

05,06,12

## Микрофазное расслоение в композите ПВДФ— $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ при печати методом послойного наложения

© П.А. Ершов<sup>1</sup>, В.Д. Сальников<sup>1</sup>, В.В. Савин<sup>1</sup>, П.А. Воронцов<sup>1</sup>, Л.В. Панина<sup>1,2</sup>, В.В. Родионова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: pershov@kantiana.ru

Поступила в Редакцию 30 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 1 декабря 2024 г.

Принята к публикации 5 декабря 2024 г.

Исследовано микрофазное расслоение композита на стадии формирования филаментной нити и последующее его влияние на FDM-печать (fusion deposition modelling) и свойства напечатанных объектов. Установлено, что с ростом процентного содержания наночастиц в филаменте размеры пор и рытвин на периферии филамента возрастают. Появление дефектов в полимерной матрице при увеличении концентрации  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) до 15% подтверждается дифференциально-сканирующей калориметрией (DSC) — на кривых изменения энтальпии образуется дополнительный пик. Несмотря на то, что наибольшее содержание электроактивной фазы и значение намагниченности обнаружено в пленке, напечатанной из филаментной нити с 15% содержанием наночастиц CFO, максимальный магнитоэлектрический коэффициент  $\alpha_{33} = 3.2 \text{ mV}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  был получен на напечатанной пленке с 10% содержанием CFO, что обусловлено микрофазным расслоением. Полученное значение магнитоэлектрического коэффициента меньше, чем в слоистых композитах, однако является достаточным для применения композитов в биомедицине, а использование технологии FDM-печати обеспечивает возможность создания сложных структур, таких как клеточные скаффолды.

**Ключевые слова:** 3D-печать, мультиферроики, функциональные композиты, магнитные наночастицы, фторопласт.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59611.334

### 1. Введение

Настоящее исследование посвящено изучению 3D-печати функциональными полимерными композитами на основе поливинилиденфторида (ПВДФ, PVDF) с добавлением наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) с концентрациями 5, 10, 15 wt%. Аддитивные технологии произвели революцию в способах проектирования и производства, позволяя создавать уникальные устройства на основе сложной геометрии с высокой точностью [1]. Наиболее распространенной технологией 3D-печати стала технология моделирования методом послойного наложения (FDM, от англ. fused deposition modelling), позволяющая использовать термопластичные полимеры для создания объектов сложной формы [2]. Ключевыми свойствами объектов, изготовленных методами 3D-печати, являются прочность на разрыв, износостойкость и максимальные рабочие температуры.

В последние годы особое внимание уделяется разработке технологий 3D-печати с использованием функциональных композитов. Функциональные композиты — это материалы, сочетающие в себе преимущества традиционных полимерных материалов с дополнительными свойствами за счет добавок-филлеров, такими как улучшенная электропроводность [3,4], магнитные свойства [5,6], магнитоэлектрические свойства [7,8]. Интегрируя функциональные материалы в 3D-печать, можно со-

здавать сложные геометрические формы с индивидуальными свойствами, чего невозможно достичь обычными методами производства [9].

Одним из набирающих популярность, но все еще малоизученным функциональным композитным материалом является ПВДФ с добавлением магнитных наночастиц. Интерес связан с синергией пьезоэлектрических и магнитострикционных свойств, которая делает возможным генерацию электрических импульсов посредством внешнего магнитного поля [10]. Материалы, в которых электрическая поляризация индуцируется магнитным полем через механическое соединение пьезо- и магнитных компонентов, называются магнитоэлектрическими (МЭ) [11,12]. Эффективность МЭ-связи в полимерных композитах с ферромагнитными наночастицами в качестве наполнителя изначально зависит от пьезоэлектрических и механических свойств полимерной матрицы. МЭ-композиты на основе ПВДФ и CFO являются перспективным материалом для создания нового типа магнитостимулирующих скаффолдов для тканевой инженерии [8], МЭ-преобразователей (для мониторинга состояния человека) [13] и гибких датчиков [14,15].

Однако при добавлении наночастиц в полимерную матрицу зачастую наблюдается эффект микрофазного расслоения с образованием неоднородных структур на микроуровне между наночастицами и полимером [16,17]. Это расслоение может возникать вследствие различий

в химической совместимости, термической расширяемости и/или механических свойств компонент. В случае ПВДФ, микрофазное расслоение может существенно влиять на электрические и механические свойства материала [18,19]. В то же время, микрофазное расслоение может быть использовано для достижения специфических свойств в области мембранных технологий или сенсоров [20,21], где ПВДФ применяется благодаря своим пьезоэлектрическим и диэлектрическим свойствам [22].

Настоящая работа посвящена изучению 3D-печати функциональными полимерными композитами на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) с добавлением наночастиц CFO с концентрациями 5, 10, 15 wt%. Исследуется эффект микрофазного расслоения, вызванный сегрегацией наночастиц CFO в матрице ПВДФ, для определения оптимального содержания магнитных наночастиц CFO с целью максимизации магнитоэлектрического отклика напечатанного объекта.

