УДК 29.19.16; 29.19.22; 616-77; 615.4

Исследование возможности инкапсуляции модельного вещества в композиционный материал на основе волокон поликапролактона и микрочастиц ватерита

Н.В. Короневский, И.С. Великанов, Б.В. Сергеева, А.А. Андреев, Р.С. Сергеев, С.А. Сергеев

[1]Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г Чернышевского

Аннотация: В работе проведено исследование инкапсуляции модельных веществ (родамина Б и фталоцианина) в композитный материал на основе минерализованных микрочастицами карбоната кальция нановолокон поликапролактона, содержащих и не содержащих наночастицы магнетита.

Ключевые слова: волокна поликапролактона, микрочастицы карбоната кальция, наночастицы магнетита, родамин Б, фталоцианин

1. Введение

Композитные материалы представляют собой структуру, состоящую из двух компонентных фаз, одна из которых представлена матрицей из металла, керамики или полимера, а другая – наполнителями. Сочетание компонентов позволяет разработать материалы, обладающие достоинствами своих компонентов и лишённое их недостатков.

В качестве матричного наполнителя могут быть использованы квантовые точки (КТ). Данные наноразмерные структуры активно исследуются с целью их применения в областях возобновляемых источников энергии и фотогальванических систем [1], имеют потенциал для оптического и химического зондирования определённых молекул или ионов, биозондирования, фото- и электрокатализа [2]. Квантовые точки часто формируют агрегаты, что негативно сказывается на их оптических свойствах. Однако, для ряда задач важно, чтобы распределение квантовых точек в материале было равномерным [3]. Повышения однородности распределения в материале можно достичь, применяя вещества-контейнеры, способные адсорбировать квантовые точки. Одним из подобных веществ являются сферические частицы карбоната кальция полиморфной модификации ватерит.

Нашей научной группой ведется разработка композиционного материала [4 – 6] на основе нановолокон поликапролактона [7 – 11], микрочастиц ватерита [12 – 18] и наночастиц магнетита [10, 19 – 23]. Последние отличаются простотой синтеза и могут быть использованы в качестве модельного аналога КТ. Подобный материал имеет потенциальное применение как для медицинских целей (магнитотерапии), так и для создания экранирующих покрытий на его основе.

Важной особенностью разрабатываемого материала является способность к адсорбции и управляемому высвобождению загруженных в его структуру веществ. В настоящем исследовании в качестве модельных веществ, используемых при загрузке, выступают родамин Б и фталоцианин.

Целью данного исследования является изучение на примере родамина Б (RhB) и фталоцианина возможности загрузки модельных веществ в композитный материал на основе минерализованных микрочастицами карбоната кальция (ватерита) нановолокон поликапролактона, содержащих и не содержащих наночастицы

магнетита.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Для проведения исследования процесса загрузки были подготовлены три типа структурных образцов площадью 2,25 см^2. Первый образец – это полимерный каркас из нановолокон поликапролактона (ПКЛ), второй – композитный материал на основе нановолокон поликапролактона и микрочастиц карбоната кальция (ПКЛ/$CaCO_3$), третий – композитный материал на основе нановолокон поликапролактона и микрочастиц карбоната кальция, содержащий наночастицы магнетита (ПКЛ/$CaCO_3$/Fe_3O_4).

В исследовании использовались волокна поликапролактона диаметром 100 ± 50 нм и коллоидный раствор магнетита с концентрацией 1,8 мг/мл и диаметром 6 ± 1 нм.

Инкапсуляция модельного вещества осуществлялась методом адсорбции, индуцированной замораживанием, из раствора с концентрацией 0,2 мкг/мл [24]. Микропробирку с 2 мл раствора RhB или фталоцианина и композитным материалом площадью 2 см^2 выдерживали на протяжении часа в морозильной камере при -18°C. После размораживания при комнатной температуре образец исследуемого материала извлекался из пробирки, а супернатант сохранялся для дальнейших измерений. Перед промыванием образца этанолом и сушкой в сушильном шкафу в течение 15 минут при 45°C от него отделялся небольшой фрагмент площадью 0,2 см^2 для проведения СЭМ исследования на базе растрового электронного микроскопа высокого разрешения Mira II LMU фирмы «TESCAN» в режиме вторичных электронов. Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ, диаметр пучка – 3,2 нм.

