

На правах рукописи



ЧЕРНОЗЕМ РОМАН ВИКТОРОВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ
БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СКЭФФОЛДОВ НА
ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА С УЛУЧШЕННЫМ
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ОТКЛИКОМ**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2022

Работа выполнена в федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Научный руководитель: Сурменев Роман Анатольевич

доктор технических наук, доцент

Официальные

оппоненты:

Шур Владимир Яковлевич

доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник отдела
оптоэлектроники и полупроводниковой техники
Уральского федерального университета (г.
Екатеринбург)

Курзина Ирина Александровна

доктор физико-математических наук, доцент,
Директор центра исследований в области
материалов и технологий Национального
исследовательского Томского государственного
университета (г. Томск)

Защита состоится «28» декабря 2022 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: ул. Белинского, 55 и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 202_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук,



С. А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Постепенное повышение уровня и продолжительности жизни создает необходимость постоянной разработки и развития существующих технологий и материалов нового поколения для медицины. Активно ведутся исследования в области разработки биоразлагаемых и электроактивных пористых матриц для предотвращения повторного хирургического вмешательства и сокращения срока восстановления пациентов. В особенности, уделяется внимание разработке таких матриц на основе полимеров, которые позволяют обеспечить механические свойства близкие окружающим биологическим тканям. Благодаря наличию электрочувствительных тканей и клеток, электростимуляция позволяет увеличить эффективность восстановления поврежденных участков нервной, костной и других тканей. Обеспечение одновременно электростимуляции тканей и биоразлагаемости полимерных конструкций является важной научно-технической задачей. Для решения этой задачи может быть использован один из наиболее перспективных биodeградируемых полимеров поли-3-оксибутират (ПОБ), который обладает пьезоэлектрическими свойствами благодаря наличию α -фазы (сдвиговые компоненты пьезоотклика). Однако, ПОБ матрицы редко применяются для замещения и восстановления дефектов биологических тканей по сравнению материалами на основе не биodeградируемого поливинилиденфторида (ПВДФ), обладающего более высоким пьезооткликом.

Применение различных нано- и микроструктурных наполнителей на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) позволяет усилить пьезоотклик полимеров. Добавление таких наполнителей в структуру пьезоэлектрических полимеров приводит к формированию электроактивной β -фазы, которая имеет сдвиговые и нормальные компоненты пьезоотклика, что является важным для биомедицинских применений, где имплантат может испытывать различного рода механическую деформацию.

Влияние ВОГ на структуру, физические механизмы формирования β -фазы и пьезоэлектрические свойства ПОБ полно не изучено. В настоящее время отсутствуют феноменологические модели структурообразования гибридных ПОБ матриц, что ограничивает возможность их получения с заранее заданными свойствами. Таким образом, фундаментальное исследование структурнофазовых изменений, определяющих физико-механические и пьезоэлектрические свойства гибридных ПОБ матриц, является важной задачей физики конденсированного состояния и биомедицинского материаловедения.

Степень разработанности темы исследования.

ПОБ – один из наиболее широко известных полимеров среди природных биodeградируемых полиоксиалконоатов. Помимо высокой биосовместимости, природный ПОБ обладает сдвиговым пьезооткликом, наличие которого обусловлено антипараллельно расположенной спиральнообразной молекулярной структурой (α -фаза), которая имеет орторомбическую кристаллическую упаковку пространственной группы $P2_12_12_1$. Для данной кристаллической симметрии свойственны только сдвиговые компоненты (d_{14} , d_{25} , d_{36}) тензора пьезоотклика. Однако, последние исследования показали наличие эффективного нормального пьезоэлектрического отклика ($d_{33} \sim 2-4$ пКл/Н) нетканых волокнистых ПОБ матриц [1, 2]. В качестве одной из возможных причин указано формирование электроактивной зигзагообразной молекулярной структуры (β -фаза). Однако, фундаментальные исследования, позволяющие установить взаимосвязь между структурой и локальными пьезоэлектрическими свойствами ПОБ матриц, отсутствуют в литературе.

В настоящее время применение биodeградируемых ПОБ матриц в регенеративной медицине ограничено в связи с более низкими пьезосвойствами по сравнению с другими аналогами, как не биodeградируемый ПВДФ. Один из наиболее простых и эффективных способов усиления пьезоотклика полимеров – использование наноразмерных наполнителей. Нанопластины двухмерного (2-Д) восстановленного оксида графена (ВОГ) получили широкое применение для этой задачи благодаря его биосовместимости, уникальным физическим свойствам, высокой удельной площади поверхности и возможности ее модифицирования. Однако, влияние ВОГ на структуру, физико-механические и пьезоэлектрические свойства ПОБ матриц не установлено в настоящее время.

Цель настоящего диссертационного исследования заключается в изучении закономерностей формирования структуры гибридных электроформованных ПОБ микроволокон, а также влияния ВОГ на механические свойства, пьезоотклик и поверхностный потенциал ПОБ скэффолдов.

В рамках поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1) Изучить влияние ВОГ на структуру и физико-механические свойства биорезорбируемых 3-Д ПОБ скэффолдов, полученных методом электроформования.

2) Установить влияние ВОГ на молекулярный состав, поверхностную энергию и поверхностный потенциал гибридных ПОБ скэффолдов.

3) Изучить локальные пьезоэлектрические свойства ПОб микроволокон: вертикальная и латеральная компоненты пьезоотклика. Установить влияние ВОГ на эффективный локальный пьезоотклик ПОб микроволокон.

4) Исследовать влияние деполимеризации, вызванной гидролизом, на состав и структуру гибридных ПОб матриц, определяющих их поверхностный потенциал, механические и пьезоэлектрические свойства.

5) Выполнить моделирование упругих свойств пьезоэлектрической α -фазы и пьезоэлектрического отклика ПОб микроволокон с помощью первопринципного подхода (*ab initio*) и метода конечных элементов.

6) Разработать феноменологическую модель, позволяющую прогнозировать структурно-фазовые изменения в гибридных электроформованных ПОб-ВОГ микроволокнах.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) Выявлено влияние ВОГ на кристаллическую структуру и молекулярный состав ПОб микроволокон.

2) Разработана феноменологическая модель, описывающая структурно-фазовые изменения в гибридных пьезоэлектрических биоразлагаемых ПОб-ВОГ скэффолдах.

3) Показано, что наличие полярных групп на поверхности ВОГ приводит к увеличению потенциала поверхности микроволокон и улучшению смачиваемости скэффолдов на основе ПОб и ВОГ.

4) Впервые измерены компоненты (латеральная и вертикальная) локального эффективного пьезоотклика ПОб микроволокон.

5) Установлено, что максимальное усиление пьезоотклика электроформованных композитных ПОб микроволокон достигается при добавлении 0,7 мас.% ВОГ.

6) Установлен более низкий локальный вертикальный пьезоотклик по сравнению с латеральным пьезооткликом ПОб микроволокон на основе α -фазы с помощью метода конечных элементов. Рассчитаны упругие свойства орторомбической α -фазы ПОб пространственной группы $P2_12_12_1$ с помощью первопринципного подхода (*ab initio*).

7) Впервые изучено влияние структурно-фазовых изменений, вызванных деполимеризацией ПОб, вследствие гидролиза на морфологию, поверхностный потенциал, пьезоэлектрические и механические свойства ПОб-ВОГ скэффолдов.

Теоретическая значимость работы. Установлена взаимосвязь между составом, структурой и свойствами гибридных ПОб-ВОГ микроволокон. Разработана феноменологическая модель, позволяющая объяснить структурно-фазовые изменения в гибридных ПОб-ВОГ микроволокнах,

сформированных методом электроформования. Выполнен расчет констант упругих свойств α -фазы и получены результаты моделирования пьезоотклика ПОВ микроволокон на основе α -фазы с помощью первопринципного подхода и метода конечных элементов.

Практическая значимость работы. Полученные результаты диссертационного исследования играют важную роль в области медицинской инженерии и материаловедения для разработки новых имплантатов. В результате исследования установлено, что добавление 0,7 мас.% ВОГ позволяет увеличить латеральную и вертикальную компоненты локального пьезоотклика электроформованных ПОВ микроволокон в 1,7 и 2,5 раза, соответственно. Показано, что повышение содержания ВОГ до 1,0 мас.% в гибридных ПОВ-ВОГ скэффолдах приводит к увеличению потенциала поверхности микроволокон с 33 ± 29 мВ до 314 ± 31 мВ и улучшению смачиваемости поверхности. Выявлено взаимодействие ВОГ с полимерными цепями ПОВ. Определено, что добавление ВОГ приводит к уменьшению диаметра гибридных ПОВ-ВОГ микроволокон и следующим структурно-фазовым изменениям, обуславливающим изменение физико-механических свойств: увеличение содержания аморфной фазы; снижение размеров кристаллитов сдвиговой пьезоэлектрической α -фазы (спиралевидная конформация); повышение содержания пьезоэлектрической β -фазы (зигзагообразная конформация). Изучено влияние деполимеризации ПОВ, вызванной гидролизом, на морфологию, структуру и свойства разработанных гибридных скэффолдов с улучшенным пьезооткликом.

