

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

Кафедра физики твёрдого тела

**Разработка технологий синтеза и исследование свойств композитного
материала на основе микрочастиц карбоната кальция**
АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4052 группы
направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»
института физики

Селивановой Ангелины Денисовны

Научные руководители:
доцент, к.ф.-м.н., доцент
должность, ученая степень, ученое звание

ассистент
должность, ученая степень, ученое звание
Зав. кафедрой физики твёрдого
тела:
д.ф.-м.н., профессор
должность, ученая степень, ученое звание


подпись, дата

С.А. Сергеев
инициалы, фамилия


подпись, дата

Н.В. Короневский
инициалы, фамилия


подпись, дата

Ал.В. Скрипаль
инициалы, фамилия

Саратов 2023

ВВЕДЕНИЕ

Синтез композитного материала на основе микрочастиц карбоната кальция и волокон поликапролактона имеет широкий потенциал применения в области материаловедения и медицины. Карбонат кальция – один из наиболее распространенных минералов на земле и используется в промышленности в различных областях. Волокна поликапролактона являются биоразлагаемым материалом с хорошими механическими свойствами и могут использоваться для создания композитных материалов с улучшенными характеристиками.

Композитный материал на основе микрочастиц карбоната кальция и волокон поликапролактона может также найти применение в области тканной инженерии. Такой материал обладает биосовместимостью и биоразлагаемостью, что делает его более привлекательным для использования в медицинских приложениях. Он может быть использован для создания трехмерных структур, заменяющих поврежденные ткани или органы в организме человека.

Пористые микрочастицы ватерита представляют собой потенциальные контейнеры для доставки лекарственных средств. Модификация полученных микрочастиц карбоната кальция с использованием наночастиц магнетита позволяет контролировать их поведение с помощью внешнего магнитного поля, что делает их привлекательными для медицинских приложений.

Цель: синтез и исследование процесса перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, выращенных на волокнах поликапролактона и модифицированных наночастицами магнетита.

Задачи:

1. Проведение литературного научно-технического обзора по соответствующим тематикам;
2. Синтез композитного материала на основе микрочастиц карбоната кальция, наночастиц магнетита и волокон поликапролактона;

3. Исследование морфологии поверхности синтезируемых образцов методом сканирующей электронной микроскопии и методом анализа фазового состава;

4. Исследование процесса перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, выращенных на волокнах поликапролактона, из ватерита в кальцит.

Структура работы: титульный лист, содержание, введение, теоретический обзор, практическая часть, заключение, список использованных источников.

Работа выполнена на 55 страницах, состоит из введения, теоретического обзора, практической части, заключения, списка использованных источников. Работа содержит 21 рисунок, 3 таблицы, список использованных источников содержит 46 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ В теоретическом обзоре были рассмотрены основные свойства и характеристики карбоната кальция, методы его получения, а также рассмотрены микрочастицы ватерита; свойства, применение и получение наночастиц магнетита; волокна поликапролактона и метод их получения методом электроформования; рассмотрена сканирующая электронная микроскопия и принцип ее работы; рассмотрен рентгеноструктурный анализ и изучен метод Ритвельда для обработки результатов рентгеноструктурного анализа.

Используемые материалы и оборудование. Для синтеза микрочастиц CaCO_3 использовались водные растворы хлорида кальция и карбоната натрия.

Для получения полимерных волокон использовались: полимер – поликапролактон (Aldrich) $[-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}_2-\text{O}-]_n$, с молекулярной массой – 80 а.е.м.

В ходе выполнения работы было использовано следующее оборудование:

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

2. Для проведения анализа фазового состава использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН 8Т (АО «ИЦ Буревестник», Россия, Санкт-Петербург).

Измерения и исследование Наночастицы магнетита были созданы с помощью метода химического осаждения. Формирование наночастиц происходило в две стадии: первоначально происходило быстрое образование зародышей при достижении критической концентрации вещества, а затем зародыши медленно росли путем диффузии растворенных компонентов к поверхности кристалла.

