



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 297–305
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 297–305
<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-297-305>, EDN: ZXTQMF

Научная статья
УДК 29.19.16:29.19.22:616-77:615.4



Исследование процесса перекристаллизации микрочастиц ватерита, содержащих наночастицы магнетита, выращенных на волокнах поликапролактона методом ультразвуковой обработки

Н. В. Короневский[✉], О. А. Иноземцева, Б. В. Сергеева, А. В. Ушаков, С. А. Сергеев

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Короневский Никита Владимирович, старший преподаватель кафедры физики твёрдого тела, kaskad_94@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4441-5577>

Иноземцева Ольга Александровна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биомедицинской фотоакустики научного медицинского центра, inozemtseva0a@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8898-8169>

Сергеева Элла Владимировна, аспирант кафедры физики твёрдого тела, ведущий инженер кафедры физики твёрдого тела, bsergeeva@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7040-1895>

Ушаков Арсений Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, arsenivushakov@yaru, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

Сергеев Сергей Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твёрдого тела, ssergeev@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4442-6797>

Аннотация. Предложен метод минерализации нановолокон поликапролактона микрочастицами карбоната кальция (ватерита), содержащими наночастицы смешанного оксида железа (магнетита), с помощью ультразвуковой обработки. Полученный композитный материал может найти применение в тканевой инженерии в качестве каркаса для роста клеток, либо носителя лекарств для их локального высвобождения. Процесс перекристаллизации микрочастиц ватерита, входящих в состав композитного материала, в кальцит исследован с помощью рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследовано изменение содержания полиморфов кальцита и ватерита в минерализованных образцах в процессе перекристаллизации. Установлено, что полный процесс перекристаллизации ватерита в кальцит занимает порядка 27 ч, при этом скорость перекристаллизации значительно возрастает после 12 ч выдерживания в воде. По данным рентгеновской дифракции, к 24-му ч магнитные наночастицы в полученном покрытии отсутствуют, что связано с их постепенным высвобождением в результате перекристаллизации ватерита в кальцит.

Ключевые слова: микрочастицы карбоната кальция, наночастицы магнетита, волокна поликапролактона, регенеративная медицина

Благодарности: Работа выполнена в рамках реализации инновационного проекта № 17309ГУ/2022 от 04.12.2022. Авторы выражают признательность Лаборатории диагностики наноматериалов и структур, а также Центру коллективного пользования СГУ имени Н. Г. Чернышевского и лично кандидату физико-математических наук В. В. Галушка и М. А. Поповой за оказанную помощь при проведении данного исследования.

Для цитирования: Короневский Н. В., Иноземцева О. А., Сергеева Б. В., Ушаков А. В., Сергеев С. А. Исследование процесса перекристаллизации микрочастиц ватерита, содержащих наночастицы магнетита, выращенных на волокнах поликапролактона методом ультразвуковой обработки // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 297–305. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-297-305>, EDN: ZXTQMF

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Investigation of the recrystallization process of vaterite microparticles containing magnetite nanoparticles grown on polycaprolactone fibers by ultrasonic treatment

N. V. Koronevskiy[✉], O. A. Inozemtseva, B. V. Sergeeva, A. V. Ushakov, S. A. Sergeev

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Nikita V. Koronevskiy, kaskad_94@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4441-5577>

© Короневский Н. В., Иноземцева О. А., Сергеева Б. В., Ушаков А. В., Сергеев С. А., 2024



Olga A. Inozemtseva, inozemtseva.ao@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8898-8169>

Bela V. Sergeeva, bsergeeva@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7040-1895>

Arseniy V. Ushakov, arsenivushakov@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

Sergey A. Sergeev, ssergeev@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4442-6797>

Abstract. Background and Objectives. A method for mineralizing polycaprolactone nanofibers by calcium carbonate (vaterite) microparticles containing nanoparticles of mixed iron oxide (magnetite) using the ultrasonic treatment is proposed. **Materials and Methods:** The process of recrystallization vaterite microparticles, which are part of the composite material, into calcite using X-ray diffraction and scanning electron microscopy was studied. **Results:** The resulting composite material can be used in tissue engineering as either a scaffold for cell growth or a drug carrier for their local release. **Conclusion:** It has been found that the complete process of recrystallization of vaterite into calcite takes about 27 hours, while the recrystallization rate increases significantly after 12 hours of exposure to water. According to X-ray diffraction data, there are no magnetic nanoparticles in the resulting coating by 24 o'clock. This is due to their gradual release as a result of the recrystallization of vaterite into calcite.

Keywords: calcium carbonate microparticles, magnetite nanoparticles, polycaprolactone nanofibers, regenerative medicine

Acknowledgments: The work was supported in the framework of the implementation of the innovation project No. 17309ГУ/2022 dated 04.12.2022. The authors express their gratitude to the Laboratory of Diagnostics of Nanomaterials and Structures, as well as to the Center for Collective Use of Saratov State University and personally to Viktor V. Galushka and Maria A. Popova for their assistance in conducting the study.

For citation: Koronevskiy N. V., Inozemtseva O. A., Sergeeva B. V., Ushakov A. V., Sergeev S. A. Investigation of the recrystallization process of vaterite microparticles containing magnetite nanoparticles grown on polycaprolactone fibers by ultrasonic treatment. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 297–305 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-297-305>, EDN: ZXTQMF

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Композитные материалы на основе полимеров с различными включениями нашли применение в биомедицине, в том числе в тканевой инженерии [1], доставке лекарств [2], с возможностью контролируемого высвобождения [3]. Простота формирования, улучшенные механические параметры, биосовместимость и биodeградируемость являются выгодными свойствами нановолокон, минерализованных неорганическими частицами [4]. Структура полимерной оболочке в композитных материалах оказывает влияние на рост и морфологию её компонентов [5].