Методология и методы исследования. Исследование распределения электрического потенциала поверхности и локальных пьезоэлектрических свойств микроволокон было выполнено с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Для исследования изменений кристаллической структуры скэффолдов использовался метод рентгенофазового анализа (РФА). Изменения молекулярного состава в электроформованных гибридных ПОВ-ВОГ скэффолдах было установлено с помощью рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии с преобразованием Фурье, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Для изучения морфологии поверхности 3-Д волокнистых матриц использовалась растровая электронная микроскопия (РЭМ). Для количественной оценки содержания кристаллической и аморфной фаз в гибридных скэффолдах был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Физико-механические свойства скэффолдов были исследованы с помощью испытаний на растяжение. Смачиваемость поверхности разработанных скэффолдов определена с помощью метода сидячей капли. Расчёт поверхностной энергии (СПЭ) был

выполнен с помощью метода Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле. Компьютерное моделирование механических свойств и пьезоотклика α -фазы ПОБ было выполнено с помощью первопринципного подхода и метода конечных элементов, соответственно.

Положения, выносимые на защиту:

1) Увеличение содержания ВОГ в 3-Д электроформованных ПОБ скэффолдах приводит к уменьшению диаметра микроволокон и структурно-фазовым преобразованиям: увеличение содержания аморфной фазы, снижение размеров кристаллитов сдвиговой пьезоэлектрической α -фазы и повышение содержания пьезоэлектрической β -фазы. В результате происходит изменение физико-механических свойств (модуль Юнга, предел прочности на разрыв) гибридных ПОБ матриц.

2) Увеличение содержания ВОГ приводит к росту содержания полярных групп на поверхности гибридных электроформованных ПОБ-ВОГ микроволокон, что сопровождается увеличением их поверхностной энергии и потенциала.

3) Добавление 0,7 мас. % ВОГ значительно увеличивает вертикальную и латеральную компоненты (в 2,5 и 1,7 раза) локального пьезоотклика электроформованных ПОБ микроволокон. При этом дальнейший рост пьезоотклика гибридных микроволокон достигается деполимеризацией аморфной фазы полимера в результате гидролиза.

4) Феноменологическая модель объясняет структурные преобразования в электроформованных гибридных ПОБ-ВОГ микроволокнах, заключающиеся во встраивании ВОГ между ламелями (α -фаза), что приводит к снижению их размеров и формированию зигзагообразной конформации (β -фаза). Увеличение концентрации ВОГ более 0,7 мас.% в гибридных микроволокнистых ПОБ-ВОГ скэффолдах приводит к повышению содержания аморфной фазы, обусловленному сдерживанием формирования β -фазы и снижением размеров ламелей.

Достоверность результатов достигается применением общепринятых методик проведения измерений на калиброванном высокоточном оборудовании, многократным повторением экспериментов для достижения надежной статистики, детальным анализом и сопоставлением результатов с работами других авторов.

Апробация. Частично результаты исследования докладывались на различных международных и всероссийских научных конференциях для студентов и молодых ученых: International conference on «Nano-Bio-materials and their Raman characterization» (Бельгия, г. Гент, 2017 г.); XIV Международная конференция "Перспективы развития фундаментальных наук" (Россия, г. Томск, 2017 г.); XVI Российская научная студенческая

конференция по физике твердого тела (Россия, г. Томск, 2018 г.), 29th annual congress of the European society for biomaterials (Нидерланды, г. Маастрихт, 2018); Biomaterials and novel technologies for healthcare: 2nd Biennial Conference BIOMAN (Италия, г. Рим, 2018 г.); UK-Russia Workshop «Prevention of microbial contamination of biomaterials for tissue regeneration and wound healing» (Великобритания, г. Ланкастер, 2018 г.); International symposium on «Energy harvesting materials and devices» (Германия, г. Кёльн, 2019 г.); International workshop «Tissue engineering therapies: from concept to clinical translation and commercialization» (Греция, о. Родос, 2019 г.); UK-Russia Workshop «Patient-tailored biomaterials for tissue regeneration, combating microbial contamination and drug delivery» (Великобритания, г. Ланкастер, 2019 г.); 10 years of G-risc and Beyond (Германия, г. Берлин, 2019 г.) Scanning Probe Microscopy; Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials (Россия, г. Екатеринбург, 2019 г.); Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (Россия, г. Томск, 2020 г.); Международный конгресс «Materials science and engineering» (Германия, г. Кёльн, 2020 г.); Международная онлайн-конференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие сегнетоэлектричества» (Россия, г. Екатеринбург, 2020 г.); XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Россия, г. Екатеринбург, 2021 г.)

Публикации. Результаты диссертационного исследования Чернозем Р.В. опубликованы в виде 42 научных трудов, из которых 16 в зарубежных изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science, 2 в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 25 в сборниках трудов различных всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора. Автор выполнил анализ существующих литературных данных, посвящённых получению и исследованию новых типов гибридных пьезоэлектрических материалов для регенеративной костной инженерии, постановку цели и задач диссертационного исследования, планирование и получение экспериментальных результатов, их интерпретацию и обсуждение на всероссийских и международных конференциях, написание публикаций, тезисов докладов, диссертации и положений, выносимых на защиту.

Работа выполнялась в рамках партнерского соглашения, регулирующего совместное научное руководство и присуждение кандидатской/докторской степени между Национальным исследовательским Томским политехническим университетом и Гентским университетом (Бельгия) от 21 мая 2021 г.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 18-73-10050 «Получение и исследование гибридных биodeградируемых скэффолдов на основе пьезополимеров и оксида графена с улучшенными электрофизическими и механическими характеристиками» (2018-2020 гг.), гранта Президента для поддержки молодых ученых кандидатов наук №МК-6459.2016.8. (Мероприятие 260.1, тема: 20.1907.2018) «Получение и исследование биodeградируемых скэффолдов для регенеративной медицины с определенным по величине и полярности поверхностным потенциалом» (2017-2018 гг.), Госзадание НАУКА 11.1233.2017/ПЧ «Исследование физических механизмов получения новых типов композитных скэффолдов с пьезоэлектрическим эффектом и поверхностным потенциалом для регенеративной медицины» (2016-2018 гг.), индивидуальный грант специального исследовательского фонда BOF16/FJD/029 для обучения по программе двойной аспирантуры в Гентском Университете (Бельгия, 2017-2021 гг.).

Объем и структура работы. Диссертационное исследование состоит из введения, 4 глав, выводов по каждой из глав, заключения и списка использованной литературы, состоящего из 176 наименований. Полный объем машинописного текста составляет – 125 страниц, включая 41 рисунков и 3 таблицу.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, показана степень ее разработанности, определены цель работы и задачи, решение которых необходимо для достижения поставленной цели, сформулированы выносимые на защиту положения, отображена научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

В главе 1 представлен анализ литературы по теме диссертационного исследования. Описаны основные требования к биоматериалам для использования в регенеративной медицине, принцип действия и преимущества метода электроформования (ЭФ) для получения 3-Д полимерных скэффолдов. Раскрыта актуальность применения биорезорбируемого ПОБ и необходимость разработки новых композитов на его основе с улучшенными пьезоэлектрическими свойствами для тканевой инженерии; обозначены преимущества ВОГ для решения задачи – улучшение пьезоотклика полимеров.

В главе 2 описаны использованные материалы и методы исследования. Для получения скэффолдов ПОБ ($M_w \sim 500$ кДа, Sigma-Aldrich, Германия) растворялся при концентрации 5 мас.% в трихлорметане (EKOS-1, Россия). В раствор также добавлялся ВОГ, синтезированный модифицированным методом Хаммерса [3], с концентрациями 0,2, 0,7 и 1,0 мас.%. В соответствии

с содержанием ВОГ образцы имеют следующие наименования: ПОБ (чистый), ПОБ-0,2ВОГ, ПОБ-0,7ВОГ и ПОБ-1,0ВОГ. Скэффолды были сформированы при следующих оптимизированных параметрах ЭФ: скорость подачи раствора – 1,5 мл/ч; напряжение – 6,5 кВ; расстояние между иглой и коллектором – 8 см; скорость вращения коллектора – 200 об/мин, внутренний диаметр иглы – 0,2 мм. Для исследования распределения потенциала поверхности и пьезоэлектрических свойств методом кельвин-зондовой (КЗСМ) и пьезоэлектрической силовой микроскопии (ПСМ), соответственно, микроволокна осаждались на проводящую подложку на основе полиэтилентерафталата с проводящим оксида индия (Sigma-Aldrich, Германия).

Исследование ПСМ и КЗСМ микроволокон выполнено на сканирующем силовом микроскопе NTEGRA Aura (ЗАО «НТ-МДТ», Россия). Для исследований молекулярной и кристаллической структуры матриц использовались микроскоп WITec Alpha300R (WITec, Германия), оснащенный 718 нм лазером (ТОПТИСА, Германия) со встроенным спектрометром UHTS-300 (iDus 401 BRDD, ANDOR, Великобритания) и дифрактометр XRD-6000 (Shimadzu, Япония), соответственно. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) были рассчитаны с помощью формулы Шеррера (1):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

где k – постоянная, зависящая от формы кристаллита ($k = 0,9$), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина на полувысоте, θ – брэгговский угол.

