

На правах рукописи

Парахонский Богдан Владиславович

**ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКАПСУЛ МЕТОДАМИ ПОСЛОЙНОЙ
АДСОРБЦИИ И ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОЦЕССА КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ
ЗАКАПСУЛИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА**

01.04.07. – физика конденсированного состояния

02.00.06. – высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Москва 2009

Работа выполнена на кафедре физики наносистем физического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор,
член-корреспондент РАН Михаил Валентинович Ковальчук;
кандидат химических наук Татьяна Владимировна Букреева

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Вера Всеволодовна Ключковская;

доктор физико-математических наук,
профессор Алексей Григорьевич Витухновский

Ведущая организация: Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН.

Защита состоится 3 июня 2009 года в 15:30 на заседании диссертационного совета
Д.501.002.01 в Московском государственном университете по адресу: 119991, ГСП-1,
Москва Ленинские горы, МГУ им. М.В.Ломоносова Дом 1, строение 2, Физический
Факультет, ауд. ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ
им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан: “ ” апреля 2009 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.002.001

Т.В. Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность Варьирование и комбинирование функциональных компонентов и оптимизация их пространственной организации в полимерном материале открывают широкие возможности для разработки новых материалов с заданными свойствами. Для практического применения представляет интерес формирование композитных материалов из полимеров и металлических наночастиц, в которых полимерная матрица может стабилизировать частицы, предотвращая их агрегацию, и служить защитной оболочкой от воздействия окружающей среды. Помимо объемных материалов и тонких пленок наночастицы металлов могут быть включены в стенки полимерных капсул. Это позволяет обеспечить такие дополнительные возможности как проводимость при использовании капсул в электрических сенсорах, оптическое и микроволновое поглощение для температурного высвобождения содержимого капсул. Проводимость оболочки капсул также может быть обеспечена путем использования соответствующих полимеров, например, полипиррола. Полипиррол – электропроводящий материал, широко применяемый для создания аккумуляторов нового поколения, солнечных батарей и молекулярных устройств. Получение контейнеров из этого перспективного полимера дает новые возможности для создания функциональных активных покрытий.

Полимерные капсулы способны осуществлять адресную доставку лекарства и затем его активизацию под действием специфического внутреннего или внешнего воздействия. В связи с этим изучение влияния лазерного излучения с различными параметрами на капсулы с нанокомпозитными оболочками представляет большой научный и практический интерес.

Цель исследований – разработка способов получения нанокомпозитных полиэлектролитных микроконтейнеров, чувствительных к воздействию лазерного излучения, и проводящих полипиррольных микроконтейнеров; изучение свойств полученных систем и возможности контролировать проницаемость оболочек контейнеров.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие **задачи**:

1. Обеспечить чувствительность полиэлектролитных микрокапсул к лазерному излучению путем включения в состав их оболочки плазмонно-резонансных наночастиц.
2. При модификации полиэлектролитных капсул с помощью реакции серебряного зеркала исследовать влияние условий проведения реакции на параметры наночастиц серебра.
3. Изучить влияние лазерного излучения различных длин волн на оболочки полиэлектролитных капсул.
4. Исследовать зависимости мощности лазерного излучения, необходимой для разрушения капсулы, от массы плазмонно-резонансных наночастиц в оболочке капсул.
5. При электрохимической полимеризации пиррола на поверхности электрода изучить влияние скорости сканирования потенциала на электроде и диапазона изменения потенциала на свойства полипиррольной пленки.
6. Исследовать возможности создания свободных полипиррольных контейнеров и капсулирования в полипиррольные оболочки и высвобождения закапсулированного вещества.

Научная новизна

При получении полимерных контейнеров, чувствительных к лазерному излучению, с использованием реакции серебряного зеркала впервые изучено влияние типа ядра, времени реакции и температуры реакционной смеси на размеры, количество и взаимное расположение наночастиц серебра в оболочке полиэлектролитных нанокомпозитных капсул.

В работе впервые показано, что независимо от способа включения наночастиц золота и серебра в состав оболочки, происходит полное разрушение капсул под воздействием лазерного излучения длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. При использовании лазера с длиной волны 830 нм при

увеличении количества наночастиц для капсул, сформированных на CaCO_3 , наблюдается более резкое уменьшение мощности лазерного излучения, необходимой для разрушения капсул, чем для капсул, полученных на ядрах из полистирола.

Впервые для модификации полиэлектролитных оболочек были использованы золотые наностержни в качестве поглощающего элемента оболочки. Показана перспективность использования таких систем в качестве средств доставки лекарств с дистанционным контролем за высвобождением содержимого капсул.

Разработан новый оригинальный способ получения проводящих полимерных микроконтейнеров – метод электрополимеризации пиррола на поверхности стального электрода. Изучена возможность капсулирования веществ в полипиррольные оболочки и высвобождения закапсулированного вещества.