## 2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

В работе использовались следующие реагенты: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (≥ 98%; ЛенРеактив, Санкт-Петербург, Россия), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (≥ 98%; ЛенРеактив, Санкт-Петербург, Россия), лимонная кислота (≥ 98%; ЛенРеактив, Санкт-Петербург, Россия), раствор аммиака 30% (≥ 98%; СигмаТек, Химки, Россия), N,N-диметилформамид (≥ 98%; Экос-1, Москва, Россия) ПВДФ, 80000 mol (ГалоПолимер, Москва, Россия).

Магнитные наночастицы CFO были получены с использованием метода золь-гель-самосгорания [23]. Для получения CFO соли металлов брали в молярном соотношении Co<sub>2</sub><sup>+</sup>:Fe<sub>3</sub><sup>+</sup> = 1 : 2. К одномолярному водному раствору солей добавляли одномолярный раствор лимонной кислоты того же объема. Уровень pH доводили до ~ 7 добавлением водного аммиака. Полученные растворы нагревали при 150°C при интенсивном перемешивании до достижения гелеобразного состояния. Реакцию самосгорания инициировали повышением температуры до 300°C. Продукт реакции измельчали в агатовой ступке и несколько раз промывали дистиллированной водой и ацетоном. Средний размер полученных кристаллитов не превышает 20 nm [24].

Гранулы ПВДФ растворялись в диметилформамиде (ДМФ) при 40°C с непрерывным перемешиванием до полного растворения полимерной исходной смеси с массовым соотношением 1:6. Общая концентрация ПВДФ к ДМФ была скорректирована до 1:8 введением суспензии частиц. Конечная массовая концентрация частиц в композите равнялась 5, 10, 15%.

Тонкая композитная пленка ПВДФ-CFO была сформирована с помощью техники ракевного ножа [25]. Полимерный раствор помещался на подложку перед движущимся лезвием, которое распределяло раствор по поверхности подложки. Толщина слоя была установлена

на уровне 100 μm путем регулировки зазора между ножом и подложкой.

Композитная нить ПВДФ-CFO была создана путем экструзии измельченной пленки, полученной на предыдущем этапе. Экструзия проводилась с использованием микроэкструдера Twin Tech Screw (Rondol). Температура экструзии проходила при температуре 220°C. Скорость вращения экструдера была равна 12 rpm. Экструдированная нить охлаждалась при комнатной температуре. Нить, полученная на начальном и конечном этапах экструзии, отбраковывалась. Для процесса экструзии использовалось круглая фильера с диаметром 1.75 mm, подходящая для FDM-печати.

Для 3D-печати экструдированными композитными нитями использовался FDM-принтер Creality Ender 3 Pro с соплом диаметром 0.4 mm. 3D-печать проводилась при температуре экструдера 290°C и температуре стола 100°C. Скорость печати составляла 20 mm/s. Для исследования были напечатаны квадратные пленки толщиной 0.12 mm и размерами 10 × 10 mm с концентрическим заполнением.

Для изучения поверхности нанокompозита использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ, Hitachi TM4000 Plus) в режиме обратного рассеяния электронов.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК, NETZSCH 204 F1 Phoenix) использовалась для оценки степени кристалличности образцов, сравнивая теплоту плавления образца и полностью кристаллизованного ПВДФ (104.6 J/g) [26]. Образцы анализировали в интервале от комнатной температуры до 200°C при скорости нагрева 5°C/min в атмосфере аргона. Степень кристалличности  $\chi$  рассчитывали из уравнения

$$\chi = \frac{\Delta H}{H_{100}\phi_{\text{PVDf}}} \times 100\%,$$

где  $\Delta H$  — теплота плавления,  $H_{100}$  — энтальпия для 100% кристаллической фазы ПВДФ,  $\phi_{\text{PVDf}}$  — массовая концентрация ПВДФ.

ИК-спектры были получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра (Simex FT-801 IR). Полученные филаменты и напечатанные композитные пленки ПВДФ-CFO исследовали с помощью метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 600 cm<sup>-1</sup>. Образцы размещали на алмазной призме и придавливали для обеспечения максимального контакта между поверхностями. ИК-спектры снимали с 3-х областей на пробе, а потом усредняли. Количество электроактивной фазы FEA оценивалось по уравнению [27]

$$F_{\text{EA}} = \frac{I_{\text{EA}}}{(K_{840}/K_{763})I_{763} + I_{\text{EA}}} \times 100\%,$$

где  $I_{763}$  и  $I_{\text{EA}}$  — интенсивности поглощения при характеристических волновых числах 763 и 840 cm<sup>-1</sup>;  $K_{840}$  и  $K_{763}$  — соответствующие коэффициенты поглощения.