Полученные данные с помощью установки SDT Q600 V20.9 (TA Instrumets, США) позволили установить содержание кристаллической фазы. Степень кристалличности скэффолдов была определена с помощью уравнения (2):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%, \quad (2)$$

где ΔH_m – теплота плавления образца, H_m^0 – теплота плавления 100 % кристаллического полимера (146 Дж/г для ПОБ [4, 5]). Растровый электронный микроскоп Quanta 400 (FEI, Нидерланды), оснащенный модулем энергодисперсионного рентгеновского анализатора (EDS Genesis 4000, детектор S-UTW-Si(Li)), использовался для анализа морфологии и элементного состава матриц. Химический состав поверхности был исследован с помощью фотоэлектронного рентгеновского спектрометра Thermo Fisher Scientific XPS NEXSA (США). Механические свойства образцов были изучены с помощью разрывной машины UTM LS5 (Lloyd

instruments, Великобритания). Краевые углы (КУ) смачивания поверхности скэффолдов были измерены на приборе OCA 15 Plus (Data Physics, Германия). Первопринципное исследование упругих механических свойств α -фазы было выполнено с помощью проведения вычислений в лицензионном пакете VASP 4.6 (Vienna Ab-initio Simulation Package). Для моделирования пьезоотклика ПОБ микроволокон на основе α -фазы использовался лицензионный пакет Comsol Multiphysics 5.6 (Швеция).

В главе 3 изучено влияние ВОГ на морфологию, молекулярный состав и структуру электроформованных ПОБ скэффолдов, а также разработана феноменологическая модель, объясняющая структурно-фазовые преобразования в гибридных ПОБ микроволокнах, вызванные влиянием ВОГ. Кроме того, установлено влияние гидролиза на морфологию и структуру гибридных ПОБ-ВОГ скэффолдов.

Проведение растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволило выявить отсутствие видимых морфологических дефектов в микроволокнистых ПОБ скэффолдах при добавлении ВОГ до 1,0 мас.% (рис. 1а-г). При этом установлено снижение среднего диаметра микроволокон ПОБ с $2,1 \pm 0,4$ мкм до $1,5 \pm 0,3$ мкм при концентрации ВОГ от 0 мас.% до 1,0 мас.%, соответственно.

В результате анализа рентгенограмм чистых и гибридных скэффолдов с включениями ВОГ установлено наличие рефлексов ПОБ *R*-формы (PDF4+ № 068-1411) согласно международной дифракционной базе данных (рис. 1д). Пики орторомбической α -фазы ПОБ пространственной группы $P2_12_12_1$ зарегистрированы при углах $13,4^\circ$ (020), $16,9^\circ$ (110), $21,5^\circ$ (101), $22,4^\circ$ (111), $25,2^\circ$ (031), $25,5^\circ$ (130) и $27,1^\circ$ (040). По мере увеличения содержания ВОГ в ПОБ скэффолдах происходит уменьшение размеров ОКР. Так средние значения ОКР для двух наиболее интенсивных (020) и (110) плоскостей α -фазы ПОБ снизились соответственно с $26,0 \pm 0,3$ нм до $23 \pm 0,2$ нм и $24 \pm 0,2$ нм до $19 \pm 0,7$ нм при 1,0 мас.% содержания ВОГ в скэффолдах. Также анализ результатов измерений ДСК позволил установить снижение степени кристалличности с 62% до 59% при увеличении содержания ВОГ до 1 мас.% в ПОБ скэффолдах. Однако, наблюдается увеличение интенсивности пика в области значений $20^\circ 2\theta$ для ПОБ скэффолдов с 0,7 мас.% содержанием ВОГ. Этот пик соответствует (110) плоскости тригональной решетки (β -фаза) группы $P3_221$. Появление данного пика свидетельствует о встраивании ВОГ между ламелями (α -фазы), что приводит к формированию зигзагообразной конформации (β -фазы) в ПОБ микроволокнах. Однако, дальнейшее увеличение содержания ВОГ ограничивает возможность формирования β -фазы, что подтверждается снижением интенсивности пика при угле $20^\circ 2\theta$ для ПОБ-1,0ВОГ скэффолдов.

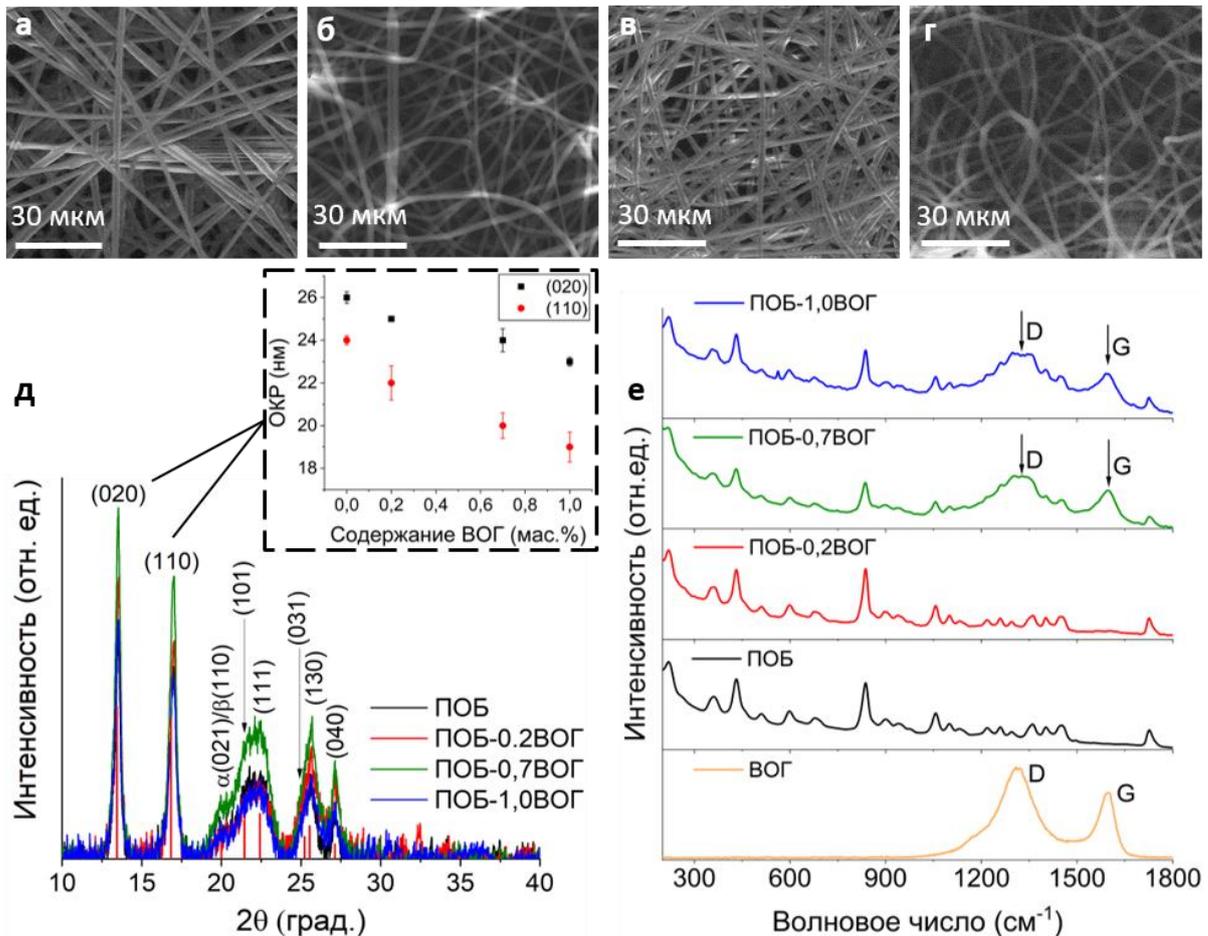


Рис. 1 – (а-г) РЭМ-изображения волокнистых ПОБ скэффолдов с различным содержанием ВОГ: (а) чистый ПОБ %, (б) 0,2 мас.%, (в) 0,7 мас.% и 1,0 мас% ВОГ. (д)

Нормализованные рентгенограммы гибридных ПОБ-ВОГ скэффолдов и зависимость значений ОКР для (020) и (110) плоскостей α -фазы от содержания ВОГ. (е) Раман-спектры ВОГ, чистых ПОБ и гибридных ПОБ-ВОГ скэффолдов.

На рис. 1е представлены спектры комбинационного рассеяния света ВОГ, чистых и гибридных ПОБ-ВОГ скэффолдов в диапазоне волновых чисел от 200 до 1800 см^{-1} . Анализ данных позволил выявить наличие типичных пиков ПОБ от 222 см^{-1} (скручивающая мода CH_3) до 1725 см^{-1} (растягивающая мода $\text{C}=\text{O}$, свойственная кристаллической фазе). Также установлено наличие двух типичных пиков при $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1585 \text{ см}^{-1}$ в спектре ВОГ, которые соответствуют D и G полосам, соответственно. Полоса G относится к движению атомов углерода в плоскости, тогда как полоса D относится к наличию краевых или топологических (базальная плоскость) дефектов в пластинках графена. Отношение интенсивностей D/G (I_D/I_G) служит диагностическим инструментом для учета дефектов в материалах на основе графена. Уменьшение отношения I_D/I_G свидетельствует о снижении числа дефектов.

Как видно из представленных спектров, D и G полосы проявляются в спектре гибридных скэффолдов при содержании ВОГ 0,7 мас.% и 1,0 мас.%. Следует отметить, что отношение I_D/I_G составляет 1,36 для используемого

ВОГ, тогда как это значение снижается до $\sim 1,22$ для гибридных скэффолдов с содержанием ВОГ 0,7 и 1,0 мас.%. Подобное изменение в отношении I_D/I_G свидетельствует о наличии взаимодействия ВОГ с полимерными цепями ПОБ (образование водородной или ковалентной (COOH) связи [6, 7]). В свою очередь, водородная связь играет важную роль в процессе кристаллизации.