Практическая значимость работы

Разработка методов микрокапсулирования веществ с помощью различных физико-химических подходов имеет важное прикладное значение, связанное с созданием новых химических и биомедицинских технологий, основанных на использовании микрокапсул в качестве реакторов, контейнеров, дозаторов, сенсоров и зондов. Полученные в работе полиэлектролитные капсулы, модифицированные плазмонно-резонансными наночастицами, представляют собой новые композитные материалы с регулируемыми физико-химическими характеристиками. Такие системы перспективны в качестве контейнеров адресной доставки лекарственных веществ с дистанционным контролем за высвобождением содержимого капсул с помощью лазерного излучения. Избирательное воздействие лекарственных препаратов уменьшает развития побочных эффектов, позволяют уменьшить дозу лекарства.

Полученные в работе полипиррольные пленки с микроконтейнерами могут иметь потенциальное применение, например, как емкостной сенсор при

создании высокотехнологичных микроэлектронных приборов. Метод электрополимеризации позволяет быстро и дешево получать полиэлектролитные контейнеры. Контроль проницаемости капсул методом изменения рН среды дает возможность использовать их в качестве сенсорных систем, а также допантов защитных антикоррозионных покрытий, обеспечивающих самозалечивание повреждений благодаря контролируемому высвобождению закапсулированного ингибитора коррозии.

Положения, выносимые на защиту

Способ управления размерами, количеством и взаимным расположением наночастиц серебра в оболочке полиэлектролитных нанокомпозитных капсул.

Результаты воздействия лазерного излучения на полиэлектролитные нанокомпозитные микрокапсулы в зависимости от типа ядра, типа и количества наночастиц, длины волны и мощности лазерного излучения.

Оригинальный способ получения полипиррольных микроконтейнеров – электрополимеризация пиррола на поверхности стального электрода в присутствии поверхностно активного вещества; капсулирование вещества в полипиррольные оболочки и высвобождение закапсулированного вещества с помощью изменения рН среды.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований докладывались на следующих научных конференциях: XIII Всероссийская конференция “Структура и динамика молекулярных систем” (Йошкар-Ола, Россия, 2006); Малый полимерный конгресс 2005 (Москва, Россия, 2005); Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2006" (Москва, Россия, 2006); X, XI Международные школы для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике (Саратов, Россия, 2006, 2007); Saint-Petersburg International Workshop on NanoBiotechnologies (Санкт-Петербург, Россия, 2007); X Международная школа молодых ученых по твердотельной электронике "Физика и технология микро и наносистем" (Санкт-Петербург, Россия, 2007);

16th, 17th Annual Student Conferences: "Week of Doctoral Students 2007", "Week of Doctoral Students 2008" (Prague, Czech Republic); III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва, Россия, 2008).

Опубликованность результатов диссертационной работы

Результаты выполненного исследования изложены в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, в 3 статьях в рецензируемых сборниках научных трудов и в 7 материалах и тезисах конференций.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, а также списка литературы, включающего 141 источников. Диссертация изложена на 129 страницах, включая 37 рисунков и 2 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулирована цель и определены основные задачи исследования, кратко изложена научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава содержит обзор литературы по получению и свойствам полимерных капсул. В первой части рассмотрены существующие методы создания капсул, особое внимание уделено электрохимическому способу получения капсул из полипиррола и свойствам полипиррольных пленок. Следующая часть содержит подробное описание свойств капсул, полученных методом послойной адсорбции полиэлектролитов. Третья часть посвящена наночастицам металлов – описаны оптические свойства плазмонно-резонансных наночастиц и их агрегатов; рассмотрены методы включения таких частиц в оболочку капсул. Также в этой части обсуждается изменение проницаемости оболочки нанокомпозитных капсул методом лазерного воздействия.

Во второй главе перечислены использованные в работе материалы и физико-химические методы исследования. Описываются метод получения микросферолитов CaCO_3 , способы создания полимерных контейнеров: послойная адсорбция полиэлектролитов и электрополимеризация пиррола; способы модификации оболочек полиэлектролитных капсул наночастицами.

В работе были использованы наночастицы четырех типов:

- сферические наночастицы золота, средний диаметр 18 нм (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН);
- золотые наностержни, средняя ширина 15-20 нм, осевое соотношение 3 (Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН)
- наночастицы золота ядро-оболочка – смесь наночастиц золота диаметром 10 нм и наночастиц диаметром 40 нм с ядром из сульфида золота и золотой оболочкой (Центр нанонауки Мюнхенского университета Людвига Максимилиана, Германия);
- наночастицы серебра диаметром 4-18 нм (химический факультет Белорусского государственного университета).

Для воздействия лазерного излучения на полиэлектролитные капсулы была собрана лабораторная установка, схема которой представлена на рис.1. Фокусировка объектива на исследуемом объекте происходит одновременно с фокусировкой пучка лазера. Процессы, происходящие с капсулами, фиксируются на видеокамеру и обрабатываются компьютером; высвобождение закапсулированного люминесцентного красителя под действием лазерного излучения контролируется оптическим микроскопом с флуоресцентной приставкой.

