

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования Национальный исследовательский Саратовский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

Факультет нано- и биомедицинских технологий

Кафедра физики полупроводников

**В.А. Кильдишева, А.И. Михайлов, И.В. Хайрушев, Р.А. Щипцов,
И.С. Великанов, Б.В. Сергеева, Н.В. Короневский**

**«ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗОВАННОГО
ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ
НАНОВОЛОКОН»**

Учебное пособие для студентов факультета нано- и биомедицинских
технологий, обучающихся по магистерской программе «Электроника и
наноэлектроника»

Лабораторная работа

Саратов 2020

В.А. Кильдишева, А.И. Михайлов, И.В. Хайрушев, Р.А. Щипцов, И.С. Великанов, Б.В. Сергеева, Н.В. Короневский «Формирование и исследование минерализованного покрытия на поверхности органических нановолокон»: Учеб. пособие для студентов факультета нано- и биомедицинских технологий, обучающихся по магистерской программе «Электроника и нанoeлектроника» –Саратов, 2020. –14 с.: ил. Электронное издание.

Представлена лабораторная работа, демонстрирующая возможность получения покрытия из микрочастиц карбоната кальция на поверхности органических волокон поликапролактона. Для выполнения лабораторной работы студентам предлагается краткое теоретическое описание технологии синтеза метаматериала и техническое описание процедуры работы с измерительным оборудованием.

Для студентов университета, обучающихся по направлению 11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника», магистерская программа «Полупроводниковая электроника и молекулярные нанотехнологии», а также научных сотрудников, аспирантов, инженеров, интересующихся современными аспектами практического применения метаматериалов.

Рекомендует к печати:
Кафедра физики полупроводников
Саратовского государственного университета

© В.А. Кильдишева, А.И. Михайлов, И.В. Хайрушев и др.

Цель работы: получение покрытия из микрочастиц карбоната кальция на поверхности органических волокон поликапролактона и изучение его свойств.

Реактивы:

1. Хлорид кальция (CaCl_2).
2. Карбонат натрия (Na_2CO_3).
3. Дистиллированная вода.
4. Этиловый спирт.

Посуда:

1. Химический стакан (50 мл).
2. Мерные колбы на 50 мл для приготовления растворов.
3. Промывалка лабораторная.
4. Микропробирки Эппендорфа (рис. 1).



Рисунок 1 – Микропробирка Эппендорфа

Аппаратура:

1. Микропипетка с наконечниками (рис. 2).
2. Весы «Acculab».
3. Сушильный шкаф.
4. Ультразвуковая ванна «Сапфир 1.3» (рис. 3).
5. Секундомер.



Рисунок 2 – Микропипетка с наконечником



Рисунок 3 – Ультразвуковая ванна «Сапфир 1.3»

Теоретическая часть

В качестве примера органических нановолокон рассмотрим получение нановолокна поликапролактона (ПКЛ) методом электроформования (электроспиннинга).

Для получения полимерных волокон использовались: полимер поликапролактон $[-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}_2-\text{O}-]_n$ молекулярной массой 80 а.е.м.; метановая кислота (муравьиная кислота) $[\text{HCOOH}]$; этановая кислота (уксусная кислота) $[\text{CH}_3\text{COOH}]$; дихлорметан (ДХМ) $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ и диметилформамид (ДМФА) $[\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}]$.

Электроформование волокон поликапролактона проводилось на установке NSLAB 200.

Процесс электроформования (электроспиннинга)

Для получения ПКЛ волокон необходимо получить формовочный раствор полимера поликапролактона.

Электроформование волокон ПКЛ проводилось с использованием установки NSLAB 200 (рис. 4). Раствор полимера при помощи дозатора подается через капилляр. К раствору (расплаву) полимера прикладывалось высокое напряжение, индуцирующее в растворе одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. В процессе вытягивания полимерной струи она может претерпевать расщепления на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. Полученные струи за счет испарения растворителя или в результате охлаждения отверждаются, превращаясь в волокна, и под действием

электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, имеющей противоположное значение электрического потенциала. Полярность при электроформовании может быть и обратной, когда капилляр заземлен, а на подложку подается высокое напряжение. Коллектор может иметь различную форму: в виде стержня, плоскости или цилиндра, может быть сплошным или в виде сетки, твердым, или жидким, стационарным, или движущимся.



