____ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ____ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.41:548.33

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В КОМПОЗИТАХ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ: СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. М. И. Воронова^{а,} *, О. В. Суров^а, Е. О. Лебедева^b, Н. В. Рублева^a, А. В. Афинеевский^b, А. Г. Захаров^a

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия ^bИвановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

> *e-mail: miv@isc-ras.ru Поступила в редакцию 09.03.2021 г. После доработки 02.07.2021 г. Принята к публикации 05.07.2021 г.

Изучено влияние нанокристаллической целлюлозы в составе композита с поликапролактоном на минерализацию карбоната кальция с образованием различных полиморфов (кальцит, ватерит). Композиты получены с использованием ацетонового органогеля нанокристаллической целлюлозы, а также нанокристаллической целлюлозы, поверхностно модифицированной поливинилпирролидоном. В качестве растворителей для получения композитов использовали диметилформамид, смесь растворителей диметилформамид-тетрагидрофуран и хлороформ. Наличие нанокристаллической целлюлозы в композите увеличивает его гидрофильность и пористость. Показано, что в пористых пленках кристаллизация карбоната кальция происходит и на поверхности, и в объеме пленки. Нанокристаллическая целлюлоза в составе композита способствует минерализации карбоната кальция в объеме пленки с образованием ватерита. Предложенный подход позволяет получать композиционные материалы биомедицинского назначения с заданными свойствами.

Ключевые слова: карбонат кальция, полиморфизм, поликапролактон, нанокристаллическая целлюлоза

DOI: 10.31857/S0044457X21120217

введение

Карбонат кальция — широко распространенный в природе минерал. Он входит в состав горных пород, таких как мел, известняк, мрамор и океанические отложения [1], является биоминерализующим компонентом в жемчужинах, коралловых рифах, экзоскелетах членистоногих и моллюсков [2], играет важную роль в живых организмах, включая патогенные образования желчных и почечных камней, используется как наполнитель бумаги, резины, пластика и других материалов, входит в состав цемента, используется в производстве стали и при нейтрализации шлаков сталелитейного производства, находит применение в сельском хозяйстве для удобрения почв и в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки.

Карбонат кальция образует несколько полиморфных модификаций: аморфный карбонат кальция, имеющий несколько форм с различным содержанием воды; две гидратированные кристаллические формы – гексагидрат CaCO₃ · 6H₂O (икаит) и моногидрокальцит CaCO₃ · H₂O; три дегидратированные кристаллические полиморфные модификации – кальцит, арагонит и ватерит [3–6].

Термодинамическая стабильность полиморфов уменьшается от кальцита к ватериту. Кальцит, арагонит и ватерит легко различить по форме кристаллов: кристаллы кальцита имеют кубическую форму, арагонита — игольчатую, ватерит кристаллизуется в виде пористых сфер.

С точки зрения создания систем адресной доставки лекарственных средств на основе неорганических носителей особый интерес представляет ватеритная модификация карбоната кальция [7, 8]. Преимуществом ватерита является его пористая структура, обеспечивающая возможность адсорбции различных веществ и их высвобождения при перекристаллизации [9]. Благодаря простоте получения, дешевизне, мягким условиям растворения, биодеградируемости и высокой биосовместимости высокопористые нано- и микросферы ватерита могут успешно использоваться в качестве контейнеров с целью пролонгированного и контролируемого высвобождения лекарственных соединений [10]. В этой связи актуальным является получение микросфер ватерита контролируемого размера, морфологии и внутренней структуры для дальнейшего биомедицинского применения.

Контроль морфологии и фазового состава карбоната кальция может быть осуществлен с использованием водонерастворимых полимерных каркасов (скаффолдов), используемых в качестве шаблонов при кристаллизации, например, поликапролактона [11].

Поликапролактон (ПКЛ) – гидрофобный, полукристаллический полимер с низкой температурой плавления (55–60°С), имеющий линейно-разветвленную структуру и относящийся к алифатическим сложным полиэфирам: [-(CH₂)₅-CO-O-]_n. ПКЛ обладает хорошими формовочными свойствами и является биосовместимым и биодеградируемым полимером. ПКЛ применяется в качестве материала для изготовления полимерных изделий медицинского назначения, имплантатов для заместительной хирургии, в системах доставки лекарственных средств и в тканевой инженерии [12]. Однако применение чистого ПКЛ ограничено его высокой гидрофобностью, низкой температурой плавления. невысокой механической прочностью. Для улучшения полезных свойств материалов на основе ПКЛ и расширения области его применения используют различные наполнители и армирующие добавки, в том числе нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ) [13, 14]. Кроме того, при изучении процессов биоминерализации давно обратили внимание на роль полисахаридов при кристаллизации определенных полиморфов СаСО₃ [15]. При этом пористая структура, а также поверхностные функциональные группы (например, карбоксильные или сульфатные) выступают в качестве центров кристаллизации карбонатов и фосфатов кальция [16, 17].

