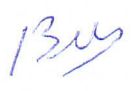


МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики твёрдого тела

Синтез и исследование свойств композитного материала на основе
микрочастиц карбоната кальция и волокон поликапролактона
АФТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 4052 группы 
направления 11.03.04 «Электроника и микроэлектроника»
института физики

Великанова Ильи Сергеевича

Научные руководители:

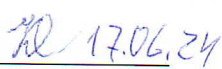
ст.преподаватель

должность, ученая степень, ученое звание

Зав. кафедрой физики твёрдого
тела:

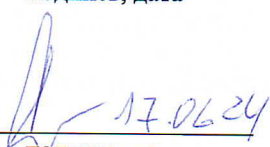
д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание

 17.06.24
подпись, дата

Н.В. Короневский

инициалы, фамилия

 17.06.24
подпись, дата

Ал.В. Скрипаль

инициалы, фамилия

Саратов 2024

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время к материалам, используемым в строительстве, машиностроении и медицине, предъявляются особые требования, заключающиеся в сочетании различных свойств. По этой причине существует потребность в создании композитных материалов (КМ) – обладающих свойствами веществ, использованных для его синтеза.

Композитный материал, созданный на основе волокон поликапролактона (ПКЛ) и микрочастиц карбоната кальция модификации ватерит, может быть использован для широкого спектра задач. Расширить сферу его применения возможно инкапсулировав в микрочастицы ватерита различные вещества, например наночастицы магнетита. Для создания экранирующих покрытий, очистных фильтров и медицинских имплантатов часто используется магнетит из-за низкой себестоимости, нетоксичности и хороших адсорбционных свойств.

Цель работы: синтез и исследование свойств композитного материала на основе биоразлагаемых волокон поликапролактона, микрочастиц карбоната кальция модификации ватерит и инкапсулированных в них наночастиц магнетита.

Задачи:

1. Проведение обзора научно-технической литературы;
2. Отработка технологии синтеза исследуемых образцов различными методами;
3. Проведение количественного анализа поверхности синтезированных образцов с помощью, полученных СЭМ-изображений;
4. Проведение массового анализа синтезированных образцов с помощью рентгеновского дифрактометра;
5. Исследования скорости перекристаллизации микрочастиц ватерита в кальцит в синтезированных образцах.

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

Работа выполнена на 58 страницах, состоит из введения, теоретического обзора, практической части, заключения, списка использованных источников. Работа содержит 24 рисунка, 6 таблиц, список использованных источников состоит из 61 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ В теоретическом обзоре были рассмотрены метод формирования, основные свойства и применение полимерных волокон поликапролактона; синтез сферических микрочастиц карбоната кальция модификации ватерит, их применение и свойства; также рассмотрены наночастицы магнетита как сорбирующие вещества, способные к поглощению электромагнитного излучения, их применение; 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 ватерита использовались водные растворы дигидрата хлорида кальция (CaCl_2) и карбоната натрия (Na_2CO_3).

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, а также метановая и этановая кислоты, дихлорметан и диметилформамид.

В ходе выполнения работы было использовано следующее оборудование и методики исследования:

1. Процесс электроформования волокон поликапролактона осуществлялся с использованием установки NS LAB 200 (Elmarko, Чехия).
2. Для процесса минерализации волокон ПКЛ использовалась ультразвуковая ванна («Сапфир», Россия).
3. Полученные образцы исследовались растровой электронной микроскопией (аналитический комплекс на базе растрового электронного микроскопа высокого разрешения Mira II LMU фирмы «TESCAN»).
4. Для проведения анализа фазового состава использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-8Т.

5. СЭМ-изображения были обработаны с помощью программного обеспечения Image J.

При получении нановолокон поликапролактона в качестве растворителя использовалась смесь метановой и этановой кислот в соотношении компонентов 1:1. Массовая доля волокон поликапролактона в объеме растворителя составляла 10%. Гранулы ПКЛ и смеси растворителя подвергались непрерывному перемешиванию в течение 2 ч, затем смесь переносилась в шприц, который размещался в установке для электроформования. Процесс производства материала занимал 3 часа. Рабочие параметры процесса: V (скорость выпуска раствора) = 7,8 мл/ч; U (напряжение, приложенное между иглой и осадочным электродом) = 75 кВ.

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 раствора наночастиц магнетита:

1. $\mu = 1,8$ мг/мл (концентрация раствора).
2. $d = 6 \pm 1$ нм (средний диаметр наночастиц);

Измерения и исследование Образцы минерализованного покрытия и исходных волокон поликапролактона (ПКЛ) исследовались растровой электронной микроскопией. Использовался аналитический комплекс на основе высокоразрешающего растрового электронного микроскопа Miра II LMU. Растровая электронная микроскопия ввиду таких свойств, как высокая разрешающая способность и глубина резкости, широко применяется для визуализации сильно рельефных участков поверхностей. Исследование морфологии проводилось в режиме детектирования вторичных электронов.

