# Министерство образования и науки Российской Федерации ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики полупроводников

# Технология получения и исследование свойств микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, на неорганических волокнах АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 412 группы направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника» факультета нано- и биомедицинских технологий

# Короневского Никиты Владимировича

	Научный руководитель	
доцент, к.фм.н.		С.А. Сергеев
должность, уч. степень, уч. звание	подпись, дата	инициалы, фамилия
	Заведующий кафедрой	
профессор, д.фм.н.		А.И. Михайлов
должность, уч. степень, уч. звание	подпись, дата	инициалы, фамилия

#### Введение

#### Актуальность исследования

В настоящее время актуальными являются задачи создания неорганических материалов для их применения в медицине. Тканевая инженерия – интенсивно развивающаяся научная область, объединяющая принципы клеточной биологии, медицины и материаловедения с целью создания функциональных структур, позволяющих заменить поврежденный орган или ткань при трансплантации. Основная задача этого направления – разработка тканеинженерных конструкций, такие конструкции представляют собой каркасы, предназначенные для заселения и роста в них клеточных культур, имитирующие внеклеточный матрикс в живых тканях.

Особый интерес представляет модифицирование таких каркасов на основе электроформованных волокон с целью придания им новых функциональных свойств. В частности, представляется перспектива создания «умных» матриксов с возможностью контроля процессов заселения, роста и развития клеток в каркасе. Один из вариантов модифицирования является нанесение на волокна сферических пористых частиц карбоната кальция (CaCO<sub>3</sub>).

Кроме того большой интерес представляет сам синтез и исследование свойств микрочастиц карбоната кальция. На основе ядер карбоната кальция создаются микрокапсулы, представляющие оболочку, состоящую из слоев полимера. Такие капсулы активно используются в медицине в качестве транспортного средства для лекарственных препаратов.

Немало важной является возможность встраивания наночастиц магнетита необходимого размера в объём сферических ядер карбоната кальция, имеющих обычно диаметр от 1 до 6 мкм. Применение подобной операции позволяет управлять полученными микрочастицами карбоната кальция с помощью внешнего магнитного поля. Так же стоит отметить, использование наночастиц магнетита в оборонной промышленности, в качестве компонентов радиопоглощающих покрытий.

В данной работе предлагаются технологии производства микрочастиц карбоната кальция, модифицированного наночастицами магнетита, на основе неорганических волокон поликапролактона (ПКЛ). Микрочастицы СаСО<sub>3</sub> хорошо известны в качестве контейнеров, содержащих наночастицы магнетита.

Ожидается, что введение наночастиц магнетита в сферические микрочастицы CaCO<sub>3</sub> выращенные на волокнах ПКЛ, позволит контролировать сформированные каркасы посредствам переменных и постоянных магнитных полей. Так же предполагается, что полученные микрочастицы CaCO<sub>3</sub>, модифицированные наночастицами магнетита, будут обладать отражающими и поглощающими свойствами достаточными для их использования в качестве маскирующих покрытий.

### Цель и задачи бакалаврской работы

Исследование технологии получения и свойств микрочастиц карбоната кальция, модифицированного наночастицами магнетита, на неорганических волокнах.

Задачи:

- 1. Проведения литературного обзора по соответствующей тематике;
- 2. Разработка технологий получения микрочастиц карбоната кальция, модифицированного наночастицами магнетита, на неорганических волокнах поликапролактона;
- 3. Определение скорости перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, полученными различными технологиями производства, из модификации ватерит в кальцит;
- 4. Определение диэлектрической проницаемости неорганических волокон поликапролактона, модифицированных микрочастицами карбоната кальция, включающими наночастици магнетита, с помощью модели эффективной среды Бруггемана и волноводным СВЧ-методом.

## Научная новизна работы

Разработаны технологии производства микрочастиц карбоната

кальция, модифицированных наночастицами магнетита, на неорганических ПКЛ волокнах. Определена скорость перекристаллизации полученных микрочастиц карбоната кальция из сферической формы ватерит в модификацию кальцит. Проведено сравнение значений диэлектрических проницаемостей определённых волноводным СВЧ-методом и зависимости построенной на основе модели эффективной среды Бруггемана.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В введении** описана актуальность темы исследования, раскрыта новизна работы, а так же сформированы цель и задачи исследования.

**В первой главе** произведён анализ литературы, посвященный магнитным жидкостям, рассмотрены различные применения наночастиц магнетита, описаны свойства и применения микрочастиц карбоната кальция с модификацией ватерит.

Так же рассмотрены особенности сферических микрочастиц карбоната кальция, включающие возможности их применения, процесс образования и условия рекристаллизации.