Рисунок 4 – Схема установки для электроформования (электроспиннинга)

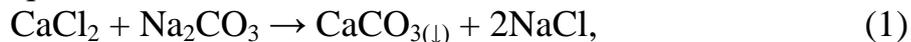
При получении нановолокон поликапролактона в качестве растворителя использовалась смесь метановой и этановой кислот. Процентное соотношение компонентов смеси: 50 % метановой + 50 % этановой кислот. Массовая доля ПКЛ в объеме растворителя – 10 %. Гранулы ПКЛ и смеси растворителя подвергались непрерывному перемешиванию в течение 2 ч, затем смесь загружалась в шприц, который размещался в установке для электроформования. Материал производился в течение 3 часов. Рабочие параметры процесса: скорость испускания раствора $V = 7,8$ мл/ч; напряжение между иглой и осадочным электродом $U = 75$ кВ.

Формирование покрытия из микрочастиц карбоната кальция

Карбонат кальция (CaCO_3) обладает тремя полиморфными модификациями, имеющими свои характерные формы частиц: кальцит – кубические кристаллы, ватерит – сферы и арагонит – игольчатую структуру. Наиболее стабильной формой является кальцит. Ватерит является термодинамически не стабильным и в водной среде переходит в модификацию кальцит или арагонит.

Микрочастицы CaCO_3 имеют ряд следующих достоинств: биосовместимость и биodeградируемость, разрушение при мягких условиях (слабокислая среда), простота изготовления.

Сферические микрочастицы карбоната кальция могут быть получены смешиванием эквимольных растворов солей хлорида кальция (CaCl_2) и карбоната натрия (Na_2CO_3) при условиях быстрого и гомогенного распределения солей в рабочем объёме (1).



На первом этапе после смешивания реагирующих солей образуются агрегаты первичных наночастиц (преципитатов) аморфного CaCO_3 , размер которых составляет от нескольких единиц до десятков нанометров. Далее в местах образования центров роста в объёме данных агрегатов начинается рост микрочастиц сферической формы. Рост сферолитов может быть объяснён доставкой ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , таким образом, рост частиц ватерита осуществляется за счёт растворения первичных наночастиц вблизи областей роста, что соответствует модели созревания Оствальда [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Порядок выполнения работы

1. Подготовка материалов

Приготовление 1М раствора хлорида кальция

Навеску дигидрата хлорида кальция массой 7,35 г поместить в мерную колбу емкостью 50 мл и довести до метки деионизованной водой при перемешивании раствора. Раствору необходимо дать отстояться в течение суток перед использованием.

Приготовление 1М раствора карбоната натрия

Навеску карбоната натрия массой 5,3 г поместить в мерную колбу емкостью 50 мл и довести до метки деионизованной водой при перемешивании раствора. Раствору необходимо дать отстояться в течение суток перед использованием.

2. Получение кальций карбонатного покрытия на поверхности органических волокон поликапролактона

Процедура:

1. Образец нановолокон ПКЛ размером 1×1 см толщиной 0,1 мм разместить в пробирке Эппендорфа.
2. В пробирку добавить 1 мл раствора хлорида кальция.
3. Для проникновения раствора соли в поры материала пробирку поместить в ультразвуковую (УЗ) ванну при рабочей частоте 35 кГц и подвергать обработке в течение 1 мин.
4. Не прерывая процесс УЗ обработки в пробирку Эппендорфа добавить 1 мл раствора карбоната натрия.
5. Оставить пробирку в УЗ ванне ещё в течение 1 мин.
6. Изъять пробирку из УЗ ванны и оставить в состоянии покоя ещё на 1 мин.
7. Полученный образец извлечь из пробирки, промыть дистиллированной водой, а затем этиловым спиртом.

8. Образец высушить в сушильном шкафу при температуре 40 – 45°C в течение 15 – 20 мин.