На рис. 2 представлена феноменологическая модель, позволяющая объяснить наблюдаемые структурно-фазовые изменения в гибридных ПОБ скэффолдах в зависимости от содержания ВОГ. Полукристаллические электроформованные ПОБ микроволокна демонстрируют полиморфизм (область (I), рис. 2) – в промежутках между случайно ориентированными ламелями (α -фаза, спиралевидная конформация) формируется β -фаза (зигзагообразная конформация, кристаллическая или нанокристаллическая). Добавление ВОГ (0,7 мас.% и менее) в микроволокна ПОБ приводит к увеличению содержания β -фазы, однако, снижает размеры кристаллитов орторомбической α -фазы (область (II), рис. 2), что обуславливает повышение содержания аморфной фазы. При этом также происходит снижение среднего диаметра микроволокон, обусловленное увеличением проводимости полимерного раствора в условиях электроформования. Концентрация ВОГ более 0,7 мас.% в ПОБ микроволокнах приводит к еще большему снижению их диаметра и увеличению содержания аморфной фазы (область (III), рис. 2), обусловленному уменьшением размера кристаллитов орторомбической α -фазы и ограничением формирования зигзагообразной конформации (β -фаза).

Чувствительность РФЭС по глубине проникновения в полимерные материалы может достигать 10 нм. Сравнение РФЭС-спектров высокого разрешения участков C 1s и O 1s для чистого и гибридного скэффолдов подтверждает наличие ВОГ в поверхностных слоях микроволокон (рис 3а-б). Как видно из представленных результатов (рис. 3а), добавление 1,0 мас.% ВОГ в ПОБ приводит к значительному увеличению относительного содержания C-C функциональной группы (258 эВ) с 36 % до 53 %, что обусловлено вкладом sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов углерода графена. Анализ O 1s спектров (рис. 3б) позволил установить более высокое относительное содержание полярных C=O функциональных групп (532 эВ) на поверхности гибридных ПОБ-1,0ВОГ скэффолдов (53 %) по сравнению с чистыми ПОБ скэффолдами (31 %). В свою очередь, наличие карбоксильных групп (при $\sim 1150 \text{ см}^{-1}$) на поверхности ВОГ подтверждают также данные Фурье-ИК спектроскопии (рис. 3в).

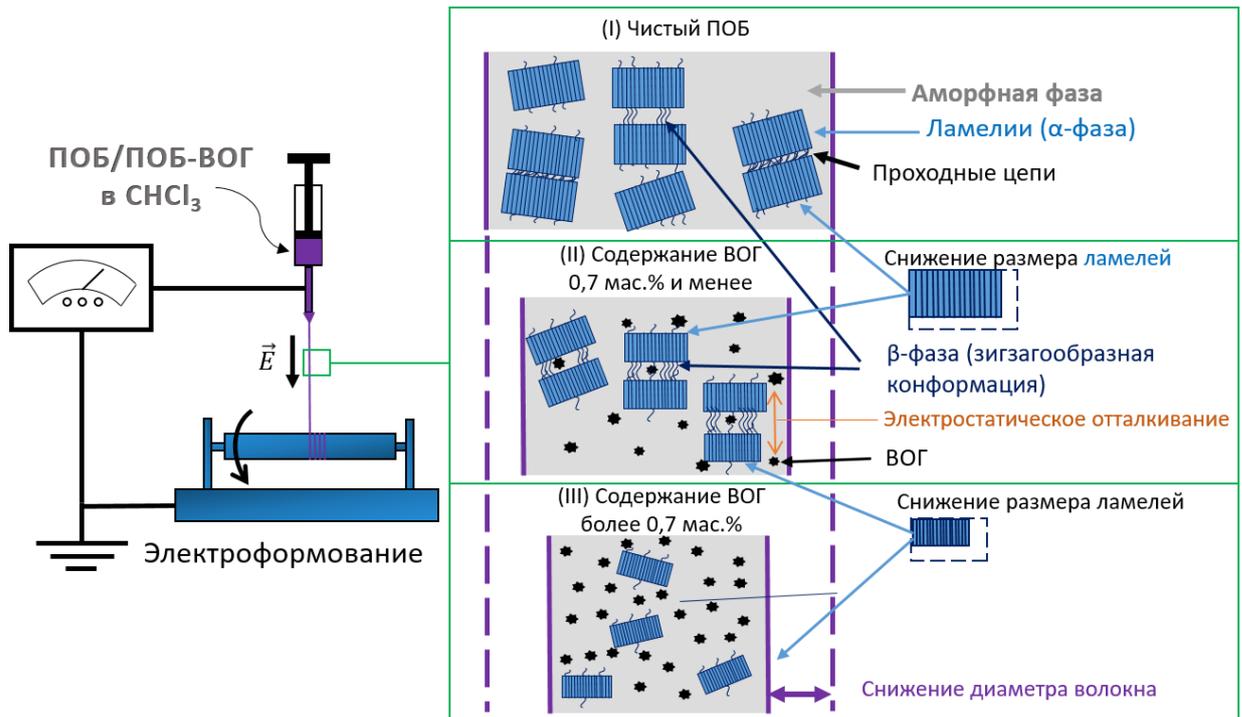


Рис. 2 – Феноменологическая модель структурных изменений в гибридных ПОБ-ВОГ микро волокнах в зависимости от содержания ВОГ: (I) чистый ПОБ; (II) $\leq 0,7$ мас.%; (III) более 0,7 мас.%

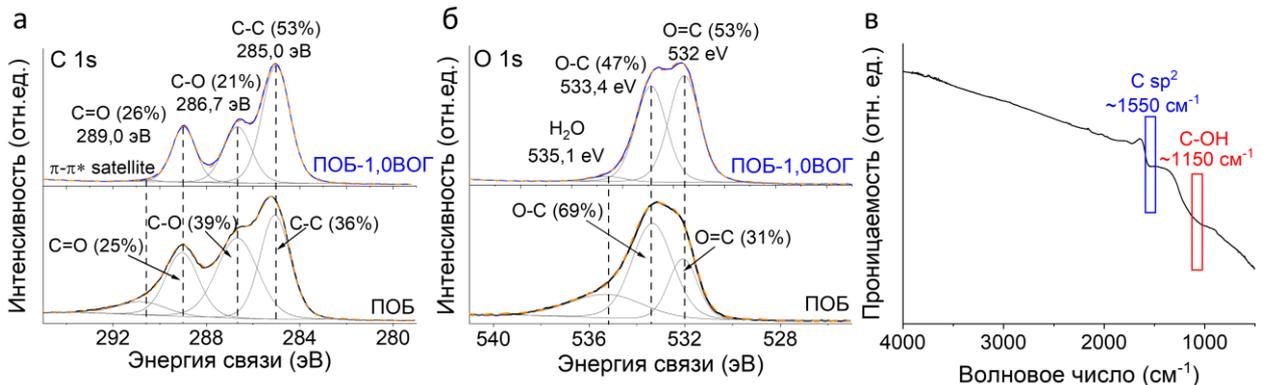


Рис. 3 – (а) ИК-спектр ВОГ. (б-в) РФЭС-спектр высокого разрешения участков (б) C 1s и (в) O 1s для чистого ПОБ и гибридного скэффолда с 1,0% мас. ВОГ.

Гидролиз был выполнен в условиях, имитирующих физиологические. Обнаруженные дефекты в морфологии разработанных гибридных скэффолдов, как разрывы и утончения микроволокон (рис 4а-г), обусловлены гидролизом аморфной фазы ПОБ в течение 30 дней. ДСК-измерения выявили увеличение кристалличности для всех скэффолдов. Так после 30 дней гидролиза X_c для чистых ПОБ скэффолдов возросла с 48 % до 51 %, а в случае ПОБ-1,0ВОГ с 44 % до 49 %. Анализ РФЭС-результатов выявил увеличение отношения углерода к кислороду на поверхности скэффолдов (рис. 4д), что свидетельствует о деполимеризации ПОБ.