Измерение диаметров нановолокон поликапролактона и микрочастиц карбоната кальция проводилось по полученным СЭМ изображениям и с помощью программного обеспечения ImageJ. Анализу было подвержено 500

микрочастиц для каждого образца и 100 волокон. Средний диаметр полученных волокон составил 100 ± 50 нм.

Анализ фазового состава проводился с помощью рентгеноструктурного анализа образцов с применением базы данных PDF-2 версии 2021 года. Соотношения между фазами определялись по результатам анализа методом Ритвельда.

Алгоритм минерализации волокон поликапролактона микрочастицами карбоната кальция следующий:

1. Образец нановолокон ПКЛ размещается в пробирке с 1 мл раствора хлорида кальция, после чего пробирка помещается в ультразвуковую (УЗ) ванну при рабочей частоте 35 кГц и обрабатывается в течение 1 мин при температуре 30° для проникновения раствора соли в поры материала.

2. Затем в процессе УЗ обработки добавляется 1 мл раствора карбоната натрия.

3. Спустя еще одну минуту пробирка вынимается из УЗ ванны и оставляется на 1 мин. в состоянии покоя для завершения процесса кристаллизации.

4. Образец с выращенными на его поверхности микрочастицами карбоната кальция изымается из пробирки, промывается деионизованной водой и высушивается в сушильном шкафу при температуре 40 °С в течение 15 – 20 мин.

Для образования равномерного покрытия микрочастиц карбоната кальция сферической формы, модификации ватерит, с размерами от 0,4 до 0,8 мкм на волокнах поликапролактона минерализация проводилась трижды.

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

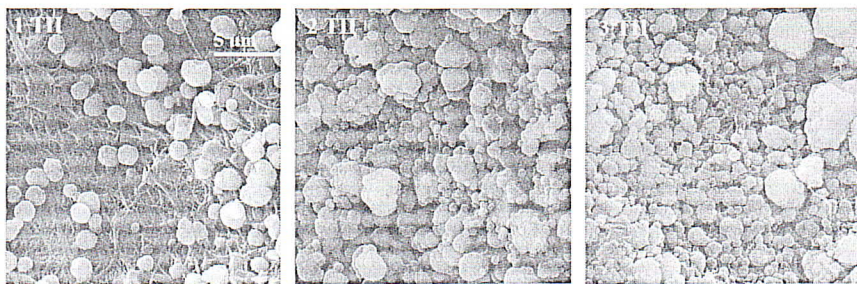


Рисунок 1 – СЭМ-изображения минерализованных CaCO_3 нановолокон (три технологических цикла)

С каждым проведенным технологическим циклом средний размер микрочастиц уменьшался. На однородность покрытия повторение этапа минерализации сказывается лишь на 3 ТЦ, уменьшая отклонение от среднего размера от 0,3 до 0,2 мкм.

С использованием рентгеновского дифрактометра был выполнен рентгеноструктурный анализ полученного образца. Дифрактограммы, полученные с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, были подвергнуты измерению в режиме "на просвет". Применение метода Ритвельда к дифрактограммам показало, что массовое соотношение между частиц относительно общей массы микрочастиц карбоната кальция – 26,3% кальцита и 73,7% ватерита.

Метод копреципитации солей с магнетитом отличается от основного алгоритма синтеза тем, что рабочие растворы солей предварительно смешиваются с раствором наночастиц магнетита.

СЭМ-изображение образца с магнетитом, инкапсулированным методом копреципитации, представлены на рисунке 2.



Рисунок 2 – СЭМ-изображения минерализованных CaCO_3 нановолокон с магнетитом, индуцированным методом копреципитации (три технологических цикла)

После 2 ТЦ средний размер (как и отклонение от него) микрочастиц увеличился от $1 \pm 0,3$ мкм до $1,3 \pm 0,4$ мкм. На третьем цикле плотность покрытия вновь возрастает и становится $0,3$ мкм, а размер частиц уменьшается до $1,2$ мкм.

Методом Ритвельда было определено процентное соотношение кальцита и ватерита как $30,3\%$ и $66,2\%$ соответственно, оставшиеся $3,5\%$ от общей массы частиц приходится на магнетит.

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.

На рисунке 3 представлены СЭМ изображения образцов, полученных с помощью метода ультразвуковой обработки.