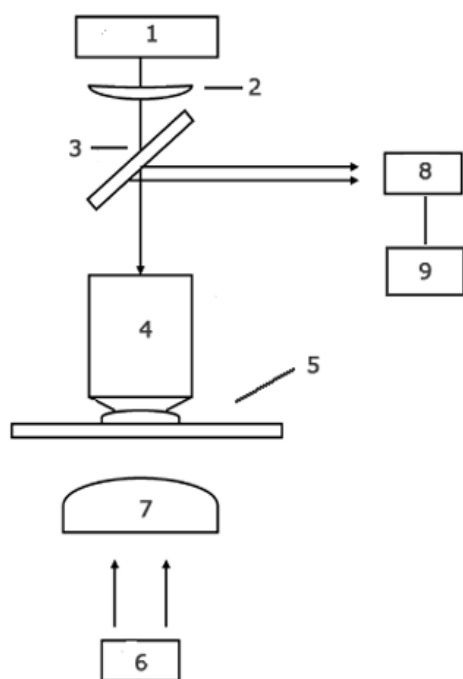


Рисунок 1. Схема установки дистанционного разрушения полиэлектrolитных микрокапсул. 1) полупроводниковый лазер; 2) линза; 3) дихроическое зеркало; 4) объектив; 5) предметный столик; 6) источник белого света; 7) конденсер; 8) камера; 9) компьютер.

Третья глава посвящена получению и исследованию полиэлектrolитных капсул, модифицированных плазмонно-резонансными наночастицами, и изучению дистанционного вскрытия оболочек воздействием лазерного излучения.

Полиэлектrolитные капсулы

Исследование полиэлектrolитных капсул, модифицированных с помощью реакции серебряного зеркала

Восстановление металлических ионов на полиэлектrolитной оболочке капсулы является простым и эффективным способом включения наночастиц металлов в стенки капсул. При проведении реакции серебряного зеркала в присутствии полиэлектrolитных капсул обнаружено, что оболочки, полученные на полистирольных (ПС) и CaCO_3 -ядрах, существенно отличаются. Методом АСМ показано, что оболочка, сформированная на ПС-ядре, на воздухе представляет собой пленку, в которой просматриваются наночастицы серебра. Диаметр высохшей капсулы соответствует диаметру полистирольного ядра. Капсула, полученная на ядре CaCO_3 , в высохшем виде по диаметру примерно вдвое меньше диаметра соответствующего ядра, высота ее составляет

170-200 нм, изображение морфологии поверхности не позволяет визуализировать отдельные наночастицы.

Наблюдаемые отличия можно объяснить следующим образом. При проведении реакции серебряного зеркала в присутствии капсул происходит адсорбция ионов серебра и формирование наночастиц на поверхности оболочки капсул, а также образование наночастиц в объеме раствора с последующей адсорбцией их на капсулах. Микросферолиты CaCO_3 имеют большое количество пор диаметром 20-70 нм, и адсорбция ионов серебра и образовавшихся в растворе наночастиц происходит не только на поверхности сферы, но и в объемах пор. Поэтому после растворения ядра оболочка напоминает рыхлую полимерную губку, в структуру которой включены наночастицы металла. При высыхании капсулы оболочка усаживается, а наночастицы серебра погружаются внутрь полимерной матрицы. В отличие от частиц карбоната кальция, ПС-ядра имеют достаточно гладкую поверхность, на которой формируется плотный слой полиэлектролитов. Благодаря этому образование и адсорбция из раствора наночастиц серебра происходит на поверхности оболочки. Плотность оболочки настолько велика, что усадки полый капсулы на воздухе практически не наблюдается.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследовали зависимость размера полученных наночастиц серебра, их количества и взаимного расположения в оболочке капсул от времени реакции и температуры реакционной смеси (рис. 2). В результате анализа ПЭМ-изображений с помощью программы “Image J” были определены средний размер наночастиц и фактор заполнения оболочки капсул F_s (табл. 1). Фактор заполнения определяется как отношение суммы всех поперечных сечений n металлических наночастиц на поверхности капсулы s_i к площади поверхности капсулы S_c :