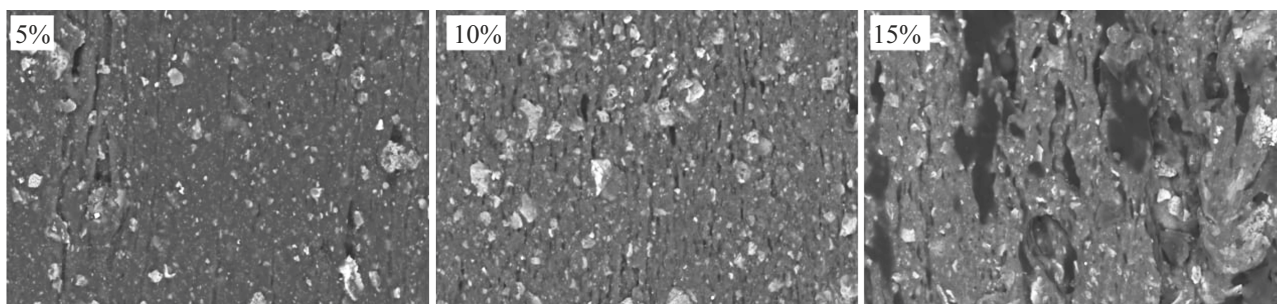


Рис. 1. СЭМ-изображения филаментов ПВДФ/CFO с разным содержанием наночастиц: 5, 10 и 15 wt%.

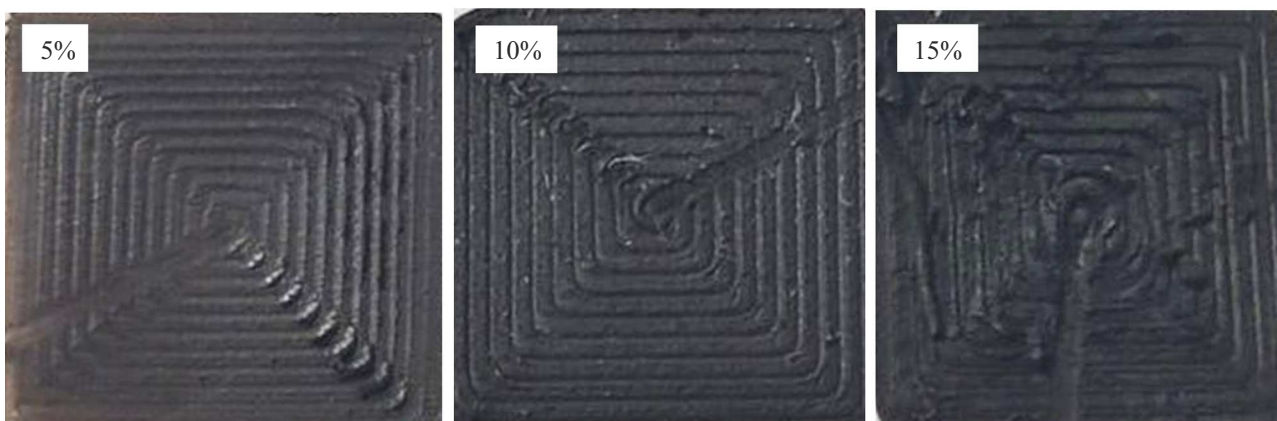


Рис. 2. Фото напечатанных пленок, размером  $10 \times 10$  mm, заполненных концентрически.

Полевые зависимости намагниченности для всех образцов измерены на вибрационном магнитометре (Lakeshore 7400 System) в полях до 12 kOe при комнатной температуре. Образцы нитей и пленок ( $5 \times 5$  mm) были зафиксированы в ориентации, когда магнитное поле перпендикулярно плоскости пленок. Результаты измерения петель гистерезиса наночастиц CFO представлены в работе [28].

Измерение магнитоэлектрического коэффициента  $\alpha_{33}$  в ориентации композита, когда направление внешнего магнитного поля (как постоянного, так и переменного) совпадает с направлением поляризации внутри образца, производилось динамическим методом [29,30]. Постоянное магнитное поле, в которое помещался образец, создавалось с помощью электромагнитов вибрационного магнитометра (7400 System VSM; Lake Shore Cryotronics Inc). Слабое переменное магнитное поле  $H_{AC}$  величиной до 1.5 Oe и частотой 770 Hz создавалось с помощью катушек Гельмгольца. Разность потенциалов  $V_{out}$ , создаваемая между поверхностями образца, детектировалась с помощью усилителя lock-in SR 830 (Stanford Research Systems). Величина магнитоэлектрического коэффициента была рассчитана по формуле

$$\alpha_{33} = \frac{V_{out}}{tH_{AC}},$$

где  $t$  — толщина образца. Толщины образцов были измерены с помощью микрометра.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как видно на СЭМ-изображениях филаментов (рис. 1), микрофазное расслоение приводит к ухудшению целостности композита. Рытвины и поры вытянуты и направлены в стороны вытяжки филамента. Расслоение начинает наблюдаться при концентрации частиц CFO 10%. Их размер меняется от  $\sim 3 \mu\text{m}$  для 10% содержания частиц до десятка микрон при 15% содержании CFO. Кроме этого, на изображениях также присутствуют агломераты наночастиц (НЧ) с размерами от 3 до  $20 \mu\text{m}$ , которые также оказывают влияние на процессы микрофазного расслоения и являются следствием сегрегации частиц и их скопления на стадиях получения филамента.