Затем были рассмотрены неорганические волокна, описан метод их получения, электроформование, перечислены различные способы их применения.

В работе описаны способы определения различных электрофизических свойств материалов волноводным СВЧ-методом и с помощью моделей эффективных сред (Максвелла-Гарнетта, Бруггемана и Лоренца-Лоренца).

**Во второй главе** описаны технологии производства микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, на ПКЛ волокнах.

В данном исследовании были разработаны несколько методов получения микрочастиц карбоната кальция, модифицированные наночастицами магнетита, на ПКЛ волокнах. Особенно стоит отметить два следующих технологических процесса.

Первый технологический процесс состоит в том, что фрагмент ПКЛ

нановолокон помещается в пробирку, подвергающуюся ультразвуковой обработке, к образцу с интервалом в 1 минуту добавляются эквимолярные раствор хлорида кальция + магнетита и раствор карбоната натрия + магнетита в соотношениях 2 к 1 соответственно. Через 1 минуту пробирка остаётся в состоянии покоя для завершения процесса минерализации в течение ещё 1 мин. После образец извлекается из пробирки, промывается деионизованной водой и просушивается в сушильном шкафу в течение 5 минут. Образец трижды проходит данный технологический цикл для создания достаточно плотного покрытия карбоната кальция на поверхности ПКЛ волокон. Схема и результаты 3-х кратного применения данного алгоритма представлены на рисунках 1 и 2.

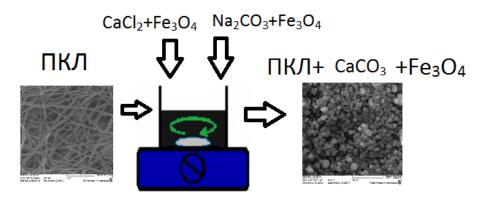


Рисунок 1. Схематическое изображение технологии получения микрочастиц  $CaCO_3$ , синтезированных на нановалокнах ПКЛ, модифицированных наночастицами  $Fe_3O_4$  первым методом синтеза

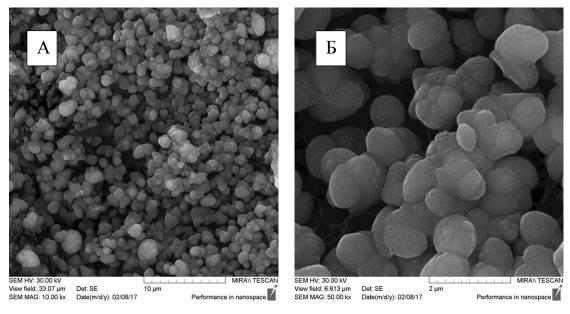


Рисунок 2. ЭСМ фотографии образцов полученных при 3-х кратном применение первого алгоритма синтеза при увеличении: a) 10000 раз; б) 50000 раз

Второй технологический процесс получения микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, на ПКЛ волокнах состоит в том, что фрагмент ПКЛ нановолокон помещается в пробирку с раствором магнетита, пробирка подвергается ультразвуковой обработке. Через 1 минуту в пробирку добавляются эквимолярные растворы хлорида кальция и карбоната натрия. Через 1 минуту, пробирка остаётся в состоянии покоя для завершения процесса минерализации. После образец извлекается из пробирки, промывается деионизованной водой и просушивается в сушильном шкафу в течении 5 минут. Образец трижды проходит данный технологический цикл для создания достаточно плотного покрытия карбоната кальция на поверхности ПКЛ волокон. Схема и результаты 3-х кратного применения данного алгоритма представлены на рисунках 3 и 4.

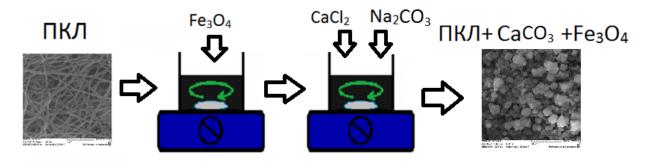


Рисунок 3. Схематическое изображение технологии получения микрочастиц  $CaCO_3$ , синтезированных на нановалокнах ПКЛ, модифицированных наночастицами  $Fe_3O_4$  для второго метода синтеза

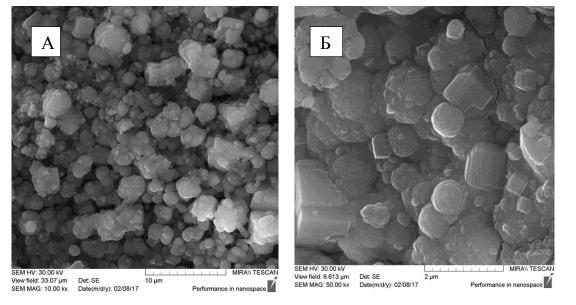


Рисунок 4. ЭСМ фотографии образцов полученных при 3-х кратном применение второго алгоритма синтеза при увеличении: а) 10000 раз; б) 50000 раз

