

УДК 691.175.2+537.226.4

**Получение и исследование модифицированных электроформованных скэффолдов
на основе поли(винилиденфторида-со-трифторэтилена)**

В.В. Ботвин, А.А. Фетисова

Научный руководитель: к.х.н. В.В. Ботвин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: v.v.botvin@gmail.com

**Synthesis and study of modified electrospun scaffolds based
on poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)**

V.V. Botvin, A.A. Fetisova

Scientific Supervisor: Dr. V.V. Botvin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: v.v.botvin@gmail.com

Abstract. *In the present study, pure and glycine-modified poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)] scaffolds were fabricated by electrospinning. Used pristine glycine exists in α -crystal form. Obtained pure and modified scaffolds have homogeneous, defect-free fibers with average diameter about 1 μm . Pure P(VDF-TrFE) scaffolds include predominantly electroactive β -phase and γ -phase in lesser extent. When producing modified scaffolds, the formation of β -glycine was observed, which can have a positive effect on the piezoelectric properties of the material.*

Key words: *poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene), scaffolds, electrospinning, modification*

Введение

В настоящее время особый интерес представляют исследования по созданию новых функциональных полимерных материалов для различных сфер применения, среди которых особую значимость имеет медицина. Пьезоактивные полимеры, полученные в форме скэффолдов, благодаря своим специфическим свойствам находят широкое применение в регенеративной медицине, фармацевтике и сенсорике [1]. Среди полимеров наилучшими пьезосвойствами обладает поли(винилиденфторид) (PVDF), которые в нем реализуются из-за наличия в его составе пьезоактивной β -фазы, требующей дополнительной стабилизации. Стабилизация β -фазы может быть достигнута путем введения в состав PVDF трифторэтиленовых звеньев в условиях сополимеризации, приводящей к образованию поли(винилиденфторида-со-трифторэтилена) или P(VDF-TrFE). Именно поэтому P(VDF-TrFE) обладает наилучшими пьезоэлектрическими свойствами, которые дополнительно могут быть улучшены за счет модификации сополимера. С точки зрения модификации P(VDF-TrFE) предполагается введение в его состав компонентов, способных вступать с ним в специфические взаимодействия, улучшая при этом пьезоэлектрические свойства сополимера. В качестве такого модификатора нами был выбран глицин, который может выполнять двойственную функцию. С одной стороны, он может участвовать во взаимодействии с макромолекулами P(VDF-TrFE), влияя на пьезосвойства. С другой стороны, введение глицина в состав сополимера может улучшить смачиваемость гидрофобного сополимера, что имеет важное значение для биомедицинского приложения.

Цель работы состояла в получении скэффолдов на основе P(VDF-TrFE), модифицированных различным количеством глицина, методом электроспиннинга и в исследовании их структуры, состава и физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Скэффолды на основе P(VDF-TrFE) и глицина получали методом электроспиннинга. В качестве рабочего раствора использовали 20 %-ный раствор P(VDF-TrFE) с молекулярной массой 300 000. При синтезе модифицированных скэффолдов вводили 5, 10 и 15 масс. % глицина. Структуру и фазовый состав полученных материалов исследовали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). Морфологию наночастиц магнетита и скэффолдов изучали методом оптической микроскопии.

Результаты

Глицин может существовать в α -, β - и γ -кристаллических формах, последние из которых даже проявляют пьезоэлектрические свойства. Поэтому для начала свойства исходного глицина были исследованы методами ИК-спектроскопии и РФА. На рисунке 1 представлены ИК-спектр и дифрактограмма глицина.