9. Повторить три раза операции по п. 1 – 8.

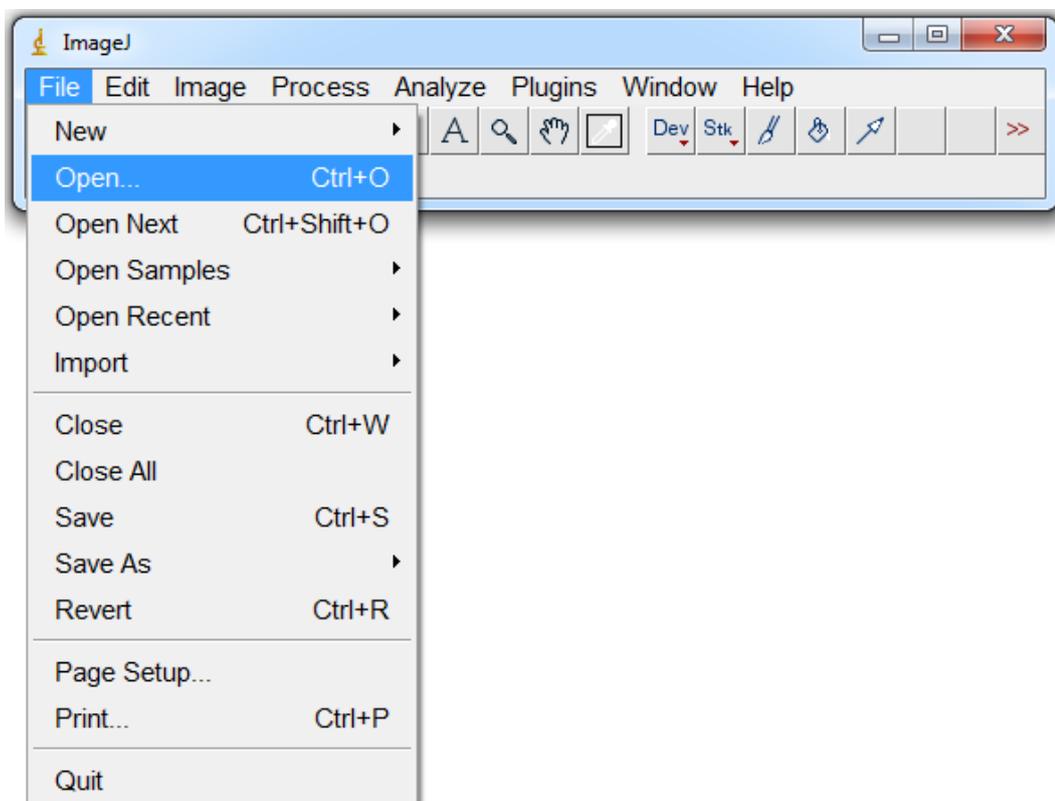
3. Исследование полученных образцов

Для исследования полученных образцов минерализованного покрытия и исходных ПКЛ волокон будет использована растровая электронная микроскопия (аналитический комплекс на базе растрового электронного микроскопа высокого разрешения MiraII LMU фирмы «TESCAN»), широко применяемая для визуализации объектов микро- и наномасштабов. Изучение морфологии проводится в режиме детектирования вторичных электронов, наиболее чувствительных к рельефу поверхности. Ускоряющее напряжение составляет 30 кВ, диаметр пучка – 3,2 нм.