$$F_s = \frac{\sum_i^n s_i}{S_c}$$

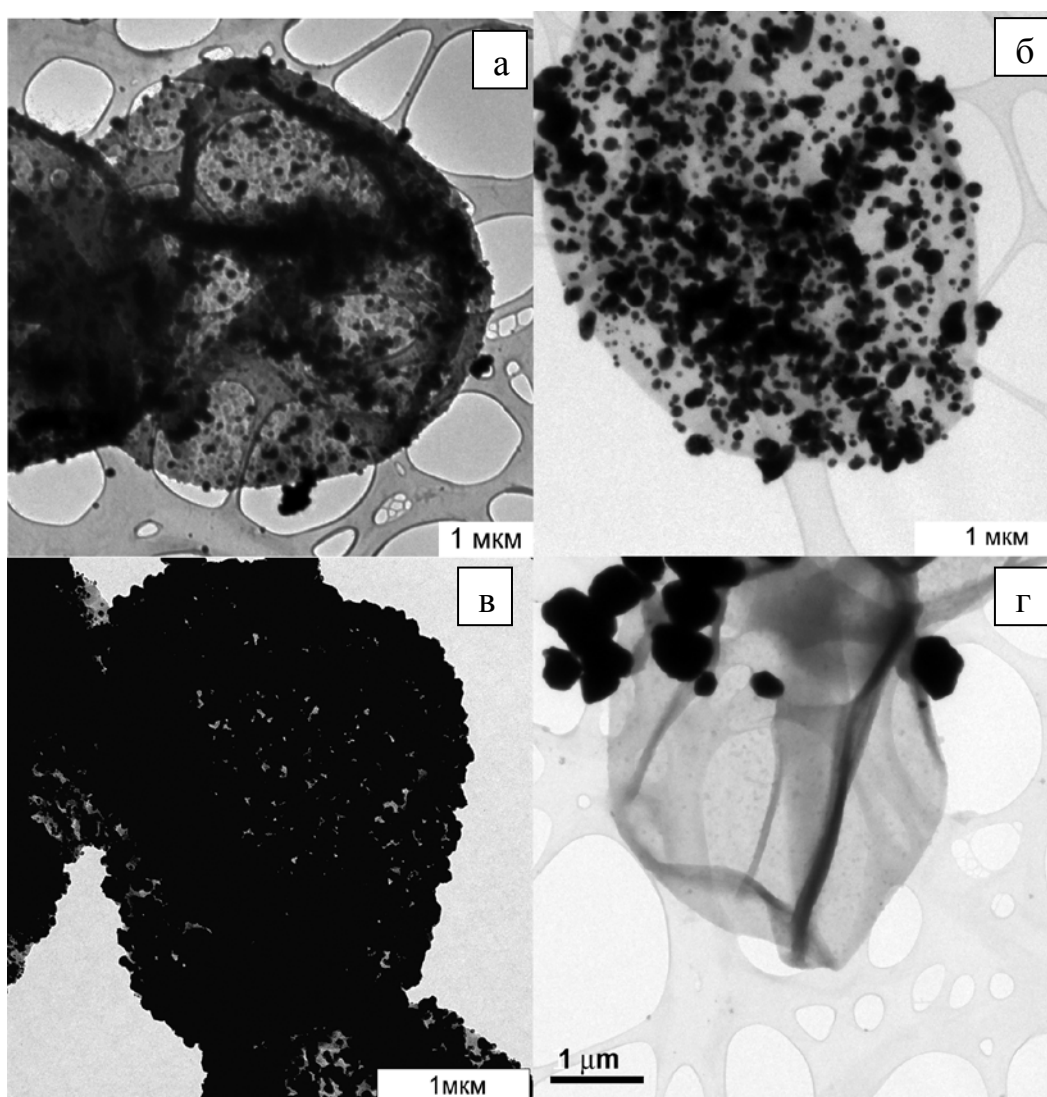


Рисунок 2. Влияние времени и температуры реакции серебряного зеркала на образование наночастиц серебра в оболочке полиэлектролитных капсул, сформированных на ПС-ядрах. ПЭМ-изображения капсул с наночастицами, полученными при различном времени прохождения реакции: (а) - 10 мин, (б) - 30 мин, (в) - 60 мин, при 25°C; (г) при времени реакции 5 мин и температуре 50°C.

Таблица 1. Средний размер наночастиц и фактор заполнения оболочки капсулы наночастицами в зависимости от параметров реакции серебряного зеркала.

Температура, °C	25			50
Время реакции, мин	10	30	60	3
Средний размер, нм (точность определения 2 нм)	62	70	-	400
F_s	0.25	0.31	0.80	0.24

Для полых капсул, сформированных на ПС-ядрах и подвергнутых реакции серебряного зеркала, при увеличении времени реакции от 10 до 30 мин увеличивается количество наночастиц при незначительных изменениях их среднего размера (табл. 1); наблюдается частичная агрегация частиц (рис 2а, б). За 60 мин оболочка капсулы практически полностью покрывается слоем наночастиц серебра (рис. 2в) и расчет распределения по размерам затруднен.

При проведении реакции серебряного зеркала при температуре 50°C на полиэлектролитных капсулах образуются частицы серебра субмикронных размеров (рис. 2г). Таким большим частицам при высыхании сложно удержаться на поверхности капсулы, происходит их десорбция с оболочки. Увеличение размера полученных наночастиц серебра связано с тем, что при повышении температуры снижается пресыщение раствора и процесс роста частиц начинает преобладать над зародышеобразованием.

При использовании в качестве ядер капсул микросферолитов CaCO_3 с возрастанием времени реакции серебряного зеркала происходит увеличение количества наночастиц в оболочке. Размер капсул в водной среде соответствует размеру ядер, использованных при получении капсул. Из ПЭМ-изображений капсул, полученных на основе ядер CaCO_3 размером 4.5 ± 0.5 мкм, видно (рис 3), что при высыхании полый капсулы наблюдается существенная усадка ее оболочки (в 1.5-2 раза). Нечеткое изображение наночастиц объясняется тем, что они находятся внутри полимерной матрицы оболочки. При увеличении времени реакции до 70 мин количество наночастиц серебра увеличивается настолько, что капсулы становятся непрозрачными для электронного пучка (рис. 3б). Нечеткое изображение наночастиц, а также их агрегация вследствие усадки оболочки уменьшают точность оценки размеров наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии. Для исследования распределения частиц по размерам использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния, который позволяет определить реальные размеры наночастиц непосредственно в водной среде.