Полученные композиты могут быть использованы при моделировании процессов, протекающих при биоминерализации и имплантации в полимерных скаффолдах, применяемых в тканевой инженерии и регенеративной медицине [18, 19]. Присутствие НКЦ в полимерном композите увеличивает его гидрофильность и механическую прочность за счет водородных связей, в которых участвуют поверхностные гидроксильные группы НКЦ. В свою очередь, улучшенная смачиваемость и наличие поверхностных функциональных групп способствуют процессам минерализации биоактивных солей (фосфаты, карбонаты кальция) и пролиферации клеток (разрастание ткани организма) в пористых полимерных скаффолдах [20], используемых в биоинженерии.

Цель настоящей работы — изучить влияние нанокристаллической целлюлозы в составе композита с поликапролактоном и пористости пленок композитов ПКЛ/НКЦ на кристаллизацию карбоната кальция в определенной полиморфной модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе применяли ПКЛ ($M \sim 80000$), поливинилпирролидон (**ПВП**, $M \sim 40000$) производства фирмы Sigma-Aldrich. Для получения НКЦ использовали коммерческую микрокристаллическую целлюлозу (**МКЦ**) (Cellulose, powder ~20 micron, Sigma-Aldrich), бидистиллированную воду и серную кислоту (х. ч., ГОСТ 4204-77, Химмед).

Использовали CaCl₂ и Na₂CO₃ (х. ч., АО "Химреактив"), а также растворители: диметилформамид (ДМФА), тетрагидрофуран (ТГФ), хлороформ (ХФ, Sigma-Aldrich) и ацетон (Химмед). Все растворители имели квалификацию "х. ч." или "ос. ч." и не подвергались дополнительной очистке.

Синтез объектов исследования. Для растворения ПКЛ и получения пленок различной морфологии применяли три растворителя: диметилформамид, смесь диметилформамида и тетрагидрофурана (ДМФА : $T\Gamma\Phi = 6 : 4$) [21] и хлороформ. Пленки получали методом налива в стеклянные чашки Петри и сушки при комнатной температуре. Для получения композитов НКЦ/ПКЛ необходимо получить устойчивую суспензию НКЦ в растворителе, смешиваемом с растворителем ПКЛ. Для получения устойчивой суспензии НКЦ в ДМФА и смеси ДМФА-ТГФ использовали ацетоновый органогель НКЦ, в случае ХФ применяли НКЦ, поверхностно модифицированную ПВП [22].

Композиты ПКЛ/НКЦ с использованием различных растворителей получали по следующим методикам. Смешивали 0.5 г ПКЛ, 10 мл растворителя (ДМФА или смесь ДМФА-ТГФ в соотношении 6 : 4) и определенное количество ацетонового геля НКЦ. Полученную смесь перемешивали в течение суток при комнатной температуре, отливали в стеклянные чашки Петри и сушили при комнатной температуре. Аналогичным способом – добавлением модифицированной (ПВП) НКЦ в раствор ПКЛ – получали композиты в ХФ. Содержание НКЦ в высушенной композитной пленке составляло 10%.

Водные суспензии НКЦ были получены сернокислотным гидролизом МКЦ по методике, описанной в [23]. Гидролиз МКЦ проводили в водном растворе серной кислоты (62%) (1 г МКЦ/40 мл раствора) при 50°С в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. Полученную в результате гидролиза суспензию отмывали от кислоты дистиллированной водой многократным повторением циклов центрифугирования до достижения постоянного значения рН надосадоч-

Образцы ПКЛ, полученные из разных растворителей		Образцы композитов	Минерализованные образцы	
образцы ПКЦ	растворитель	ПКЛ/НКЦ*	образцы ПКЛ	образцы композитов ПКЛ/НКЦ
ПКЛ(Д)	Диметилформамид	ПКЛ/НКЦ(Д)	ПКЛ(Д)-М	ПКЛ/НКЦ(Д)-М
ПКЛ(ДТ)	Диметилформамид- тетрагидрофуран	ПКЛ/НКЦ(ДТ)	ПКЛ(ДТ)-М	ПКЛ/НКЦ(ДТ)-М
ПКЛ(Х)	Хлороформ	ПКЛ/НКЦ(Х)	ПКЛ(Х)-М	ПКЛ/НКЦ(Х)-М

Таблица 1. Перечень изученных образцов и их маркировка

* Содержание НКЦ в композите 10%.

