

**Сергеев С.А., Короневский Н.В., Гулманов Э.Э.,
Сергеев Р.С.**

*Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского*

Исследование свойств неорганических нановолокон с микрочастицами CaCO_3 на сверхвысоких частотах

Изучены две различные методики выращивания на полимерных нановолокнах микрочастиц карбоната кальция с включёнными (и без) в их состав наночастицами магнетита. Проведены экспериментальные исследования свойств неорганических нановолокон с микрочастицами CaCO_3 на сверхвысоких частотах. Образец помещался в поперечное сечение прямоугольного волновода. Проведены измерения коэффициентов отражения и передачи электромагнитных волн волноводных секций, заполненных нановолокнами, в диапазоне частот от 7,8 ГГц до 10,2 ГГц.

Ключевые слова: нетканые материалы, метод электроформования, СВЧ излучение, наночастицы, коэффициент стоячей волны по напряжению (КСВН).

В настоящий момент актуальной является задача создания неорганических волокон для их применения в медицине, промышленности и военном секторе. В последнее десятилетие активно исследуются свойства микрочастиц карбоната кальция, что связано с возможностью загрузки в такие частицы других веществ. Капсулы, созданные на основе таких микрочастиц, активно используются в медицине в качестве транспортных средств для лекарственных соединений. Кроме того, в последние годы активно изучаются различные неорганические и органические волокна, которые уже применяются в медицине и сфера их использования все время расширяется. Одним из ярких примеров подобного применения являются микроволокна с осевшими на них ядрами карбоната кальция: данное соединение позволяет более эффективно лечить травмы костных тканей.

Существует возможность встраивания наночастиц магнетита необходимого размера в объём сферических ядер карбоната кальция (CaCO_3), имеющих обычно диаметр $1 \div 6$ мкм. Применение пористых микрочастиц CaCO_3 в качестве шаблона позволяет значительно увеличить сорбционную способность наночастиц магнетита, сохраняя при этом их магнитные свойства. Полученными микрочастицами карбоната кальция можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, что является ключевым при использовании в медицине, в частности для лечения онкологических заболеваний.

Научная группа, в которую входят авторы данной работы, в течение нескольких лет занимается исследованиями микро- и наноструктур [1-24].

В данной работе с помощью метода электроформования было получено два вида образцов наноструктурированного нетканого материала на основе поливинилового спирта (поликапролактама) толщиной 0,1 мм, различающихся размерами волокна. Затем на полимерных нановолокнах выращивались микрочастицы карбоната кальция с включёнными в их состав наночастицами магнетита. Был использован метод кристаллизации [20,22] из растворов солей карбоната натрия (Na_2CO_3) и хлорида кальция (CaCl_2) с двумя методиками встраивания в микрочастицы CaCO_3 наночастиц магнетита:

Первый метод: Раствор наночастиц магнетита (Fe_3O_4) добавлялся непосредственно в растворы CaCl_2 и Na_2CO_3 , затем в полученный раствор (концентрация наночастиц Fe_3O_4 в

растворе 0,4 мг/мл) помещался образец полимерных нановолокон. **Второй метод:** Образец полимерных нановолокон помещался на 1 минуту в пробирку с раствором наночастиц Fe_3O_4 и $CaCl_2$ для проникновения раствора в поры материала. В процессе УЗ обработки в пробирку добавлялся раствор Na_2CO_3 . Затем для каждого из двух методов в течение некоторого времени происходил процесс кристаллизации $CaCO_3$. Далее, образцы вынимались из пробирки, промывались деионизированной водой и сушились.

Проведён расчет и анализ размеров образований, полученных на образцах. Для исследований использовалась растровая электронная микроскопия (аналитический комплекс на базе растрового электронного микроскопа высокого разрешения Mira\\LMU фирмы «TESCAN»), широко применяемая для визуализации объектов микро- и наномасштабов. Изучение морфологии проводилось в режиме детектирования вторичных электронов, наиболее чувствительных к рельефу поверхности [25] Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ, диаметр пучка – 3,2 нм. Измерение размеров микрочастиц и волокон в материале было проведено с использованием полученных СЭМ фотографий и программного обеспечения ImageJ для прибора Mira Tescan. Анализу подвергалось 100 частиц и 100 волокон в каждом образце.

