

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
(СГУ)**

Кафедра физики полупроводников

**Изучение технологии производства и исследование свойств покрытия из
микрочастиц CaSO_3 , выращенных на волокнах поликапролактона и
модифицированных наночастицами магнетита**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 412 группы

направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Кильдишевой Вероники Андреевны

Научный руководитель:

доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Сергеев С.А.

фамилия, инициалы

Зав. кафедрой:

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Михайлов А.И.

фамилия, инициалы

Саратов 2020

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика темы. Композитные материалы с наночастицами магнетита, предварительно сконцентрированными в порах микрочастицах карбоната кальция, локализованных на волокнах поликапролактона, могут быть использованы для создания радиопоглощающих покрытий, тканеинженерных каркасов, фильтрующих материалов, сред для хранения информации, функциональных покрытий в электронике [1].

Перспективными материалами в современной регенеративной медицине являются органические и неорганические волокна. Они обладают рядом преимуществ, таких, как: механическая устойчивость, биосовместимость и эластичность.

Биодеградируемый CaCO_3 известен своим применением в промышленности и медицине. Он может быть представлен несколькими модификациями. В зависимости от потребностей конечного пользователя в фармакологии используют все модификации карбоната кальция, однако, при достижении максимальной концентрации в единичном объеме вещества наиболее удобной становится модификация ватерит. Однако эта модификация является нестабильной и с течением времени перекристаллизовывается в кальцит.

Наночастицы магнетита, синтезированные путем смешения солей железа и стабилизированные лимонной кислотой, легко подвержены воздействию магнитного поля. В связи с этим они могут быть использованы для осуществления контролируемого высвобождения лекарств, доставки и ускорения процесса регенерации. Благодаря наличию наночастиц магнетита появляется возможность детектирования МРТ методом процесса регенерации [2, 3].

В связи с этим целью дипломной работы стало изучение технологии производства и исследования свойств композитного материала на основе органических волокон поликапролактона с неорганическим кальций-карбонатным покрытием, модифицированным наночастицами магнетита.

Для выполнения данной цели решались следующие задачи:

- 1) Анализ научной литературы по теме исследования.
- 2) Синтезирование кальций карбонатного покрытия на поверхности органических волокон поликапролактона (ПКЛ).
- 3) Определение влияния на размер и форму микрочастиц CaCO_3 различных параметров процесса, таких как концентрации растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 , а также времени синтеза.
- 4) Изучение технологии синтеза микрочастиц CaCO_3 , модифицированных наночастицами магнетита, на органических волокнах ПКЛ методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией.
- 5) Проведение опытов по определению времени жизни микрочастиц CaCO_3 , выращенных на волокнах ПКЛ.

Актуальность темы. Изучение технологии производства и исследование свойств органических волокон поликапролактона с неорганическим кальций-карбонатным покрытием, модифицированным наночастицами магнетита представляет большой интерес в современной регенеративной медицине. Поликапролактон обладает лучшими свойствами по биodeградации и биосовместимости по сравнению с хитозаном. Волокна ПКЛ были получены на установке, изначально приспособленной для работы с хитозановыми волокнами. Новизна работы связана с применением нового метода включения наночастиц магнетита в микрочастицы CaCO_3 – метода адсорбции, индуцированной кристаллизацией. Ранее была изучена адсорбция CaCO_3 на волокна хитозана. При этом до настоящего момента процесс перекристаллизации сформировавшихся микрочастиц не был исследован. При выполнении экспериментов по определению времени жизни микрочастиц карбоната кальция происходит их массовая перекристаллизация.

Исследуемая структура. Исследуемая структура состоит из:

- волокон поликапролактона, средние диаметры которых составляли 100 ± 50 нм;

- микрочастиц CaCO_3 , средние диаметры которых лежат в интервале от 0,5 до 2 мкм;

- наночастиц магнетита, средний размер которых составил 16 ± 4 нм, концентрация раствора составила 0,4 мг/мл.

Оборудование и методика измерений.