Количество загруженного в образцы красителя определялось методом спектрофотомерии на спектрофотометре ClarioStar, BMG Labtech (Германия). Наличие и концентрацию родамина Б и фталоцианина определяли, используя характерный пик поглощения при длине волны 542 нм для RhB [25] и 679 нм для фталоцианина [26].

Результаты исследования процесса загрузки родамина Б и фталоцианина представлены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Таблица 1. Масса загруженного родамина Б в структуры площадью 1 см^2

	Структура ПКЛ	**Структура ПКЛ/$CaCO_3$**	**Структура ПКЛ/$CaCO_3$/Fe_3O_4**
Исходный раствор, мкг/мл	200		
Не загруженный RhB, мкг/мл	185,5 ± 1,85	179,7 ± 1,77	177,3 ± 0,77
Загруженный RhB, мкг	13,5	20,3	22,7

Из таблицы 1 следует, что родамин Б загружается как в полимерные волокна, так и в композитный материал, однако в последний адсорбируется в 1,5 раза больше красителя. Инкапсулированный в материал магнетит не оказывает влияния на массу загруженного красителя.

С помощью сканирующей электронной микроскопии было проведено исследование влияния загрузки родамина Б на морфологию структур, для чего были получены СЭМ-изображения каждого образца до внедрения модельного красителя и после. Полученные изображения представлены на рисунке 1.