Полимерные материалы, полученные методом электроформования (electrospinning), благодаря наноразмерному структурированию волокон способны имитировать внеклеточный матрикс живых тканей и могут быть получены из широкого спектра полимеров [6], как природных (хитозан [7], коллаген [8]), так и синтетических (поликапролактон (ПКЛ) [9]). Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам электроформованные волокна нашли применение в качестве тканеинженерных каркасов, в том числе в регенерационной медицине кожных покровов [10], костных тканей [11] и для реконструкции хрящей [12]. Функционализация поверхности за счет формирования покрытий путем специальной физико-химической обработки [13, 14] является одним из способов модификации нановолокон.

Микрочастицы карбоната кальция (CaCO_3), в частности, ватерит, могут осаждаться на волокнах поликапролактона путем их инкубации

в растворах соответствующих солей [15]. Ватерит – полиморфная форма карбоната кальция, обладающая пористой структурой, находит применение в качестве систем доставки лекарств [16, 17]. Модификация поверхности полимерных волокон пористыми микрочастицами CaCO_3 позволит получать наноструктурированные композиционные материалы не только с повышенной остеокондуктивностью, но и с возможностью доставки лекарственных средств. Методика формирования гомогенного минерализованного CaCO_3 покрытия на поверхности волокон ПКЛ описана в работах [15, 18].

Наночастицы магнетита (МНЧ), в частности, наночастицы смешанного оксида железа (Fe_3O_4), применяются в биомедицинских целях *in vivo*, например, для повышения контрастности и диагностической чувствительности при магнитно-резонансной томографии [19], для гипертермии в переменных магнитных полях [20], а также в регенерационной медицине [21, 22].

Для эффективного применения микрочастиц CaCO_3 , выращенных на волокнах ПКЛ, в качестве носителей для локального пролонгированного высвобождения лекарственных средств необходимо, чтобы микрочастицы обладали кристаллической структурой, соответствующей полиморфной модификации ватерита [16, 17]. Данная модификация термодинамически нестабильна и легко перекристаллизуется в кальцит, при этом высвобождая свое содержимое в окружающее пространство.

Ранее [23] авторы исследовали процесс перекристаллизации микрочастиц ватерита, сформиро-



ванных на волокнах поликапролактона, в кальцит. В данной работе в обозначенную структуру добавлены наночастицы магнетита для решения двух задач. Магнетит может выступать в роли модельного вещества, внедрение и высвобождение которого в композит можно отследить. И, кроме того, магнитные наночастицы в перспективе позволят обеспечить разрабатываемые композитные волокна восприимчивостью к магнитному полю. Таким образом, целью данной работы является исследование процесса перекристаллизации микрочастиц ватерита, содержащих наночастицы магнетита, входящих в состав композитного тканеинженерного каркаса, синтезированного путем минерализации волокон поликапролактона.

1. Материалы и методы

1.1. Материалы

Для синтеза микрочастиц CaCO_3 использовали водные растворы дигидрата хлорида кальция (CaCl_2 , Sigma-Aldrich, США) и карбоната натрия (Na_2CO_3 , Sigma-Aldrich, США). Для получения полимерных волокон были использованы: полимер – поликапролактон ($[-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}_2-\text{O}-]_n$ с молекулярной массой – 80 кДа, Sigma-Aldrich, США), метановая кислота (HCOOH) и этановая кислота (CH_3COOH). Наночастицы магнетита получали с использованием хлоридов железа (II) и (III), гидроксида натрия (NaOH) и лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) в качестве стабилизатора.

1.2. Электроформование волокон поликапролактона

Для получения волокон поликапролактона был использован метод электроформования. Для получения гомогенного прядильного раствора (10 мас.%) гранулы поликапролактона в растворителе (смесь метановой и этановой кислот (весовое соотношение 1:1)) подвергали непрерывному перемешиванию в течение 2 ч при комнатной температуре. Формирование волокон проводили в течение 3 ч (приложенное напряжение 75 кВ, скорость подачи 7.8 мл/ч). Расстояние между иглой и собирающим экраном составляло 0.25 м. Нетканый материал был получен путём последовательного нанесения на подложку десяти слоёв волокон поликапролактона со средним диаметром волокон 100 ± 50 нм. На рис. 1, а представлены СЭМ изображения полученных волокон поликапролактона.

1.3. Получение коллоидного раствора наночастиц магнетита

В реакционную колбу вводили 150 мл 0.1 М NaOH и нагревали до 40°C в атмосфере азота. Соли $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (1.3 г) и $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (0.48 г) растворяли в 25 мл деионизованной воды при комнатной температуре. Далее растворы солей железа одновременно добавляли к раствору гидроксида натрия при перемешивании и оставляли в покое на 30 с для завершения химической реакции. Контакт водных растворов гидроксида натрия и солей железа инициировал формирование магнетита темно-