В работе был изучен процесс перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, на ПКЛ волокнах. Для ЭТОГО образцы микрочастиц карбоната кальция, модифицированные ПКЛ наночастицами магнетита, выращенные волокнах, погружались в пробирку, содержащую деионизованную воду. Каждый час из пробирки изымался один из образцов, высушивался при комнатной температуре, и исследовался с помощью растровой электронной микроскопии на установке MIRA II LMU (TESCAN, Czech Republic). Точечные зависимости количества кальцита от времени перекристаллизации модификации кальцит изображённые рисунке ватерит В на демонстрируют результаты обработки полученных ЭСМ изображений исследуемых образцов.

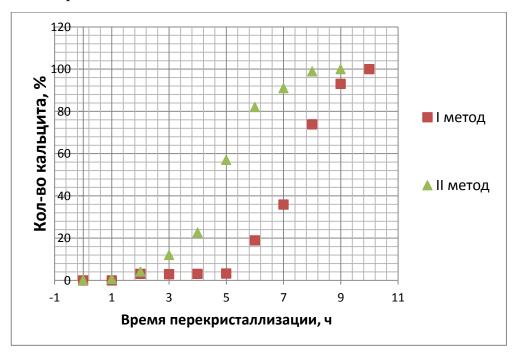


Рисунок. 5. Представляет точечную зависимость объёмной доли кальцита, от времени перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция из ватерита в кальцит в деионизованной воде для образцов, полученных первым и вторым методами синтеза

На скорость перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция сильное влияние оказывают начальный размер микрочастиц, интенсивность испарения жидкости из пор нановолокон и количество содержащихся наночастиц магнетита. Чем меньше размеры образованных микрочастиц карбоната кальция, чем интенсивность испарения и количество

содержащихся наночатиц магнетита больше, тем выше скорость перекристаллизации из модификации ватерит в кальцит.

Для образцов микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, выращенных на основе технологических циклов первого и второго метода синтеза процесс перекристаллизации в течение первых трёх часов незначителен. Образцы, полученные вторым методом синтеза перекристаллизовываются из ватерита в кальцит немного быстрее чем образцы, полученные первым методом (примерно на 9%), что объясняется наличием центров роста модификации кальцит образованных ещё в процессе производства и большей объёмной долей наночастиц магнетита.

В работе на основе модели эффективной диэлектрической среды Бруггемана, представляющей собой сферические включения микрочастиц в среду с постоянной диэлектрической проницаемостью, по формуле для N-компонентной системы:

$$\sum_{i}^{N} f_{i} \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_{i}} = 1 \tag{1},$$

где  $f_i$  — объёмная доля, а  $\varepsilon_i$  диэлектрическая проницаемость компонентов включений исследуемой системы, была определена зависимость диэлектрической проницаемости от объёмной доли магнетита в микрочастицах карбоната кальция, выращенных на ПКЛ волокнах, представленная на рисунке 6.

Из модели видно, что с увеличение объёмной доли магнетита, содержащейся в микрочастицах карбоната кальция, значение диэлектрической проницаемости уменьшается.



Рисунок. 6. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости микрочастиц карбоната кальция, от объёма поглощённых наночастиц магнетита

В работе была сделана попытка определение диэлектрической проницаемости волноводным СВЧ-методом. На рисунке 7 представлены зависимости коэффициента отражения от частоты исследуемых образцов.



Рисунок 7. Зависимости коэффициентов отражения от частоты для исследуемых образцов полученных: 1) первым методом синтеза при концентрации раствора магнетита 1,3 мг/мл; 2) первым методом синтеза при концентрации раствора магнетита 4 мг/мл; 3) вторым методом синтеза; 4) ПКЛ нановолокна выдержанные в растворе магнетите в течение 15 мин.