В ходе выполнения работы было использовано следующее оборудование:

1. Malvern Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, England) применялся для определения размера наночастиц магнетита.

2. Процесс электроформования волокон поликапролактона проводился с использованием установки NSLAB 200 (Elmarko, Чехия).

3. Определение размеров и форм полученных микрочастиц карбоната кальция и волокон поликапролактона производили с помощью растровой электронной микроскопии на установке MIRA II LMU (TESCAN, Czech Republic).

В работе использовали следующие материалы: нановолокна ПКЛ, которые были получены методом электроформования [4]. Наночастицы магнетита, полученные методом соосаждения солей на установке, запатентованной лабораторией «Дистанционно управляемых систем для тераностики» СГУ.

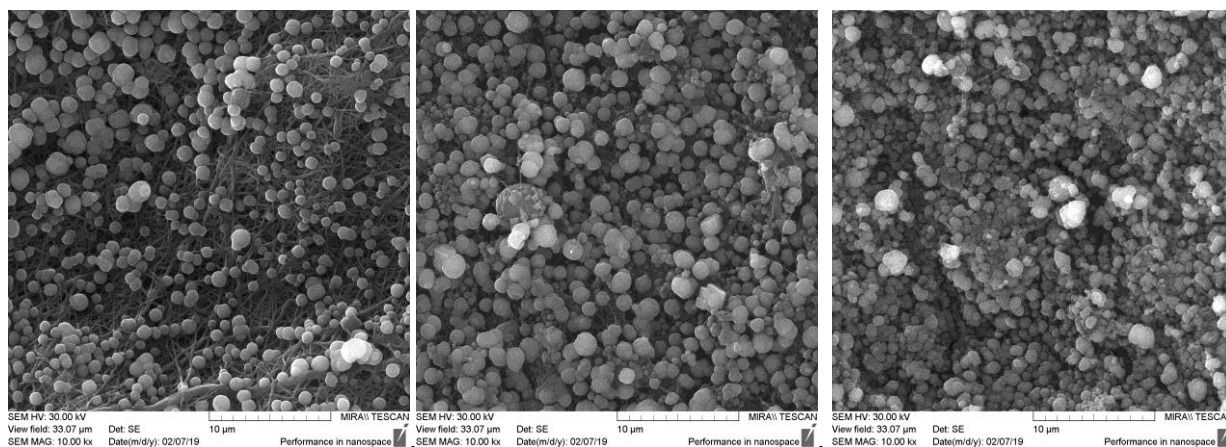
Эксперимент. Получение микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита на органических волокнах, используемых в данной работе, основано на методе, представленном в статье [5]. При проведении экспериментов данный метод считался исходным. Для проведения опытов использовались волокна ПКЛ с диаметром 100 ± 50 нм и растворы солей хлорида кальция (CaCl_2) и карбоната натрия (Na_2CO_3). Нановолокна ПКЛ и 1 мл раствора CaCl_2 помещали в пробирку. При постоянной ультразвуковой обработке в пробирку с волокном и раствором соли добавляли 1 мл раствора Na_2CO_3 . Эту систему подвергали воздействию ультразвука при частоте 35 кГц в течение 1 минуты, после чего извлекали из ультразвуковой ванны и оставляли в состоянии покоя для завершения процесса. Затем микрочастицы CaCO_3 , сформированные на органических волокнах,

изымали из пробирки и промывали этиловым спиртом для окончания процесса формирования частиц карбоната кальция и его возможной быстрой перекристаллизации, после чего высушивали при температуре 45 °С в течение 10-20 мин.

Для создания равномерного плотного покрытия из микрочастиц карбоната кальция достаточно один и тот же образец подвергать обработке несколько раз. Каждая подобная операция принимается за отдельный технологический цикл (ТЦ).