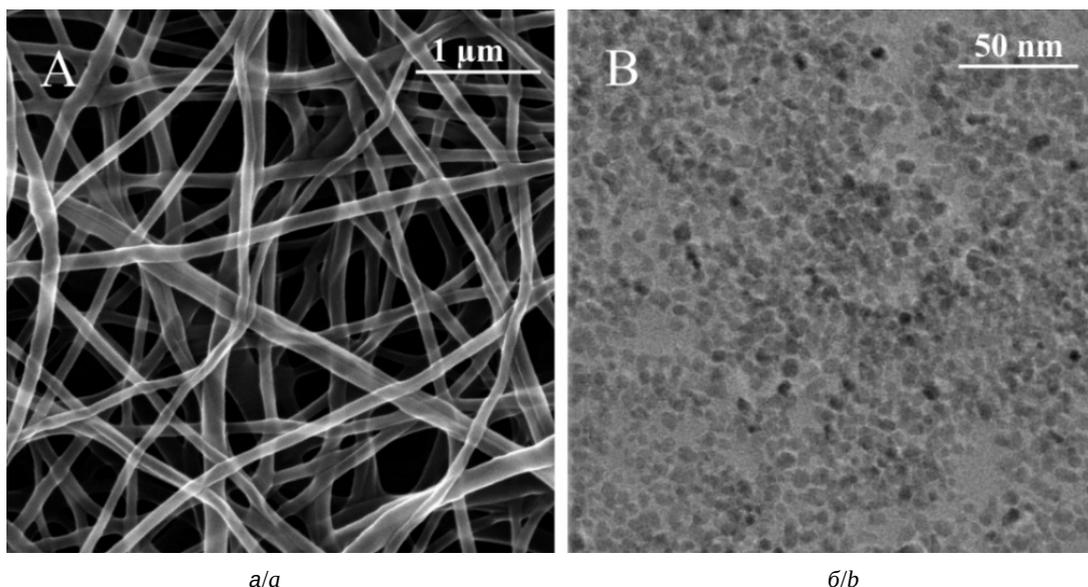


Рис. 1. СЭМ изображение волокон поликапролактона (а); ПЭМ изображение наночастиц магнетита (б)
 Fig. 1. SEM image of polycaprolactone fibers (a); TEM image of magnetite nanoparticles (b)



коричневого цвета. Магнитный коллоид стабилизировали путем добавления 25 мл лимонной кислоты при постоянном перемешивании. Для удаления избытка лимонной кислоты полученный коллоид магнетита диализовали против деионизованной воды при постоянном перемешивании в течение 3 дней. Концентрация магнитного коллоида составляла 1.8 мг/мл. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) средний диаметр наночастиц составил 6 ± 1 нм (рис. 1, б).

1.4. Получение композитного материала методом ультразвуковой обработки

Композитный материал был получен методом УЗ-обработки, представленным в работах [24, 25]. Микрочастицы ватерита были синтезированы при смешении эквимольных (0.5 М) растворов солей хлорида кальция (CaCl_2) и карбоната натрия (Na_2CO_3) в присутствии коллоида МНЧ.

Минерализация проводилась следующим образом. В пробирку, содержащую 0.6 мл коллоидного раствора МНЧ, поместили образец волокон размером 1.5×3 см и подвергли УЗ-обработке в течение 1 мин. Затем в неё добавили 0.6 мл раствора CaCl_2 и подвергли ультразвуковой обработке в течение ещё 1 мин. Далее в систему добавили 0.6 мл раствора Na_2CO_3 и подвергли ультразвуковой обработке в течение ещё 1 мин, после чего её оставили в состоянии покоя для завершения процесса кристаллизации на 1 мин. Эксперимент проводили в ультразвуковой ванне («Сапфир», Россия) при температуре 30°C , рабочей частоте 35 кГц и интенсивности излучения 0.64 Вт/см^2 . Затем образец извлекали из пробирки, промывали этиловым спиртом и сушили в сушильном шкафу при 45°C в течение 20–25 мин.

Однородное покрытие из микрочастиц карбоната кальция на волокнах поликапролактона формировали путём трехкратного повторения стадии минерализации.

1.5. Исследование морфологии и процесса перекристаллизации микрочастиц ватерита, сформированных на волокнах поликапролактона

Морфологию полученных образцов исследовали с использованием СЭМ в режиме вторичных электронов (электронный микроскоп Mira II LMU, TESCAN, Чехия) при ускоряющем напряжении 30 кВ, диаметре пучка 3.2 нм. Для проведения исследований на образцы напыляли золотое покрытие.

Фазовый состав анализировали с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т (АО «ИЦ» Буревестник», Санкт-Петербург, Россия). Измерения рентгеновских дифрактограмм проводили «на просвет» с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Анализ качественного состава осуществляли с применением базы данных PDF-2 версии 2021 г. Количественное соотношение между фазами определяли по результатам анализа рентгеновских дифрактограмм методом Ритвельда (при полнопрофильном анализе также уточнялись параметры элементарных ячеек и учитывался возможный систематический сдвиг угла из-за неровности образца).