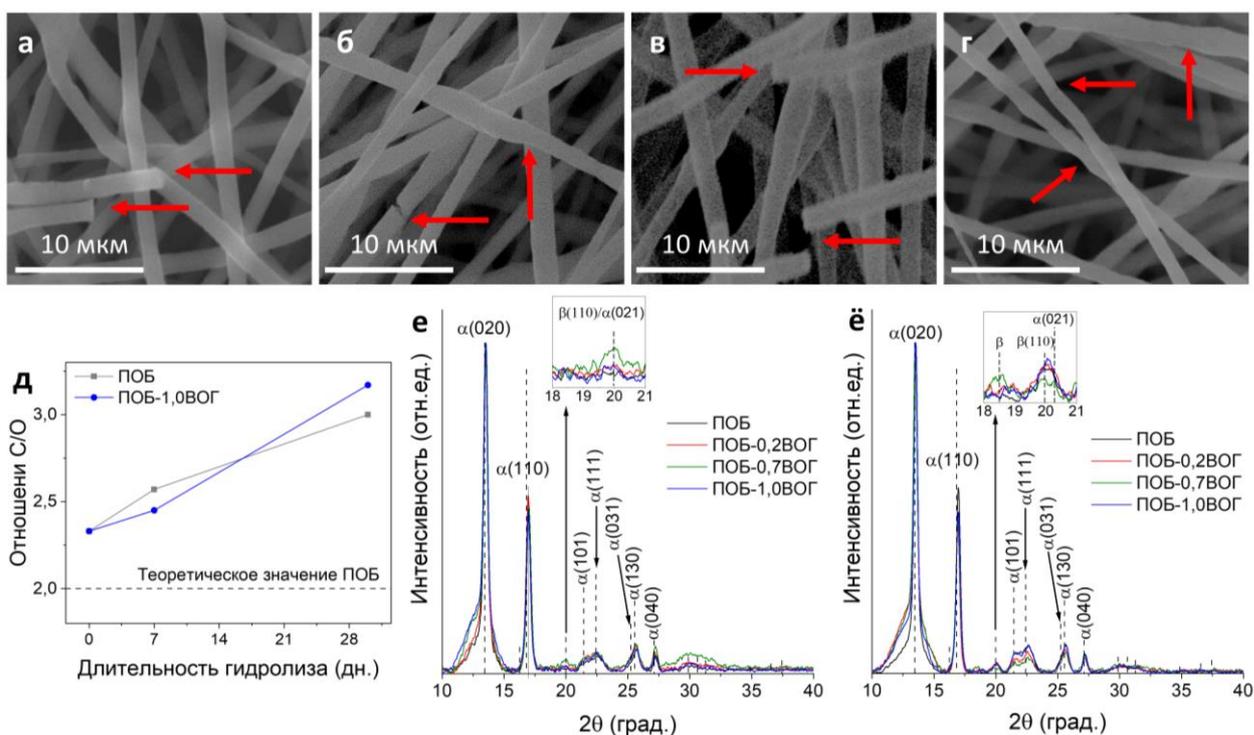


Рис. 4 – (а-г) РЭМ-изображения ПОБ скэффолдов с различным содержанием ВОГ после 30 дней гидролиза: (а) чистый ПОБ. %, (б) 0,2 мас.%, (в) 0,7 мас.% и 1,0 мас% ВОГ. Красные стрелки указывают на видимые дефекты микроволокон (разрывы, утончения). (г) Зависимость отношения углерода к кислороду с поверхности чистых ПОБ и ПОБ-1,0ВОГ скэффолдов от длительности гидролиза. (д-е) Нормализованные рентгенограммы гибридных ПОБ-ВОГ скэффолдов (д) до и (е) после 30 дней гидролиза.

Сравнение дифрактограмм скэффолдов до и после гидролиза позволяет установить, что при добавлении 0,7 мас.% ВОГ наблюдается самое высокое содержание β -фазы в микроволокнах ПОБ. Как отмечалось ранее, ПОБ-0,7ВОГ скэффолды демонстрируют самый интенсивный пик при 20° (рис. 4е), интенсивность которого также начинает увеличиваться у скэффолдов всех составов после их гидролиза (рис. 4ё). Однако, только у гибридных ПОБ-0,7ВОГ скэффолдов наблюдается новый пик при $18,5^\circ$, после деполимеризации аморфной фазы полимера, который предположительно соответствует β -фазе.

В главе 4 приведены результаты исследований физико-механических свойств, поверхностного потенциала и смачиваемости гибридных пьезоэлектрических ПОБ-ВОГ матриксов. Кроме того, представлены расчеты упругих механических свойств (компонент матрицы жесткости) орторомбической α -фазы и результаты моделирования пьезоотклика микроволокон на ее основе.

Результаты механических испытаний на растяжение позволили выявить отсутствие влияния содержания ВОГ до 1 мас.% на относительное удлинение ПОБ скэффолдов (рис. 5а), для которых среднее значение находится в интервале 6-12 %. Однако, добавление ВОГ приводит к

снижению предела прочности и модуля Юнга ПОВ скэффолдов. Из представленных гистограмм видно (рис. 5б), что предел прочности микроволоконистых ПОВ скэффолдов снижается с $2,50 \pm 0,20$ МПа до $1,85 \pm 0,17$ МПа при добавлении 1 мас.% ВОГ. В свою очередь, идентичное содержание ВОГ приводит к снижению модуля Юнга ПОВ скэффолдов с $128,7 \pm 1,3$ МПа до $80,6 \pm 13,5$ МПа (рис. 5в). Снижение предела прочности на разрыв и модуля Юнга обусловлено увеличением содержания аморфной фазы, а также снижением размеров ОКР для α -фазы ПОВ.

Показано, что добавление ВОГ (1,0 мас.%) приводит к увеличению поверхностного потенциала ПОВ микроволокон в 9,5 раз (рис. 5г). Увеличение поверхностного потенциала микроволокон обусловлено влиянием ВОГ на молекулярный состав поверхности скэффолдов. Анализ результатов РФЭС позволил выявить наличие ВОГ в поверхностных слоях микроволокон, что привело к увеличению содержания полярных C=O функциональных групп на поверхности скэффолдов (рис. 3а-б). Потенциал поверхности оксида графена изменяется от десятков до сотен мВ, что определяется концентрацией полярных групп на его поверхности (карбоксильные или гидроксильные).

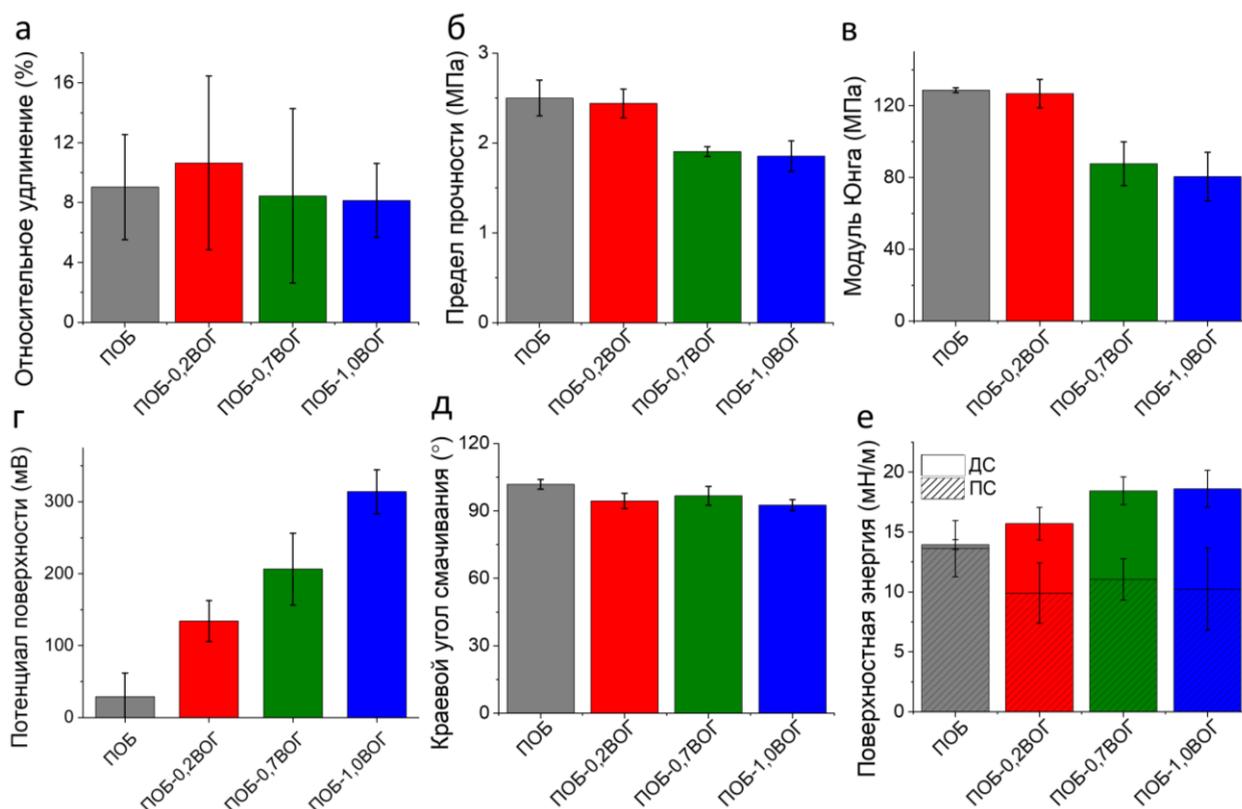


Рис. 5 – (а) Относительное удлинение, (б) предел прочности на разрыв и (в) модуль Юнга чистых ПОВ и гибридных ПОВ-ВОГ скэффолдов. (г) потенциал поверхности, (д) краевой угол смачивания и (е) поверхностная энергия чистых и гибридных ПОВ-ВОГ скэффолдов: ДП – дисперсионная составляющая, ПС – полярная составляющая.