По результатам зависимостей коэффициента отражения от частоты

были рассчитаны значения диэлектрической проницаемости, её мнимой и действительной части, представленные в таблице 1. Теоретически коэффициент отражения считали по следующей формуле

$$R = \frac{(\gamma_0^2 - \gamma^2) \cdot i \cdot \sin(\gamma \cdot L)}{2 \cdot \gamma_0 \cdot \gamma \cdot \cos(\gamma \cdot L) + (\gamma_0^2 + \gamma^2) \cdot i \cdot \sin(\gamma \cdot L)} ,$$
 (2)

где  $\gamma_0$  — коэффициент распространения волны в пустом волноводе,  $\gamma$  — коэффициент распространения волны в заполненном волноводе

$$\gamma_0 = \sqrt{\omega^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu_0 - (\frac{\pi}{a})^2} , \qquad (3)$$

$$\gamma = \sqrt{\omega^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \mu_0 \cdot \mu - (\frac{\pi}{a})^2} , \qquad (4)$$

круговая частота —  $\omega = 2\pi f$  , f — частота,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума,  $\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon''$ — комплексная диэлектрическая постоянная исследуемого вещества, которое помещается в волновод, a — ширина,  $\mu_0$  — магнитная постоянная вакуума,  $\mu$  — магнитная постоянная исследуемого вещества, L — длина заполненной части волновода, были определены диэлектрические проницаемости исследуемых образцов.

Таблица 1. Значения диэлектрической проницаемости, полученные на основе КСВН зависимостей

Образец	Значение диэлектрической	
	проницаемости	
1	2,43	
2	2,62	
3	2,09	
4	3,15	

Определённые значения диэлектрической проницаемости, исследуемых образцов, соответствуют качественной зависимости полученной на основе модели эффективной среды Бруггемана. Из полученных значений можно сделать вывод, что образцы, созданные на основе алгоритма второго метода синтеза, содержат большее количество наночатиц магнетита, чем образцы, полученные первым методом синтеза.

#### Заключение.

В ходе выполнения работы был проведён обзор литературы по темам:

- 1. Магнитные наночастицы и жидкости их применения и условия изготовления;
- 2. Сферические микрочастицы карбоната кальция, возможности их применения, технология производства и условия рекристаллизации;
- 3. Использование метода электроформования для изготовления полимерных волокон, возможность применения полученных волокон в регенеративной медицине и других областях;
- 4. Методы определение различных электрофизические свойства материалов и структур

Основным результатом данной работы является разработка технологий производства микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, выращенных на нановолокнах поликапролактона и исследование их свойств.

- 1) В ходе исследования были разработаны два метода изготовления микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, выращенных на нановолокнах поликапролактона.
- 2) Микрочастицы карбоната кальция, полученные первым методом, обладают хорошо выраженной сферической формой модификации ватерит и не поддаются рекристаллизации из ватерита в кальцит в Полученные процессе синтеза. микрочастицы карбоната кальция проявляют магнитные свойства только после проведения третьего технологического цикла.
- 3) Полученные вторым методом микрочастицы карбоната кальция демонстрируют незначительную рекристаллизацию в кальцит в процессе синтеза, однако большая часть выращенных микрочастиц имеет сферическую форму ватерита. Начиная с первого технологического цикла образцы, проявляют магнитные свойства.
- 4) Полученные микрочастицы карбоната кальция, модифицированные наночастицами магнетита, выращенные на волокнах поликапролактона рекристаллизуются в течение 8-9 часов под воздействием деионизованной

воды, при этом первые три часа перекристаллизация незначительна и не имеет сильного влияния на электрофизические параметры. В интервале с 4 — 6 часов происходит разделение и образование более крупных агломераций микрочастиц карбоната кальция с их переходом в модификацию кальцит, в данный временной интервал, что значительно влияет на их электрофизические параметры. В интервале с 7 — 9 часов происходит окончательная перекристаллизация ватерита в кальцит, что приводит к полному вытеснению наночастиц магнетита.

- 5) Диэлектрические проницаемости, определённые волноводным СВЧкачественно зависимостью эффективной согласуются c диэлектрической проницаемости OT объёмной ДОЛИ магнетита, полученной на основе модели эффективной среды Бруггемана. На основе определённых диэлектрических проницаемостей можно сделать вывод, что образцы, полученные вторым методом синтеза, содержат большее количество наночастиц магнетита, чем образцы, полученные первым Количественное несовпадение методом синтеза. результатов диэлектрической проницаемости связано с тем, что волокна имели недостаточную толщину для исследования их волноводным методом.
- б) Микрочастицы карбоната кальция, полученные вторым методом, перекристаллизовываются из модификации ватерит в кальцит быстрее, чем микрочастицы, полученные первым методом (примерно на 9%), что связано с большим содержанием наночастиц магнетита в образцах, полученных вторым методом.
- 7) Предложены области применения разрабатываемых микрочастиц карбоната кальция, модифицированные наночастицами магнетита, на ПКЛ нановолокнах: управляемые фильтры, тканинженерные конструкции способствующие регенерации тканей (костной, нервной, хрящевой) и маскирующие покрытия на основе эффектов радиопоглощения и отражения наночастицами магнетита.