Для определения благоприятных параметров, влияющих на равномерность и однородность формируемого на поверхности волокон ПКЛ покрытия и размеры синтезированных микрочастиц CaCO_3 , были проведены опыты по определению зависимости влияния времени ультразвуковой обработки и концентрации растворов солей хлорида кальция и карбоната натрия. Опыты проводились с использованием исходного метода, этилового спирта в качестве промывочного растворителя и температуры высушивания 45 °С. Диапазон изменения времени ультразвуковой обработки изменялся от 30 сек. до 1,5 мин. Диапазон изменения концентраций растворов солей хлорида кальция и карбоната натрия составлял от 0,25 М/л до 1 М/л.

На рисунке 1 и 2 представлены СЭМ изображения микрочастиц CaCO_3 , выращенных на органических волокнах после 1-3 ТЦ при увеличении 10000 раз и распределение по размерам микрочастиц CaCO_3 для 0,5 М/л растворов солей CaCl_2 и Na_2CO_3 и времени ультразвуковой обработки равной 1 мин.



1 ТЦ

2 ТЦ

3 ТЦ

Рисунок 1 – СЭМ изображения микрочастиц CaCO_3 , выращенных на органических волокнах после 1-3 ТЦ при увеличении 10000 раз

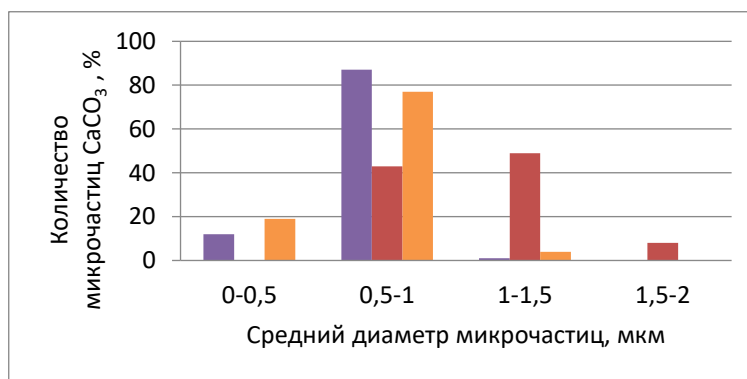


Рисунок 2 – Распределение по размерам микрочастиц CaCO_3 для 0,5 М/л растворов солей CaCl_2 и Na_2CO_3 и времени ультразвуковой обработки равной 1 мин от числа проведенных технологических циклов: 1 ТЦ обозначается фиолетовым цветом, 2 ТЦ красным, а 3 ТЦ оранжевым

Для выращивания равномерного однородного покрытия микрочастиц CaCO_3 с диаметрами, лежащими в интервале от 0,5 до 2 мкм, на органических волокнах ПКЛ были определены следующие критерии:

1) Концентрации растворов солей хлорида кальция и карбоната натрия должны составлять 0,5 М/л.

При использовании 0,25 М/л растворов солей CaCl_2 и Na_2CO_3 наблюдали неравномерное покрытие волокон ПКЛ микрочастицами CaCO_3 .

Использование 1 М/л растворов солей CaCl_2 и Na_2CO_3 ведет к образованию не только сферических микрочастиц карбоната кальция в модификации ватерит, но и кубических в модификации кальцит.

2) Время ультразвуковой обработки должно составлять 1 мин.

Применение ультразвуковой обработки в течение 30 сек, приводило к неполному завершению процесса химической реакции. Использование ультразвуковой обработки в течение 1,5 минут приводит к неравномерности покрытия волокон ПКЛ микрочастицами карбоната кальция.

3) Оптимальная температура высушивания, которая составляет $45\text{ }^{\circ}\text{C}$;

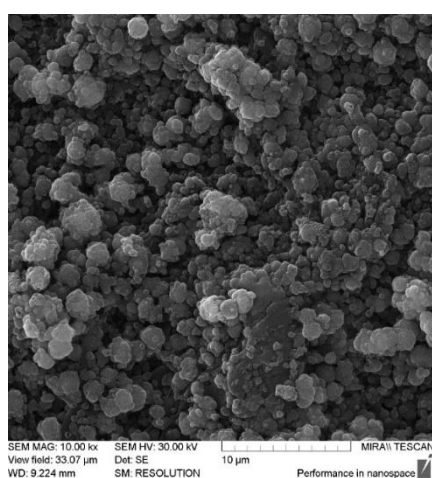
4) В качестве промывочного растворителя хорошо подходит этиловый спирт.