Характеристики полученного магнетита:

1. $\mu = 0,4 \text{ мг/мл}$ (концентрация).
2. $d = 16 \pm 4 \text{ нм}$ (средний диаметр наночастиц);

При получении нановолокон поликапролактона в качестве растворителя использовалась смесь метановой и этановой кислот. Процентное соотношение компонентов смеси: 50% метановой + 50% этановой кислот. Массовая доля волокон поликапролактона в объеме растворителя – 10%. Гранулы ПКЛ и смеси растворителя подвергались непрерывному перемешиванию в течение 2ч, затем смесь загружалась в шприц, который размещался в установке для электроформования. Процесс производства материала занимал 3 часа. В процессе использовались следующие рабочие параметры: скорость подачи раствора составляла $V = 7,8 \text{ мл/ч}$, а напряжение между иглой и осадочным электродом было установлено на уровне $U = 75 \text{ кВ}$.

Для исследования образцов минерализованного покрытия и исходных волокон поликапролактона (ПКЛ) была использована растровая электронная микроскопия. Использовался аналитический комплекс на основе высокоразрешающего растрового электронного микроскопа Mira II LMU, производства компании "TESCAN". Растровая электронная микроскопия широко применяется для визуализации объектов микро- и наномасштабов. Исследование морфологии проводилось в режиме детектирования вторичных электронов. Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ, а диаметр пучка был равен 3,2 нм.

Измерение диаметров ПКЛ нановолокон и микрочастиц карбоната кальция проводилось по полученным СЭМ изображениям и с помощью

программного обеспечения ImageJ. Анализу было подвержено 100 микрочастиц для каждого образца и 100 волокон. Средний диаметр полученных волокон составил 100 ± 50 нм.

Алгоритм получения микрочастиц карбоната кальция на поверхности волокон поликапролактона:

1. Разместить образец нановолокон ПКЛ размером мм в эплендорфе, содержащем 1 мл раствора хлорида кальция.

2. Поместить пробирку в ультразвуковую ванну при рабочей частоте 35 кГц и обрабатывать в течение 1 минуты, чтобы раствор соли проник в поры материала.

3. Добавить 1 мл раствора карбоната натрия в пробирку без прерывания процесса ультразвуковой обработки и оставить пробирку в УЗ ванне еще на 1 минуту.

4. Извлечь пробирку из ультразвуковой ванны и оставить в покое ещё на 1 минуту.

5. Извлечь образец из пробирки, промыть дистиллированной водой и затем этиловым спиртом, после чего высушить образец при температуре 40 °C в течение 15-20 минут.

Для образования равномерного покрытия микрочастиц карбоната кальция сферической формы, модификации ватерит, с размерами от 0,5 до 2 мкм на волокнах поликапролактона было проведено 3 технологических цикла (ТЦ).

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения частиц карбоната кальция, выращенных на волокнах поликапролактона после 1, 2 и 3 технологических циклов.

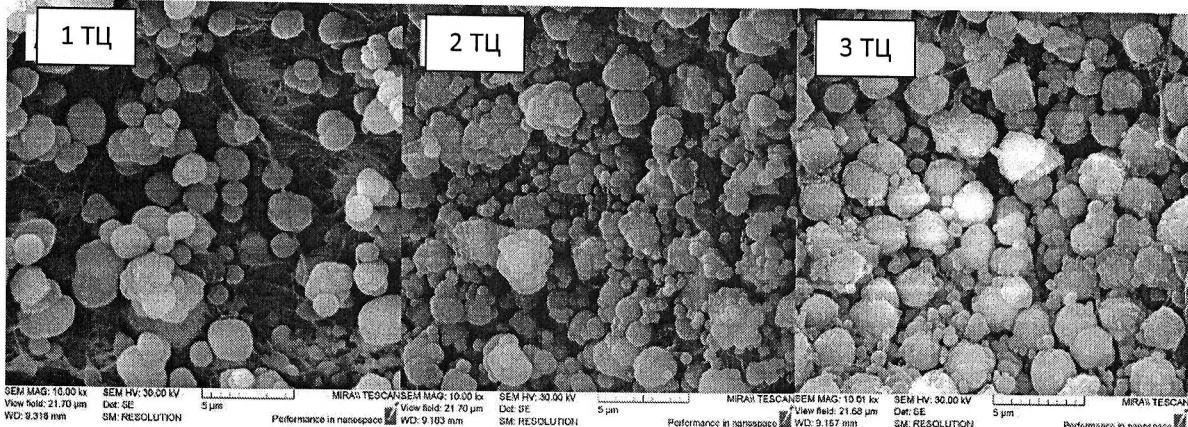


Рисунок 1 – СЭМ изображения частиц карбоната кальция, выращенного на волокнах поликапролактона после 1, 2 и 3 технологического цикла

Анализ СЭМ изображений показал, что на 1 ТЦ наблюдается низкая плотность покрытия сформированных микрочастиц карбоната кальция. На 2 ТЦ увеличивается плотность покрытия сформированных частиц, при этом отклонение от среднего диаметра микрочастиц составляет порядка 50%. На 3 ТЦ сохраняется высокая плотность покрытия и увеличивается однородность образца.