# Список литературы

- 1. Новочадов В.В. Проблема управления клеточным заселением и ремоделированием тканеинженерных матриц для восстановления суставного хряща (обзор литературы) // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 11: Естественные науки. 2013. №1 (5). С. 19-28.
- 2. Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo / D.R. Larson, W.R. Zipfel, E.M. Williams, S.W. Clark, P. Marcel, W. Bruchez, W. Frank. // Science. − 2003. − T. 300. − № 5624. − C. 1434-1436.
- 3. Fakhrullin R.F., Minullina R.T. Hybrid cellular—inorganic core—shell microparticles: Encapsulation of individual living cells in calcium carbonate microshells //Langmuir. 2009. T. 25, № 12. C. 6617-6621.
- 4. Combination of adsorption by porous CaCO<sub>3</sub> microparticles and encapsulation by polyelectrolyte multilayer films for sustained drug delivery/ C Wang, C He, Z Tong, X Liu, B Ren, F Zeng // International journal of pharmaceutics. − 2006. − T. 308, № 1. − C. 160-167.
- 5. Kletetschka G., Kontny A. Identification of magnetic minerals by scanning electron microscope and application of ferrofluid // Studia Geophysica et Geodaetica. 2005. T. 49, № 2. C. 153-162.
- 6. Губин С.П. Магнитные наночастицы: проблемы и достижения химического синтеза // NanoWeek. 2009. № 66.
- 7. Tang Z., Sheng P. Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena. New York: Taylor and Francis, 2003. 272 p.
- 8. Jubb A. M., Allen H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. T. 2. №. 10. C. 2804-2812.
- 9. Controlled rupture of magnetic polyelectrolyte microcapsules for drug delivery/ SH Hu, CH Tsai, C.F Liao, D.M Liu, S.Y Chen // Langmuir. − 2008. − T. 24, № 20. − C. 11811-11818.
- 10.Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route/ D Thapa, V.R Palkar, M.B Kurup, S.K Malik // Materials letters. 2004. T. 58, № 21. C. 2692-2694.
- 11.Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П.Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. -2005. T.74, № 6. C.3-36.
- 12.Суперпарамагнетизм частиц магнетита в порошковом фуллерите  $C_{60}$  / Э.А. Петраковская, В.Г. Исакова, О.А. Баюков // Журнал технической физики. 2005. Т. 75, № 6. С. 117-120.
- 13. Properties and Applications Ferrofluids / C. Scherer, A.M. Figueiredo. // Brazilian Journal of Physics. 2005. Vol. 35, № 3A. P. 718-727.
- 14.Zahn M. Magnetic fluid and nanoparticle applications to nanotechnology // Journal of Nanoparticle Research. 2001. Vol. 3. P. 73-78.

- 15. Фертман В.Е. Магнитные жидкости естественная конвекция и теплообмен. Минск: Наука и техника. 1978. 206 с.
- 16. Aqueous Ferrofluid of Citric Acid Coated Magnetite Particles / A. Goodarzi, , Y. Sahoo, M.T. Swihart, P.N. Prasad // Materials Research Society. 2004. Vol. 789. P. 661-666.
- 17. Field-induced structures in miscible ferrofluid suspensions with and without latex spheres / M.F. Islam, K. H. Lin, D. Lacoste, T.C. Lubensky, A.G. Yodh // Physical Review. 2003. Vol. 67, № 8. P. 021402
- 18.Preparation of an Aqueous-Based Ferrofluid / P. Enzel, N. Adelman, K.J. Beckman // J. Chem. Educ. 1999. Vol. 76. P. 943-948.
- 19. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine / P. Tartaj, M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C.J Serna // Journal of Physics D: Applied Physics. − 2003. − T. 36, № 13. − C. R182 −R198.
- 20.Bozhko A.A., Putin G.F. Magnetic action on convection and heat transfer in ferrofluid // Indian Journal of Engineering & Materials Sciences. 2004. Vol. 11. P. 309-314.
- 21.Ferrofluids, sol-gel method and matherials for optical applications / D. Jamon, D. Zins, H. Roux, F. Royer, V. Cabuil, C. Bovier, J J Rousseau // Indian Journal of Engineering & Materials Sciences. 2004. Vol. 11. P. 237-240.
- 22.Khushrushahi S., Zahnn M. Ultrasound velocimetry of ferrofluid spin-up flow measurements using a spherical coil assembly to impose a uniform rotating magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. Vol. 323, Is. 10. P. 1302-1308.
- 23. Preparation of biocompatible magnetite nanocrystals for in vivo magnetic resonance detection of cancer / F. Hu, L. Wei, Z. Zhou Y. L. Ran, Z. Li, M. Y. Gao // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 2553-2556.
- 24. Surface modulation of magnetic nanocrystals in the development of highly efficient magnetic resonance probes for intracellular labeling / H. Song, J. Choi, Y. Huh, S. Kim, Y. Jun, J. Suh, J. Cheon // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 9992-9993.
- 25. Controlled crystallization of unstable vaterite with distinct morphologies and their polymorphic transition to stable calcite / G.T. Zhou, Q. Z. Yao S.Q Fu, Y.B. Guan // European Journal of Mineralogy. − 2010. − T. 22, № 2. − P. 259-269.
- 26.Sub-Micron Vaterite Containers: Synthesis, Substance Loading, and Release / B. Parakhonskiy, A. Haase, R. Antolini // Angewandte Chemie International Edition. 2012. T. 51, № 5. P. 1195-1197
- 27.Володькин Д. В. Иммобилизация белков в микрочастицы, сформированные методом последовательной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов: Дис. На соиск. учён. степ. канд. хим. наук М., 2005. 166 л.