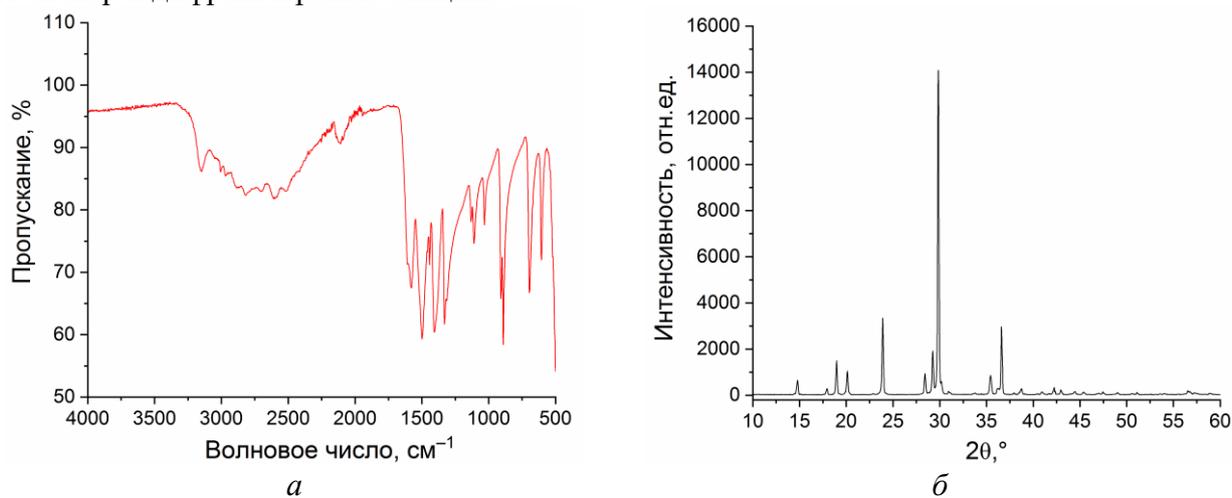


Рис. 1. ИК спектр (а) и дифрактограмма (б) исходного глицина

ИК спектр (рис. 1а) содержит характеристические полосы поглощения глицина при 3100, 2900, 1603 и 1584 см^{-1} , относящиеся к колебаниям NH_2 (NH_3^+), CH_2 и COO^- групп. Дифрактограмма (рис. 1б) включает в себя рефлексы, соответствующие кристаллической структуре α -глицина, наиболее интенсивный из которых находится при 30,0°.

Полученные немодифицированные и модифицированные глицином скэффолды P(VDF-TrFE) исследовали методами ИК, РФА и оптической микроскопии для установления структуры, фазового состава и морфологии. На рисунке 2 в качестве примера представлены результаты исследования указанными методами скэффолда P(VDF-TrFE), модифицированного 10 масс. % глицина. ИК спектр скэффолда (рис. 2а) содержит характеристические полосы поглощения при 842, 881, 1084, 1176, 1285 и 1399 см^{-1} , относящиеся к кристаллической β -фазе P(VDF-TrFE), связанные, главным образом, с винилденфторидными повторяющимися звеньями. В спектре также наблюдаются малоинтенсивная полоса при 1240 см^{-1} , относящаяся к γ -фазе P(VDF-TrFE), которая проявляет слабые по сравнению с β -фазой пьезоэлектрические свойства. Наряду с полосами поглощения функциональных групп P(VDF-TrFE) в спектре присутствуют малоинтенсивные полосы поглощения в области 1600-1500 см^{-1} , которые соответствуют карбоксилатным группам глицина. Дифрактограмма модифицированного скэффолда (рис. 2а) содержит рефлексы β -фазы при 19,8°, 35,3° и 41,0°, соответствующие кристаллографическим плоскостям (110)/(200), (001) и (201). На дифрактограмме присутствует также малоинтенсивное плечо при 18,3°, что свидетельствует также о вкладе кристаллической плоскости (020) моноклинной γ -фазы. При этом, характеристические рефлексы α -фазы P(VDF-TrFE) отсутствуют. Одновременно с рефлексами P(VDF-TrFE) на дифрактограмме наблюдали появление нового

рефлекса около $28,4^\circ$, который может относиться к β -фазе глицина. С точки зрения морфологии (рис. 2в), полученные скэффолды имели волокна, не содержащие видимых дефектов, со средним диаметром около 1 мкм.

