janke A., Simon F., Pleul D., Werner C. Low pressure plasma treatment of poly (3-hydroxybutyrate): Toward tailored polymer surfaces for tissue engineering scaffolds // Journal of Biomedical Materials Research. – 2002. – T. 59, № 4. – C. 632-638.
35. da Silva M. A., Oliveira R. N., Mendonca R. H., Lourenco T. G., Colombo A. P. V., Tanaka M. N., Tude E. M., da Costa M. F., Thire R. M. S. Evaluation of metronidazole-loaded poly (3-hydroxybutyrate) membranes to potential application in periodontitis treatment // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2016. – T. 104, № 1. – C. 106-115.
36. Abrahams S., Bernstein J. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO // Acta Crystallographica Section B. – 1969. – T. 25, № 7. – C. 1233-1236.

37. Polsongkram D., Chamninok P., Pukird S., Chow L., Lupan O., Chai G., Khallaf H., Park S., Schulte A. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method // *Physica B: Condensed Matter*. – 2008. – T. 403, № 19-20. – C. 3713-3717.
38. Tong Y., Liu Y., Dong L., Zhao D., Zhang J., Lu Y., Shen D., Fan X. Growth of ZnO nanostructures with different morphologies by using hydrothermal technique // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – T. 110, № 41. – C. 20263-20267.
39. Guo M., Diao P., Cai S. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – T. 178, № 6. – C. 1864-1873.
40. Scrymgeour D. A., Sounart T. L., Simmons N. C., Hsu J. W. Polarity and piezoelectric response of solution grown zinc oxide nanocrystals on silver // *Journal of applied physics*. – 2007. – T. 101, № 1. – C. 014316.
41. Lu C.-H., Yeh C.-H. Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder // *Ceramics International*. – 2000. – T. 26, № 4. – C. 351-357.
42. Kasalkova N. S., Slepicka P., Kolska Z., Svorcik V. Wettability and Other Surface Properties of Modified Polymers // *Wetting and WettabilityInTech*, 2015.
43. Rezwan K., Chen Q., Blaker J., Boccaccini A. R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering // *Biomaterials*. – 2006. – T. 27, № 18. – C. 3413-3431.
44. Lampin M., Warocquier-Clérout R., Legris C., Degrange M., Sigot-Luizard M. Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion, and cell migration // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 1997. – T. 36, № 1. – C. 99-108.
45. Augustine R., Kalarikkal N., Thomas S. Effect of zinc oxide nanoparticles on the in vitro degradation of electrospun polycaprolactone membranes in simulated body fluid // *International Journal of Polymeric Materials*. – 2016. – T. 65, № 1. – C. 28-37.