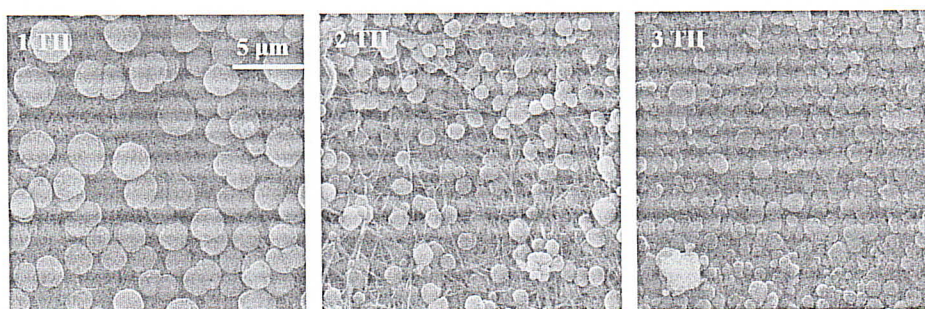


Рисунок 3 – СЭМ-изображения минерализованных CaCO_3 нановолокон методом ультразвуковой обработки (три технологических цикла)

Средний размер образцов, как и отклонение от него, уменьшался с каждым циклом и после 3 ТЦ составил $0,8 \pm 0,2$ мкм. Обработка полученной дифрактограммы методом Ритвельда показало, что на магнетит приходится 5% , на кальцит – 3% , на ватерит – 92% массовой доли карбоната кальция.

Два одинаковых фрагмента исследуемого образца материала помещались в пробирку с деионизованной водой. Спустя три часа образцы извлекались из пробирок, промывались этиловым спиртом и выдерживались в сушильном шкафу при 45°C в течение 20 – 25 мин. Первый образец исследовали с помощью рентгеновской дифракции, а от второго образца отделяли фрагмент и исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Данный цикл повторяли до завершения процесса перекристаллизации.

Зависимости, полученные в соответствии с экспериментальными данными, приведены на рисунке 4.

