

УДК 691.175.2+537.226.4

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТОАКТИВНЫХ СКЭФФОЛДОВ  
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТРИФТОРЭТИЛЕНА  
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА**

А.А. Фетисова, В.В. Ботвин

Научный руководитель: профессор, д.т.н., Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [zerospace25@gmail.com](mailto:zerospace25@gmail.com)

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF MAGNETOACTIVE SCAFFOLDS  
BASED ON A COPOLYMER OF VINYLIDENE FLUORIDE AND TRIFLUOROETHYLENE  
AND MODIFIED MAGNETITE NANOPARTICLES**

A.A. Fetisova, V.V. Botvin

Scientific Supervisor: Prof., Dr., R.A. Surmenev

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

E-mail: [zerospace25@gmail.com](mailto:zerospace25@gmail.com)

**Abstract.** *This study devoted to the synthesis of magnetoactive scaffolds based of copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (P(VDF-TrFE)) and modified  $Fe_3O_4$  nanoparticles as prospective materials for various fields of medicine. Pure and composite P(VDF-TrFE) scaffolds with 5, 10, and 15 wt.% of modified  $Fe_3O_4$  nanoparticles were fabricated by electrospinning method. Study of composition, morphology, and other properties demonstrates that all obtained scaffolds have beads-free fibers about 1  $\mu m$ , uniform distribution of the magnetic filler, and quite high values of saturation magnetization, which are consistent with the content of magnetic  $Fe_3O_4$  nanoparticles.*

**Введение.** Магнитоэлектрические композиционные материалы являются перспективными объектами исследования, поскольку находят широкое применение не только в медицине, но и в микроэлектронике, при изготовлении сенсоров и других современных «умных» устройств [1]. Значимость таких материалов обусловлена, в том числе, и их способностью проявлять магнитоэлектрический эффект, который может быть реализован, например, за счет воздействия на материал магнитным полем, что может быть востребовано при неинвазивных способах лечения [2]. Магнитоэлектрические композиционные материалы преимущественно включают в свой состав пьезоактивный полимер и магнитный наполнитель, имеющие эксплуатационные преимущества по сравнению с аналогичными магнитоэлектрическими материалами на основе только неорганических соединений. В качестве пьезополимера широко используют поли(винилиденфторид) (PVDF) или его сополимеры с трифторэтиленом как класс полимеров с наилучшими пьезоэлектрическими свойствами, реализующимися за счет наличия пьезоактивной  $\beta$ -фазы [3]. При этом, сополимер винилиденфторида и трифторэтилена (P(VDF-TrFE)) характеризуется наибольшим содержанием  $\beta$ -фазы вследствие ее стабилизации, обусловленной стерическим эффектом трифтоэтиленовых повторяющихся звеньев.

В качестве магнитного наполнителя могут выступать наночастицы магнетита, которые просты в получении, являются биосовместимыми и характеризуются высокими величинами намагниченности насыщения [4]. С точки зрения получения магнитоактивных композиционных скэффолдов важное значение имеют способ синтеза и введения компонентов, характер их взаимодействия и комплексное влияние на свойства получаемых материалов. Эта научная проблема согласно литературе слабо изучена, что затрудняет дальнейшую разработку и внедрение магнитоактивных материалов на основе P(VDF-TrFE).

Целью работы являлось получение магнитоактивных скэффолдов на основе P(VDF-TrFE) с различным содержанием модифицированных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и исследование их состава, физико-химических свойств и природы взаимодействия полимера и магнитного наполнителя.

**Экспериментальная часть.** Магнитоактивные скэффолды на основе P(VDF-TrFE) и наночастиц магнетита получали методом электроспиннинга. В качестве рабочего раствора использовали 20 %-ный раствор P(VDF-TrFE) с молекулярной массой 300 000. При синтезе композитных скэффолдов вводили 5, 10 и 15 масс. % модифицированных наночастиц магнетита, в том числе лимонной кислотой (ЛК), которые получали по методике [5]. Структуру и фазовый состав полученных материалов исследовали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). Морфологию наночастиц магнетита и скэффолдов изучали методами сканирующей электронной (СЭМ) и оптической микроскопии. Магнитные свойства исходных наночастиц и композитных скэффолдов определяли с помощью импульсного магнитометра.

**Результаты.** Морфология и фазовый состав модифицированных ЛК наночастиц магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ЛК) представлены на рисунке 1. Полученные наночастицы имеют средний размер около 11,6 нм, а дифрактограмма содержит характеристические рефлексы, относящиеся к фазе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Измеренная намагниченность насыщения наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ЛК составила 62,0 ему/г.