ной жидкости (~pH 2.4). Далее суспензию НКЦ очищали с помощью ионообменной смолы (TOKEM MB-50(R), Германия), обрабатывали ультразвуком (Sonorex DT100, Bandelin, Германия) в течение 15–30 мин и использовали для получения композитных пленок ПКЛ/НКЦ.

Ацетоновый органогель НКЦ был получен из гидрозолей НКЦ постепенной заменой воды на ацетон по методике, описанной в [24]. Органический растворитель осторожно добавляли на поверхность водной суспензии НКЦ, чтобы предотвратить перемешивание и обеспечить образование органического слоя над водной суспензией. Ацетон заменяли 1–2 раза в сутки до тех пор, пока НКЦ не собиралась на дне в однородный гель (обычно 5–7 сут). Во время процесса органический слой слегка встряхивали для облегчения обмена растворителей. Содержание НКЦ в ацетоновом геле определяли гравиметрически. Содержание НКЦ в ацетоновом геле составляло 6%.

Поверхностно модифицированную НКЦ получали путем смешивания 0.5 г ПВП, 10 мл воды и необходимого количества водной суспензии НКЦ (концентрация 20.0 г/л) при перемешивании в течение 1 ч. Полученную смесь подвергали лиофильной сушке в течение 48 ч при температуре – 54°С и давлении 6 Па. Предварительно образцы были заморожены и выдержаны при –40°С в течение 2 сут. Далее лиофилизированные образцы использовали для приготовления композитов с ПКЛ с использованием ХФ в качестве растворителя.

В зависимости от применяемого растворителя были получены три серии образцов: с использованием ДМФА, ХФ и смеси ДМФА-ТГФ. В первом случае образцы имеют маркировку Д, во втором – ДТ, в третьем – Х. Содержание НКЦ в композитах составляло 10%. Перечень образцов с их маркировкой представлен в табл. 1. Например, образец с маркировкой ПКЛ(Д) – это пленка чистого ПКЛ, отлитого из ДМФА; ПКЛ/НКЦ(ДТ) – пленка композита, отлитого из смеси ДМФА-ТГФ, с содержанием НКЦ 10% и т.д.

Минерализацию пленок ПКЛ и ПКЛ/НКЦ проводили по методике, описанной в [25]. Образец пленки размерами 1×3 см помещали в 3 мл 1 М раствора CaCl₂ и обрабатывали в УЗ-ванне в течение 10 мин. Затем в процессе УЗ-обработки добавляли 3 мл 1 М раствора Na₂CO₃ и обрабатывали УЗ еще 1 мин. Для кристаллизации CaCO₃ пленку оставляли в растворе на 15–20 мин, после чего образец промывали водой 2–3 раза. Для формирования однородного покрытия CaCO₃ процедуру повторяли 3 раза. Затем образец сушили при 40°C в течение 30 мин. Для обозначения минерализованных образцов ПКЛ и ПКЛ/НКЦ при маркировке добавляли букву М, например, ПКЛ(Д)-М (табл. 1).

Методы физико-химического анализа

Сканируюшая электронная микроскопия (СЭМ), электронная спектроскопия для химического анализа. Морфология образцов изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 Tescan (Чехия). Исследование проводили с использованием детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме высокого вакуума. Элементный состав определяли методом рентгеновского энергодисперсионного анализа с помощью спектрометра X-Max 6 (Oxford Instruments NanoAnalysis) с использованием детектора х-АСТ. Диапазон анализируемых элементов: ₄Be-₉₄Pu. Данное оборудование обеспечивает высокую точность анализа (разрешающая способность соответствует стандарту ISO156 32:2012), кроме того, оно синхронизировано с электронной пушкой сканирующего



Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в–д) минерализованных образцов пленки ПКЛ(Д)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (е).