В результате при FDM-печати композитом ПВДФ-CFO, микрофазное расслоение на филаменте приводит к появлению дефектов—наплывов, как видно на фотографиях напечатанных пленок (рис. 2).

На СЭМ-изображениях гладкой стороны напечатанных пленок (рис. 3) микротекстура присутствует только на пленке, напечатанной с 15% содержанием наночастиц CFO, что говорит о том, что микрофазное расслоение полимера передается от филамента на напечатанную пленку.

При анализе кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, DSC) (рис. 4) установлено, что

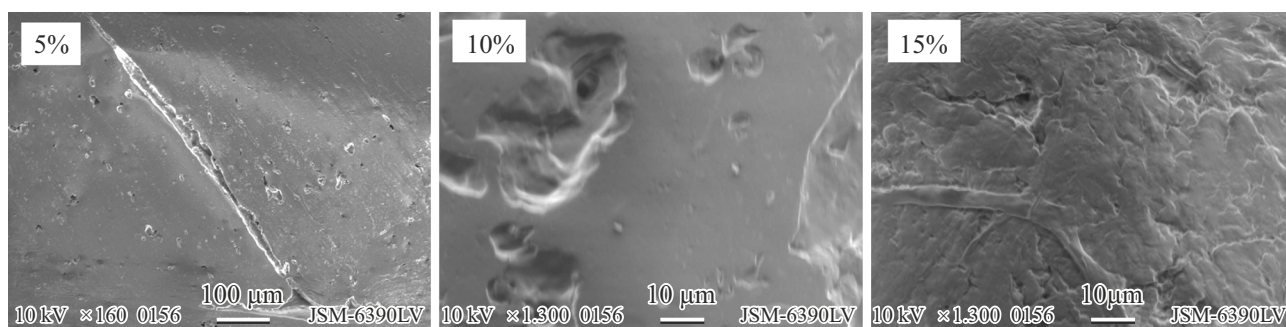


Рис. 3. СЭМ-изображение гладкой стороны напечатанной пленки, прилегающей к стеклу во время 3D-печати композитом ПВДФ-CFO.

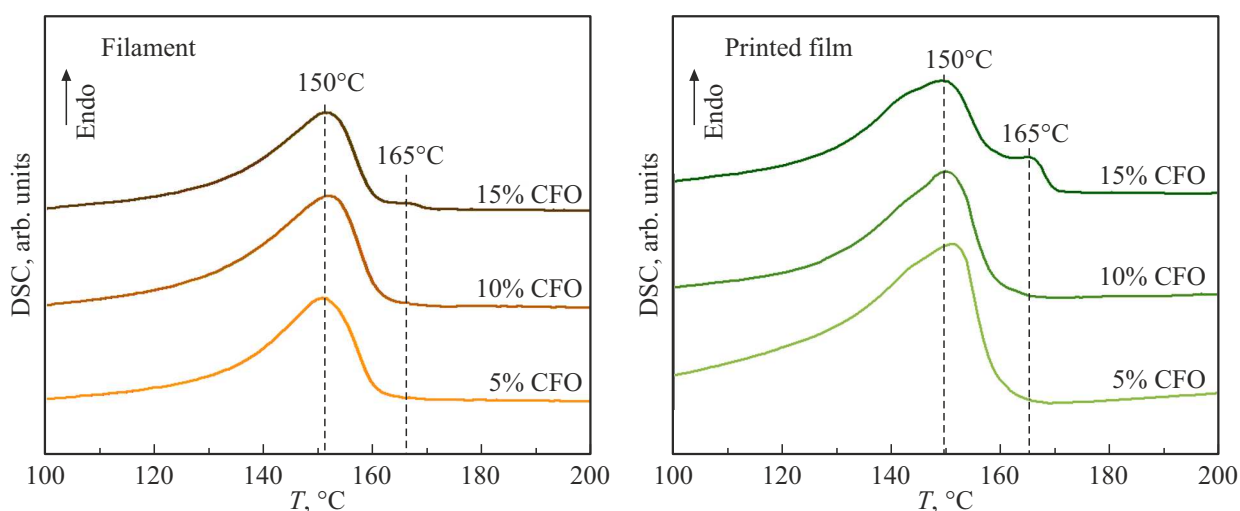


Рис. 4. ДСК-кривые для композитных пленок ПВДФ-CFO с различным содержанием частиц CFO: 5–15%.