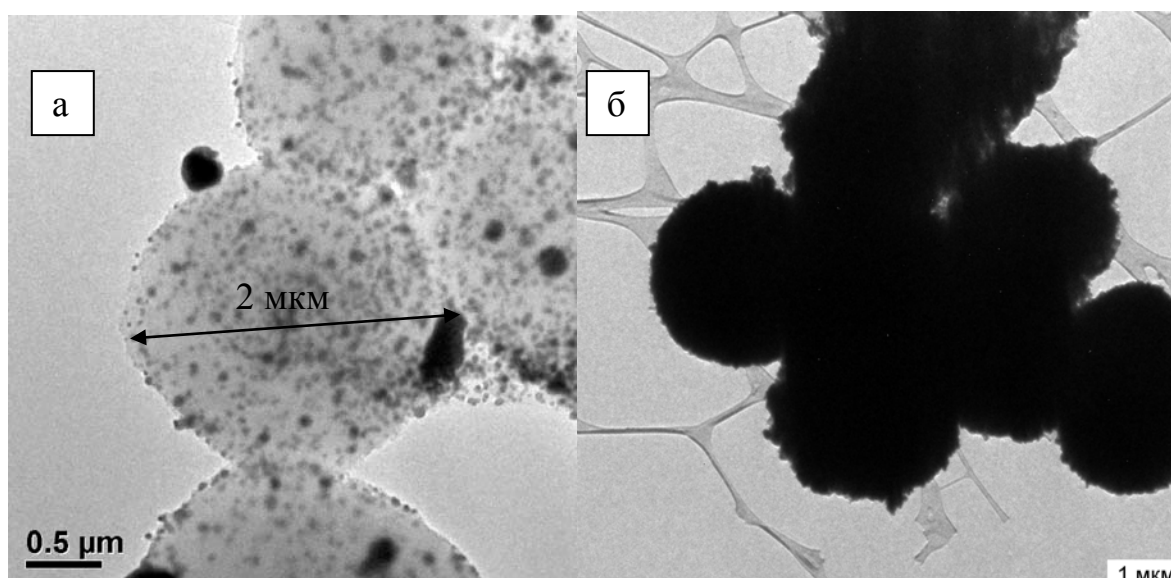


Рисунок 3. Влияние времени протекания реакции серебряного зеркала на образование наночастиц серебра в оболочке полиэлектролитных капсул, сформированных на ядрах CaCO_3 . ПЭМ-изображения капсул с наночастицами, полученными при комнатной температуре и различном времени прохождения реакции: а) 45 мин; б) 70 мин.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния было установлено распределение по размерам наночастиц серебра в полиэлектролитной оболочке, сформированной на CaCO_3 -ядрах при комнатной температуре и времени реакции серебряного зеркала 45 мин. Полученные данные были обработаны с помощью программы прямого моделирования структуры полидисперсных систем наночастиц, которая позволяет оценивать распределение объемных долей фракций по размерам частиц заданной формы (в данном случае – сферической) в многофракционных полидисперсных системах. Было показано, что реакция серебряного зеркала приводит к формированию в полиэлектролитной оболочке капсул полидисперсных металлических частиц, большинство которых (80%) имеет диаметр до 70 нм. Это обусловлено пористой структурой ядер CaCO_3 – основная площадь адсорбирующей поверхности находится внутри пор, соответственно, в основном там образуются и адсорбируются наночастицы и их размер ограничен размером пор.

Исследование капсул с наночастицами золота и серебра, включенными в состав оболочки адсорбцией из золя

Системы с контролируемым содержанием монодисперсных наночастиц металла, отделенных друг от друга полимерным материалом оболочки, можно получить адсорбцией соответствующих частиц из предварительно синтезированного золя. Преимуществом данного подхода является возможность использования достижений современной нанотехнологии плазмонно-резонансных частиц с заданными свойствами.

При адсорбции сферических наночастиц золота на полиэлектролитную оболочку в световой микроскоп наблюдали красно-коричневое окрашивание полученных микрочастиц. Данные ПЭМ показывают, что на оболочку капсулы, сформированной на ядре CaCO_3 , адсорбируется большее количество наночастиц золота, чем при использовании ядер из полистирола. Это обусловлено пористой структурой ядра CaCO_3 – наночастицы золота, наряду с макромолекулами полиэлектролита, адсорбируются в порах. Методом АСМ показано, что при увеличении количества наночастиц золота развитая поверхность ядра с нанесенными слоями $(\text{ПАА/ПСС})_4\text{ПАА}$ становится все более гладкой, что связано с заполнением пор наночастицами.