Результаты и их обсуждение

Средний диаметр сформированных в каждом технологическом цикле (ТЦ) микрочастиц карбоната кальция определяли, анализируя с помощью программного обеспечения ImageJ не менее 500 частиц на полученных СЭМ изображениях. На рис. 2

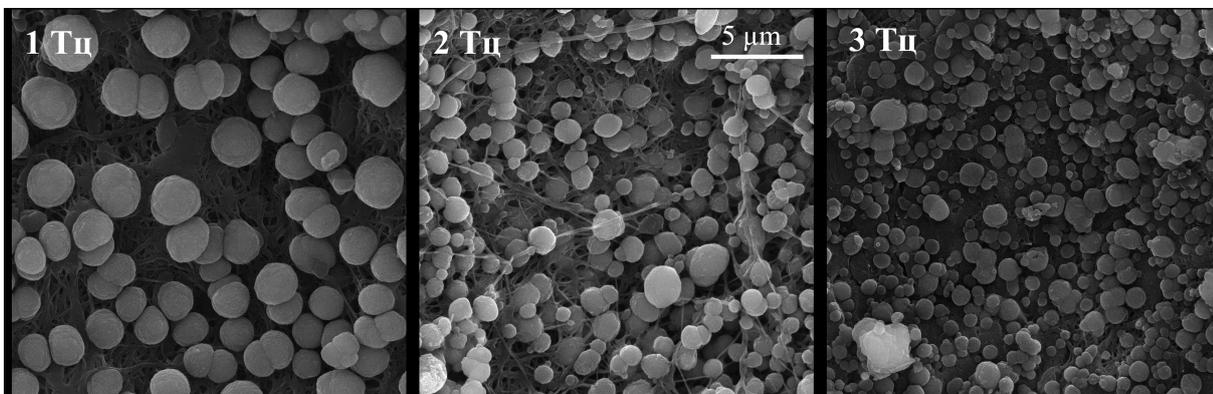


Рис. 2. СЭМ изображения полученных образцов после проведения технологических циклов с 1-го по 3-й
Fig. 2. SEM images of the obtained samples after the technological cycles from the 1st to the 3rd



представлены СЭМ изображения образцов, прошедших три последовательных ТЦ. Средний диаметр сформированных микрочастиц ватерита после первого технологического цикла составил 1.5 ± 0.5 мкм, после второго – 0.9 ± 0.3 мкм, после третьего – 0.8 ± 0.2 мкм. Видно, что с увеличением числа проведённых ТЦ средний диаметр микрочастиц уменьшается, при этом площадь поверхности увеличивается, что должно способствовать росту сорбционной способности полученного покрытия.

Для исследования процесса перекристаллизации микрочастиц CaCO_3 , выращенных на волокнах поликапролактона, из ватерита в кальцит была использована методика, представленная в работе [23].

Два одинаковых фрагмента исследуемого образца композитного материала помещали в пробирки с деионизованной водой. Через 3 часа образцы извлекали из пробирок, промывали этиловым спиртом и сушили в сушильном шкафу при 45°C в течение 20–25 мин. Первый образец исследовали с помощью рентгеновской дифракции. От второго образца отделяли фрагмент и исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Цикл выдержки в воде, промывки, сушки и *ex situ* исследований физическими методами повторяли до 27 ч суммарной длительности выдержки.

На рис. 3 представлены изображения поверхности образцов композитного материала, по-