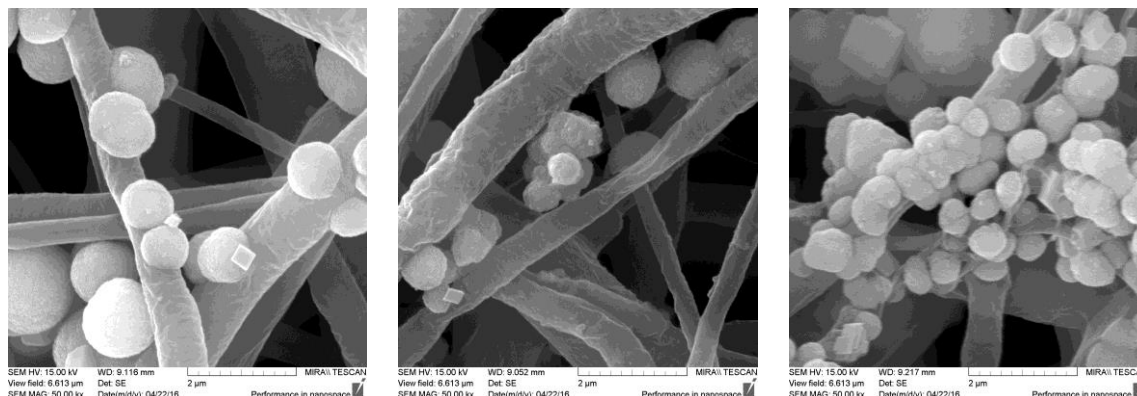


Рис. 1. СЭМ изображения образцов 1 партии при увеличении 50000 раз

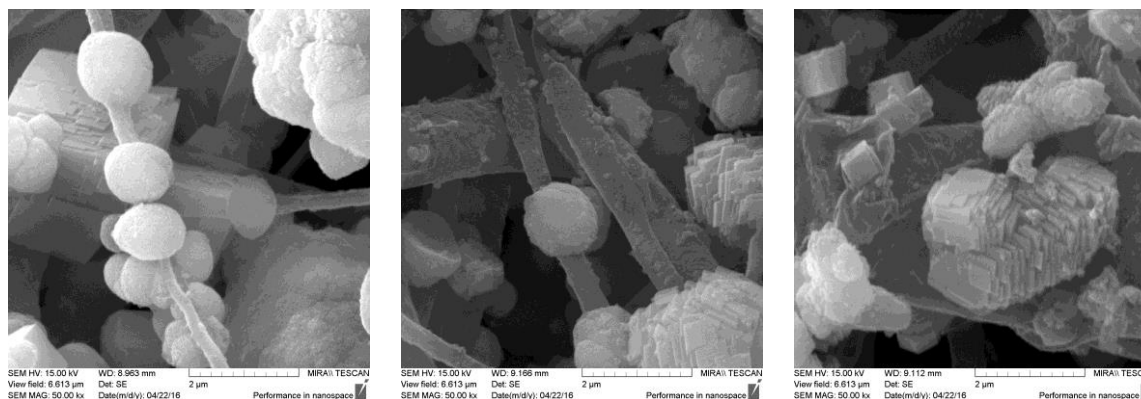


Рис. 2. СЭМ изображения образцов 2 партии при увеличении 50000 раз

На рис. 1 и 2 приведены СЭМ изображения образцов 1 и 2 партии композитов соответственно, полученных по разным методикам для одного цикла кристаллизации (изображения слева), двух циклов (изображения в центре) и трех циклов (справа).

Видно, что для образца 1 партии процесс перекристаллизации ватерита в кальцит практически отсутствует, нет крупных образований, распределение частиц по волокнам более равномерное. Отметим, что образцы, начиная со второго цикла кристаллизации, обладали магнитными свойствами. Данный вывод сделан на основе визуального наблюдения перемещения образцов при приложении внешнего магнитного поля (Рис. 3).

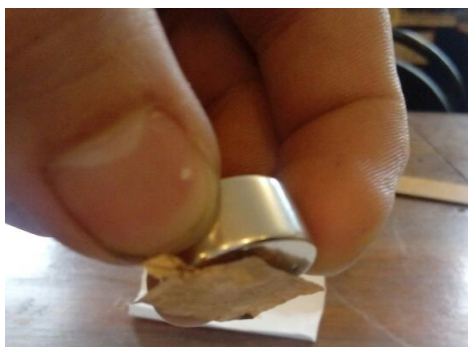


Рис. 3

В настоящее время для измерения электромагнитных характеристик материальных сред используются волноводные методы с применением полых волноводов, коаксиальных и микрополосковых линий, резонаторные – на основе объемного резонатора, устройства с использованием нерегулярного микрополоскового резонатора, методы измерения в свободном пространстве, мостовые схемы.