Изучение дистанционного вскрытия лазером нанокомпозитных полиэлектролитных капсул

Для исследования воздействия лазерного излучения на микрокапсулы, оболочки которых включают наночастицы серебра и золота, были получены спектры поглощения соответствующих наночастиц. Спектр поглощения гидрозоля наносфер золота имеет одну резонансную полосу поглощения при 520 нм, обычную для золотых сферических наночастиц в воде. Полоса поглощения золя серебра в области 380-500 нм соответствует общей осцилляции электронного газа в частицах размером несколько нанометров (плазмонное поглощение). Наностержни имеют два максимума поглощения – при 520 и 660 нм, обусловленные поперечным и продольным плазмонными

резонансами. Спектр поглощения гидрозоля смешанных наночастиц Au и $\text{Au}_2\text{S}/\text{Au}$ имеет две резонансные полосы поглощения – полосу при 520 нм, обычную для золотых сферических наночастиц в воде, и полосу при 830 нм, обусловленную структурой ядро/оболочка.

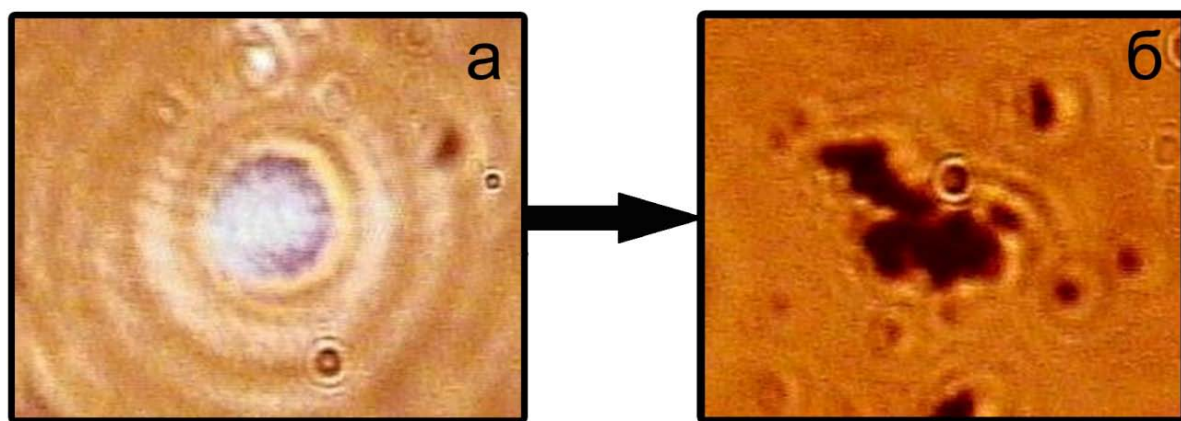


Рисунок 5. Воздействие лазера с длиной волны 532 нм на полую полиэлектролитную капсулу (ПС-ядро, диаметр 10 мкм) с серебром, полученным реакцией серебряного зеркала в оболочке (время реакции 60 мин). Фотография капсулы: (а) сразу после помещения в лазерный пучок; (б) – при выдержке 15 с под лазерным пучком.

Так как длина волны зеленого лазера 532 нм находится как вблизи пика поглощения наночастиц серебра, так и пика наночастиц золота, наиболее эффективным будет использование именно этого лазера для разрушения оболочек полиэлектролитных капсул. Действительно, под воздействием лазерного излучения длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт происходит полное разрушение капсул (рис. 5) независимо от способа помещения наночастиц металлов в оболочку капсулы. Однако для работы с биологическими объектами наиболее подходящими длинами волн является диапазон 700-1000 нм, в котором поглощение тканей, биологически-активных соединений и воды минимально. В связи с этим был взят ИК-лазер с длиной волны 830 нм регулируемой мощностью до 90 мВт.

Исходя из спектров экстинкции гидрозолей, пику выбранного ИК-лазера соответствует длинноволновый пик поглощения золотых наночастиц

ядро/оболочка. Для наночастиц серебра коэффициент поглощения в этой области также достаточно велик, несмотря на то, что длина волны лазера находится вне основного пика поглощения наночастиц.

В работе приведены примеры результатов воздействия лазерного излучения на капсулы с различными наночастицами. Показано, что при изменении мощности лазерного излучения результатом воздействия на оболочку нанокompозитных полиэлектролитных капсул может быть легкая деформация, сильная деформация или полное разрушение.

При воздействии лазера на капсулу, наполненную люминесцентным красителем, проницаемость капсулы для красителя достигается при мощностях, меньших, чем мощность лазера, необходимая для деформации. Это объясняется тем, что под воздействием лазерного излучения в оболочке капсулы могут образовываться наноразмерные трещины, через которые происходит выход красителя. При этом форма капсулы не претерпевает существенных изменений.

Воздействие излучения ИК-лазера мощностью 900 кВт/см^2 не приводит к разрушению капсул, содержащих большое количество металлического серебра. Возможно, это связано с тем, что плотный слой серебряных частиц держит форму капсулы, не давая ей разрушиться. В случае меньшего количества частиц наблюдается разрушение капсул, причем при плотности мощности лазерного излучения меньше 900 кВт/см^2 .