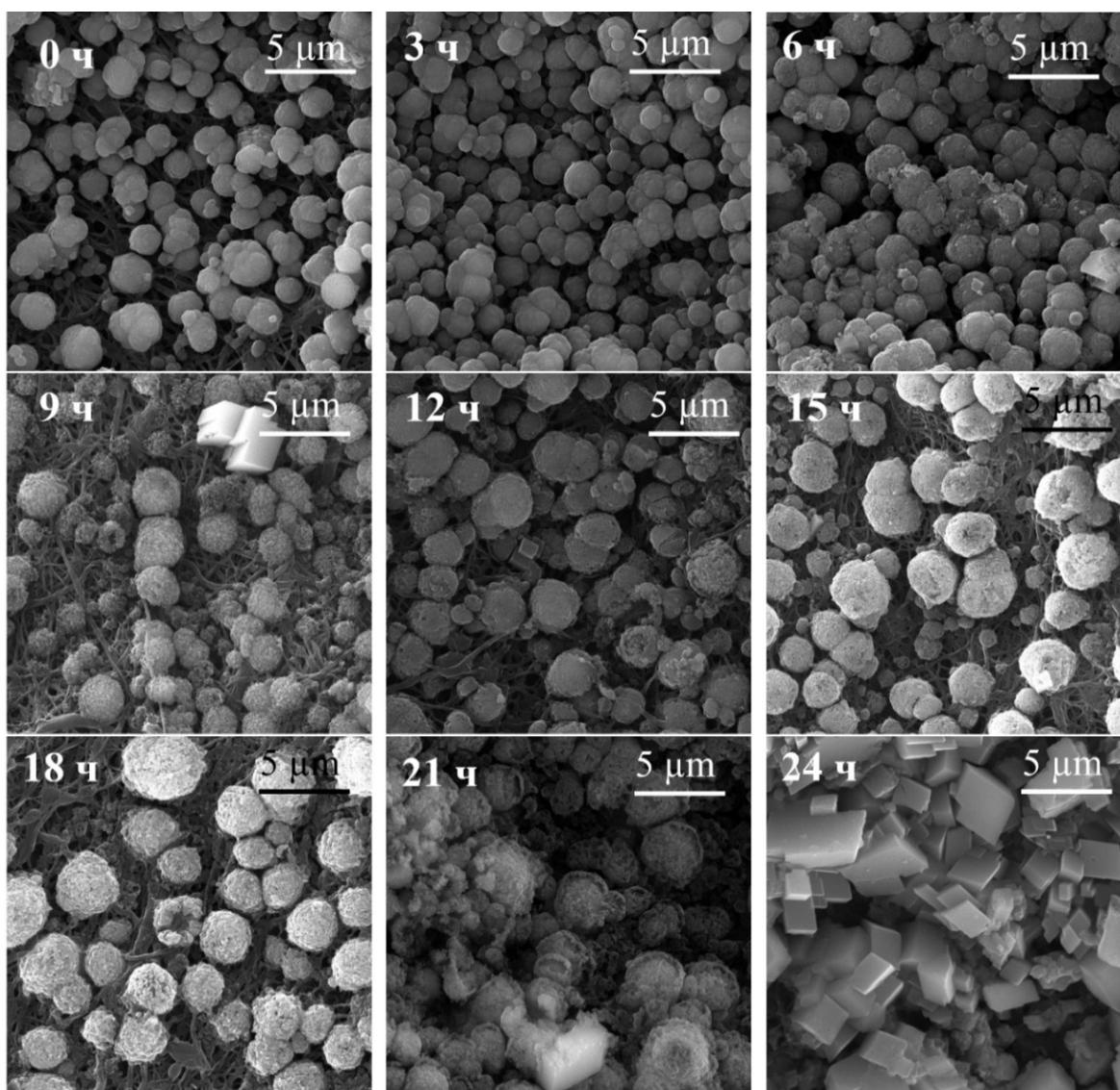


Рис. 3. СЭМ изображения поверхности синтезированных образцов композитных нетканых материалов, полученные в процессе перекристаллизации

Fig. 3. SEM images of the surface of synthesized samples of composite nonwovens obtained as a result of the recrystallization process



лученные с помощью сканирующей электронной микроскопии с начала проведения эксперимента по перекристаллизации до его полного завершения.

В течение первых 6 ч на СЭМ изображениях исследуемых образцов явных изменений в форме и количестве частиц ватерита замечено не было. Начиная с 9-го часа на СЭМ изображениях наблюдается распад крупных микрочастиц ватерита на более мелкие, что должно способствовать ускорению процесса перекристаллизации вальцита. К 21-му часу распад достигает максимального эффекта, к 24-му часу на полученных СЭМ изображениях заметно большое количество микрочастиц кальцита и практически нет частиц ватерита, а на 27-м часу процесс перекристаллизации завершается.

Количественный анализ проводили на основе полученных СЭМ изображений по методике, описанной в работе [23]. Результаты анализа представлены в таблице.

Для анализа качественного фазового состава регистрацию дифрактограмм проводили в интервале углов 2θ от 20 до 70 градусов. На полученных дифрактограммах наблюдали характерные пики 21.3° и 23.6° , соответствующие поликапролактону [26], 29.3° и 36° , соответствующие кальциту [27], 32.8° , соответствующие ватериту [28], а также 30.4° и 35.4° , соответствующие магнетиту [29].

Для исследования процесса перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция из ватерита в кальцит и определения массовых долей соответствующих им полиморфных модификаций в соответствии с методикой, представленной в работе [23], были получены уточнённые дифрактограммы в интервале 2θ от 27° до 37° с увеличенным временем экспозиции, показанные на рис. 4.

Изменение соотношений высот пиков ватерита (32.8°), кальцита (29.3° и 36.0°), магнетита (30.4° и 35.4°) для дифрактограмм образцов с разным временем экспозиции позволяет сделать заключение о сравнительном изменении содержания фаз. С увеличением времени экспозиции отношение высот пиков кальцита (29.3° и 36.0°) к высоте пика ватерита (32.8°) увеличивается, а интенсивность широких пиков магнетита (30.4° и 35.4°) в сравнении с пиками ватерита и кальцита уменьшается и для времени экспозиции 21 ч и выше визуально не детектируются. Немонотонные сдвиги пиков на дифрактограммах характерны сразу для трёх фаз и обусловлены неровностью тканевых образцов, затрудняющей точную юстировку их положения при измерениях.

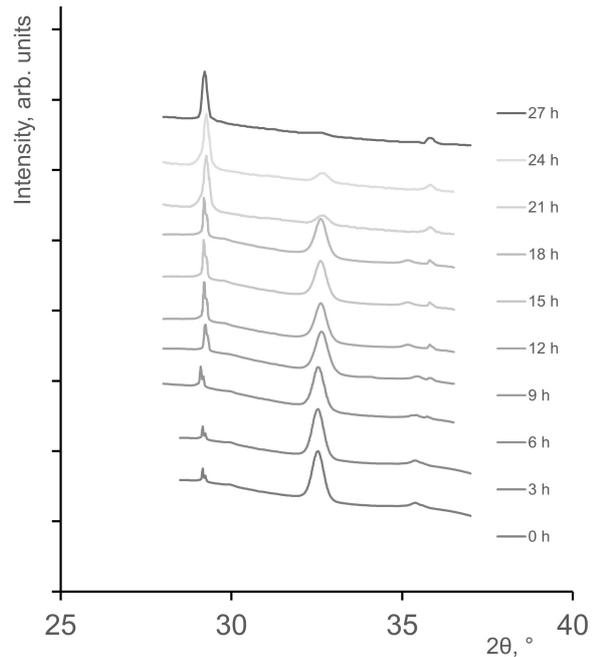


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов композитных нетканых материалов в интервале углов 2θ от 27° до 37° в рассматриваемых временных точках

Fig. 4. X-ray diffractograms of the studied samples of composite nonwovens in the 2θ range from 27° to 37° at the considered time points

Определение массовых долей фаз кальцита, ватерита и магнетита проводилось полнопрофильным анализом методом Ритвельда. При полнопрофильном анализе учитывается возможная систематическая ошибка, соответствующая сдвигу угла из-за неровности образца. Массовое содержание кристаллических фаз определялось анализом дифрактограмм, зарегистрированных в интервале углов от 27° до 37° , при этом параметры элементарных ячеек ватерита, кальцита и магнетита фиксировались на значениях, предварительно уточнённых в ходе анализа дифрактограмм, зарегистрированных в интервале углов 2θ от 20° до 70° .