Образец	S _{BET*} , м ² /г	V _{nop}	Максимальная сорбция паров воды**, %
ПКЛ(Д)	14.4	0.022	4.1
ПКЛ/НКЦ(Д)	16.3	0.035	6.5
ПКЛ(ДТ)	6.4	0.005	5.4
ПКЛ/НКЦ(ДТ)	13.2	0.015	8.8
ПКЛ(Х)	2.4	0.003	2.3
ПКЛ/НКЦ(Х)	5.2	0.01	3.8

Таблица 2. Адсорбционные характеристики образцов ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ

* Площадь поверхности рассчитана по БЭТ. Исходные изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота приведены на рис. S4 (Дополнительные материалы). ** Экспериментальные изотермы адсорбции и десорбции паров воды показаны на рис. S5 (Дополнительные материалы). электронного микроскопа, что позволяет проводить детальное элементное картирование поверхности.

Поляризационная оптическая микроскопия. Для изучения морфологии пленок ПКЛ и его композитов с НКЦ дополнительно использовали поляризационный оптический микроскоп (ПОМ) Soptop CX40P (Sunny Instruments, Китай).

Пористая структура композитов изучена методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор удельной поверхности и пористости). Образцы выдерживали в вакууме в течение 3 ч при температуре 50°С. Адсорбционные и десорбционные изотермы измеряли при температуре — 196°С в интервале относительных давлений p/p_0 от 0.01 до 0.95. Удельную поверхность рассчиты-

Образец	Элементный состав, мас. %			
Образец	С	0	Ca	
ПКЛ(Д)-М				
Поверхность	22.3 ± 0.2	50.7 ± 0.3	26.5 ± 0.2	
Скол	47.1 ± 0.3	41.0 ± 0.3	11.8 ± 0.08	
ПКЛ/НКЦ(Д)-М				
Поверхность	22.3 ± 0.2	50.7 ± 0.3	26.5 ± 0.2	
Скол	45.6 ± 0.3	31.5 ± 0.3	22.2 ± 0.1	
ПКЛ(ДТ)-М				
Поверхность	17.7 ± 0.3	47.4 ± 0.3	25.8 ± 0.2	
Скол	51.3 ± 0.3	34.0 ± 0.3	12.7 ± 0.1	
ПКЛ/НКЦ(ДТ)-М				
Поверхность	24.5 ± 0.2	57.2 ± 0.2	17.2 ± 0.1	
Скол	37.7 ± 0.3	41.4 ± 0.3	19.0 ± 0.1	
ПКЛ(Х)-М				
Поверхность	63.8 ± 0.2	33.2 ± 0.2	3.0 ± 0.04	
Скол	79.6 ± 0.3	20.4 ± 0.3	_	
ПКЛ/НКЦ(Х)-М				
Поверхность	51.1 ± 0.2	39.3 ± 0.3	8.7 ± 0.07	
Скол	85.7 ± 0.3	14.3 ± 0.3	_	

Таблица 3. Элементный состав минерализованных образцов пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ по данным рентгеновского энергодисперсионного анализа

Таблица 4. Фазовый состав карбоната кальция, кристаллизующегося в пленках ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ

Образец	Содержание, %		
образец	ватерит	кальцит	
ПКЛ(Д)-М	61 ± 3	39 ± 2	
ПКЛ/НКЦ(Д)-М	61 ± 3	38 ± 2	
ПКЛ(ДТ)-М	39 ± 2	61 ± 3	
ПКЛ/НКЦ(ДТ)-М	60 ± 3	40 ± 2	
ПКЛ(Х)-М	22 ± 1	78 ± 4	
ПКЛ/НКЦ(Х)-М	88 ± 4	12 ± 1	

вали по адсорбционной изотерме методом БЭТ. Распределение пор по размерам и объем пор определяли методом ВЈН. Относительная ошибка определения объема пор и площади поверхности составляла 2%.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре фирмы Bruker D2 Phaser (Германия) с использованием Cu K_{α} -излучения ($\lambda = 0.1542$ нм). Угловой диапазон сканирования составлял 2°– 45° с шагом 0.01°.

Степень кристалличности ПКЛ и его композитов рассчитывали с использованием пакета программного обеспечения Diffrac.Suite.

Дифрактограммы CaCO₃ использовали для определения фазового состава образцов [26].

$$\frac{I_{\rm C}^{104}}{I_{\rm V}^{110}} = 7.691 \frac{X_{\rm C}}{X_{\rm V}},$$

где 7.691 — константа пропорциональности, $\frac{I_{\rm C}^{104}}{I_{\rm V}^{110}}$ – отношение интенсивности пиков кальцита (104) и ватерита (110); $\frac{X_{\rm C}}{X_{\rm V}}$ – молярное отношение кальцита к ватериту. $X_{\rm C}$ + $X_{\rm V}$ = 1.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Vertex 80v (Bruker, Германия) в области частот 4000–400 см⁻¹. Образцы запрессовывали в таблетки, содержащие 1 мг анализируемого вещества и 100 мг бромида калия.