5) Оптимальное количество ТЦ, необходимых для образования равномерного покрытия микрочастиц CaCO_3 на поверхности органических волокон ПКЛ составляет 3 ТЦ.

В работе изучалась технология получения микрочастиц CaCO_3 , выращенных на органических волокнах и модифицированных наночастицами магнетита, **методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией** [6]. При этом покрытие микрочастиц карбоната кальция подвергали циклу заморозки/оттаивания в растворе наночастиц магнетита в течение 1,5 часов при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. СЭМ изображение образца, полученного данным методом, и распределение по размерам микрочастиц CaCO_3 представлены на рисунке 3.

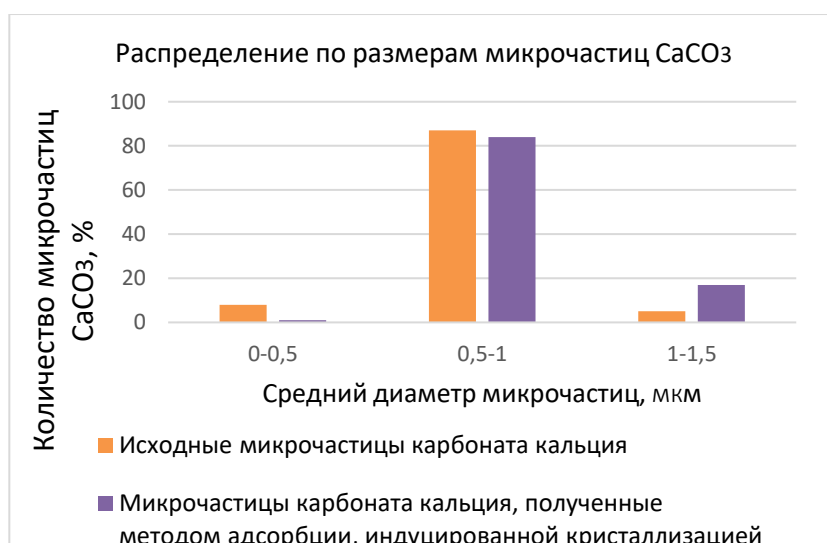
Данный метод может быть объяснён следующим образом. При замораживании коллоидного раствора, содержащего микрочастицы CaCO_3 , выращенные на органических волокнах ПКЛ, и наночастицы Fe_3O_4 происходит процесс кристаллизации воды в лёд (из жидкой в твёрдую фазу). Наночастицы Fe_3O_4 выталкиваются фронтом кристаллизации и сосредотачиваются вокруг поверхностей микрочастиц ватерита. На заключительной стадии процесса наночастицы Fe_3O_4 вдавливаются растущим давлением формирующегося льда и поверхности микрочастиц CaCO_3 [7].

Средние диаметры микрочастицы CaCO_3 с наночастицами магнетита, полученные методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией, составляют $0,83 \pm 0,18$ мкм. Полученный образец сохранял свою плотность покрытия. Из-за длительного контакта образцов с водной средой и перепадом температур наблюдалось деление крупных частиц на более мелкие составляющие. Обесцвечивание раствора магнетита после проведения процедуры адсорбции косвенно указывало на достаточно высокую степень загрузки наночастиц магнетита в пористую структуру микрочастиц карбоната кальция из раствора, содержащего наночастицы магнетита.