Результаты количественного анализа представлены в таблице.

С увеличением продолжительности эксперимента высота пика 32.8° , соответствующего ватериту, постепенно уменьшается и к 27-му часу пик практически исчезает, при этом высота пиков 29.3° и 36° , соответствующих кальциту, наоборот, увеличивается. Положение пиков не меняется, меняется лишь их высота, которая соответствует массовой доле определенного вещества в покрытии. Немонотонное изменение положения пиков с течением времени обусловлено изменением соотношения фаз ватерита и кальцита в процессе перекристаллизации. Таким образом, высота пиков,



Массовые и количественные доли микрочастиц ватерита, кальцита и магнетита относительно сформированного покрытия в исследуемых временных точках

Mass and quantitative fractions of vaterite and calcite microparticles and magnetite relative to the formed coating at the time points studied

Время эксперимента, ч / Time of experiment, h	Количественная доля ватерита, % / Quantitative share of vaterite, %	Количественная доля кальцита, % / Quantitative share of calcite, %	Массовая доля ватерита, % / Mass fraction of vaterite, %	Массовая доля кальцита, % / Mass fraction of calcite, %	Массовая доля магнетита, % / Mass fraction of magnetite, %
0	98.0	2.0	91.0	3.4	5.6
3	95.0	5.0	91.9	3.1	5.0
6	93.0	7.0	89.6	6.0	4.4
9	92.0	8.0	88.1	7.7	4.2
12	89.0	11.0	84.6	11.6	3.8
15	82.0	18.0	75.9	21.0	3.1
18	71.0	29.0	65.3	32.7	2.0
21	46.5	53.5	38.4	60.5	1.1
24	10.0	90.0	31.5	68.5	0.0
27	0.0	100.0	12.8	87.2	0.0

Примечание. Абсолютная величина погрешности определения массовой доли основной фазы (с содержанием больше 50%) равна сумме аналогичных величин для неосновных фаз. Максимальная относительная погрешность определения массовой доли неосновной фазы (с содержанием меньше 50%) составляет 10%. Например, для времени экспозиции 12 ч массовое содержание ватерита, кальцита и магнетита составляет (84.6 ± 1.6)%, (11.6 ± 1.2)% и (3.8 ± 0.4)% соответственно.

Note. The absolute error of the mass content of the main phase (with a content greater than 50%) is equal to the sum of the absolute errors of the contents of the minor phases. The maximum relative error of the mass content of the minor phase (with a content less than 50%) is 10%. For example, for an exposure time of 12 h, the mass content of vaterite, calcite and magnetite is (84.6 ± 1.6)%, (11.6 ± 1.2)% and (3.8 ± 0.4)%, respectively.

соответствующих ватериту, постепенно уменьшается, а высота пиков, соответствующих кальциту, увеличивается. При этом общее содержание карбоната кальция остаётся неизменным, а содержание магнетита в покрытии уменьшается в результате его высвобождения вследствие перекристаллизации ватеритной матрицы.

На рис. 5 представлены зависимости массовых и количественных долей микрочастиц ватерита и кальцита относительно микрочастиц карбоната кальция в исследуемых временных точках.

Полученные в результате проведённых исследований зависимости позволяют сделать вывод о том, что полная перекристаллизация микрочастиц ватерита, сформированных на волокнах поликапролактона, в кальцит занимает 27 ч, при этом за первые 12 ч эксперимента из ватерита в кальцит переходит менее 10% микрочастиц карбоната кальция.

На рис. 6 представлена зависимость массовой доли наночастиц магнетита относительно массы сформированного покрытия в исследуемых временных точках.

Из результатов, представленных на рис. 6, видно, что средняя скорость высвобождения наночастиц магнетита составляет 0.25 мас.% в час.

К 21-му часу процесс высвобождения наночастиц магнетита завершается.

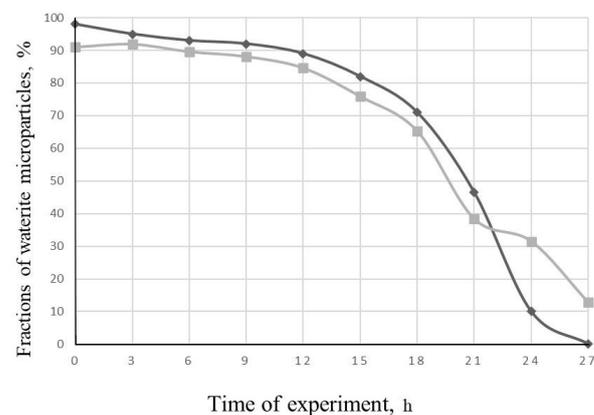


Рис. 5. Зависимость массовых (чёрная линия) и количественных (серая линия) долей микрочастиц ватерита относительно всего сформированного покрытия от длительности эксперимента

Fig. 5. Dependence of mass (black line) and quantitative (grey line) fractions of vaterite microparticles relative of the entire formed coating on the duration of the experiment

Таким образом, наличие наночастиц магнетита позволяет сделать предположение о восприимчивости композитного материала к постоянным



и переменным магнитным полям, а также о принципиальной возможности использования данного покрытия в качестве носителя для иммобилизации и пролонгированного высвобождения лекарственных средств в течение 21 ч с момента начала процесса перекристаллизации.