Изотермы адсорбции и десорбции воды были получены при температуре 25°С в условиях контролируемой влажности. Содержание воды в образцах определяли гравиметрически. Относительная ошибка определения сорбции паров воды составляла 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ, полученных из разных растворителей

Поверхность пленок ПКЛ, отлитых из ДМФА или смеси ДМФА-ТГФ, неоднородная, с ярко выраженной пористостью. Причем, как показывают СЭМ-изображения сколов, пористая структура характерна для всего объема пленки (рис. S1–S3). Напротив, поверхность пленки ПКЛ, отлитой из ХФ, достаточно гладкая и однородная, не имеет видимых пор и трещин. В поляризованном свете видно, что при образовании пленки, отлитой из ХФ, ПКЛ кристаллизуется в виде крупных сферолитов (рис. S1).

Полученные данные показывают, что пленки ПКЛ, отлитые из ДМФА или смеси ДМФА-ТГФ, имеют бо́льшую удельную поверхность, чем пленки, полученные с использованием ХФ. Введение НКЦ в матрицу полимера увеличивает удельную площадь поверхности и пористость полученных композитов. Кроме того, с увеличением содержания НКЦ в композите увеличивается сорбция паров воды, что связано с увеличением гидрофильности композитного материала (табл. 2).

Минерализация пленок ПКЛ и ПКЛ/НКЦ

В результате минерализации пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ образуются кристаллы CaCO₃ различной морфологии и различной полиморфной модификации (кальцит и ватерит).

Морфология кристаллов CaCO₃, сформированных на пленке ПКЛ, отлитой из ДМФА, показана на рис. 1. Анализ СЭМ-изображений по-



Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в, д) минерализованных образцов пленки ПКЛ(ДТ)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (г).

верхности (рис. 1а, 1б) и скола (рис. 1в–1д) пленки показывает, что кристаллизация CaCO₃ происходит как на поверхности, так и в объеме пленки. Проведенное картирование скола пленки (рис. 1е), а также элементный анализ поверхности и скола пленки на содержание кальция (табл. 3) показывают присутствие кальция в объеме пленки. При этом содержание кальция в объеме пленки приблизительно в 2 раза меньше, чем на поверхности.

На поверхности пленки видны кристаллы двух видов — ромбические с гладкими гранями, характерные для кальцита, и сферические (овальные), имеющие сложную внутреннюю архитектуру, характерные для ватерита. Размеры кристаллов можно оценить как 0.5–2 мкм. Во внутреннем поровом пространстве пленки ПКЛ(Д) присутствуют кристаллы CaCO₃ ромбической формы и сферические частицы, агрегаты и фрагменты сферических частиц.

Аналогичная картина наблюдается при минерализации $CaCO_3$ в пленках ПКЛ, отлитых из смешанного растворителя ДМФА-ТГФ (рис. 2). И на поверхности, и в объеме пленки образуются как кубические кристаллы кальцита, так и сферические – ватерита.

Пленка ПКЛ, отлитая из хлороформа, не пористая (табл. 2, рис. S1), поэтому кристаллизация



 $CaK_{\alpha 1}$



Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в, г) минерализованных образцов пленки ПКЛ(Х)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (д).

СаСО₃ происходит только на ее поверхности преимущественно в виде ромбических кристаллов кальцита (рис. 3а, 3б). Элементный анализ (табл. 3) и картирование скола пленки (рис. 3д) показывают отсутствие кальция в объеме пленки.

(a)

СЭМ-изображения минерализованных композитов ПКЛ/НКЦ(Д)-М, ПКЛ/НКЦ(Д-Т)-М и ПКЛ/НКЦ(ХФ)-М показаны на рис. 4-6. Элементный анализ сколов композитных пленок, отлитых из ДМФА или ДМФА-ТГФ (табл. 3), показывает, что добавка НКЦ в состав композита приводит к увеличению содержания кальция в поровом объеме пленки. При этом содержание

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 12 2021

кальция на поверхности и в объеме пленки становится практически одинаковым.