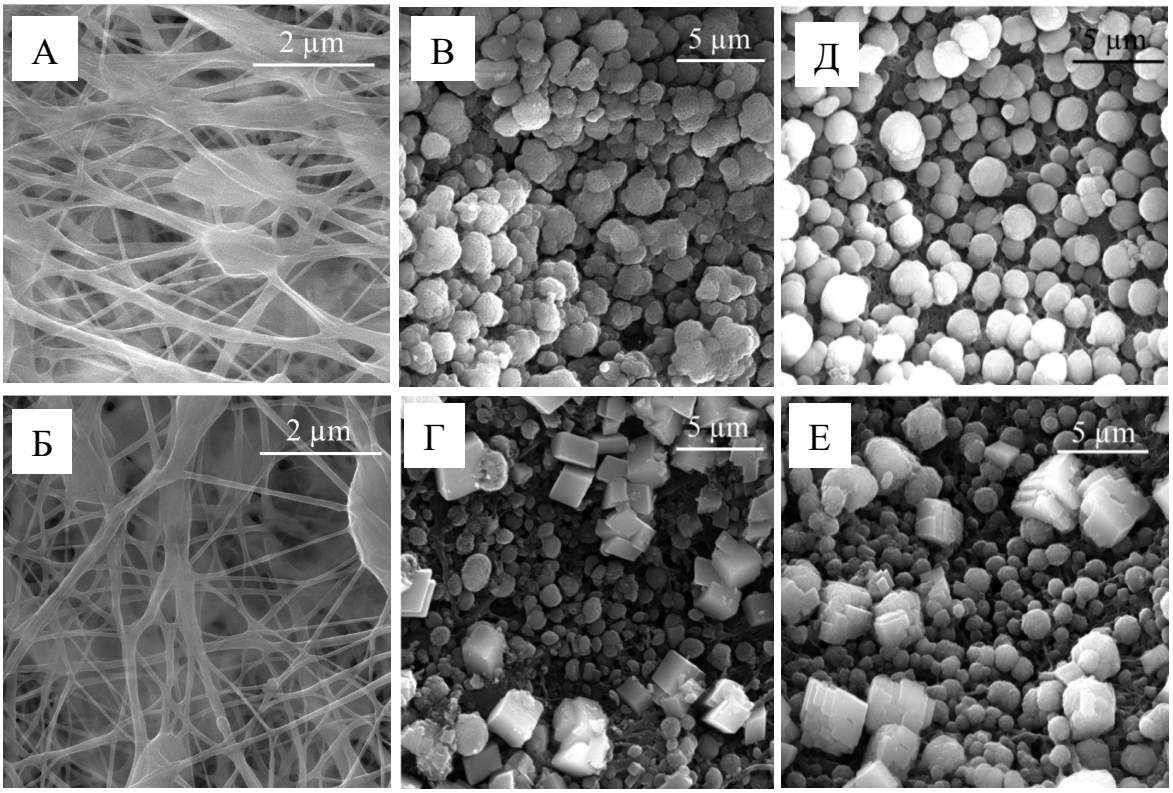

Рисунок 1. СЭМ изображения нановолокон поликапролактона: а) до загрузки родамина Б и б) после загрузки родамина Б; композитного немодифицированного магнетитом материала: в) до загрузки родамина Б и г) после загрузки родамина Б; модифицированного магнетитом материала: д) до загрузки модельного красителя и е) после нее.

По полученным изображениям видно, что родамин Б не оказывает негативного влияния на морфологию поверхности и модифицированного, и немодифицированного магнетитом образцов композитного материала.

Таблица 2. Масса загруженного в структуры площадью 1 см^2 фталоцианина

	Структура ПКЛ	**Структура ПКЛ/$CaCO_3$**	**Структура ПКЛ/$CaCO_3$/Fe_3O_4 /**
Исходный раствор, мкг/мл	200		
Не загруженный фталоцианин, мкг/мл	160,4 ± 1,35	115,6 ± 1,5	110,4 ± 0,8
Загруженный фталоцианин, мкг	37,6	83,4	88,6

Таблица 2, содержащая данные о загрузке фталоцианина, подтверждает полученные результаты. Загруженная в композитный материал масса фталоцианина в 2 раза больше массы красителя, адсорбированного волокнами, наличие в ватерите наночастиц магнетита не влияет на объем загруженного красителя.

3. Заключение

В результате проведённых исследований было установлено, что масса загружаемого в композитный материал модельного вещества в 1,5 – 2 раза превосходит массу загруженного вещества в чистые волокна поликапролактона. Наличие наночастиц магнетита в композитном материале не повлияло на массу загруженного красителя.