С использованием рентгеновского дифрактометра был выполнен рентгеноструктурный анализ полученного образца. Дифрактограммы, полученные с использованием СуКα-излучения, были подвергнуты измерению в режиме "на просвет". Анализ качественного состава осуществляли с применением базы данных PDF-2 версии 2021 года. Соотношение между фазами определяли по результатам анализа рентгеновских дифрактограмм. Соотношение массовых долей ватерита к кальциту составило 4 к 1.

Первый метод синтеза или метод копреципитации солей отличается от основного алгоритма синтеза тем, что вместо растворов солей хлорида кальция и карбоната натрия используется смесь этих растворов с раствором наночастиц магнетита.

На рисунке 2 представлены СЭМ изображения образцов полученных с помощью метода копреципитации солей и распределение микрочастиц карбоната кальция по размерам, в зависимости от числа проведенных технологических циклов.

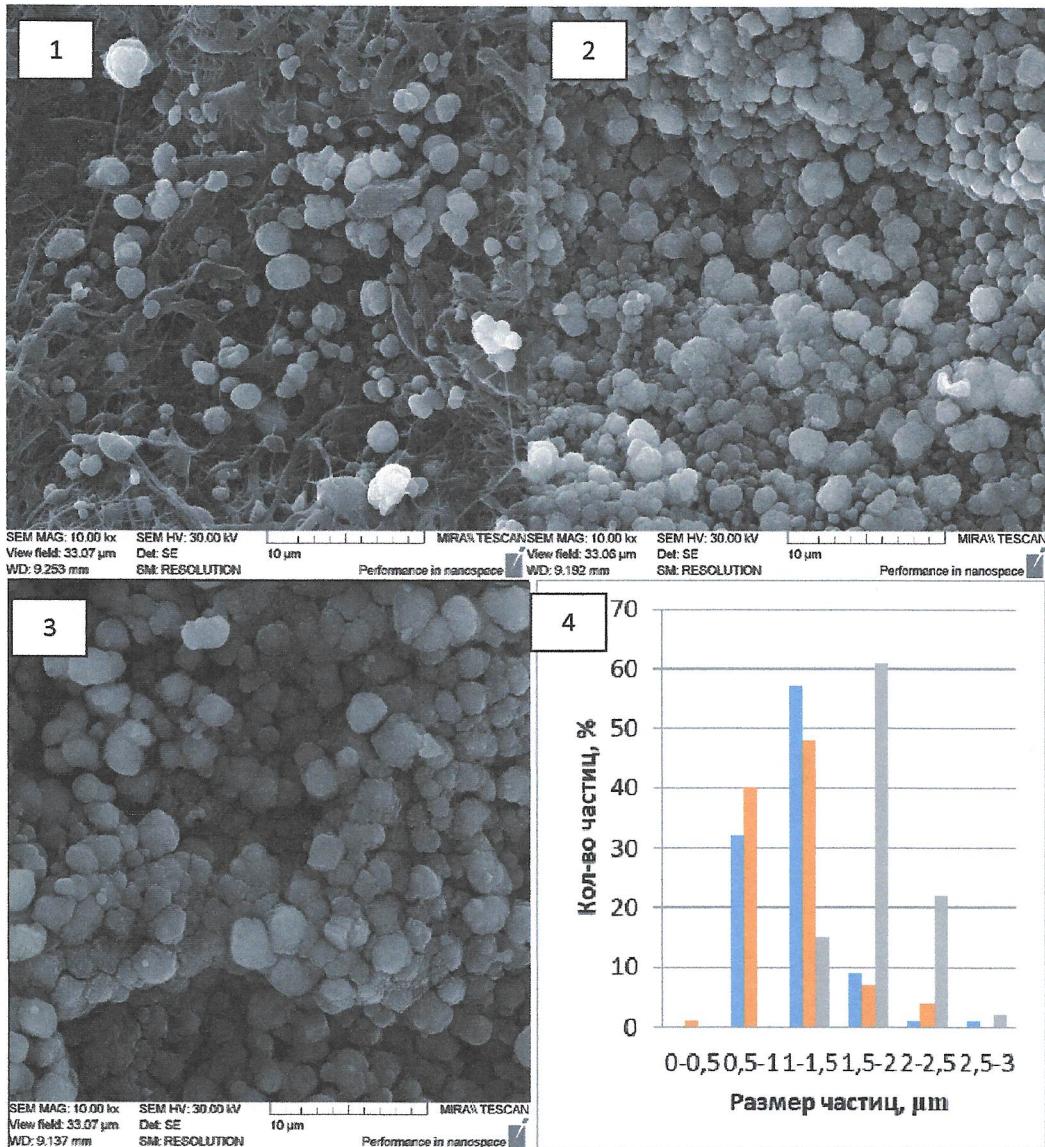


Рисунок 2 – СЭМ изображения образцов полученных с помощью метода копреципитации солей: 1 – 1 ТЦ, 2 – 2 ТЦ, 3 – 3 ТЦ; 4 – зависимость размера микрочастиц карбоната кальция, от числа проведенных технологических циклов

Полученные СЭМ изображения были проанализированы и установлено, что средний размер частиц и погрешность на 1 и 2 ТЦ практически не отличается от чистого карбоната кальция. На 3 ТЦ средний размер частиц и погрешность увеличились.

На основе рентгеновских дифрактограмм и их анализа с помощью метода Ритвельда было определено массовое соотношение долей ватерита, кальцита и магнетита, составившие 11:8:1 соответственно. Количество кальцита заметно увеличилось по сравнению с чистым карбонатом кальцием.

Второй метод синтеза или метод ультразвуковой обработки отличается от исходного алгоритма синтеза тем, что первоначально к волокнам поликапролактона добавляют раствор наночастиц магнетита и подвергают систему ультразвуковой обработке в течение 1 мин. После чего последовательность шагов соответствует исходному алгоритму синтеза.

На рисунке 3 представлены СЭМ изображения образцов, полученных с помощью метода ультразвуковой обработки и их распределение по размерам.