Увеличение поверхностного потенциала гибридных микроволокон приводит к снижению КУ смачивания (рис. 5д) и повышению СПЭ по мере увеличения содержания ВОГ (рис. 5е). Так, значения КУ снижаются с $101,9 \pm 2,2^\circ$ до $92,5 \pm 2,4^\circ$, а значения СПЭ увеличиваются с $13,9 \pm 2,8$ мН/м до $17,2 \pm 5,8$ мН/м при добавлении 1 мас.% ВОГ в ПОБ скэффолды. При этом наибольший вклад в увеличение СПЭ гибридных скэффолдов вносит дисперсионная составляющая, которая зависит от ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

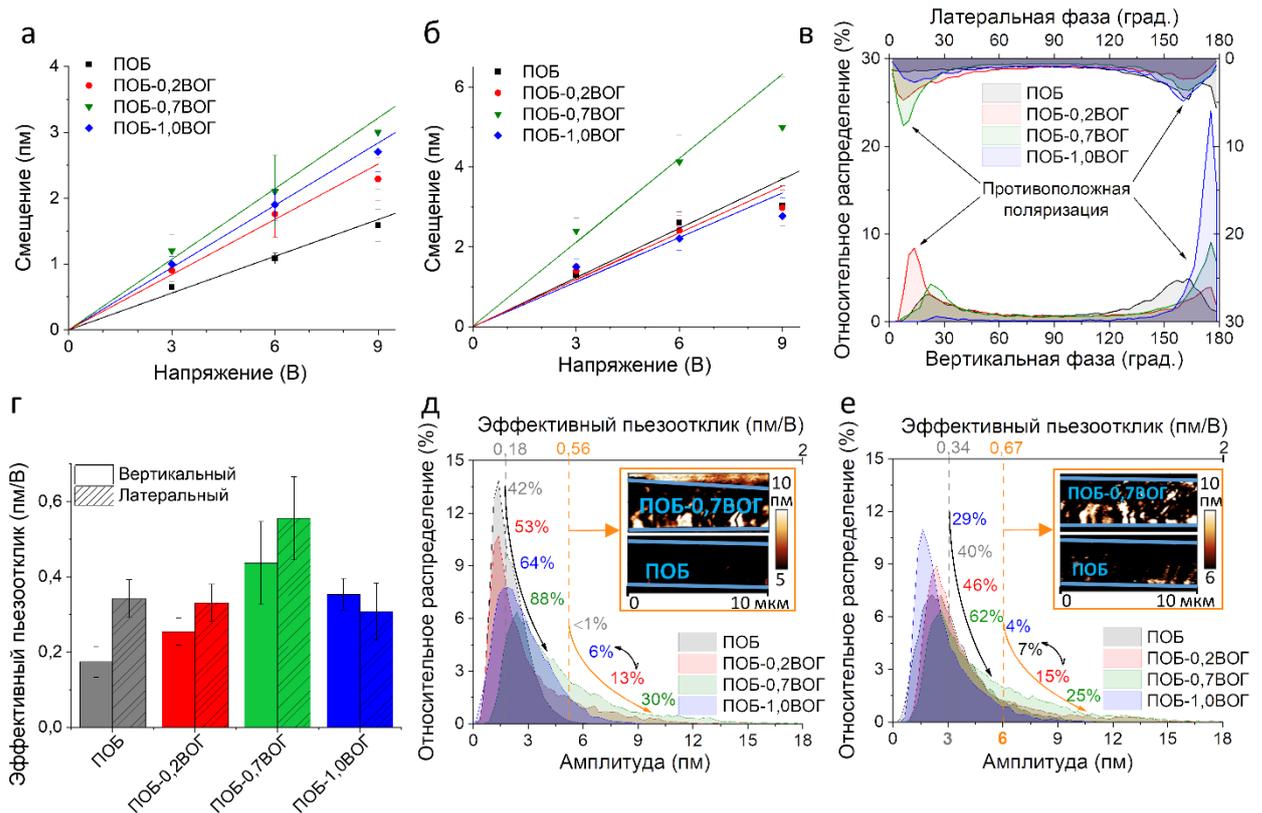


Рис. 6 – Зависимость (а) вертикального и (б) латерального смещения ПОБ микроволокон от переменного напряжения ПСМ. (в) Относительное распределение латеральной и вертикальной фазы ПСМ с поверхности чистых и гибридных ПОБ-ВОГ микроволокон. (г) Гистограмма средних значений локального эффективного вертикального и латерального пьезоотклика для гибридных ПОБ-ВОГ микроволокон. Относительное распределение (б) вертикальной и (в) латеральной ПСМ амплитуды с поверхности чистых ПОБ и гибридных ПОБ-ВОГ микроволокон при напряжении 9 В.

Из результатов ПСМ видно, что микроволокна демонстрируют линейную зависимость амплитуды от напряжения (рис. 6а-б), что подтверждает природу пьезоэлектрического эффекта, т.к. электрострикция имеет квадратичную зависимость деформации от прикладываемого внешнего поля. Анализ вертикального и латерального относительного фазового распределения подтвердил наличие двух противоположно поляризованных состояний пьезоактивных доменов в чистых и гибридных микроволокнах. (рис. 6в). Латеральная компонента пьезоотклика микроволокон обусловлена наличием орторомбической α -фазы пространственной группы $P2_12_12_1$, для

которой свойственны только сдвиговые пьезоэлектрические коэффициенты (d_{14} , d_{25} , d_{36}). В свою очередь, вертикальная компонента пьезоотклика микроволокна наиболее вероятно представлена зигзагообразной конформацией (β -фаза), имеющей гексагональную упаковку с пространственной группой $P3_21$, для которой свойственны не только сдвиговые (d_{14} , d_{25} , d_{26}) и сгибающие (d_{12}) пьезо-константы, но также и нормальный отклик (d_{11}). Также в вертикальный ПСМ-отклик могут вносить вклад искажающий эффект искривления балки зонда («баклинг») и случайно ориентированные ламели α -фазы.

На рис. 6г представлены средние значения локальных эффективных пьезооткликов микроволокон. Видно, что гибридные микроволокна с 0,7 мас.% содержанием ВОГ обладают самыми высокими значениями вертикальной ($0,45 \pm 0,08$ пм/В) и латеральной ($0,56 \pm 0,12$ пм/В) компонент пьезоотклика. Согласно анализу относительного распределения пьезооткликов (рис. 6д-е) ПОБ-0,7ВОГ микроволокна демонстрируют большее количество доменов с более высоким пьезооткликом. Например, чистые ПОБ микроволокна имеют только ~1% площади поверхности с вертикальной амплитудой ПСМ более 5 пм ($0,56$ пм/В), а гибридные ПОБ-0,7ВОГ микроволокна около 30% (рис. 6д). Идентичная картина наблюдается и в случае распределения латеральной амплитуды ПСМ, где площадь поверхности ПОБ-0,7ВОГ микроволокон с амплитудой более 6 пм ($0,67$ пм/В) составляет 25%, а у чистых ПОБ микроволокон 7% (рис. 6е). Визуальная разница в пьезооткликах гибридных ПОБ-0,7ВОГ и чистых ПОБ микроволокнах показана на ПСМ-изображениях амплитуды, вставленных в кривые относительного распределения пьезооткликов на рис. 6д-е.

Снижение амплитуды ПСМ при повышении содержания ВОГ до 1,0 мас.% может быть вызвано увеличением числа дефектов кристаллической структуры, которые приводят к снижению содержания β -фазы. Анализ дифрактограмм и расчет параметров ОКР α -фазы подтвердил снижение интенсивности пиков β -фазы и размеров кристаллитов α -фазы, соответственно. Помимо увеличения содержания пьезоактивной β -фазы, эффективность применения ВОГ для улучшения пьезосвойств полимеров может быть также обусловлена: 1) агломерацией ВОГ, приводящей к формированию микроконденсаторов внутри полимерных волокон, что определяет изменение диэлектрической проницаемости композита [8]; 2) диполь-диполь взаимодействием между ВОГ и полимером [9].

Для моделирования пьезоотклика ПОБ микроволокон упругие свойства (компоненты матрицы жесткости) оптимизированной орторомбической элементарной ячейки α -фазы с пространственной группой $P2_12_12_1$ (рис. 7а) были определены с помощью теории функционала электронной плотности,

реализованного в VASP. Используя данные вычисления и известное значение d_{14} (-1.4 пКл/Н) для природного ПОБ [10], микроволокно демонстрирует сдвиговую деформацию при приложении 9 В (рис. 7б) в условиях, имитирующих выполненные ПСМ измерений в данной работе.

Варьирование значений d_{14} от 0 до 8 пКл/Н позволило установить, что измеренная локальная латеральная компонента пьезоотклика чистых ПОБ (0,34 пм/В, рис. 7г) и гибридных ПОБ-0,7ВОГ (0,67 пм/В, рис. 7г) микроволокон выше, чем значение d_{14} (-1.4 пКл/Н) для природного ПОБ. Более того, результаты моделирования показали на порядок меньший вертикальный пьезоотклик микроволокна на основе α -фазы ПОБ по сравнению с экспериментальными результатами (рис. 7г).