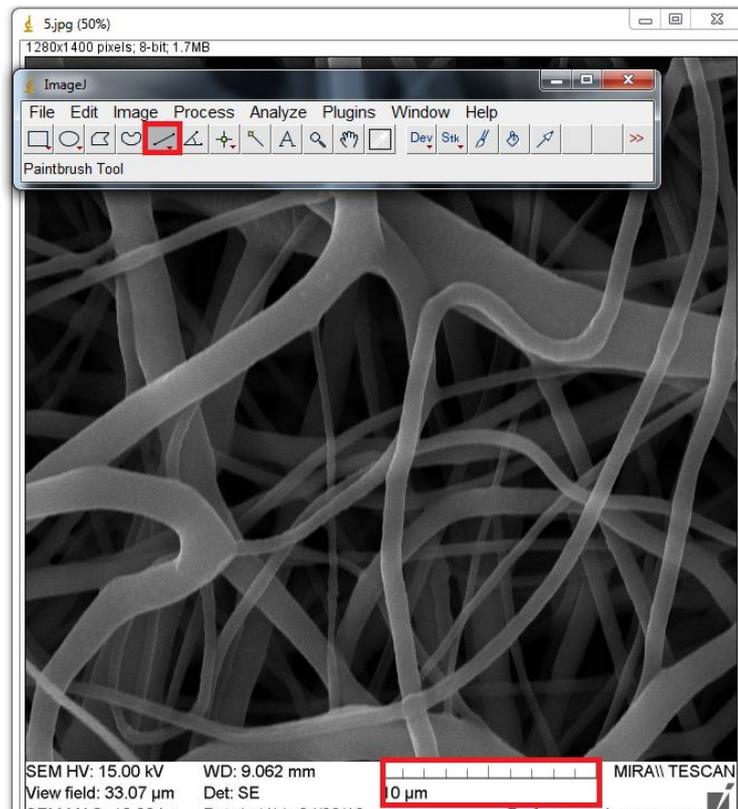
Измерение диаметров ПКЛ нановолокон и микрочастиц карбоната кальция будет проводиться по полученным СЭМ изображениям и с помощью программного обеспечения ImageJ. Анализу подвергалось 100 волокон и 100 микрочастиц для каждого образца.

Порядок проведения измерений с помощью программного обеспечения ImageJ

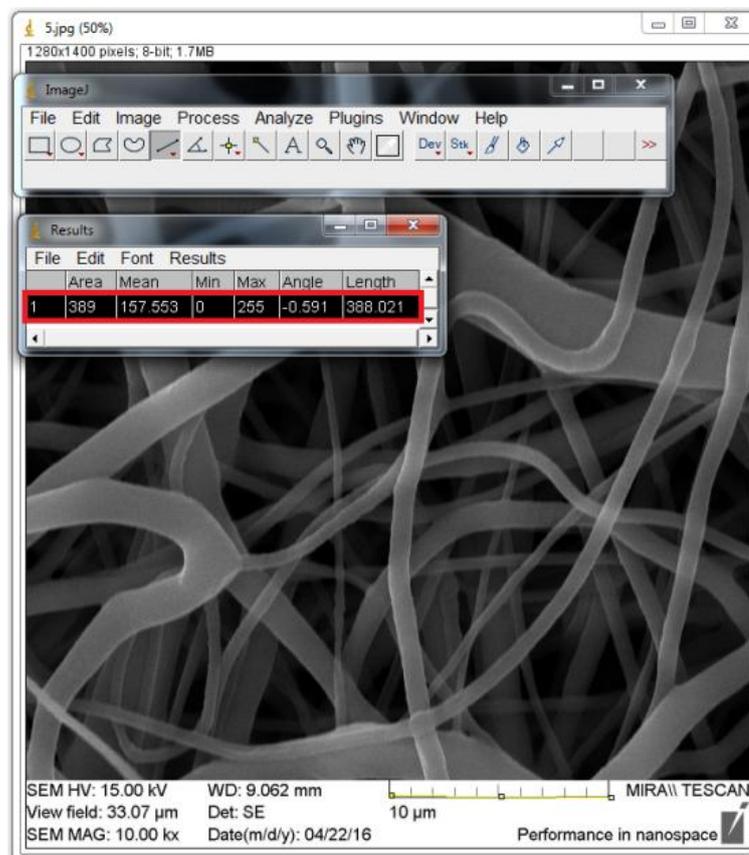
1. Открыть приложение ImageJ.
2. Выбрать команду "File" → "Open" → выбрать исследуемое СЭМ изображение.