Таблица 1. Рассчитанные значения кристалличности  $\chi$  для филаментов и напечатанных пленок

Образец	$\chi$ , % для филамента	$\chi$ , % для напечатанных пленок
ПВДФ-5% CFO	31	63
ПВДФ-10% CFO	39	40
ПВДФ-15% CFO	35	46

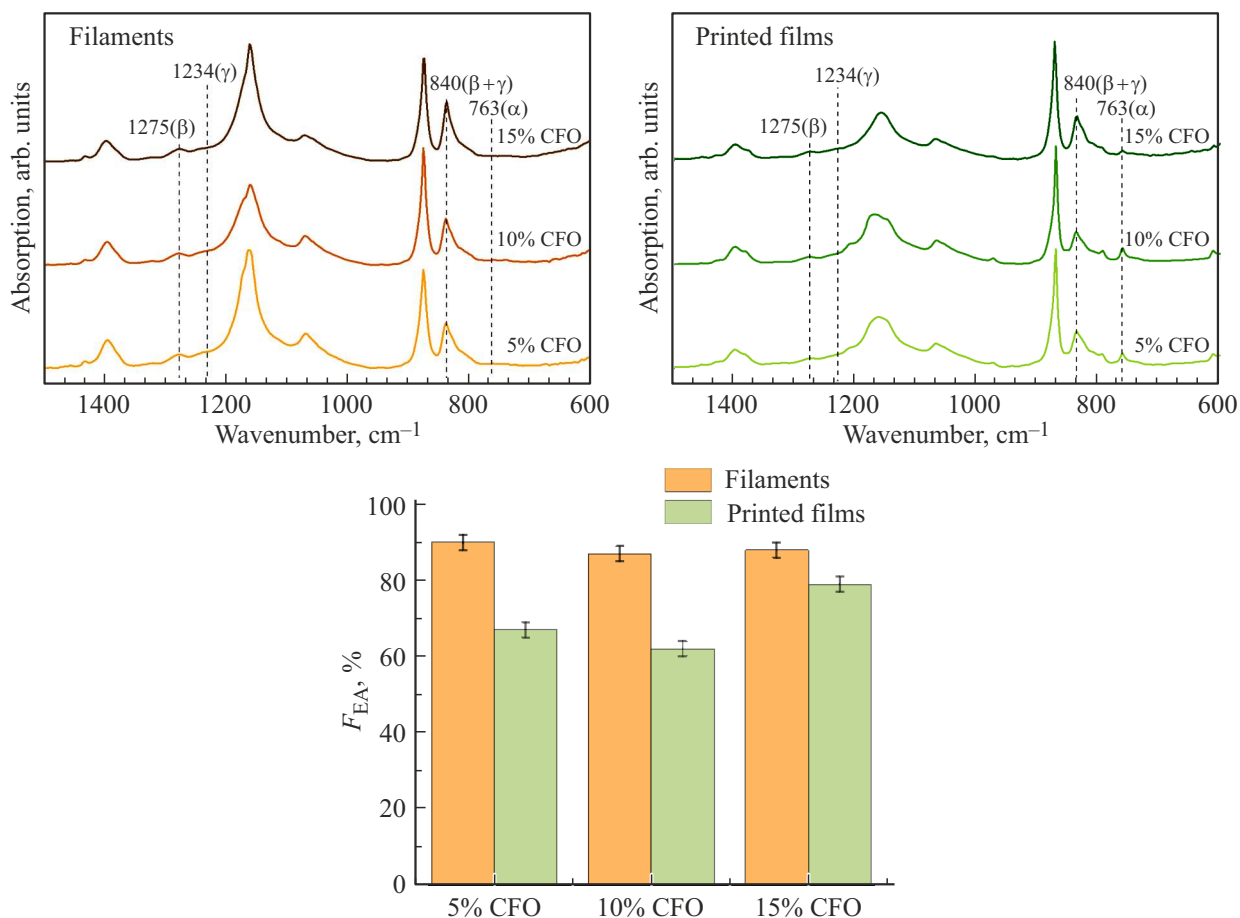
в пленках с содержанием наночастиц 10 и 15% происходит уменьшение степени кристалличности в сравнение с образцом, где содержание НЧ составляет 5%, при этом температура плавления не меняется (см. табл. 1).

Уменьшение степени кристалличности объясняется большей агломерацией НЧ при концентрациях 10 и 15 wt%. Агломераты НЧ нарушают процесс кристаллизации, что в свою очередь препятствует выравниванию и упорядоченному расположению полимерных цепей [31]. Также на кривой ДСК для напечатанного образца с 15% содержанием НЧ наблюдается раздвоение