После

1



2

Рисунок 3 – 1 – СЭМ изображения образца полученного с помощью метода адсорбции, индуцированной кристаллизацией и 2 – Распределение по размерам микрочастиц CaCO_3 , полученных методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией

Для изучения времени жизни микрочастиц карбоната кальция выращенных на органических волокнах ПКЛ из модификации ватерит в модификацию кальцит была **проведена серия опытов по перекристаллизации**. Для этого образцы, полученные согласно исходному алгоритму синтеза и методу адсорбции, индуцированной кристаллизацией, погружали пробирки с деионизованной водой. Каждый час из этих пробирок изымали небольшие фрагменты образцов. Затем каждый фрагмент

высушивался в сушильном шкафу при температуре 45 °С в течение 5 – 10 мин. После завершения серии экспериментов полученные фрагменты были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии. Модификация микрочастиц CaCO_3 определялась по их форме. Определение объёмной доли микрочастиц проводилось с использованием программы ImageJ, в которой были определены средние диаметры микрочастиц. СЭМ изображения микрочастиц CaCO_3 , подвергнутых перекристаллизации в течение первых 12 и 8 часов и графики перекристаллизации данных образцов представлены на рисунках 4 - 6.

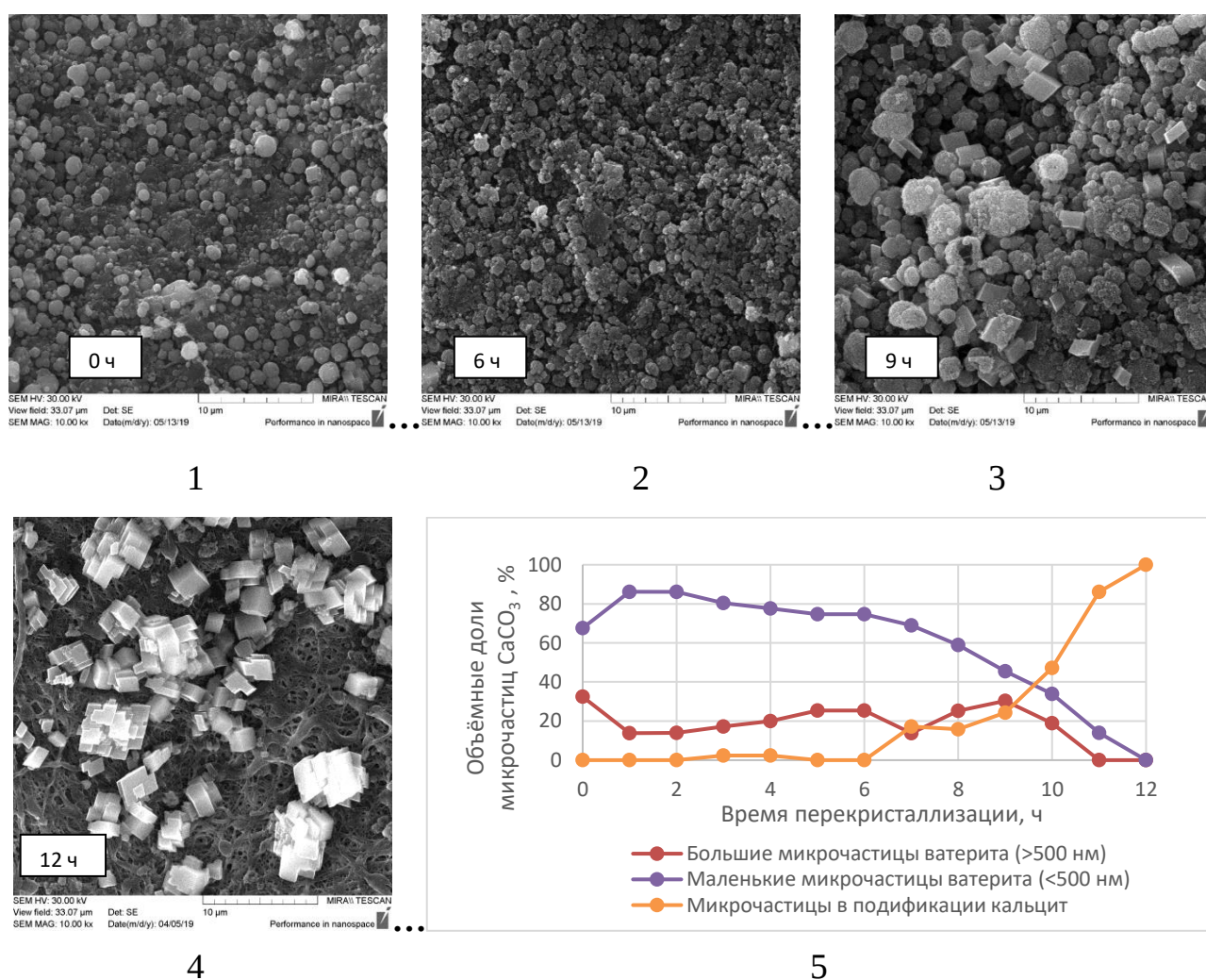


Рисунок 4 – 1-4 – СЭМ изображения образцов микрочастиц CaCO_3 , подвергнутых перекристаллизации в течение первых 12 часов и 5 – График перекристаллизации данных образцов

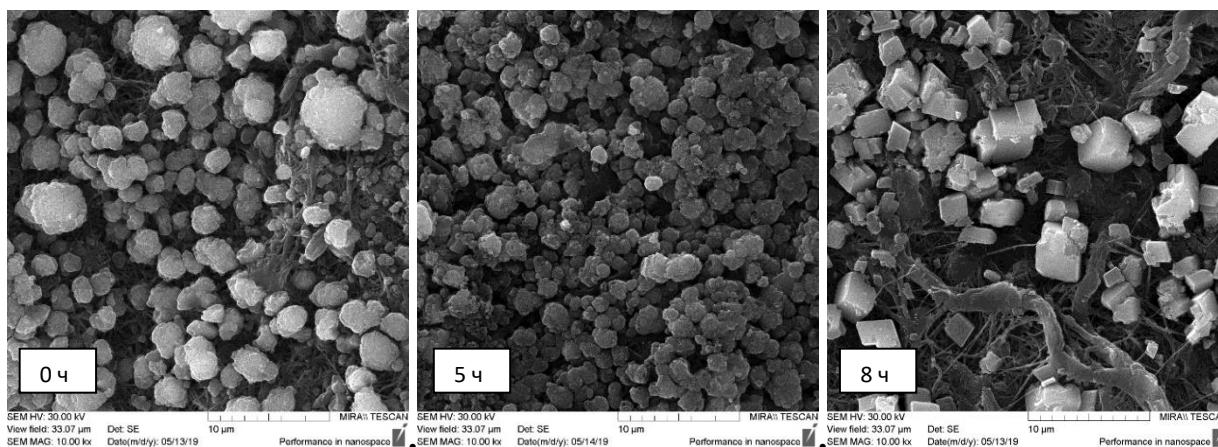


Рисунок 5 – СЭМ изображения образцов микрочастиц CaCO_3 , полученных методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией и подвергнутых перекристаллизации в течение 8 часов

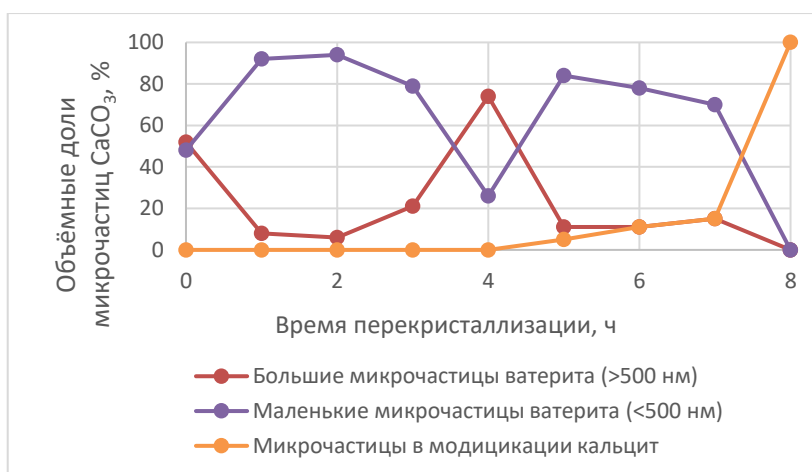


Рисунок 6 – График перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, полученных методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией

По полученным данным можно выделить, что образцы имеют схожее строение. Растворение мелкой фракции частиц происходит быстрее. После чего начинается перекристаллизация больших микрочастиц с дальнейшим уменьшением их среднего диаметра. Процесс перекристаллизации микрочастиц CaCO_3 , можно представить в виде 3-х фаз: 1 – преобладание крупный микрочастиц ватерита (0-6 ч), 2 – их деление на мелкие микрочастицы ватерита (6-9 ч), 3 – перекристаллизация в кальцит (10-12 ч).