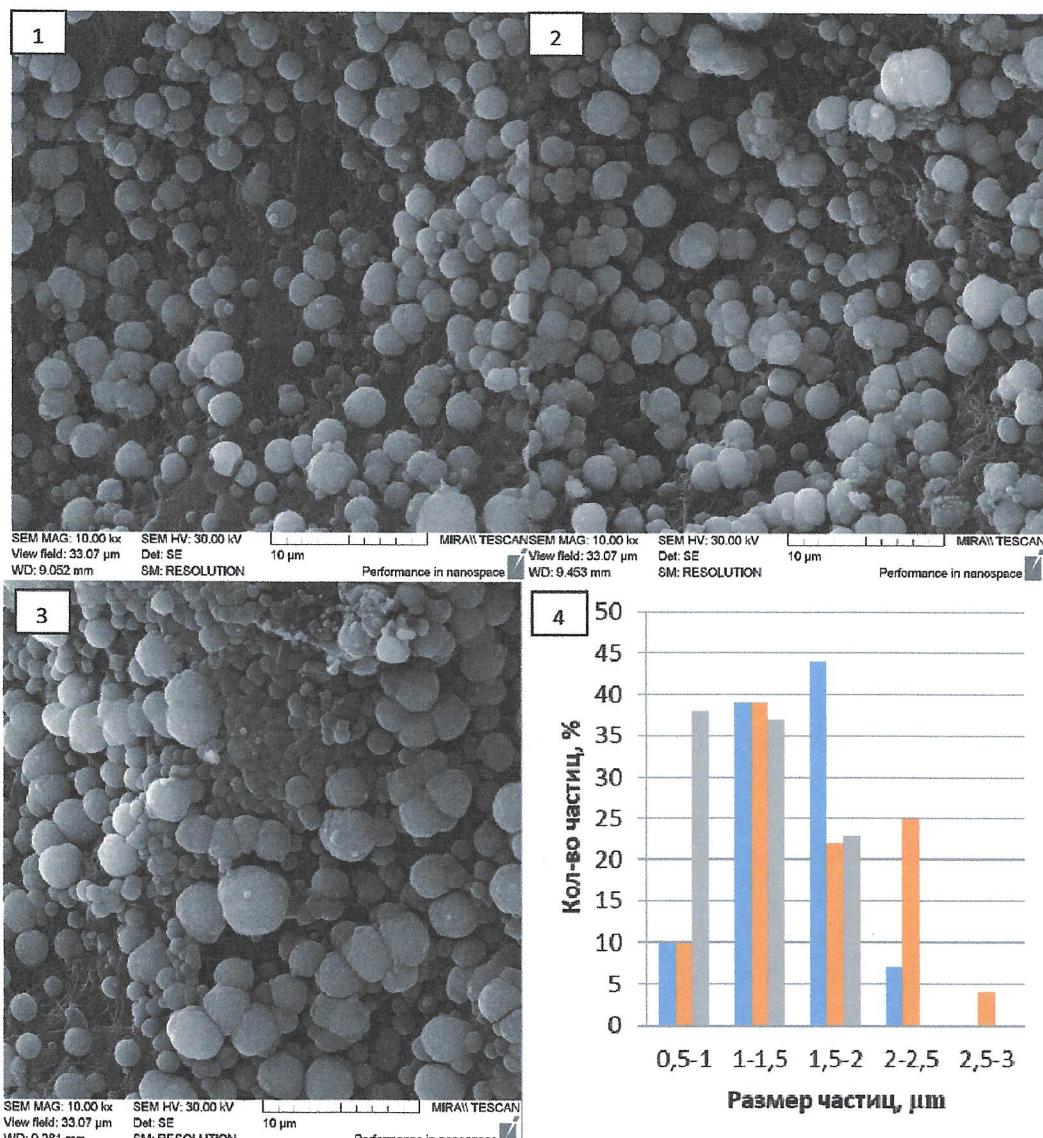


Рисунок 3 – СЭМ изображения образцов, полученных с помощью метода ультразвуковой обработки: 1 – 1 ТЦ, 2 – 2 ТЦ 3 – 3 ТЦ; 4 – зависимость размера микрочастиц карбоната кальция от числа проведённых технологических циклов

Средний размер образцов после 3 технологических циклов $1,2\pm0,4$ мкм. Соотношение массовых долей ватерита, кальцита и магнетита от общей массы составило 18:1:1 соответственно.

Для изучения перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, выращенных на волокнах поликапролактона, из модификации ватерит в модификацию кальцит исследуемые образцы погружались в пробирку содержащую деионизованную воду. Каждый час из пробирки изымался образец, отделялся его фрагмент. Отделённый фрагмент высушивался в сушильном шкафу при температуре 45°C в течение 15 – 20 мин и исследовался с помощью сканирующей электронной микроскопии, а сам образец вновь помещался в пробирку.

Для образца не содержащего наночастицы магнетита время перекристаллизации ватерита в кальцит составило 8 часов. Для микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита методом ультразвуковой обработки время полной перекристаллизации микрочастиц ватерита в кальцит, как и для метода копреципитации солей, составляет 5 часов, причем заметная деградация начинается с 4 часа, однако проходит более плавно чем при методе копреципитации солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения выпускной квалификационной работы:

1. Проведен литературный научно-технический обзор по исследованной тематике.

2. Проведен синтез, исследование и характеризация композитного материала на основе микрочастиц карбоната кальция, волокон поликапролактона, модифицированного и не модифицированного наночастицами магнетита, а также определена скорость перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция из ватерита в кальцит:

- В образце, не содержащем наночастицы магнетита средний размер микрочастиц карбоната кальция увеличивается с повторным проведением технологических циклов, отклонение от среднего размера уменьшается.

Массовая доля кальцита после трех технологических циклов составляет 30%, а время полной перекристаллизации составило 8 часов.

- В образцах, полученных методом копреципитации солей с магнетитом, с увеличением количества проведенных технологических циклов средний размер микрочастиц карбоната кальция увеличивается, а отклонение от среднего размера уменьшается. Массовая доля кальцита составляет 33%, а магнетита - 2%. Полная перекристаллизация заняла 5 часов.

- Образцы, полученные методом ультразвуковой обработки, показали уменьшение среднего размера микрочастиц карбоната кальция и отклонения от среднего значения с повторением технологического цикла. Массовая доля кальцита составляет 3%, а магнетита 6%, скорость перекристаллизации 5 часов.

3. Таким образом было определено, что метод ультразвуковой обработки превосходит метод копреципитации солей с магнетитом по качеству и однородности сформированного покрытия микрочастиц ватерита.