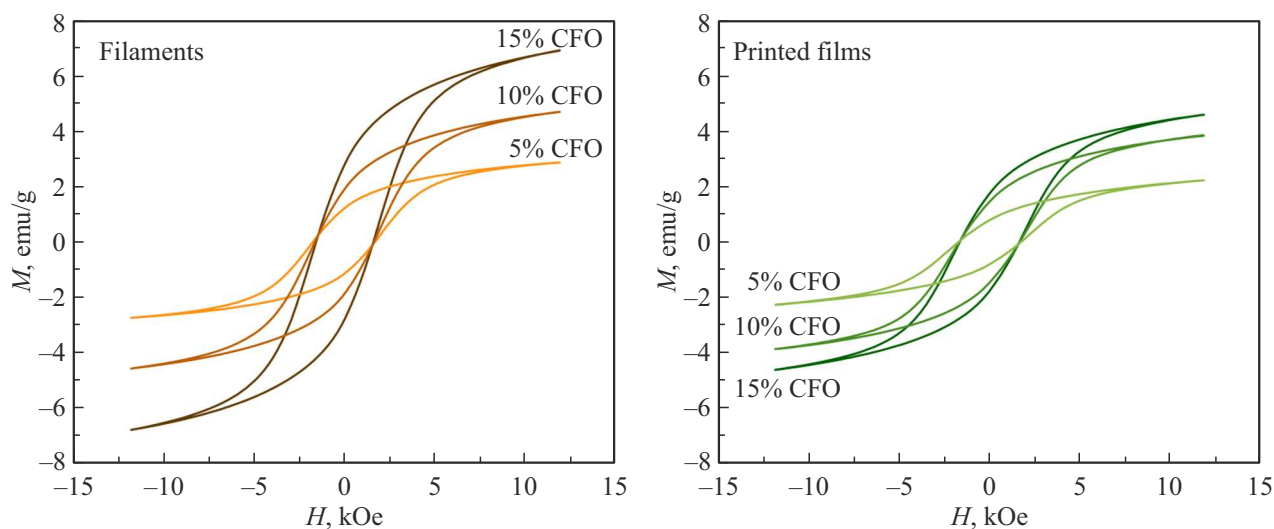
пика. При увеличении концентрации НЧ в полимерной матрице происходит увеличение размеров агломератов, что является дефектом для полимерной матрицы, который может приводит к различным фазовым переходам при нагреве. Таким образом, взаимодействие между агломератами НЧ и матрицей ПВДФ может изменить процесс кристаллизации, в результате чего возможно формирование разных кристаллических форм, наблюдаемых как раздвоение пика плавления, что также может свидетельствовать об образовании электроактивной фазы ( $\beta + \gamma$ ) [32].

Для изучения влияния расслоения на фазовый состав композита была проведена ИК-спектметрия как полученных филаментов, так и напечатанных композитных пленок (рис. 5). Доля электроактивной фазы в экструдированных композитных филаментах остается неизменной в пределах статистического разброса этой величины —  $87 \pm 2\%$ .

После 3D-печати уменьшается количество электроактивной фазы (что определялось по характерному пику на волновом числе  $840 \text{ cm}^{-1}$ ), однако наименьшее изменение количества электроактивной фазы после печати



**Рис. 5.** ИК-спектры филаментов (слева) и напечатанных пленок (справа). Внизу приведено рассчитанное количество электроактивной фазы по полученным спектрам.



**Рис. 6.** Полевая зависимость намагниченности  $M$  для филаментной нити (слева) и напечатанных композитных пленок (справа).

**Таблица 2.** Измеренные магнитные характеристики композитов

		$H_c$ , kOe	$M_s$ , emu/g	$M_r/M_s$	%
CFO		1.46	47	0.29	100
ПВДФ-15% CFO	филамент	1.59	8.4	0.32	17
	пленка	1.63	5.7	0.30	12
ПВДФ-10% CFO	филамент	1.64	5.6	0.33	11
	пленка	1.66	4.7	0.30	10
ПВДФ-5% CFO	филамент	1.72	3.4	0.34	7
	пленка	1.72	2.9	0.27	6

**Таблица 3.** Измеренные магнитоэлектрические показатели напечатанных пленок

Концентрация частиц CFO в композитной пленке, %	$\alpha_{33}$ , mV/(cm · Oe)
5	$2.0 \pm 0.1$
10	$3.2 \pm 0.2$
15	$1.8 \pm 0.1$

наблюдается на образце с 15% содержанием наночастиц CFO. Можно заключить, что наличие расслоения положительно влияет на образование электроактивной фазы при FDM-печати.

Падение доли электроактивной фазы после FDM-печати можно объяснить процессом расплавления полимера без последующего вытягивания расплава, что приводит к образованию более стабильной альфа фазы ПВДФ.

Измеренные магнитные характеристики композитов и основные магнитные параметры материалов приведены в табл. 2.

Значения намагниченности насыщения  $M_s$  композитных пленок согласуются с заданным содержанием наночастиц, кроме образца ПВДФ-15% CFO. Относительная остаточная намагниченность ( $M_r/M_s$ ) для всех образцов составила порядка 30%, что ниже ожидаемого значения для невзаимодействующих однодоменных частиц согласно модели Стоунера–Вольфарта [33].

Наблюдаемое значение коэрцитивной силы  $H_c$  для композитов выше, чем для частиц. Такой характер изменения  $H_c$  может говорить о влиянии межчастичного взаимодействия из-за изменения расстояния между частицами в матрице, т.е. о снижении агломерации [34]. При этом повышение концентрации частиц ведет к образованию более крупных агломератов, что приводит к снижению  $H_c$ . Интересно, что в композите после печати частицы менее агрегированы, чем в филаментной

нити, т.е. происходит перераспределение частиц вследствие вытяжки нити во время печати.

Магнитоэлектрический коэффициент  $\alpha_{33}$  измерялся на композитных пленках размером  $10 \times 10$  mm, толщиной  $200 \mu\text{m}$ . Максимальные значения магнитоэлектрического коэффициента для изучаемых композитов представлены в табл. 3.