Образцы, полученные методом, адсорбции, индуцированной кристаллизацией, достаточно явно отличались от образцов, синтезированных исходным методом, не только технологией производства, но и результатами синтеза, а также значительной длительностью протекания первой фазы перекристаллизации (0-5 ч), что указывает на сохранение стабильной структуры, полученной в ходе синтеза. Так же стоит отметить быстротечность протекания третьей фазы перекристаллизации (7-8 ч), что может быть объяснено дроблением на частицы ватерита менее 500 нм по сравнению с процессами перекристаллизации образцов, полученных исходным методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы был проведён анализ научной литературы по теме исследования, включающий в себя информацию о композитных материалах, тканевой инженерии, микрочастицах карбоната кальция и наночастицах магнетита.

Актуальность данных материалов заключается в том, что они активно исследуются и применяются в разных областях промышленности. Например, нанокompозитные материалы, содержащие в своей структуре магнитные наночастицы, в связи с возможностью применения таких материалов в качестве радиопоглощающих покрытий, тканеинженерных каркасов в регенеративной косной медицине, фильтрующих материалов, сред для хранения информации.

В связи с этим в работе были более подробно изучены: технология производства и свойства органических волокон поликапролактона с неорганическим кальций-карбонатным покрытием, модифицированным наночастицами магнетита. Было установлено, форма и размер микрочастиц CaCO_3 зависят от концентрации растворов солей хлорида кальция и карбоната натрия, составляющий 0,5 М/л, и времени ультразвуковой обработки, равного 1 минуте.

Микрочастицы CaCO_3 , выращенные на органических волокнах поликапролактона и модифицированные наночастицами магнетита, сохраняют плотность и однородность покрытия. Данный результат стал возможен благодаря применению метода адсорбции, индуцированной кристаллизацией.

В связи с тем, что для карбоната кальция модификация ватерит является нестабильной, были проведены опыты по определению времени жизни полученных образцов на волокнах ПКЛ из модификации ватерит в модификацию кальцит. Выявлено, что время полной перекристаллизации микрочастиц CaCO_3 из модификации ватерит в кальцит составляет 12 часов. Время полной перекристаллизации образцов, выполненных методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией, содержащих наночастицы магнетита составляет 8 часов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Yang Y. et al. Versatile fabrication of nanocomposite microcapsules with controlled shell thickness and low permeability / Y. Yang // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, no. 5, pp. 2495-2502.
- 2 Bean, C. P. Superparamagnetism / C. P. Bean, J. D. Livingstone // J Appl Phys. –1959. – V. 30. – P. 120–129.
- 3 German, S. V. In vitro and in vivo MRI visualization of nanocomposite biodegradable microcapsules with tunable contrast / S. V. German et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V. 18, №. 47 – P. 32238–32246.
- 4 Lee, Y. S. Electrospun nanofibrous materials for neural tissue engineering / Y. S. Lee, A. T. Livingston // Polymers. – 2011. – V. 3, № 1. – P. 413–426.
- 5 Savelyeva, M. S. Vaterite coatings on electrospun polymeric fibers for biomedical applications / M. S. Savelyeva et al. // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2017. – V. 105, № 1. – P. 94–103.
- 6 German, S. V. High-efficiency freezing-induced loading of inorganic nanoparticles and proteins into micron- and submicron-sized porous particles / S. V. German et al. // Scientific reports. – 2018. – V. 8, № 1. – P. 17763–17773.
- 7 Qian, L. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials / L. Qian, H. Zhang // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2011. – V. 86, № 2. – P. 17–184.