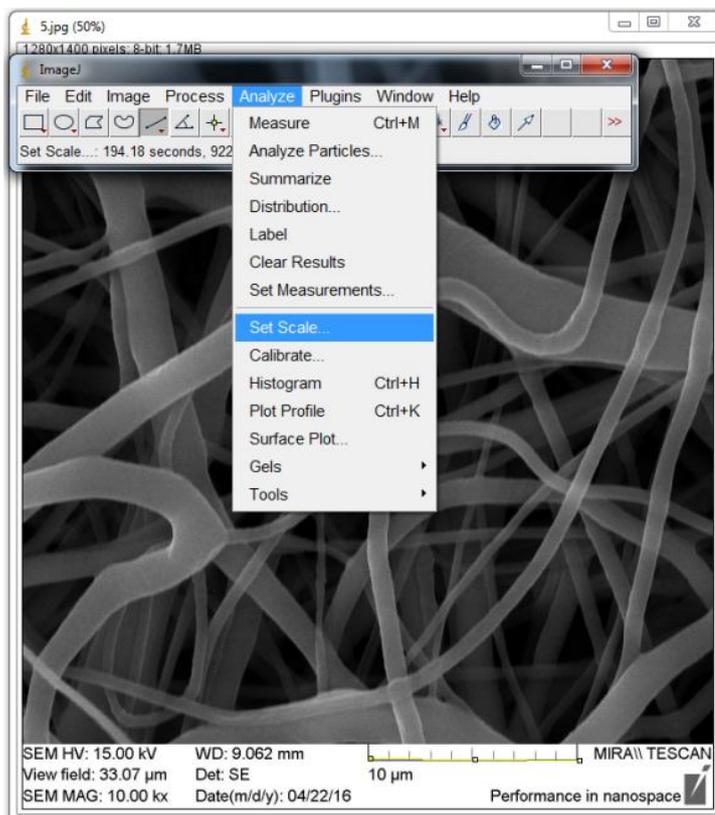
3. Выбрать команду "Straight" и выделить размерный отрезок исследуемого СЭМ изображения



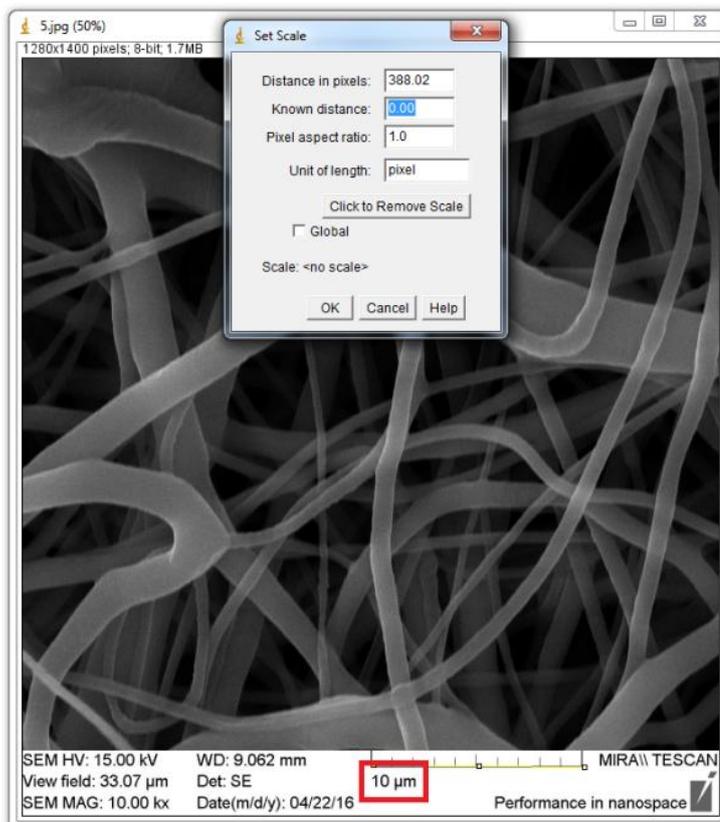
4. Нажать сочетание клавиш "Ctrl+M", в появившемся окне "Results" выделить первую строку.