В данной работе использовался волноводный метод в котором сечение волновода полностью заполнялось исследуемыми волокнами. [1-4]. Были измерены зависимости коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН), а также зависимости коэффициента ослабления различных нановолокон в диапазоне частот $7,8 \div 10,2$ ГГц.

На рис. 4 представлены графики зависимостей КСВН и ослабления от частоты различных нановолокон. Кривая 1 построена для случая, когда все слои созданы вторым методом (3 слоя), кривая 2 – слои созданы первым методом (3 слоя), 3 – образец волокон погрузили в раствор наночастиц магнетита на 10 минут без кристаллизации CaCO_3 , 4 – слои созданы вторым методом (3 слоя), концентрация магнетита в растворе 4 мг/мл, 5 – первый слой создан вторым методом, второй и третий – первым методом (3 слоя), 6 – первый и второй слои созданы вторым методом, третий – первым методом (3 слоя).

Видно, что ослабление лежит в диапазоне от $-1,0$ до $-0,1$ дБ; КСВН – в диапазоне от 1,12 до 1,2. Минимальное ослабление наблюдается у образцов 3 и 4, максимальное – у образцов 1, 2 и 6. В диапазоне $8,5 \div 9,2$ ГГц максимальное значение КСВН у образца 3, в диапазоне $9,2 \div 9,6$ – у образца 6. Минимальное значение КСВН в диапазоне $7,8 \div 8,8$ – у образца 1. По полученным данным были рассчитаны частотные зависимости коэффициента поглощения образцами микроволнового излучения, которые показали, что минимальное поглощение наблюдается у образцов 3 и 4.

Таким образом, в данной работе определена эффективная методика выращивания на нановолокнах поликапролактама микрочастиц карбоната кальция с включёнными в их состав наночастицами магнетита.