В композитах ПКЛ/НКЦ, отлитых из хлороформа, присутствие НКЦ существенно не изменяет процесс кристаллизации CaCO₃. Кристаллизация происходит только на поверхности пленки (рис. 6, табл. 3).

В ИК-спектрах чистого ПКЛ (рис. S6) наблюдаются характерные основные полосы при 2945 и 2864 см⁻¹ (асимметричные и симметричные вибрационные колебания CH_2), 1729 см⁻¹ (колебания C=O), 1240 и 1166 см⁻¹ (асимметричные и симметричные колебания С-О-С). ИК-спектры





Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в, г) минерализованных образцов пленки ПКЛ/НКЦ(Д)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (д).

пленок НКЦ характеризуются интенсивными полосами поглощения в интервалах волновых чисел 3300-3500 и 2800-3000 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям О-Н- и С-Н-связей целлюлозы. Область поглошения 950-1200 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связей С-О и С-С кольцевых структур.

В ИК-спектрах минерализованных образцов ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ (рис. S6) хорошо просматриваются полосы при 1480 и 875 см⁻¹, характерные для СаСО₃ в форме ватерита. Полоса при 875 см⁻¹ в спектре относится к деформационным колебаниям С-О карбонатных групп, а полоса при 1480 см⁻¹ – к асимметричным растягивающим колебаниям С-О ватерита [17]. Полосы при 745 и 712 см⁻¹, свилетельствующие о присутствии ватерита и кальцита соответственно, перекрываются полосами, характерными для ПКЛ. Однако для образца ПКЛ(Х)-М, в котором преобладает кальцит, четко проявляется полоса при 712 см⁻¹.

На рис. 7 приведены дифрактограммы минерализованных образцов ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ. Для дифрактограммы чистого ПКЛ характерны два дифракционных пика (брэгговские углы $\sim 21^{\circ}$ и 23°), которые соответствуют





Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в, г) минерализованных образцов пленки ПКЛ/НКЦ(ДТ)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (д).

кристаллографическим плоскостям (110) и (200) орторомбической решетки ПКЛ [27]. Дифракционные пики НКЦ на рентгенограмме композита не проявляются в силу малого содержания. На рентгенограммах минерализованных образцов отчетливо видны дифракционные пики, соответствующие кальциту и ватериту. Дифрактограммы минерализованных пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ использовали для определения фазового состава CaCO₃, кристаллизующегося в образцах. Анализ полученных результатов (табл. 4) показал, что процесс кристаллизации CaCO₃ на композитах ПКЛ/НКЦ происходит с преимуще-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 12 2021

ственным образованием ватерита. Таким образом, присутствие НКЦ в составе композита влияет на процесс кристаллизации и способствует образованию ватерита.

Адсорбционные характеристики минерализованных образцов ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ

Минерализация ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ приводит к небольшому увеличению удельной поверхности и значительному увеличению сорбции воды (табл. 5, рис. S7, рис. 8). По форме изотермы адсорбции паров воды на изученных образцах можно отнести к II типу по



Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности (а, б) и скола (в, г) минерализованных образцов пленки ПКЛ/НКЦ(Х)-М; элементное картирование скола пленки по кальцию (д).

50 мкм

классификации Брунауэра [28]. Такая форма изотермы присуща макропористым адсорбентам и описывает полимолекулярную адсорбцию. При небольшой площади поверхности и незначительной пористости наблюдается значительное увеличением адсорбции паров воды при увеличении относительного давления. Изотермы адсорбции и десорбции паров воды характеризуются гистерезисом в области достаточно больших относительных давлений. Значительное увеличение адсорбции паров воды и наличие гистерезиса в области повышенных относительных давлений могут свидетельствовать о возникновении капиллярной конденсации. Необходимо отметить, что наибольшее увеличение сорбции воды наблюдается у минерализованных пленок с большим содержанием ватерита. Это связано с пористой структурой ватерита, которая определяет поверхностные и адсорбционные особенности минерализованных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием диметилформамида, хлороформа и смеси растворителей диметилформамид-тетрагидрофуран получены композиты по-





Рис. 7. Дифрактограммы минерализованных пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ: 1 – ПКЛ(Д)-М, 2 – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, 3-ПКЛ(ДТ)-М, 4-ПКЛ/НКЦ(ДТ)-М, 5-ПКЛ(Х)-М, 6-ПКЛ/НКЦ(Х)-М.