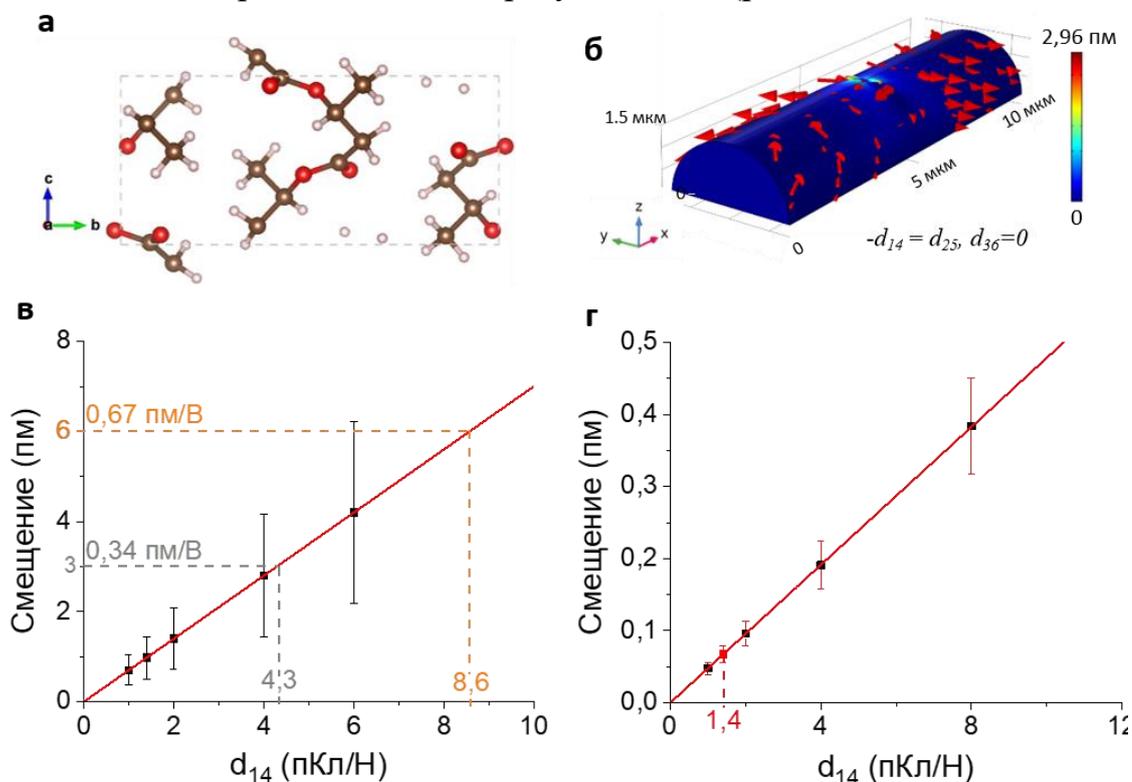


Рис. 7 – (а) Орторомбическая элементарная ячейка ($P2_12_12_1$) α -фазы ПОБ, содержащая 48 атомов: красные – кислород, коричневые – углерод, белые – водород. (б) 3-Д изображение распределения смещения (обратный пьезоэффект), возникающего в ПОБ микроволокне на основе α -фазы при приложении напряжения 9 В. Локальные (в) латеральный и (г) вертикальный компоненты пьезоотклика (смещение) ПОБ микроволокон на основе α -фазы, возникающие в месте приложения напряжения.

Деполимеризация аморфной фазы и формирование дефектов на поверхности волокон вследствие гидролиза привело к снижению механических свойств скэффолдов (рис. 8а-в). Однако, следует отметить, что чистые ПОБ скэффолды по сравнению с гибридными ПОБ-ВОГ скэффолдами демонстрируют более резкое снижение относительного удлинения микроволокон после гидролиза в течение 30 дней. Так относительное удлинение чистых ПОБ микроволокон уменьшилось с

9,0±3,5 % до 3,2±1,2 %, а ПОВ-0,7ВОГ микроволокон с 8,5±5,8 % до 5,3±1,7 % после 30 дней гидролиза. Наиболее вероятной причиной является увеличение содержания β-фазы и более высокое содержание аморфной фазы в гибридных скэффолдах по сравнению с чистыми.

Полимерные цепочки в кристаллической фазе имеют более упорядоченное расположение диполей [11], что приводит к увеличению поверхностного потенциала микроволокон. Наличие нецентросимметричной кристаллической структуры является обязательным условием существования пьезоэффекта в материале. Таким образом, повышение степени кристалличности скэффолдов вследствие деградации аморфной фазы в результате гидролиза вызывает повышение их поверхностного потенциала (рис. 8г) и пьезооткликов (рис. 8 д-е).

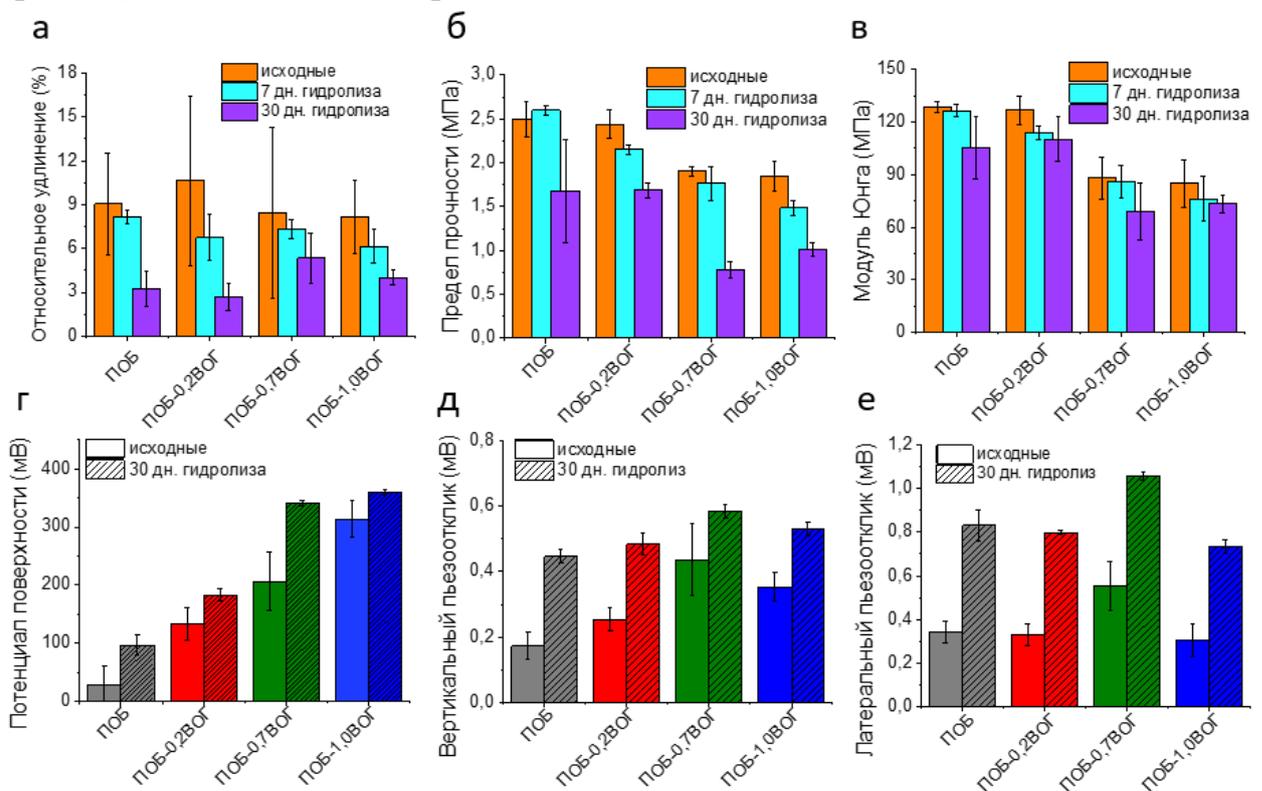


Рис. 8 – (а) Относительное удлинение, (б) предел прочности на разрыв и (в) модуль Юнга чистых ПОВ и гибридных ПОВ-ВОГ скэффолдов до (исходные) и после гидролиза в течение 7 и 30 дней. (г) Потенциал поверхности, эффективный локальный (д) вертикальный и (е) латеральный пьезоотклик чистых и гибридных ПОВ-ВОГ скэффолдов до (исходные) и после гидролиза в течение 7 и 30 дней.

Основные выводы

В рамках диссертационного исследования были получены следующие основные результаты:

1) Установлено, что добавление ВОГ до 1,0 мас. % приводит к снижению среднего диаметра микроволокон с $2,1 \pm 0,4$ мкм до $1,5 \pm 0,3$ мкм, размеров кристаллитов α-фазы (ламели) с 26 нм до 23 нм для (020) плоскости и с 24 нм до 19 нм для (110) плоскости, а также модуля Юнга с $128,7 \pm 1,3$

МПа до $80,6 \pm 13,5$ МПа и предела прочности с $2,5 \pm 0,2$ МПа до $1,9 \pm 0,2$ МПа. При этом относительное удлинение скэффолдов до разрыва не изменяется и наблюдается повышение содержания β -фазы в гибридных ПОБ-ВОГ микроволокнах.

2) Разработана феноменологическая модель, позволяющая объяснить структурно-фазовые преобразования в гибридных ПОБ-ВОГ микроволокнах в зависимости от содержания ВОГ. Добавление ВОГ в электроформованные ПОБ микроволокна при концентрациях менее 0,7 мас.% приводит к его встраиванию между ламелями (сдвиговая пьезоактивная α -фаза), что сопровождается снижением их размеров и формированием между ними зигзагообразной конформации (нормальная и сдвиговая пьезоактивная β -фаза). Увеличение содержания ВОГ до 0,7 мас.% и более сдерживает формирование β -фазы и существенно снижает размеры ламелей, что приводит к повышению содержания аморфной фазы в микроволокнах ПОБ.

3) Установлено, что взаимодействие ВОГ (1,0 мас. %) с полимерными цепями приводит к существенному увеличению потенциала поверхности ПОБ микроволокон с 33 ± 29 мВ до 314 ± 31 мВ. Повышение поверхностного потенциала гибридных микроволокон вследствие увеличения содержания полярных функциональных С=О групп на их поверхности приводит к росту вклада дисперсионной составляющей в поверхностную энергию и улучшению смачиваемости поверхности скэффолдов.