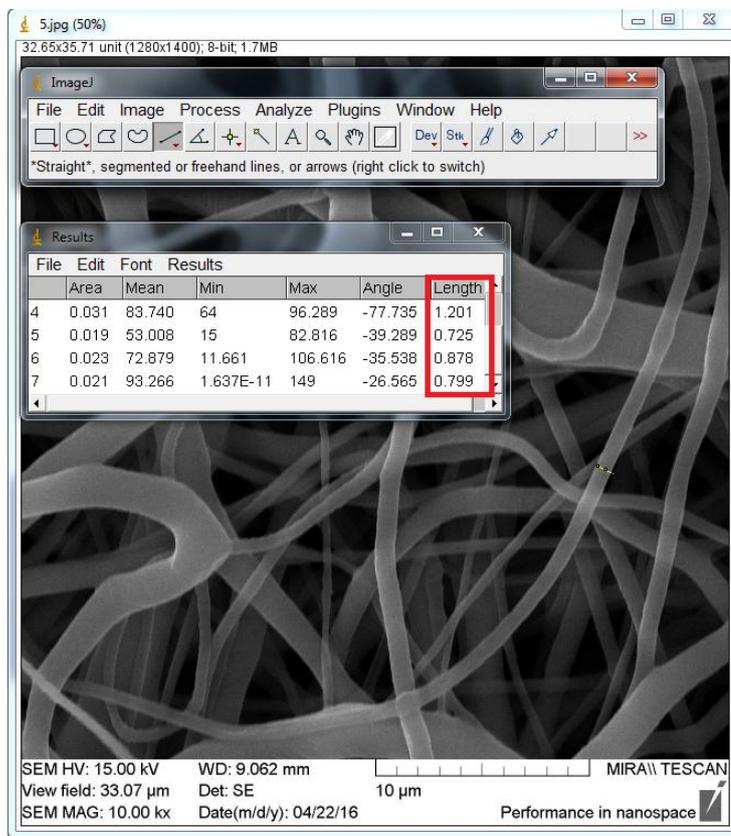
5. В главном меню выбрать команды "Analyze" → "Set Scale...".



6. В появившемся меню выбрать поле "Known distant" и занести в него число, расположенное под размерным отрезком.



7. Измерить 100 диаметров волокон или частиц, выделяя измеряемый диаметр и нажимая сочетание клавиш "Ctrl+M". Полученные результаты занести в окно "Results" в столбец "Length".



Задание

1. Определить средний диаметр микрочастиц карбоната кальция и волокон ПКЛ по полученным СЭМ изображениям и с помощью программного обеспечения ImageJ.
2. Построить распределение частиц в исследуемых образцах по размерам (столбчатая диаграмма).
3. Сравнить полученные результаты для образцов с нанесенным кальций карбонатным покрытием.

Контрольные вопросы

1. Неорганические и органические волокна. Методы их получения и применение.
2. Электроформование (электроспиннинг): описание процесса и структуры установки.
3. Микрочастицы карбоната кальция. Различные модификации и их особенности. Методы получения. Применение.