- 28. Andreassen J., Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite nano-aggregation or crystal growth? // Journal of crystal growth. 2005. T. 274, № 1. C. 256-264.
- 29. Protein encapsulation via porous CaCO<sub>3</sub> microparticles templating/ D. Volodkin, N. Larionova, G. Sukhorukov // Biomacromolecules − 2004. − T. 5, № 5. − P. 1962-1972.
- 30.Sub-Micron Vaterite Containers: Synthesis, Substance Loading, and Release./ B. Parakhonskiy, A. Haase, R. Antolini // Angewandte Chemie International Edition. 2012. T. 51, № 5. C. 1195-1197.
- 31. Combination of adsorption by porous calcium carbonate microparticles and encapsulation by polyelectrolyte multylayer films for sustained drug delivery/ C. Wang, C. He, Z. Tong, X. Liu, B. Ren, F. Zong // International journal of pharmaceutics. − 2006. − T. 308, № 1. − P. 160-167.
- 32.Multifunctional calcium carbonate microparticles: synthesis and biological applications / Yu-Ho Won, Ho Seong Jang, Ding-Wen Chung, Lia A. Stanciuab // Journal of Materials Chemistry. 2010. T. 20, №36. C. 7728-7733.
- 33.A new approach to modification of polyelectrolyte capsule shells by magnetite nanoparticles / T.V. Bukreeva, O.A. Orlova, S.N. Sulyanov, Y.V. Grigoriev, P.V. Dorovatovskiy // Crystallography Reports. 2011. Vol. 56, Is. 5. P. 940-943.
- 34. Sequential formation of calcium carbonate superstructure: From solid/hollow spheres to sponge-like solid films / J.T. Han, X Xu, K Cho // Journal of Crystal Growth. 2007. Vol. 308. P. 110-116.
- 35. Calcium Carbonate mineralization / P. Polowczyk, A. Bastrzyk, T. Kozlecki // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2013. Vol. 49, Is. 2. P. 631-639.
- 36. Sustained delivery of doxorubicin by porous CaCO<sub>3</sub> and chitosan/alginate multilayers coated CaCO<sub>3</sub> microparticles / C. Peng, Q. Zhao, C. Gao // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. − 2010. − T. 353, № 2. − P. 132-139.
- 37.Волова Т., Шишацкая Е., Миронов П. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии: учеб. пособие Красноярск: ИПК СФУ, 2009. 262 с.
- 38. Agarwal S. Use of electrospinning technique for biomedical applications / S. Agarwal, J. Wendorff, A. Greiner // Polymer. 2008. T. 49, № 26. C. 5603-5621.
- 39.Матвеев А., Афанасов И. Получение нановолокон методом электроформования: Учеб. пособие. М., МГУ им. М.В.Ломоносова 2010, 83 с.
- 40. Vaterite coatings on electrospun polymeric fibers for biomedical applications / M.S. Savelyeva, A.A. Abalymov, G.P. Lyubun, I.V. Vidyasheva, A.M. Yashchenok, T.E.L. Douglas, D.A. Gorin, B.V.