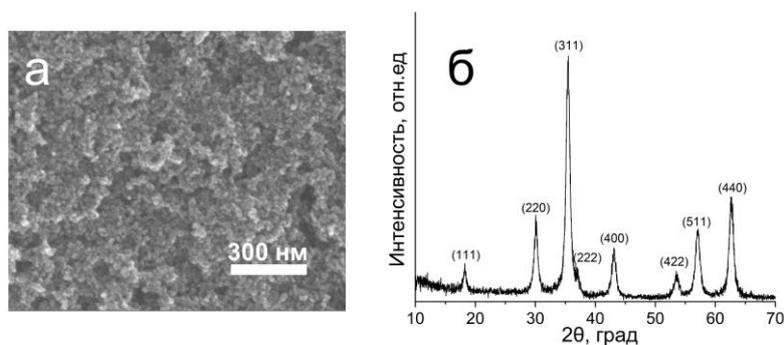


Рис. 1. СЭМ микрофотография (а) и дифрактограмма (б) наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ЛК

Полученные на основе наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ЛК скэффолды P(VDF-TrFE) согласно анализу оптических микрофотографий (Рис.2) имеют средний диаметр волокон около 1 мкм, характеризуются отсутствием дефектов и видимых агломератов магнитного наполнителя. Последнее может быть обусловлено природой модификатора. Использование ЛК как одного из модификаторов наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в процессе их синтеза приводит к снижению склонности частиц к агломерации. В случае композитных скэффолдов, наличие молекул ЛК на поверхности наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  способствует дополнительно усилению связывания полимер-наполнитель за счет межмолекулярных водородных связей и дипольных взаимодействий. Кроме того, модифицированные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  влияют на содержание электроактивной  $\beta$ -фазы P(VDF-TrFE), которая напрямую связана с величиной

пьезоэлектрического коэффициента получаемых магнитоактивных композитных скэффолдов. Измеренные величины намагниченности насыщения полученных композитных скэффолдов закономерно оказались пропорциональны количеству введенного магнитного наполнителя, что позволяет варьировать магнитные свойства в зависимости от назначения магнитоактивных материалов и области их применения.

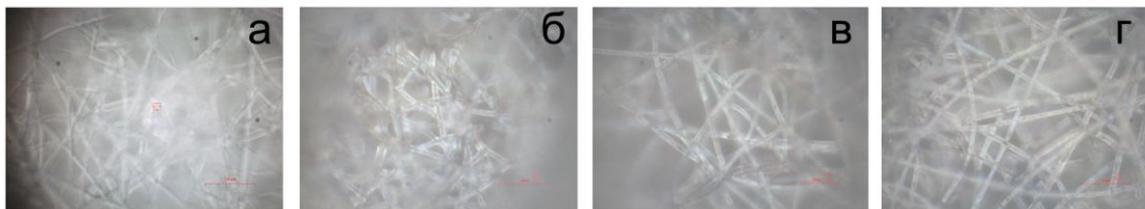


Рис. 2. Оптические микрофотографии скэффолдов на основе P(VDF-TrFE) (а) и его композитов с 5(б), 10 (в) и 15 (г) масс.% наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ЛК

**Заключение.** Методом электроспиннинга получены магнитоактивные скэффолды P(VDF-TrFE) с различным содержанием модифицированных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Установлен состав, исследованы морфология и другие свойства исходных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и композитных скэффолдов на их основе. Показано, что модификатор наночастиц (ЛК) приводит к усилению взаимодействий с P(VDF-TrFE) и оказывает влияние на свойства магнитоактивных скэффолдов, в том числе на морфологию волокон, распределение в них наночастиц магнитного наполнителя и его склонность к агломерации.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferson N.D., Uhl A.M., Andrew J.S. Piezoelectric and Magnetoelectric Scaffolds for Tissue Regeneration and Biomedicine: A Review // IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2021. – Vol. 68, No.2. – P. 229-241.
2. Kopyl S., Surmenev R., Surmeneva M., Fetisov Y., Kholkin A. Magnetoelectric effect: principles and applications in biology and medicine – a review // Materials Today Bio. – 2021. – Vol. 12. – P. 100149.
3. Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // Progress in Polymer Science. – 2014. – Vol. 39. – P. 683-706.
4. Niculescu A.-G, Chircov C., Grumezescu A.M. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review // Methods. – 2022. – Vol. 199. – P. 16-27.
5. Mukhortova Yu.R., Pryadko A.S., Chernozem R.V., Pariy I.O., Akoulina E.A., Demianova I.V., Zharkova I.I., Ivanov Yu.F., Wagner D.V., Bonartsev A.P., Surmenev R.A., Surmeneva M.A. Fabrication and characterization of a magnetic biocomposite of magnetite nanoparticles and reduced graphene oxide for biomedical applications // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2022. – Vol. 29. – P. 100843.