Список литературы

1. Ненашев Г. В и др. Импедансная спектроскопия и низкочастотный шум в тонких пленках углеродных квантовых точек // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66. – вып. 7. – С. 1189-1194.
2. Реброва О. Ю. и др. Биосенсерные технологии в медицине // Горизонты биофармацевтики: VI Всеросс. конф. – Курск: КГМУ, 2020. – С. 42-45.
3. Иноземцева О. А. и др. Электроформование функциональных материалов для биомедицины и тканевой инженерии // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – № 3. – С. 251-274.
4. Короневский Н. В. и др. Исследование процесса перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, выращенных на волокнах поликапролактона, с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. – 2023. – Т. 23(2). – С. 179-187.
5. Koronevskiy N. V.et al. Composite mesoporous vaterite-magnetite coatings on polycaprolactone fibrous matrix // Izvestiya of Saratov University. Physics. – 2022. –Vol. 22(1). – P. 62-71.
6. Короневский Н. В. и др. Способ минерализации органических волокон поликапролактона микрочастицами карбоната кальция. Патент № 2761321 РФ, МПК D01F 11/04, D01F 11/12, A61F 2/00. № 2021101913; Заявл. 28.01.2021; Опубл. 07.12.2021, Бюл. № 34.
7. Короневский Н. В. и др. Загрузка и высвобождение родамина Б из композитного материала, на основе нановолокон поликапролактона и микрочастиц карбоната кальция, модифицированного и не модифицированного наночастицами магнетита // Перспективные материалы. – 2025. – № 5.
8. Сергеев С. А. Исследование свойств неорганических нановолокон с микрочастицами $CaCO_3$ на сверхвысоких частотах // Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2017. – Т. 1. – С. 155-159.
9. Сергеев С. А. Синтез и исследование свойств неорганических нановолокон с микрочастицами $CaCO_3$ // НННФ: тезисы докладов. – Саратов: Техно-Декор, 2017. – С. 249-251.
10. Короневский Н. В. Формирование и исследование свойств микрочастиц карбоната кальция с наночастицами магнетита на неорганических нановолокнах // Актуальные вопросы биомедицинской инженерии: VII Всеросс. конф. – Саратов: СГТУ, 2018. – С. 38-42.
11. Сергеев С. А. и др. Технология получения микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, на неорганических волокнах // Нано- и биомедицинские технологии. Управление качеством. Проблемы и перспективы. – Саратов: Техно-Декор, 2018. – С. 76.
12. Volodkin D. V. et al. Pure Protein Microspheres by Calcium Carbonate Templating // Angew. Chem., Int. Ed. – 2010. – Vol. 49. – P. 9258-9261.
13. Volodkin D. $CaCO_3$ Templated Micro-Beads and -Capsules for Bioapplications // Adv. Colloid Interface Sci. – 2014. – Vol. 207. – P. 306-324.
14. Fakhrullin R. F. et al. Magnetically responsive calcium carbonate microcrystals // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2009. – Vol. 1. – № 9. – P. 1847-1851.
15. Sukhorukov G. B. et al. Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds // Journal of Materials Chemistry. – 2004. – Vol. 14. – № 14. – P. 2073-2081.
16. Сергеева А. С. и др. Исследование процесса перекристаллизации магнитных микрочастиц // Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов. – Казань: ИП Синяев Д.Н., 2013. – С. 142-144.
17. Сергеев С.А. и др. Исследование свойств водотопливных эмульсий с наночастицами магнетита на сверхвысоких частотах // В мире научных открытий. – 2014. – № 4(52). – С. 148-160.
18. Сергеев Р. С. и др. Формирование и исследование сферических пористых микрочастиц карбоната кальция, обладающих магнитными свойствами // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы. – Москва: Прондо. 2014. – С. 275-283.
19. Fajaroh F. et al. Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Surfactant-Free Electrochemical Method in an Aqueous System // Adv. Adv. Powder Technol. – 2012. – Vol. 23. – P. 328-333.
20. Сергеев С. А. и др. Коллоиды магнетита: получение и исследование свойств в СВЧ диапазоне // Полупроводниковая электроника и молекулярные нанотехнологии. – Саратов: Наука, 2013. – С. 214-228.
21. Gorin D. A. Effect of microwave radiation on polymer microcapsules containing inorganic nanoparticles // Technical Physics Letters. – 2006. – Vol. 32 – № 1. – P. 70-72.

22. Sergeev S. A. et al. Investigation of absorption and reflection spectra of aqueous suspensions of nanoparticles in the X band of microwave bandwidth // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. Saratov, 2007. – P. 653606.
23. Короневский Н. В. и др. Влияние концентрации наночастиц магнетита в коллоидном растворе на процесс их инкапсуляции в минерализованные волокна поликапролактона // Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2023. – Т. 1. – С. 642-646.
24. Saveleva M. S. et al. Hybrid PCL/$CaCO_3$ scaffolds with capabilities of carrying biologically active molecules: Synthesis, loading and in vivo applications // Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 85. – P. 57-67.
25. Ковыршина А. А. и др. Исследование зависимости физико-химических свойств флуоресцентных гибридных полимерных носителей от условий гидротермального синтеза // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2024. – № 24 (1). – С. 15-27.
26. Якубовская Р. И. и др. Экспериментальная фотодинамическая терапия: 15 лет развития метода // Российский химический журнал. – 2013. – Т. 57. – Вып. 2. – С. 10-30.