Установлено, что наивысшим магнитоэлектрическим коэффициентом обладает пленка с 10% CFO. Уменьшение магнитоэлектрического коэффициента в пленке с 15% CFO может быть обусловлено микрофазным расслоением, которое препятствует однородной передаче механических напряжений. Также, агломерация CFO частиц при увеличении их концентрации уменьшает связность компонент композита.

#### 4. Заключение

Технология 3D-печати функциональными полимерными композитами, в том числе с магнитными наночастицами, открывает новые возможности для управления не только формой объектов, но и их свойствами. Однако добавление наночастиц в полимерную матрицу может вызывать нежелательные процессы разрушения полимера.

Исследован эффект микрофазного расслоения композита ПВДФ-CFO, который наблюдался на этапе получения филаментной нити для FDM-печати, и его влияние на свойства напечатанного объекта. Анализируя композиты с 5, 10, 15 wt% содержанием наночастиц кобальтового феррита (CFO), было обнаружено, что на периферии филамента присутствуют рытвины и поры, размеры которых увеличиваются с содержанием НЧ. Анализ ДСК-кривых показал, что в филаментах и напечатанных пленках с 15% содержанием наночастиц наблюдается дополнительный пик, который можно отнести к появлению дефектов в полимерной матрице. Анализируя качество пленок ПВДФ-CFO, полученных методом FDM-печати, можно заключить что микрофазное расслоение приводит к появлению дефектов печати — наплывов. Согласно данным ИК-спектрометрии, количество электроактивной фазы, несмотря на расслоение, для филаментов не изменилось и составляет  $87 \pm 2\%$  с учетом статистического разброса. Трансформация фазового состава при переходе к напечатанному объекту для образцов с разной долей частиц CFO происходит неодинаково. Наибольшая доля электроактивной фазы обнаружена у напечатанной пленки с 15% содержанием наночастиц, из чего можно заключить о благоприятном влиянии эффекта расслоения полимера на образование электроактивной фазы. Тем не менее, измерения магнитоэлектрических свойств показали, что наибольшее значение магнитоэлектрического коэффициента  $3.2 \text{ mV}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  достигаются при 10% содержании НЧ CFO. Это обусловлено тем, что процесс фазового расслоения, который увеличивается с увеличением концентрации CFO,

нарушает механическую связность компонент. Таким образом, можно заключить, что оптимальным количеством НЧ CFO для обеспечения магнитоэлектрических свойств композитных пленок, напечатанных методом FDM, является 10%, а сама FDM-печать не позволяет избавиться от микрофазного расслоения, наблюдаемого на стадии филаментной нити. Полученные значения магнитоэлектрического коэффициента достаточны для использования напечатанных композитов для магнитоэлектрической стимуляции в биомедицинских приложениях, например, в регенеративной медицине, а возможности 3D-печати дают возможность воссоздавать необходимые сложные формы для клеточных скаффолдов.

### Благодарности

Авторы выражают свою благодарность А.А. Амирову за изготовление филаментов, А.С. Омелянчику за изготовление наночастиц, Г.В. Киричуку за его ценный вклад в измерения с помощью СЭМ.