Список литературы

1. Sergeeva, A. Composite Magnetite and Protein Containing CaCO₃ Crystals. External Manipulation and Vaterite→Calcite Recrystallization-Mediated Release Performance / A. Sergeeva, [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. – Vol. 7, Is. 38. – P. 21315–25.
2. Сергеева, А. С. Исследование процесса перекристаллизации магнитных микрочастиц / А. С. Сергеева, [и др.] // Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов: Мат. конф. – Казань: Синяев Д.Н., 2013. – С. 142–144.
3. Сергеев, Р. С. Формирование и исследование сферических пористых микрочастиц карбоната кальция, функционализированных магнитными наночастицами / Р. С. Сергеев, [и др.] // Новые материалы и технологии: состояние вопроса и перспективы развития: мат. конф. – Саратов: «Наука», 2014. – С. 244–249.
4. Сергеев, Р. С. Формирование и исследование сферических пористых микрочастиц карбоната кальция, обладающих магнитными свойствами / Р. С. Сергеев, [и др.] // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: мат. конф. – Москва: Прондо. 2014. – С. 275–283
5. Sergeeva, A. Vaterite→calcite recrystallization of magnetic calcium carbonate microparticles / A. Sergeeva, [et al.] // The nanoparticles and nanostructured coatings microcontainers: technology, properties and applications – Mater. Conf. – Saratov: Saratov State University, 2015. – P. 71–72.
6. Сергеева, А. С. Синтез пористых микрочастиц, обладающих магнитными свойствами / А. С. Сергеева, Р. С. Сергеев, С. А. Сергеев // Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов: Мат. конф. – Казань: ИП Синяев Д.Н., 2013. – С. 139–141.
7. Сергеев, С. А. Синтез и исследование свойств неорганических нановолокон с микрочастицами CaCO₃ / С. А. Сергеев, [и др.] // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тез. докл. – Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2017. – С. 249–251.
8. Короневский, Н. В. Синтез и исследование свойств микрочастиц CaCO₃, выращенных на неорганических волокнах и модифицированных наночастицами Fe₃O₄ / Н. В. Короневский, [и др.] // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине: Мат. школы-семинара. – Саратов: Изд-во Саратовский источник, 2017. – С. 120–123.
9. Короневский, Н. В. Формирование и исследование свойств микрочастиц карбоната кальция с наночастицами магнетита на неорганических нановолокнах / Н. В. Короневский, [и др.] // Актуальные вопросы биомедицинской инженерии. – Саратов: Изд. СГТУ, 2018. – С. 38–42.
10. Сергеева, А. С. Синтез и исследование свойств сферических пористых микрочастиц карбоната кальция, функционализированных магнитными наночастицами / А. С. Сергеева, [и др.] // Нанoeлектроника, нанофотоника и

нелинейная физика: тез. докл. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2014. – С. 156–157.

11. Сергеев, С. А. Технология получения микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, на неорганических волокнах / С. А. Сергеев, Н. В. Короневский, Р. С. Сергеев / Нано- и биомедицинские технологии. Управление качеством. Проблемы и перспективы: Сб. статей, вып. 2. – Саратов: Техно-Декор, 2018. – С. 76–79.

12. Михайлов, А. И. Физические основы твердотельной электроники: Учеб. пособие / А. И. Михайлов, С. А. Сергеев. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2007. – 164 с.

13. Михайлов, А. И. Физические основы твердотельной электроники и микроэлектроники: Планы семинарских занятий: Учеб. пособие / А. И. Михайлов, С. А. Сергеев, Е. Г. Глуховской. – Саратов: Редакция журнала «Промышленность Поволжья», 2008. – 116 с.

14. Сергеев, С. А. Компьютер в физической лаборатории: учеб.-метод. пособие / С. А. Сергеев. – Саратов: ООО «Редакция журнала «Промышленность Поволжья», 2008. – 368 с.

15. Сергеев, С. А. Компьютер в физической лаборатории: учеб.-метод. пособие / С. А. Сергеев, И. В. Сысоев. – Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2013. – 304 с.

16. Портнов, С. А. Физика и химия границ раздела фаз: учеб. пособие / С. А. Портнов, [и др.] – Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2015. – 132 с.

17. Сергеев, С. А. Физика и химия коллоидных систем: учеб. пособие / С. А. Сергеев, [и др.] – Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2016. – 168 с.

18. Сергеев, С. А. Основы программирования и анализа данных для задач материаловедения, биофизики и физической химии: учеб. пособие / С. А. Сергеев, И. В. Сысоев, Д. А. Горин. – Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2016. – 304 с.

19. Сергеев, С. А. Основы программирования для задач биофизики и материаловедения: учеб. Пособие / С. А. Сергеев, И. В. Синёв, Д. А. Горин. – Саратов: Изд-во «Амирит», 2017. – 308 с.

20. Сергеев, С. А. Методы биофотоники для исследования сложных систем / С. А. Сергеев, [и др.] – Саратов: Изд-во «Амирит», 2017. – 104 с.