Получены зависимости мощности лазерного излучения, необходимой для изменения проницаемости капсулы, от количества наночастиц серебра и золота в оболочке. Для капсул с частицами серебра не для всех концентраций наночастиц удалось изменить проницаемость капсул с помощью воздействия ИК-лазера в отличие от зеленого лазера. При 10^{-12} г серебра на капсулу деформируются лишь 10% капсул. Разрушение оболочки наблюдается при 2.8×10^{-12} г серебра на капсулу. Увеличение концентрации до 4.4×10^{-12} г на капсулу приводит к резкому снижению (до 500 кВт/см^2) плотности мощности лазерного излучения, необходимой для разрушения капсулы.

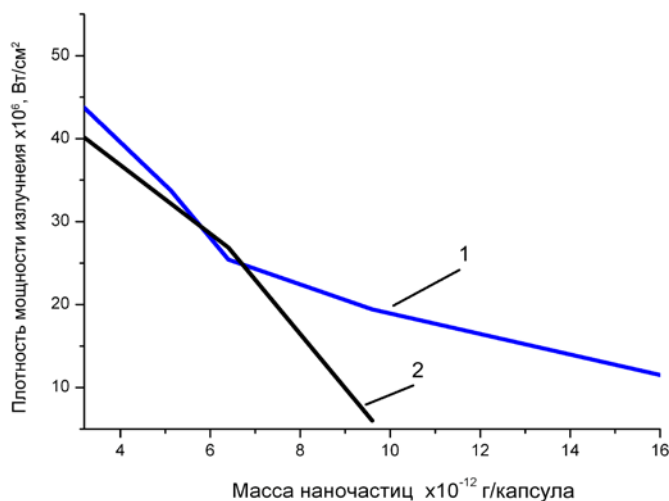


Рисунок 6. Зависимость минимальной мощности лазерного излучения, приходящейся на 10 мкм^2 , необходимой для разрушения капсулы, от массы золота в оболочке капсул, сформированных на различных темплатах: ПС — 1; CaCO_3 — 2.

Минимальная мощность лазерного излучения, необходимая для разрушения капсулы, зависит не только от количества наночастиц в ее оболочке, но и от природы ядра, на поверхности которого сформирована капсула (рис. 6). С увеличением массы золота от 3.2×10^{-12} до 9.6×10^{-12} г/капсулу необходимая для разрушения мощность лазерного излучения снижается практически одинаково для капсул, полученных на CaCO_3 - и ПС-ядрах. При дальнейшем увеличении количества наночастиц для капсул, сформированных на CaCO_3 , наблюдается более резкое увеличение чувствительности к лазерному воздействию, чем для капсул, полученных на ядрах из полистирола. По-видимому, при низких концентрациях наночастиц не происходит формирования их пространственных агрегатов в оболочках, то есть имеет место двумерное распределение наночастиц, которое не зависит от структуры ядра. При повышении концентрации наночастиц в оболочках на CaCO_3 происходит образование трехмерных агрегатов золота, поглощение которых значительно выше поглощения как отдельных наночастиц, так и их двумерных агрегатов.

Для дистанционного высвобождения закапсулированного материала путем воздействия лазерного излучения перспективным является использование золотых наностержней в качестве поглощающего элемента оболочки. Величина и положение пика плазмонного резонанса этих наночастиц

зависит от осевого соотношения их размеров и задается на стадии синтеза. Описанный в работе способ формирования нанокомпозитных капсул позволяет получить практически изолированные наностержни в составе оболочки и таким образом сохранить их индивидуальные оптические свойства в составе композиционной структуры. Это означает, что подобные наноструктуры могут быть настроены на оптически адресное освобождение капсулированного лекарственного препарата с помощью лазерного импульса с длиной волны в максимуме продольного резонанса поглощения и в окне прозрачности биотканей.

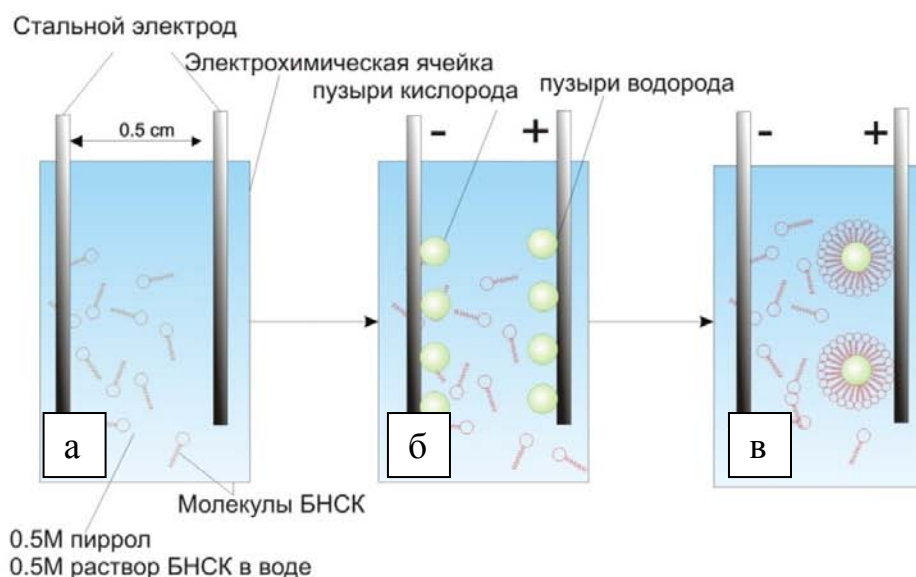
Четвертая глава посвящена созданию полипиррольных микроконтейнеров методом электрохимической полимеризации пиррола.