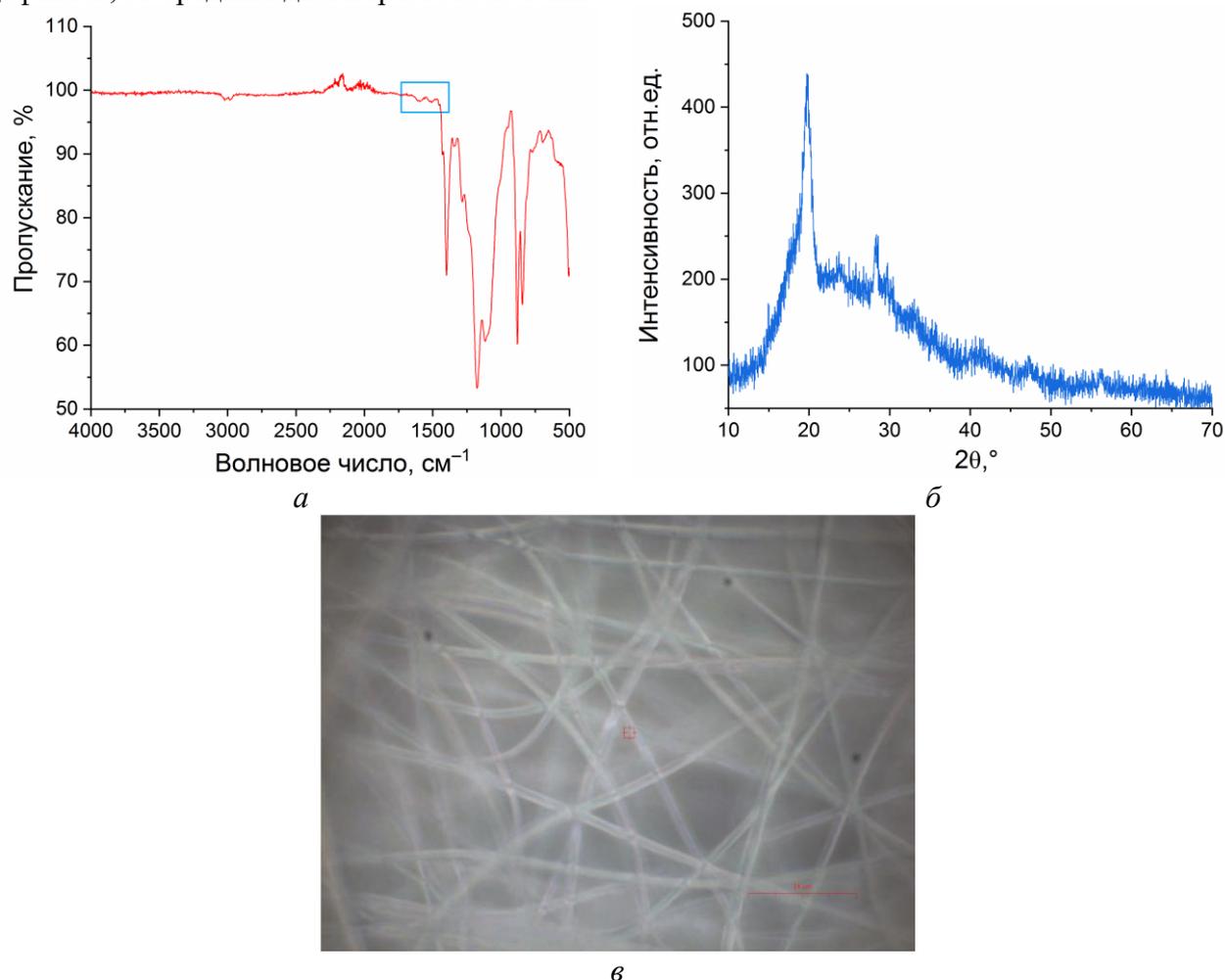


Рис. 2. ИК спектр (а), дифрактограмма (б) и оптическая микрофотография (в) скэффолда P(VDF-TrFE), модифицированного 10 масс.% глицина

Заключение

В результате проведенных исследований методом электроспиннинга были получены скэффолды P(VDF-TrFE), модифицированные 5, 10 и 15 масс. % глицина. Было показано, что введение глицина не приводит к изменению морфологии волокон, а их средний диаметр составляет около 1 мкм. При формировании модифицированных скэффолдов P(VDF-TrFE) образуется преимущественно β -фаза сополимера и γ -фаза в меньшей степени. На основании данных РФА установлено, что в модифицированном скэффолде появляется новый рефлекс около $28,4^\circ$, относящийся к β -форме глицина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00228).

Список литературы

1. Narita F., Fox M. A review on piezoelectric, magnetostrictive, and magnetoelectric materials and device technologies for energy harvesting applications // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 20, № 5. – P. 1700743.