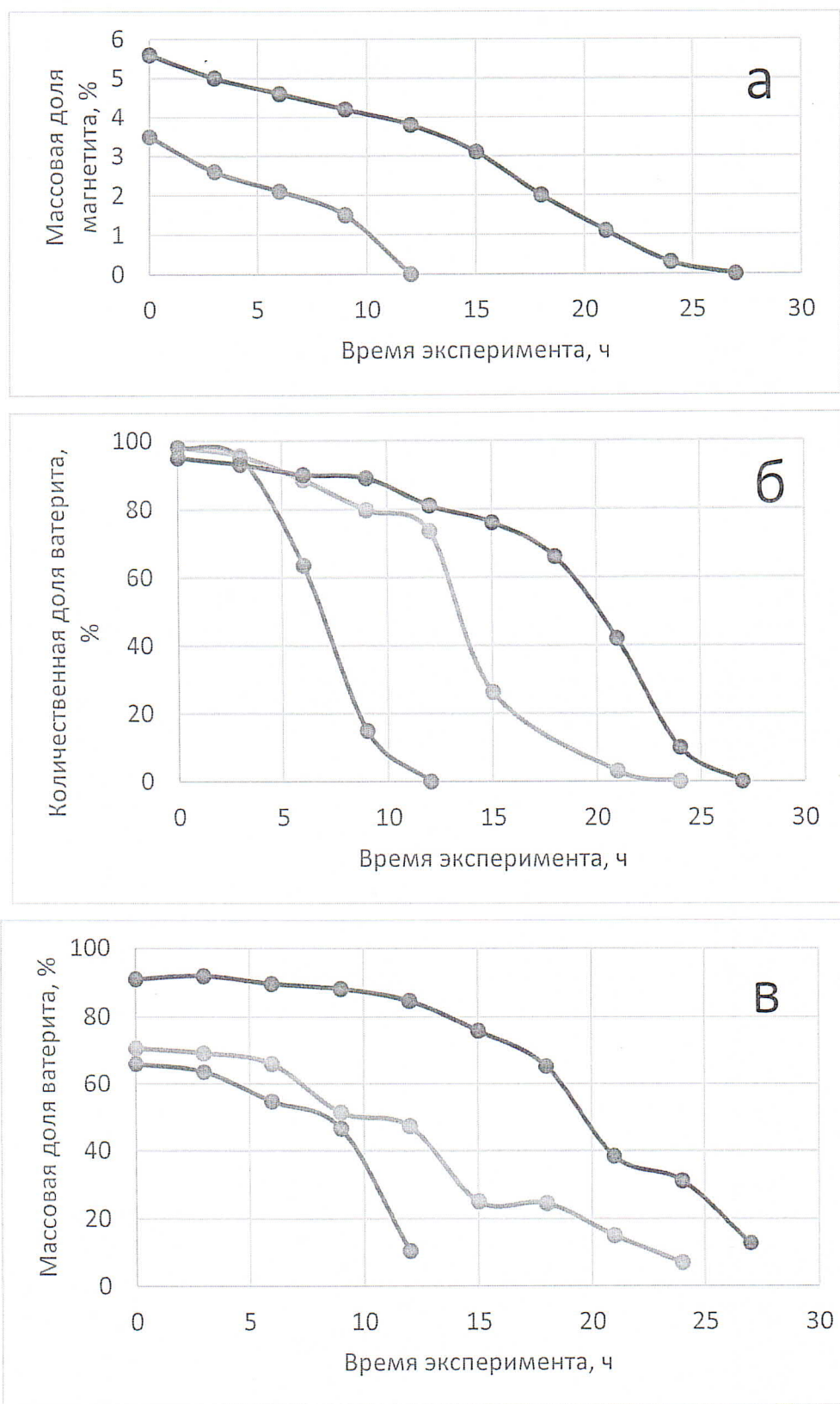


Рисунок 4 – Зависимости массовой доли манетита (а), а также количественной (б) и массовой (в) долей микрочастиц ватерита относительно микрочастиц

карбоната кальция от длительности эксперимента для минерализованного образца (синяя линия), образца, синтезированного методом копреципитации (зеленая линия) и образца, синтезированного методом УЗ-обработки (красная линия)

Зависимость количественной доли ватерита (а) характеризует видимые на поверхности микрочастицы и демонстрирует их отсутствие после определенного времени протекания эксперимента. Однако во внутренней части образцов, синтезированных различными методами, незначительная доля ватерита сохраняется, о чем свидетельствует график зависимости (б). При этом высвобождение магнетита завершилось, согласно графику (в). Зависимости, представленные на графиках, нелинейны: с увеличением длительности проведения эксперимента значения массовой и количественной доли уменьшаются быстрее, что свидетельствует об увеличении скорости перекристаллизации ватерита в кальцит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен литературный научно-технический обзор по теме исследования.

Проведен синтез и исследование свойств композитного материала на основе микрочастиц карбоната кальция и волокон поликапролактона, а также определена скорость перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция из ватерита в кальцит.

У минерализованного образца размер сформированных на поверхности волокон поликапролактона микрочастиц карбоната кальция (ватерита) составлял от 0,4 до 0,8 мкм, при этом с каждой стадией минерализации радиус частиц уменьшается. Сформированное покрытие состоит из 26,3% кальцита и 73,7% ватерита от общей массы карбоната кальция, выращенного на поверхности волокон. Процесс перекристаллизации частиц ватерита в кальцит протекает за 24 часа, однако уже к 21 часу поверхность образца покрыта образованиями кальцита, что ограничивает дальнейшее применение материала как средства доставки лекарственных препаратов. Для образца, синтезированного методом копреципитации солей с магнетитом, размер микрочастиц в среднем составляет

от 0,9 до 1,5 мкм. 30,3% массовой доли покрытия относительно всей массы карбоната кальция составляет кальцит, 66,2% – ватерит. Загруженный в микрочастицы магнетит составляет 3,5% от общей массы карбоната кальция. Микрочастицы ватрита перекристаллизуются в кальцит за 12 часов.

Микрочастицы карбоната кальция образца материала, синтезированного методом обработки ультразвуком, имеют средний размер 0,6-1 мкм после окончания процесса минерализации. Массовая доля кальцита, образовавшегося в процессе синтеза, составляет 3,4%, ватерита – 91%, а массовая доля загруженного в микрочастицы ватрита наночастиц магнетита – 5,6% относительно общей массы карбоната кальция. Перекристаллизация образца протекает за 27 часов.

Инкапсуляция магнетита в поры микрочастиц ватерита увеличила их средние диаметры, причем увеличение для было более существенным для образца материала, полученного методом копреципитации солей с магнетитом. Соотношения массовых долей также изменились: процент образовавшегося при синтезе методом копреципитации солей кальцита несколько возрос по сравнению с контрольным минерализованным образцом, а применение метода УЗ-обработки снизило данный процент более чем в 4 раза. Загрузочная способность образцов составила 3,5% и 5,6% от общей массы карбоната кальция для образца, синтезированного методом копреципитации солей и для образца, полученного методом ультразвуковой обработки соответственно.

Из представленных данных видно, что метод УЗ-обработки превосходит метод копреципитации солей с магнетитом в качестве методики загрузки вещества в материал. Скорость деградации и средний размер частиц ватерита при применении метода УЗ-обработки меньше, поэтому плотность поверхности покрытия микрочастиц увеличивается.

1307