21. Короневский, Н. В. Материаловедение наноструктурированных материалов. Синтез и исследование свойств микрочастиц карбоната кальция с наночастицами магнетита на неорганических волокнах / Н. В. Короневский, Р. С. Сергеев, С. А. Сергеев – Germany. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. – 120 с.

22. Горелов, А. П. Физические основы твердотельной электроники и наноэлектроники. Исследование параметров двойных гетероструктур блоков лазерных диодов для импульсных излучателей / А. П. Горелов, [и др.] – Germany. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2018. – 80 с.

23. Скибина, Ю. С. Измерение параметров и характеристик микроструктурных волноводов и твердотельных инжекционных лазеров:

- учеб. пособие для студентов физических специальностей высших учебных заведений / Ю. С. Скибина, [и др.]. – Саратов: Изд-во «Амирит», 2018. – 52 с.
24. Михайлов, А. И. Лабораторный практикум по физике полупроводниковых приборов: Учеб. пособие. Ч. 1 / А. И. Михайлов, С. В. Стецюра, С. А. Сергеев. – Саратов: Колледж, 2002. – 72 с.
25. Сергеев, С. А. Инженерная графика. Основы построения чертежей: учеб.-метод. пособие / С. А. Сергеев, Е. И. Ерохина, Б. В. Сергеева – Саратов: Промышленность Поволжья, 2009. – 84 с.
26. Горин, Д. А. Влияние микроволнового излучения на полимерные микрокапсулы с неорганическими наночастицами / Д. А. Горин, [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, вып. 2. – С. 45–50.
27. Gorin, D. A. Effect of microwave radiation on polymer microcapsules containing inorganic nanoparticles / D. A. Gorin, [et al.] // Technical Physics Letters. – 2006. – Vol. 32, № 1. – P. 70–72.
28. Sergeev, S. A. Investigation of absorption and reflection spectra of aqueous suspensions of nanoparticles in the X band of microwave bandwidth / S. A. Sergeev, [et al.] В сборнике: Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering Saratov Fall Meeting 2006. – Saratov, 2007. – С. 653606.
29. Сергеев, С. А. Теоретическое исследование спектров отражения волноводных секций, заполненных жидким диэлектриком / С. А. Сергеев, [и др.] // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тез. докл. – Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2015. – С. 146–147.
30. Сергеев, С. А. Исследование свойств водных растворов родамина на сверхвысоких частотах / С. А. Сергеев, Э. Э. Гулманов, Р. С. Сергеев // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тез. докл. – Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2015 – С. 141–143.
31. Сергеев, С. А. Исследование свойств неорганических нановолокон с микрочастицами CaCO_3 на сверхвысоких частотах / С. А. Сергеев, [и др.] // Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2017. – Т. 1. – С. 155–159.
32. Сергеев, С. А. Исследование свойств водных растворов этилового спирта на сверхвысоких частотах / С. А. Сергеев [и др.] // Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2015. – Т. 1. – С. 332.
33. Сергеев, С. А. Теоретическое и экспериментальное исследование спектров отражения и поглощения волноводных секций, заполненных жидким диэлектриком / С. А. Сергеев, Э. Э. Гулманов, Р. С. Сергеев // В мире научных открытий. – 2015. – № 8.1 (68). – С. 494–506.
34. Сергеев, С. А. Определение диэлектрической проницаемости водных растворов этилового спирта / С. А. Сергеев, [и др.] // Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2018. – Т. 1. – С. 515–519.
35. Сергеев, С. А. Изучение диэлектрической проницаемости водных растворов этилового спирта / С. А. Сергеев, [и др.] // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тез. докл. – Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2018. – С. 280–282.

Учебное издание

**Кильдишева Вероника Андреевна,
Михайлов Александр Иванович,
Хайрушев Игорь Валентинович,
Щипцов Роман Александрович,
Великанов Илья Сергеевич,
Сергеева Бэла Владимировна,
Короневский Никита Владимирович**

**Формирование и исследование минерализованного покрытия на
поверхности органических нановолокон**

Учебное пособие
для студентов факультета nano- и биомедицинских технологий,
обучающихся по магистерской программе «Электроника и наноэлектроника»

Форма издания: Электронная