4) Впервые измерены локальные вертикальная ($0,18 \pm 0,04$ пм/В) и латеральная ($0,34 \pm 0,03$ пм/В) компоненты пьезоотклика электроформованных ПОБ микроволокон, наличие которых обусловлено полиморфизмом структуры ПОБ (α -фаза (спиралевидная конформация) и β -фаза (зигзагообразная конформация)).

5) Установлено, что в случае гибридных ПОБ-ВОГ микроволокон пьезоотклик значительно выше по сравнению с чистым ПОБ. Максимальное увеличение локального вертикального ($0,45 \pm 0,08$ пм/В) и латерального ($0,56 \pm 0,12$ пм/В) пьезоотклика гибридных ПОБ-ВОГ микроволокон достигается при 0,7 мас.% ВОГ вследствие более высокого содержания пьезоактивной β -фазы.

6) Показано, что деполимеризация аморфной фазы в ПОБ скэффолдах приводит к увеличению содержания кристаллической фазы, определяющей повышение поверхностного потенциала и пьезоотклика микроволокон.

7) Методом конечных элементов установлен существенно более низкий локальный вертикальный пьезоотклик по сравнению с латеральным пьезооткликом ПОБ микроволокон на основе α -фазы. С помощью

первопринципного подхода были рассчитаны матрица компонент тензора жесткости и физико-механические свойства (модуль Юнга $E = 7,92$ ГПа, объемный модуль упругости $K = 6,35$ ГПа, модуль сдвига $G = 3,07$ ГПа) орторомбической элементарной ячейки ($a = 5,86$, $b = 13,40$, $c = 6,05$ Å) α -фазы пространственной группы $P2_12_12_1$, содержащей 48 атомов.

Основные публикации по теме диссертации

В реферируемых изданиях, входящих в Scopus и Web of Science Scopus:

1. Chernozem R.V., Romanyuk K.N., Grubova I., Chernozem P.V., Surmeneva M.A., Mukhortova Yu.R., Wilhelm M., Ludwig T., Mathur S., Kholkin A.L., Neyts E., Parakhonskiy B., Skirtach A.G., Surmenev R.A. Enhanced piezoresponse and surface electric potential of hybrid biodegradable polyhydroxybutyrate scaffolds functionalized with reduced graphene oxide // *Nano energy*. – 2021. – Vol. 89. – P.106473.
2. Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Abalymov A.A., Parakhonskiy B.V., Rigole P., Coenye T., Surmenev R.A., Skirtach A.G. Piezoelectric hybrid scaffolds mineralized with calcium carbonate for tissue engineering: Analysis of local enzyme and small-molecule drug delivery, cell response and antibacterial performance // *Materials Science and Engineering: C*. – 2021. – Vol. 122. – P. 111909.
3. Surmenev R.A., Chernozem R.V., Pariy I.O., Surmeneva M.A. A review on piezo-and pyroelectric responses of flexible nano-and micropatterned polymer surfaces for biomedical sensing and energy harvesting applications // *Nano Energy*. – 2021. – Vol.79. – P. 105442.
4. Surmenev R.A., Orlova T., Chernozem R.V., Ivanova A.A., Bartasyte A., Mathur S., Surmeneva M.A. Hybrid lead-free polymer-based nanocomposites with improved piezoelectric response for biomedical energy-harvesting applications: A review // *Nano Energy*. – 2019. – Vol. 62. – P. 475-506.
5. Chernozem R.V., Guselnikova O., Surmeneva M.A., Postnikov P.S., Abalymov A.A., Parakhonskiy B.V., De Roo N., Depla D., Skirtach A.G., Surmenev R.A. Diazonium chemistry surface treatment of piezoelectric polyhydroxybutyrate scaffolds for enhanced osteoblastic cell growth // *Applied Materials Today*. – 2020. – Vol.20. – P. 100758.
6. Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Shkarina S.N., Loza K., Epple M., Ulbricht M., Cecilia A., Krauze B., Baumbach T., Abalymov A.A., Parakhonskiy B.V., Skirtach A.G., Surmenev R.A. Piezoelectric 3-D fibrous poly(3-hydroxybutyrate)-based scaffolds ultrasound-mineralized with calcium carbonate for bone tissue engineering: inorganic phase formation, osteoblast cell adhesion and proliferation // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – №. 21. – P. 19522-19533.

7. Karpov T.E., Peltek A.O., Muslimov A.R., Tarakanchikova Y., Grunina T. M., Popova M.S., Karyagina A.S., Chernozem R.V., Pariy I.O., Mukhortova Y. R., Zhukov M.V., Surmeneva M.A., Zyuzin M.V., Timin A.S., Surmenev R.A. Development of optimized strategies for growth factor incorporation onto electrospun fibrous scaffolds to promote prolonged release // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – №. 5. – p. 5578-5592.

8. Timin A.S., Muslimov A.R., Zyuzin M.V., Peltek A.O., Karpov T.E., Sergeev I.S., Dotsenko A.I., Goncharenko A.A., Yolshin N.S., Sinelnik A., Krauze B., Baumbach T., Surmeneva M.A., Chernozem R.V., Sukhorukov G.B., Surmenev R.A. Multifunctional Scaffolds with Improved Antimicrobial Properties and Osteogenicity Based on Piezoelectric Electrospun Fibers 3 Decorated with Bioactive Composite Microcapsules // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – №. 41. – P. 34849-34868.

9. Vatlin I.S., Chernozem R.V., Timin A.S., Chernova A.P., Plotnikov E.V., Mukhortova Y.R., Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Bacteriostatic effect of piezoelectric poly-3-hydroxybutyrate and polyvinylidene fluoride polymer films under ultrasound treatment // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – №. 1, – P. 1-7.

10. Zvyagin 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. – Vol. 117. – P. 272-279.

11. 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. – Vol. 220. – P. 257-260

12. Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Atkin V.S., Krauze B., Baumbach T., Parakhonskiy B.V., Khalenkov D., Skirtach A.G., Surmenev R.A. Plasmonic hybrid biocomposite as an effective substrate for detection of biomolecules by surface-enhanced Raman spectroscopy // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 61. – №. 7. – P. 1288-1293.

13. Zviagin A.S., Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Loza K., Prymak O., Ulbricht M., Epple M., Surmenev R.A., Influence of Calcium-Phosphate Coating on Wettability of Hybrid Piezoelectric Scaffolds // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 597. – P.012061.

В реферируемых изданиях, входящих в ВАК:

1. Р.В. Чернозем, М.А. Сурменева, В.С. Аткин, Б. Краузе, Т. Баумбах, Б.В. Парахонский, Д. Кхаленков, А.Г. Скиртач, Р.А. Сурменев, Плазмонный гибридный биоконкомпозит как эффективная подложка для регистрации биомолекул методом поверхностно-усиленной рамановской

Список цитируемой литературы

1. Chernozem, R.V., M.A. Surmeneva, and R.A. Surmenev, *Hybrid biodegradable scaffolds of piezoelectric polyhydroxybutyrate and conductive polyaniline: Piezocharge constants and electric potential study*. Materials Letters, 2018. **220**: p. 257-260.
2. Cai, Z., et al., *Improved piezoelectric performances of highly orientated poly (β -hydroxybutyrate) electrospun nanofiber membrane scaffold blended with multiwalled carbon nanotubes*. Materials Letters, 2019. **240**: p. 213-216.
3. Marcano, D.C., et al., *Improved synthesis of graphene oxide*. ACS nano, 2010. **4**(8): p. 4806-4814.
4. Patricio, T. and P. Bártolo, *Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process*. Procedia engineering, 2013. **59**: p. 292-297.
5. Chen, L. and M. Wang, *Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB–PHV copolymer*. Biomaterials, 2002. **23**(13): p. 2631-2639.
6. Zhijiang, C., et al., *Electrospun carboxyl multi-walled carbon nanotubes grafted polyhydroxybutyrate composite nanofibers membrane scaffolds: preparation, characterization and cytocompatibility*. Materials Science and Engineering: C, 2018. **82**: p. 29-40.
7. Bian, J., et al., *Morphological, mechanical and thermal properties of chemically bonded graphene oxide nanocomposites with biodegradable poly (3-hydroxybutyrate) by solution intercalation*. Polymers and Polymer Composites, 2016. **24**(2): p. 133-141.
8. Yaqoob, U. and G.-S. Chung, *Effect of reduced graphene oxide on the energy harvesting performance of P (VDF-TrFE)-BaTiO₃ nanocomposite devices*. Smart Materials and Structures, 2017. **26**(9): p. 095060.
9. da Cunha Rodrigues, G., et al., *Strong piezoelectricity in single-layer graphene deposited on SiO₂ grating substrates*. Nature communications, 2015. **6**: p. 7572.
10. Fukada, E. and Y. Ando, *Piezoelectric properties of poly- β -hydroxybutyrate and copolymers of β -hydroxybutyrate and β -hydroxyvalerate*. International Journal of Biological Macromolecules, 1986. **8**(6): p. 361-366.
11. Smith, M., et al., *Poly-L-lactic acid nanotubes as soft piezoelectric interfaces for biology: controlling cell attachment via polymer crystallinity*. ACS applied bio materials, 2020. **3**(4): p. 2140-2149.