ликапролактона с нанокристаллической целлюлозой. Показано, что используемый растворитель значительно влияет на морфологию полученных пленок. Присутствие нанокристаллической целлюлозы в составе композита с поликапролактоном и пористость пленок ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ оказывают влияние на кристаллизацию СаСО₃ с образованием различных полиморфов (кальцит, ватерит). Показано, что в пористых пленках кристаллизация карбоната кальция происходит и на поверхности, и в объеме пленки. Содержание НКЦ в составе композита приводит к увеличению содержания карбоната кальция в поровом объеме пленки и способствует образованию ватерита.

Образец	$S_{\rm BET}^{*},{ m m}^2/{ m r}$	<i>V</i> _{пор} **, (ВЈН), см ³ /г	Максимальная сорбция паров воды, %
ПКЛ(Д)-М	15.5	0.025	63
ПКЛ/НКЦ (Д)-М	23.6	0.039	63
ПКЛ(ДТ)-М	8.1	0.009	9
ПКЛ/НКЦ (ДТ)-М	15.2	0.018	33
ПКЛ(Х)-М	9.4	0.014	8
ПКЛ/НКЦ(Х)-М	17.2	0.024	15

Таблица 5. Адсорбционные характеристики минерализованных образцов ПКЛ и композитов ПКЛ/НКЦ

* Площадь поверхности рассчитана по БЭТ. Исходные изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота приведены на рис. S7 (Дополнительные материалы).

* Объем пор, рассчитанный по десорбционной ветви методом ВЈН.



Рис. 8. Изотермы сорбции паров воды на образцах: $1 - \Pi K \Pi (\Pi), 2 - \Pi K \Pi (\Pi) - M, 3 - \Pi K \Pi / H K \Pi (\Pi) - M,$ $4 - \Pi K \Pi (\Pi (\Pi), 5 - \Pi K \Pi (\Pi (\Pi) - M, 6 - \Pi K \Pi / H K \Pi (\Pi) - M,$ $7 - \Pi K \Pi (X), 8 - \Pi K \Pi (X) - M, 9 - \Pi K \Pi / H K \Pi (X) - M.$

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональной центр физико-химических исследований".

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-13-01240-П.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. СЭМ- и ПОМ-изображения поверхности пленок ПКЛ, отлитых из раствора в ДМФА, ДМФА-ТГФ и хлороформа.

Рис. S2. СЭМ-изображения поверхности и скола пленок композитов ПКЛ/НКЦ-10-Д и ПКЛ/НКЦ-10-ДТ.

Рис. S3. CЭМ- и ПОМ-изображения поверхности пленок композитов ПКЛ/НКЦ-5, ПКЛ/НКЦ-10, ПКЛ/НКЦ-15, отлитых из хлороформа. На вставках показаны СЭМ-изображения поперечного сечения пленок.

Рис. S4. Изотермы адсорбции (темные значки) и десорбции (светлые значки) азота (77 К) образцов $I - \Pi K \Pi (\Pi)$, $2 - \Pi K \Pi / H K \Pi - 10(\Pi)$, $3 - \Pi K \Pi (\Pi T)$, $4 - \Pi K \Pi / H K \Pi - 10(\Pi T)$, $5 - \Pi K \Pi (X)$, $6 - \Pi K \Pi / H K \Pi - 10(X)$.

Рис. S5. Изотермы адсорбции (темные значки) и десорбции (светлые значки) воды при 25°С на образцах ПКЛ и композитах ПКЛ/НКЦ: *1* – ПКЛ(Д), *2* – ПКЛ/НКЦ-10(Д), *3* – ПКЛ(ДТ), *4* – ПКЛ/НКЦ-10(ДТ), *5* – ПКЛ(Х), *6* – ПКЛ/НКЦ-10(Х).

Рис. S6. ИК-спектры образцов 1 – ПКЛ(Д), 2 – ПКЛ(Д)-М, 3 – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, 4 – ПКЛ(ДТ), 5 – ПКЛ(ДТ)-М, 6 – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, 7 – ПКЛ(Х), 8 – ПКЛ(Х)-М, 9 – ПКЛ/НКЦ(Х)-М. Левый столбец – полный ИК-спектр, правый столбец – участок спектра 1200–350 см⁻¹.