### Финансирование работы

Исследования были выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-72-30032.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] L. Zhou, J. Miller, J. Vezza, M. Mayster, M. Raffay, Q. Justice, Z. Al Tamimi, G. Hansotte, L.D. Sunkara, J. Bernat. *Sensors* **24**, 9, 2668 (2024).
- [2] R. Kristiawan, F. Imaduddin, D. Ariawan, U. Sabino, Z. Arifin. *Open Engineering* **11**, 1, 639 (2021).
- [3] J. Yang, N. Li, J. Shi, W. Tang, G. Zhang, F. Zhang. *Multimaterial 3D Printing Technology*. Elsevier (2021). P. 113–152.
- [4] G. Cao, S. Cai, H. Zhang, Y. Chen, Y. Tian. *ACS Appl. Polym. Mater.* **4**, 5, 3352 (2022).
- [5] Q. Lu, K. Choi, J.-D. Nam, H.J. Choi. *Polymers (Basel)* **13**, 4, 512 (2021).
- [6] S. Salem, E. Yilmaz. In: *Magnetic Nanoparticle-Based Hybrid Materials: Fundamentals and Applications* / Eds A. Ehrmann, M. Ahmadi, A. Farmani, P. Nguyen-Tri, T.A. Nguyen. Elsevier (2021). P. 139–182.
- [7] A. Sasmal, A. Arockiarajan. *Nano Energy* **115**, 108733 (2023).
- [8] A. Omelyanchik, V. Antipova, C. Gritsenko, V. Kolesnikova, D. Murzin, Y. Han, A.V. Turutin, I.V. Kubasov, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, D.A. Kiselev, M.I. Voronova, M.D. Malinkovich, Y.N. Parkhomenko, M. Silibin, E.N. Kozlova, D. Peddis, K. Levada, L. Makarova, A. Amirov, V. Rodionova. *Nanomater.* **11**, 5, 1154 (2021).
- [9] Y. Wang, B. Jia, S. Liu, X. Yao, C. Sun. In: *Advances in Transdisciplinary Engineering* **22**. IOS Press (2022). P. 128–138. <https://doi.org/10.3233/ATDE220220>
- [10] J.-W. Zhang, H.-Y. Guo, X. Chen, R.-T. Liu. In: *Magnetolectric Polymer-Based Composites*. Wiley (2017). P. 1–12.
- [11] L.A. Makarova, D.A. Isaev, A.S. Omelyanchik, I.A. Alekhina, M.B. Isaenko, V.V. Rodionova, Y.L. Raikher, N.S. Perov. *Polymers (Basel)* **14**, 1, 153 (2022).
- [12] P. Martins, S. Lanceros-Méndez. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 27, 3371 (2013).
- [13] K. Maity, D. Mandal. In: *Woodhead Publishing in Materials, Advanced Lightweight Multifunctional Materials*. Woodhead Publishing (2021). P. 239–282.
- [14] T. Li, Z. Xu, B.B. Xu, Z. Guo, Y. Jiang, X. Zhang, M. Bayati, T.X. Liu, Y.-H. Liu. *Nano Res.* **16**, 7, 10493 (2023).
- [15] L. Zhang, S. Li, Z. Zhu, G. Rui, B. Du, D. Chen, Y.-F. Huang, L. Zhu. *Adv. Funct. Mater.* **33**, 38, 2301302 (2023).
- [16] E. Koumoulos, E. Gkartzou, C.A. Charitidis. *Manufact. Rev.* **4**, 12 (2017). <https://doi.org/10.1051/mfreview/2017012>
- [17] C. Liu, Q. Li, W. Kang, W. Lei, X. Wang, C. Lu, M. Naebe. *J. Mater. Chem. A* **10**, 1, 10 (2022).
- [18] U.O. Uyor, A.P. Popoola, O. Popoola, V.S. Aigbodion. *Adv. Polymer Technol.* **37**, 8, 2838 (2018).
- [19] F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, K. Li. *J. Membrane Sci.* **375**, 1 (2011).
- [20] N. Zhu, J. Zhou, L. Zhang, N. Yao, D. Dastan, J. Zhang, Y. Chen, X. Zhang. *Soft Matter* **19**, 24, 4401 (2023).
- [21] C. Li, S.M. Meckler, Z.P. Smith, J.E. Bachman, L. Maserati, J.R. Long, B.A. Helms. *Adv. Mater.* **30**, 8, 1704953 (2018).
- [22] S. Yempally, E. Kacem, D. Ponnamma. *Discover Nano* **18**, 1, 93 (2023).
- [23] C. Cannas, A. Falqui, A. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga. *J. Nanoparticle Res.* **8**, 2, 255 (2006).
- [24] A. Amirov, A. Omelyanchik, D. Murzin, V. Kolesnikova, S. Vorontsov, I. Musov, K. Musov, S. Khashirova, V. Rodionova. *Processes* **10**, 11, 2412 (2022).
- [25] C. Ribeiro, C.M. Costa, D.M. Correia, J. Nunes-Pereira, J. Oliveira, P. Martins, R. Gonçalves, V.F. Cardoso, S. Lanceros-Méndez. *Nature Protoc.* **13**, 4, 681 (2018).
- [26] F. Orudzhev, S. Ramazanov, D. Sobola, P. Kaspar, T. Trčka, K. Částková, J. Kastyl, I. Zvereva, C. Wang, D. Selimov, R. Gulakhmedov, M. Abdurakhmanov, A. Shuaibov, M. Kadiiev. *Nano Energy* **90**, Part B, 106586 (2021).
- [27] X. Cai, T. Lei, D. Sun, L. Lin. *RSC Adv.* **7**, 25, 15382 (2017).
- [28] V. Antipova, A. Omelyanchik, K. Sobolev, S. Pshenichnikov, S. Vorontsov, E. Korepanova, D. Schitz, D. Peddis, L. Panina, K. Levada, V. Rodionova. *Polymer (Guildf)* **290**, 126567 (2024).
- [29] M. Mahesh Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana, G.S. Kumar, T. Bhimasankaram. *Bull. Mater. Sci.* **21**, 3, 251 (1998).
- [30] M.H. Amiri, H. Sharifi Dehsari, K. Asadi. *J. Appl. Phys.* **132**, 16, 164102 (2022).
- [31] D. Petrukhin, V. Salnikov, A. Nikitin, I. Sidane, S. Slimani, S. Alberti, D. Peddis, A. Omelyanchik, V. Rodionova. *J. Composites Sci.* **8**, 8, 329 (2024).
- [32] N. María, Y. Patil, G. Polymeropoulos, A. Peshkov, V. Rodionov, J. Maiz, N. Hadjichristidis, A.J. Müller. *Eur. Polym. J.* **179**, 111506 (2022).
- [33] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. *Philosophical Trans. Royal Soc. London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **240**, 826, 599 (1948).
- [34] S. Slimani, A. Talone, M. Abdolrahimi, P. Imperatori, G. Barucca, D. Fiorani, D. Peddis. *J. Phys. Chem. C* **127**, 18, 8840 (2023).

Редактор Е.В. Толстякова