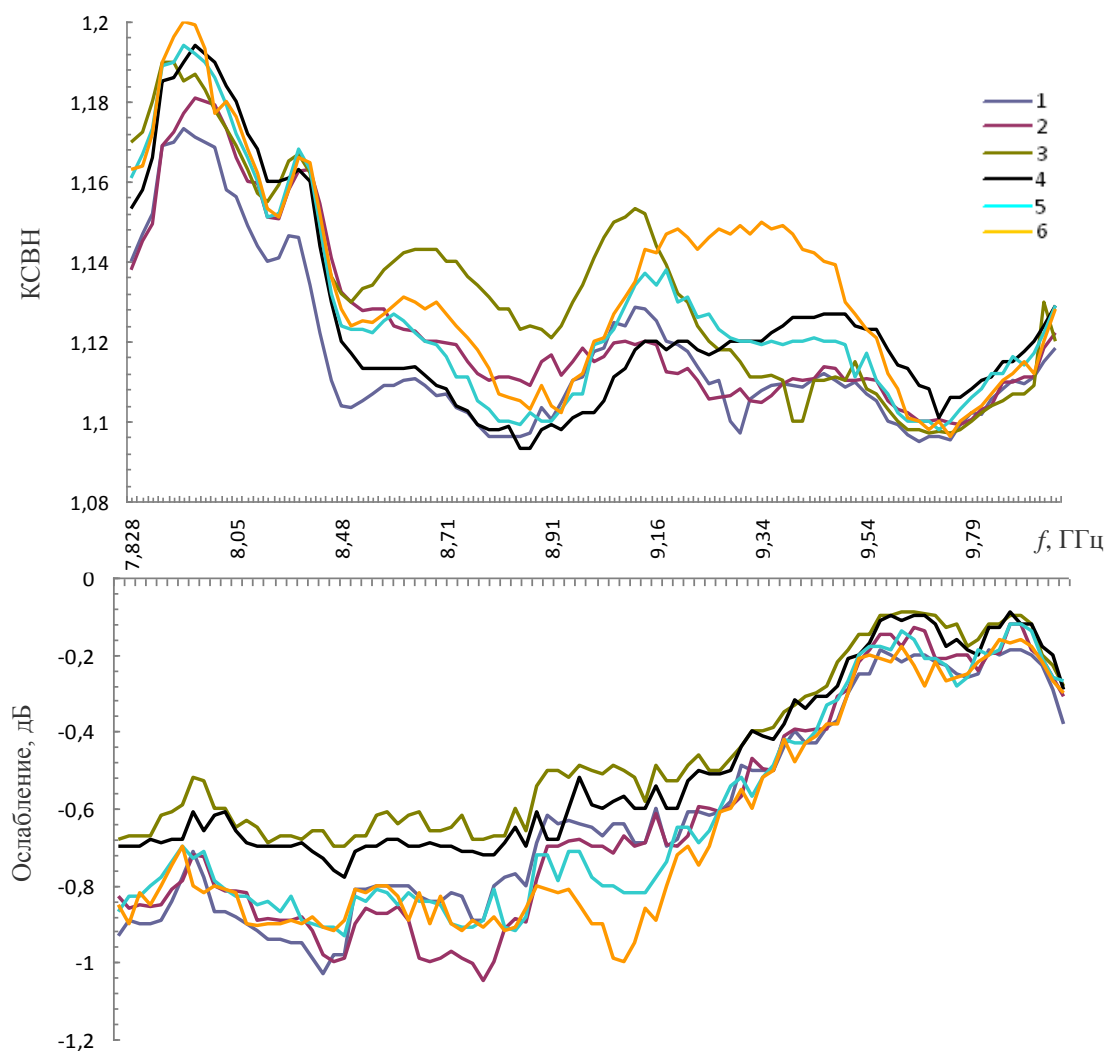


Рис. 4

Библиографический список

1. Влияние микроволнового излучения на полимерные микрокапсулы с неорганическими наночастицами / Д.А. Горин, Д.Г. Щукин, А.И. Михайлов, К. Кёлер, С.А. Сергеев, С.А. Портнов, И.В. Таранов, В.В. Кислов, Г.Б. Сухоруков // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, вып. 2. С. 45-50.
2. Sergeev S.A., Portnov S.A., Gorin D.A.... Progress in Biomedical Optics and Imaging. 2007. Т. 6536. С. 42.
3. Effect of microwave radiation on polymer microcapsules containing inorganic nanoparticles / D.A. Gorin, D.G. Shchukin, A.I. Mikhailov, K. Köhler, S.A. Sergeev, S.A. Portnov, I.V. Taranov, V.V. Kislov, G.B. Sukhorukov // Technical Physics Letters. 2006. Т. 32, № 1. С. 70-72.
4. Investigation of absorption and reflection spectra of aqueous suspensions of nanoparticles in the X band of microwave bandwidth / S.A. Sergeev, S.A. Portnov, D.A. Gorin, A.I. Mikhailov, S.S. Rumyantseva, I.V. Taranov, V.V. Kislov, G.B. Sukhorukov В сборнике: Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering Saratov Fall Meeting 2006: Coherent Optics of Ordered and Random Media VII. Сер. "Saratov Fall Meeting 2006: Coherent Optics of Ordered and Random Media VII" sponsors: Russian Foundation for Basic Research, Russia, SPIE Russia Chapter, Russia, Almus Ltd., Russia, Saratov State University SPIE Student Chapter, U.S. CRDF for the Independent States of the Former Soviet Union, et al. Saratov, 2007. С. 653606.
5. Сергеева А.С., Сергеев Р.С., Сергеев С.А. Исследование процесса перекристаллизации магнитных микрочастиц // Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов: Материалы Всеросс. науч. Интернет-конф. с межд. участием. Казань: ИП Синяев Д.Н., 2013. С. 142-144.
6. Сергеев С.А., Гулманов Э.Э., Сергеев Р.С. Исследование свойств водотопливных эмульсий с наночастицами магнетита на сверхвысоких частотах // В мире научных открытий. 2014. № 4(52). С. 148-160.
7. Формирование и исследование сферических пористых микрочастиц карбоната кальция, обладающих

магнитными свойствами / Р.С. Сергеев, А.С. Сергеева, Е.В. Ленгерт, С.А. Сергеев // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: сборник материалов III Межд. заочн. науч. конф. для молод. ученых, студентов и школьников. М.: Прондо, 2014. С. 275-283.

8. Формирование и исследование сферических пористых микрочастиц карбоната кальция, функционализированных магнитными наночастицами / Р.С. Сергеев, А.С. Сергеева, Е.В. Ленгерт, С.А. Сергеев // Новые материалы и технологии: состояние вопроса и перспективы развития: сб. матер. Всерос. молод. науч. конф. (24-26 июня 2014 г.). Саратов: ООО «Изд. Центр «Наука», 2014. С. 244-249.