- Parakhonskiy //Journal of Biomedical Materials Research Part A. -2017. T. 105, No 1. P. 94-103.
- 41.Bukreeva T.V. A new approach to modification of polyelectrolyte capsule shells by magnetite nanoparticles / T.V. Bukreeva, O.A. Orlova, S.N. Sulyanov, Yu. V. Grigoriev, P.V. Dorovatovskiy // Crystallography Reports. 2011. Vol. 56, Is. 5. P. 940-943.
- 42.Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering / W.J. Li, C.T. Laurencin, E.J. Caterson, R.S. Tuan, F.K. Ko // Journal of biomedical materials research. 2002. T. 60, № 4. C. 613-621.
- 43. Colonization and osteogenic differentiation of different stem cell sources on electrospun nanofiber meshes / Y.M. Kolambkar, A. Peister, A.K. Ekaputra, Dietmar, W. Hutmacher, R.E. Guldberg // Tissue Engineering Part A. − 2010. − T. 16, № 10. − P. 3219-3230.
- 44.Lee E.H. Fabrication of ultrafine fibers of poly (Γ-glutamic acid) and its derivative by electrospinning / E.H. Lee, H. Uyama, O.H. Kwon, M.H. Sung // Polymer bulletin. 2009. T. 63, № 5. P. 735.
- 45. Gibson P. Effect of nanofibers on spore penetration and lunar dust filtration / P. Gibson, H, Schreuder-Gibson, R. Stote, M. Roylance, M. Nakagawa, C. Capone // J Eng Fiber Fabr. 2008. T. 3. P. 19-28.
- 46.Polymeric magnetic fibrous filters / L.V. Markova, L.A. Markova, Yu.V. Gromyko, E.M. Markov, U.S. Choi //Journal of materials processing technology. −1995. − T. 55, № 3-4. − C. 345-350.
- 47. Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. Synthesis of Magnetite Nanoparticles and Exploring their Application in the Removal of Pt2+ and Au3+ Ions from Aqueous Solutions // Eur. Chem. Bull. 2013. Vol. 2, Is. 7. P. 445-452.
- 48.Development of a Low-Cost Sustainable Water Filter: A Study of the Removal of Water Pollutants As (V) and Pb (II) Using Magnetite Nanoparticles // Journal of the US SJWP. For the Future, From the Future. 2008. P. 32-45.
- 49. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal / J.T. Mayo, C. Yavuz, S. Yean L. Cong, H. Shipley, W. Yu, J. Falkner, A. Kan, M. Tomson V.L. Colvin // Sci. Technol. Adv. Mater. 2007. Vol. 8, Is. 1-2. P. 71-75.
- 50. Field-responsive superparamagnetic composite nanofibers by electrospinning / M Wang, H Singh, T.A. Hatton, G.C Rutledge // Polymer. 2004. T. 45, № 16. P. 5505-5514.
- 51. Control of Packing Order of Self-Assembled Monolayers of Magnetite Nanoparti cles with and without SiO<sub>2</sub> Coating by Microwave Irradiation / M.A. Correa-Duarte, M.Giersig, N.A. Kotov, L.M. Liz-Marzán // Langmuir. 1998. T. 14, № 22. P. 6430-6435.
- 52.Gupta P. Superparamagnetic flexible substrates based on submicron electrospun Estane® fibers containing MnZnFe–Ni nanoparticles / P. Gupta, R. Asmatulu, R. Claus, G. Wilkes // Journal of Applied Polymer Science. 2006. T. 100, № 6. P. 4935-4942.