Рис. S7. Изотермы адсорбции (темные значки) и десорбции (светлые значки) азота (77 К) образцов *1* – ПКЛ(Д), *2* – ПКЛ(Д)-М, *3* – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, *4* – ПКЛ(ДТ), *5* – ПКЛ(ДТ)-М, *6* – ПКЛ/НКЦ(Д)-М, *7* – ПКЛ(Х), *8* – ПКЛ(Х)-М, *9* – ПКЛ/НКЦ(Х)-М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Al Omari M.M.H., Rashid I.S., Qinna N.A. et al. // Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology. 2016. V. 41. P. 31. https://doi.org/10.1016/bs.podrm.2015.11.003
- Ferral-Pérez, H., Galicia-García M., Alvarado-Tenorio B. et al. // AMB Expr. 2020. V. 10. № 174. https://doi.org/10.1186/s13568-020-01111-6
- Boyjoo Y., Pareek V.K., Liu J. // J. Mater. Chem. 2014. V. 2. № 35. P. 14270. https://doi.org/10.1039/C4TA02070G
- Chen Y., Ji X., Zhao G., Wang X. // Powder Technol. 2010. V. 200. № 3. P. 144. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.02.017

- Grasby S.E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 9. P. 1659. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01304-2
- Nehrke G., Van Cappellen P., van der Weijden C.H. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 287. № 2. P. 528. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.080
- Ferreira A.M., Vikulina A.S., Volodkin D. // J. Controlled Release. 2020. V. 328. P. 470. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.08.061
- Savelyeva M.S., Prikhozhdenko E., Gorin D.A. et al. // Frontiers Chem. 2020. V. 7. Article 888. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00888
- Trushina D.B., Bukreeva T.V., Kovalchuk M.V., Antipina M.N. // Mater. Sci. Eng., C. 2014. V. 45. P. 644. https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.050
- 10. *Konopacka-Łyskawa D.* // Crystals. 2019. V. 9. № 223. https://doi.org/10.3390cryst9040223
- Sepulveda F., Butto N., Arias J.L. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 8. P. 5610. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00803
- Woodruff M., Hutmacher D. // Prog. Polym. Sci. 2010. № 35. P. 1217. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002
- Joshi M.K., Tiwari A.P., Pant H.R. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. № 7. P. 19672. https://doi.org/10.1021/acsami.5b04682
- 14. Boujemaoui A., Sanchez C., Engström J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 40. P. 35305. https://doi.org/10.1021/acsami.7b09009
- Arias J.L., Fernandez M.S. // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 11. P. 4475. https://doi.org/10.1021/cr078269p
- 16. *Meldrum F.C.* // Int. Mater. Rev. 2003. V. 48. № 3. P. 187.

https://doi.org/10.1179/095066003225005836

- Lu Q., Cai Z., Wang S. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 8456. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02394
- Zakharov N.A., Koval E.M., Aliev A.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. Р. 305. [Захаров Н.А., Коваль Е.М., Алиев А.Д. и др. // Журн. неорган. хи-

мии. 2021. Т. 66. № 3. С. 317. https://doi.org/ 10.31857/S0044457X21030211] https://doi.org/10.1134/S0036023621030219

- Golovanova O.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65.
 № 3. Р. 305. [Голованова О.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. Р. 302. https://doi.org/10.31857/S0044457X20030046] https://doi.org/10.1134/S0036023620030043
- Fadeeva T.V., Golovanova O.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. Р. 847. [Фадеева Т.В., Голованова О.А. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. Р. 690. https://doi.org/10.1134/S0044457X19070067] https://doi.org/10.1134/S0036023619070064
- Nartker S., Hassan M., Stogsdill M. // Mater. Res. Express. 2015. V. 2. № 3. P. 035401. https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/3/035401
- 22. Singh A., Genovese M., Mancini G. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. V. 8. № 10. P. 4128. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06760
- Bondeson D., Mathew A., Oksman K. // Cellulose. 2006. V. 13. № 2. P. 171. https://doi.org/10.1007/s10570-006-9061-4
- Capadona J.R., Shanmuganathan K., Trittschuh S. et al. // Biomacromolecules. 2009. V. 10. № 4. P. 712. https://doi.org/10.1021/bm8010903
- Savelyeva M.S., Abalymov A.A., Lyubun G.P. et al. // J. Biomed. Mater. Res. Part. A. 2017. V. 105. № 1. P. 94. https://doi.org/10.1002/jbm.a.35870
- Феоктистова Н.А. Микросферы ватерита как основа для создания многофункциональных носителей биологически активных веществ. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2019. 145 с.
- 27. *Ahmed F, Saleemi S., Khatri Z. et al.* // Carbohydr. Polym. 2015. № 115. P. 388. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.002
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. под ред. Зорина З.М., Муллера В.М. М.: Мир, 1979.