9. Vaterite→calcite recrystallization of magnetic calcium carbonate microparticles / R. Sergeev, E. Lengert, A. Sergeeva, A. Zakharevich, D. Gorin, S. Sergeev, D. Volodkin // The nanoparticles and nanostructured coatings microcontainers: technology, properties and applications – Mater. 6th Int. Conf. (21-24 May 2015). Saratov State University, Russian Federation Print. Saratov: Saratov State University, 2015. P. 72.

10. Сергеев С.А., Гулманов Э.Э., Сергеев Р.С. Исследование свойств водных растворов родамина на сверхвысоких частотах // «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тез. докл. X Всерос. конф. молодых ученых (Саратов, 8-10 сентября 2015). Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2015. С. 141-143.

11. Сергеев С.А., Гулманов Э.Э., Сергеев Р.С. Исследование свойств водных растворов этилового спирта в СВЧ диапазоне // «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тез. докл. X Всерос. конф. молодых ученых (Саратов, 8-10 сентября 2015). Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2015. С. 144-145.

12. Сергеев С.А., Гулманов Э.Э., Сергеев Р.С. Теоретическое исследование спектров отражения волноводных секций, заполненных жидким диэлектриком // «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тез. докл. X Всерос. конф. молодых ученых (Саратов, 8-10 сентября 2015). Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2015. С. 146-147.

13. Сергеев С.А., Гулманов Э.Э., Сергеев Р.С. Теоретическое и экспериментальное исследование спектров отражения и поглощения волноводных секций, заполненных жидким диэлектриком // В мире научных открытий. 2015. № 8.1(68). С. 494-506.

14. Composite Magnetite and Protein Containing CaCO₃ Crystals. External Manipulation and Vaterite→Calcite Recrystallization-Mediated Release Performance / A. Sergeeva, R. Sergeev, E. Lengert, A. Zakharevich, B. Parakhonskiy, D. Gorin, S. Sergeev, D. Volodkin // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. Vol. 7, Is. 38. С. 21315-25.

15. Сергеев С.А., Короневский Н.В., Сергеев Р.С. Синтез и загрузка микрочастиц CaCO₃ в неорганические нановолокна // Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тез. докл. XI Всерос. конф. молодых ученых (Саратов, 6-8 сентября 2016). Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2016. С. 173-174.

16. Влияние освещения на газочувствительность тонких пленок диоксида олова к парам этанола при комнатной температуре / В.В. Симаков, И.В. Синёв, А.В. Смирнов, И.Д. Осыко, А.И. Гребенников, С.А. Сергеев // Нано- и микросистемная техника. 2017. № 1. С. 34-40.

17. Коллоиды магнетита: получение и исследование свойств в СВЧ диапазоне / С.А. Сергеев, А.И. Михайлов, Д.А. Горин, С.В. Герман, А.В. Маркин, Р.С. Сергеев, Э.Э. Гулманов // Полупроводниковая электроника и молекулярные нанотехнологии: Сб. статей / Под общ. ред. проф. А.И. Михайлова. Саратов: Изд. центр «Наука», 2013. С. 214-228.

18. Сергеев С.А. Компьютер в физической лаборатории: Учеб.-метод. пособие для студ. фак. нано- и биомедицинских технологий. Под общ. ред. проф. А.И. Михайлова Саратов: ООО «Редакция журнала «Промышленность Поволжья», 2008. 368 с.

19. Сергеев С.А., Сысоев И.В. Компьютер в физической лаборатории: учеб.-метод. пособие для студентов фак. нано- и биомедицинских технологий / 2-е издание, перераб. и дополн. Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2013. 304 с.

20. Физика и химия границ раздела фаз: учеб. пособие для студентов фак. нано- и биомедицинских технологий / С.А. Портнов, С.А. Сергеев, О.А. Иноземцева, И.А. Горбачёв, А.С. Сергеева, Д.А. Горин. Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2015. 132 с.: ил.

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

22. Физика и химия коллоидных систем: учеб. пособие / С.А. Сергеев, О.А. Иноземцева, Д.Н. Браташов и др. Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2016. 168 с.

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

24. Методы биофотоники для исследования сложных систем / С.А. Сергеев, В.А. Панарин, А.А. Козырев, М.С. Савельева, Д.А. Горин. Саратов: Изд-во «Амирит», 2017. 104 с.

25. Goldstein J., Newbury D. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer Science and Business Media, Inc. 2003.