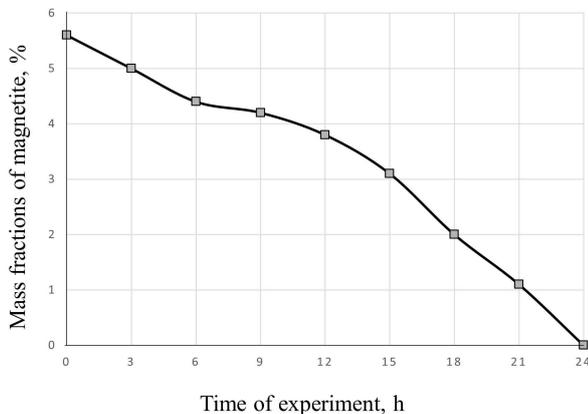


Рис. 6. Зависимость массовой доли наночастиц магнетита относительно массы сформированного покрытия от длительности эксперимента

Fig. 6. Dependence of mass fractions of magnetite nanoparticles relative of the entire formed coating on the duration of the experiment

Полный процесс перекристаллизации занимает 27 ч. Начиная с 9-го часа заметно разделение крупных микрочастиц ватерита на частицы нанометрового размера, что ускоряет перекристаллизацию покрытия в кальцит. К 12-му часу доля микрочастиц ватерита относительно всего покрытия составляет 90%, начиная с 12-го часа эта доля значительно уменьшается и к 27-му часу становится незначительной. При этом загруженные в структуру композитного материала наночастицы магнетита высвобождаются постепенно вплоть до 24-го часа.

Заключение

Был получен композитный материал на основе волокон поликапролактона, минерализованных микрочастицами ватерита со средним размером 0.8 ± 0.2 мкм, содержащих наночастицы магнетита, с использованием ультразвуковой обработки. Процесс перекристаллизации микрочастиц ватерита на волокнах был исследован с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

Установлено, что продолжительность полного процесса перекристаллизации составляет порядка 27 ч, при этом до 12-го часа структура сформированного покрытия из микрочастиц ватерита меняется незначительно, и лишь после 12-го

часа скорость перекристаллизации в кальцит возрастает.

По данным рентгеновской дифракции, к 24-му часу магнитные наночастицы в полученном покрытии отсутствуют, что связано с их постепенным высвобождением в результате перекристаллизации ватерита в кальцит. Таким образом, эффективное время использования синтезированного композитного материала для высвобождения иммобилизованных в порах ватерита магнитных наночастиц (в качестве модельного компонента) ограничено 24 часами.

Список литературы / References

1. Boccaccini A. R., Blaker J. J. Bioactive composite materials for tissue engineering scaffolds. *Expert Review of Medical Devices*, 2005, vol. 2, no. 3, pp. 303–317. <https://doi.org/10.1586/17434440.2.3.303>
2. Huo Y., Liu Y., Xia M., Du H., Lin Z., Li B., Liu H. Nanocellulose-based composite materials used in drug delivery systems. *Polymer*, 2022, vol. 14, no. 13, pp. 2648. <https://doi.org/10.3390/polym14132648>
3. Tran C. D., Mututuvuri T. M. Cellulose, chitosan, and keratin composite materials. Controlled drug release. *Langmuir*, 2015, vol. 31, no. 4, pp. 1516–1526. <https://doi.org/10.1021/la5034367>
4. Darder M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. Bionanocomposites: A new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials. *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, no. 10, pp. 1309–1319. <https://doi.org/10.1002/adma.200602328>
5. Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z., Hilali M., Rafik M., Elharfi A. Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*, 2021, vol. 262, pp. 113640. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>
6. Yang X., Wang J., Guo H., Liu L., Xu W., Duan G. Structural design toward functional materials by electrospinning: A review. *e-Polymers*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 682–712. <https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0068>
7. Antaby E., Klinkhammer K., Sabantina L. Electrospinning of chitosan for antibacterial applications—Current trends. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, no. 24, pp. 11937. <https://doi.org/10.3390/app112411937>
8. Blackstone B. N., Gallentine S. C., Powell H. M. Collagen-based electrospun materials for tissue engineering: A systematic review. *Bioengineering*, 2021, vol. 8, no. 3, pp. 39. <https://doi.org/10.3390/bioengineering8030039>
9. Ghomi E. R., Lakshminarayanan R., Chellappan V., Verma N. K., Chinnappan A., Neisiany R. E. Electrospun aligned PCL/gelatin scaffolds mimicking the skin ECM for effective antimicrobial wound dressings. *Advanced Fiber Materials*, 2023, vol. 5, no. 1, pp. 235–251. <https://doi.org/10.1007/s42765-022-00216-w>
10. Suamte L., Tirkey A., Babu P. J. Design of 3D smart scaffolds using natural, synthetic and hybrid derived polymers for skin regenerative applications. *Smart Materials in Medicine*, 2023, vol. 4, pp. 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.smaim.2022.09.005>