- 53. Wei J., Liu J., Li S. Electromagnetic and microwave absorption properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic fi lms plated on hollowglass spheres // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. − 2007. − T. 312, № 2. − P. 414-417.
- 54.Microwave Electronics. Measurement and Materials Caracterization / L.F. Chen, C.K. Ong, C.P. Neo, V.V Varadan, V.K. Varadan // The Atrium, Sousethern Gate, Chichester, West Sussex, England. John Wiley & Sons Ltd. 2004. 538 p.
- 55. Арапов Ю.Г., Давыдов А.Б. Волноводные методы измерения электрофизических параметров полупроводников на СВЧ // Дефектоскопия. -1978. № 11. C. 63-87.
- 56.Метод измерения диэлектрических свойств сильнопоглощающих веществ в диапазоне СВЧ / Э.Р. Касимов, М.А. Садыхов, Р.М. Касимов, Ч.О. Каджар // Радиотехнические измерения. 2002. Вып. 3. —С. 45—47.
- 57.Исследование процесса нагрева диэлектрических материалов в СВЧ установках на основе нерегулярных ВСС / В.А. Коломейцев, В.А. Лойко, О.В. Дрогайцева, А.Ф. Хамидуллин // Математические методы в технике и технологиях ММТТ − 2013. № 10-2. С. 27-30.
- 58.Метод решения нелинейной ВКЗЭиТ для волноводных и резонаторных структур с частичным заполнением / В.А. Коломейцев, А.Э. Семенов, Н.В. Дрогайцева, Д.А. Шмаров // Математические методы в технике и технологиях ММТТ №. 10-2. С. 31-34.
- 59. Усанов Д.А. СВЧ-методы измерения параметров полупроводников. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1985. Т. 55. С. 5.
- 60.Sheikh R.H., Gunn M.W. Wave propagation in a rectangular waveguide innomogemously filled with semiconductors // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 1968. T. 16, № 2. C. 117-121.
- 61. Семенов Н. А. Техническая электродинамика. М.: Связь, 1973. 310 с.
- 62.Пат. РФ 2249178 МКИ G01 В 15/02, G01 R 27/26. СВЧ-способ определения комплексной диэлектрической проницаемости и толщины диэлектрических пластин / П.А. Федюнин, С.Р. Каберов, Д.А. Дмитриев, Н.П. Федоров № 2003106528/28. Заявлено 07.03.2003; Опубл. 27.03.2005
- 63.Пат. РФ 2251073 МКИ G01 В 15/02, G01 R 27/26. СВЧ способ измерения магнитодиэлектрических параметров и толщины спиновых покрытий на металле / П.А. Федюнин, Д.В. Карев, Д.А. Дмитриев, С.Р. Каберов. № 2002105214/28. Заявлено 26.02.2002; Опубл. 27.04.2005
- 64.Инфракрасная спектроскопия твердотельных систем пониженной размерности: Учебное пособие/ А. Ефимова, Л. Головань, П. Кашкаров М., МГУ им. М.В.Ломоносова, 2016, -246 с.
- 65. Fröhlich H. General theory of the static dielectric constant //Transactions of the Faraday Society. 1948. T. 44. P. 238-243.

- 66.Study of the pressure dependence of dielectric polarization / T. Chen, W. Dannhauser, G.P. Johari // The Journal of Chemical Physics. -1969. T. 50. No. 5. P. 2046-2052.
- 67. Fuoss R. M., Kirkwood J. G. Electrical properties of solids. VIII. Dipole moments in polyvinyl chloride-diphenyl systems // Journal of the American Chemical Society. − 1941. − T. 63. − № 2. − C. 385-394.
- 68.Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media // IEEE Trans. Magn. 1981. Vol. 17. P. 1247-1248.
- 69. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, A.D. Romins, C.E. Lyman, C. Fieri, E. Lifshin // Springer Science and Business Media, Inc. 2003.
- 70. Composite magnetite and protein containing CaCO<sub>3</sub> crystals. External manipulation and vaterite→ calcite recrystallization-mediated release performance / A. Sergeeva, R. Sergeev, E. Lengert, A. Zakharevich, B. Parakhonskiy, D. Gorin, S. Sergeev and D. Volodkin // ACS applied materials & interfaces. 2015. T. 7, № 38. P. 21315-21325.
- 71.Release of Insulin from Calcium Carbonate Microspheres with and without Layer-by-Layer Thin Coatings / K. Sato, M. Seno. J-I Anzai // Polymers 2014. Vol. 6. P. 2157-2165.
- 72. Young K. F., Frederikse H. P. R. Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids //Journal of Physical and Chemical Reference Data. − 1973. − T. 2, № 2. − P. 313-410.
- 73.Измерение комплексной диэлектрической проницаемости сильнопоглощающих жидкостей / А.А. Демянов, М.Г. Семенов, В.А. Тамарин // Приборы и техника эксперимента. 1974. № 3. С. 132-133.
- 74. Дьяконова О.А. Измерения коэффициента генерации гармоник радиопоглощающим материалом в СВЧ-диапазоне / О.А. Дьяконова, Ю.Н. Казанцев, С.В. Маречек // Приборы и техника эксперимента. 2011. №2. С. 58-65.
- 75.О взаимодействии микроволнового излучения с микро и наноструктурами водонефтяных эмульсий/ Ю.А. Калинин, А.В. Стародубов, С.В. Березин // Наука и технологии в промышленности. 2009. № 3. С. 28-31.
- 76.Милкин С.С. Особенности техники измерения свойств коллоидных и эмульсионных систем на сверхвысоких частотах / С.С. Милкин, А.В. Стародубов, С.В. Герман и др. // Нано и микросистемная техника. 2013. Т. 13, вып. 1.— Ч. 1. С. 56-63.
- 77. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на СВЧ. М.: Физматгиз, 1963. 404 с.
- 78.Волокнистые фильтрующие материалы ФП / И.В. Петрянов, В.И. Козлов, П.И. Басманов, Б.И. Огородников. М.: Знание, 1968. 78 с.