11. Janmohammadi M., Nazemi Z., Salehi A. O. M., Seyfoori A., John J. V., Nourbakhsh M. S., Akbari M. Cellulose-based composite scaffolds for bone tissue engineering and localized drug delivery. *Bioactive Materials*, 2023, vol. 20, pp. 137–163. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2022.05.018>
12. Montaseri Z., Abolmaali S. S., Tamaddon A. M., Farvadi F. Composite silk fibroin hydrogel scaffolds for cartilage tissue regeneration. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2023, vol. 79, pp. 104018. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.104018>
13. Li G., Liu H., Li T. D., Wang J. Surface modification and functionalization of silk fibroin fibers/fabric toward high performance applications. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, vol. 32, no. 4, pp. 627–636. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.12.013>
14. Sánchez L. D., Brack N., Postma A., Pigram P. J., Meagher L. Surface modification of electrospun fibres for biomedical applications: A focus on radical polymerization methods. *Biomaterials*, 2016, vol. 106, pp. 24–45. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.08.011>
15. Saveleva M. S., Ivanov A. N., Kurtukova M. O., Atkin V. S., Ivanova A. G., Lyubun G. P., Martyukova A. V., Cherevko E. I., Sargsyan A. K., Fedonnikov A. S., Norkin I. A., Skirtach A. G., Gorin D. A., Parakhonskiy B. V. Hybrid PCL/CaCO₃ scaffolds with capabilities of carrying biologically active molecules: Synthesis, loading and *in vivo* applications. *Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 85, pp. 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.12.019>
16. Fadia P., Tyagi S., Bhagat S., Nair A., Panchal P., Dave H., Dang S., Singh S. Calcium carbonate nano- and microparticles: Synthesis methods and biological applications. *3 Biotech*, 2021, vol. 11, pp. 457. <https://doi.org/10.1007/s13205-021-02995-2>
17. Sergeeva A., Sergeev R., Lengert E., Zakharevich A., Parakhonskiy B., Gorin D., Sergeev S., Volodkin D. Composite Magnetite and Protein Containing CaCO₃ Crystals. External Manipulation and Vaterite→Calcite Recrystallization-Mediated Release Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, iss. 38, pp. 21315–21325. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05848>
18. Savelyeva M. S., Abalymov A. A., Lyubun G. P., Vidyaheva I. V., Yashchenok A. M., Douglas T. E. L., Gorin D. A., Parakhonskiy B. V. Vaterite coatings on electrospun polymeric fibers for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2017, vol. 105, iss. 1, pp. 94–103. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35870>
19. Salehipour M., Rezaei S., Mosafer J., Pakdin-Parizi Z., Motaharian A., Mogharabi-Manzari M. Recent advances in polymer-coated iron oxide nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents. *Journal of Nanoparticle Research*, 2021, vol. 23, pp. 48. <https://doi.org/10.1007/s11051-021-05156-x>
20. Wiodarczyk A., Gorgoc S., Radoc A., Bajdak-Rusinek K. Magnetite nanoparticles in magnetic hyperthermia and cancer therapies: Challenges and perspectives. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 11, pp. 1807. <https://doi.org/10.3390/nano12111807>
21. Dasari A., Xue J., Deb S. Magnetic nanoparticles in bone tissue engineering. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 5, pp. 757. <https://doi.org/10.3390/nano12050757>
22. Ahmed M. K., Menazea A. A., Mansour S. F., Al-Wafi R. Differentiation between cellulose acetate and polyvinyl alcohol nanofibrous scaffolds containing magnetite nanoparticles/graphene oxide via pulsed laser ablation technique for tissue engineering applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, vol. 9, no. 5, pp. 11629–11640. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.041>
23. Koronevskiy N. V., Inozemtseva O. A., Sergeeva B. V., Ushakov A. V., Sergeev S. A. Investigation of the process of recrystallization calcium carbonate microparticles grown on polycaprolactone nanofibers using scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 179–187 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-2-179-187>
24. Koronevskiy N. V., Savelyeva M. S., Lomova M. V., Sergeeva B. V., Kozlova A. A., Sergeev S. A. Composite mesoporous vaterite-magnetite coatings on polycaprolactone fibrous matrix. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 62–71. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-1-62-71>
25. Koronevskiy N. V., Inozemtseva O. A., Sergeeva B. V., Ushakov A. V., Andreev A. A., Sergeev S. A. Optimization of the mineralization process of polycaprolactone fibers with vaterite microparticles. *Advanced Materials*, 2024, vol. 6, pp. 38–46. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2024-6-38-46>
26. Trakoolwannachai V., Kheolamai P., Ummartyotin S. Characterization of hydroxyapatite from eggshell waste and polycaprolactone (PCL) composite for scaffold material. *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 173, pp. 106974. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106974>
27. Yaseen S. A., Yiseen G. A., Li Z. Elucidation of calcite structure of calcium carbonate formation based on hydrated cement mixed with graphene oxide and reduced graphene oxide. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, iss. 6, pp. 10160–10170. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00042>
28. Chong K. Y., Chia C. H., Zakaria S., Sajab M. S. Vaterite calcium carbonate for the adsorption of Congo red from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, vol. 2, iss. 4, pp. 2156–2161. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.017>
29. Taufiq A., Nikmah A., Hidayat A., Sunaryono S., Mufti N., Hidayat N., Susanto H. Synthesis of magnetite/silica nanocomposites from natural sand to create a drug delivery vehicle. *Heliyon*, 2020, vol. 6, no. 4, pp. e03784. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03784>

Поступила в редакцию 02.06.2024; одобрена после рецензирования 23.07.2024; принята к публикации 30.08.2024
 The article was submitted 02.06.2024; approved after reviewing 23.07.2024; accepted for publication 30.08.2024