Формирование полипиррольных контейнеров происходило на поверхности электрода при сканировании потенциала с различным количеством циклов и с различной скоростью сканирования как в присутствии, так и без ПАВ – β -нафталинсульфокислоты (БНСК), которая стабилизирует газовые пузыри. Диапазон потенциала сканирования выбрали таким образом, чтобы избежать формирования водородных пузырей, возникающих в результате восстановления воды, и переокисления получившихся полипиррольных контейнеров и закапсулированного материала. Чтобы убрать растворенный кислород, раствор деаэрировали с помощью азота. Механизм синтеза полипиррольных контейнеров представлен на схеме (рис. 7).

Во время первого цикла генерируются кислородные пузыри вместе с олигомерами пиррола. Затем, изменяя направления сканирования на противоположное (т.е. меняя знак прикладываемого потенциала), на кислородные микропузыри наносится первый слой полипиррола. В течение последующих циклов приложения потенциала к электродам происходит рост полипиррольной пленки и растворение кислорода из внутренней части контейнера. Следовательно, толщину пленки и содержание объема контейнера

можно контролировать, контролируя количество окисленного пиррола. Это можно осуществить, варьируя число сканов, скорость сканирования и концентрацию раствора пиррола. На последней стадии заполненные полипиррольные контейнеры отделяли от электрода с помощью ультразвука.

Формирование пузырей с газом



Формирование полипиррольных контейнеров

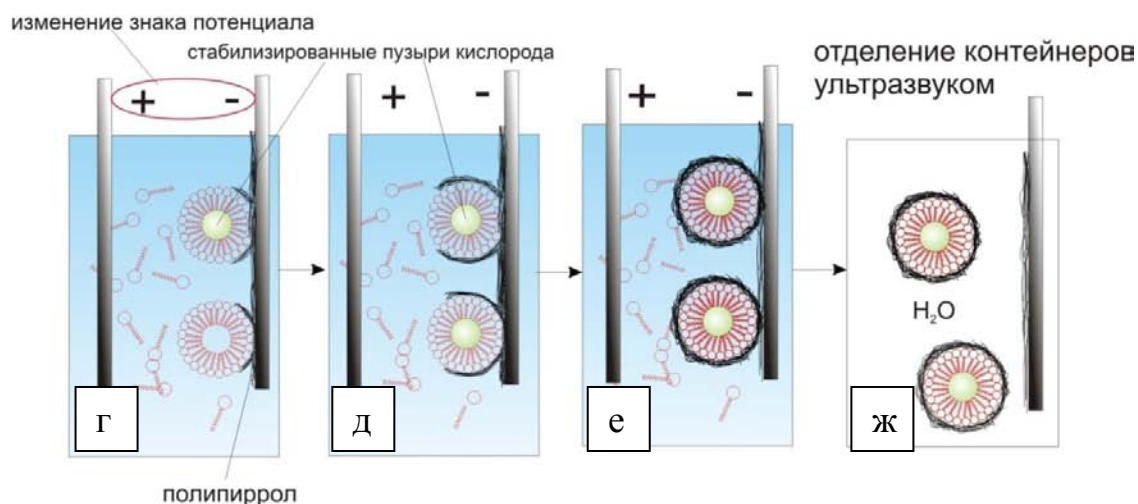


Рисунок 7. Схема получения полипиррольных контейнеров: (а-в) формирование газовых пузырей, (г-е) рост полипиррольной пленки, (ж) отделение полипиррольных контейнеров.

Первый фактор, определяющий размер контейнеров и их качество – это скорость сканирования электрическим потенциалом. Низкая скорость сканирования (0.02 В/с) ведет к ускорению роста полипиррольной оболочки и, как результат, заполнению внутренности контейнера и заключению контейнера в полипиррольную пленку, растущую на поверхности электрода. Это приводит к трудностям отделения контейнеров от электрода с помощью ультразвука. Увеличение скорости сканирования (0.2 В/с) помогает избежать захвата контейнеров полипиррольной пленкой и делает возможным формирование полых полипиррольных контейнеров. В этом случае присутствуют два типа микроконтейнеров: большие микроконтейнеры размером 250 мкм с концентрацией 10^3 1/см² и маленькие контейнеры размером меньше 20 мкм и концентрацией 10^7 1/см². Дальнейшее увеличение скорости сканирования до 0.5 В/с приводит к отрицательному результату – получаются поломанные или открытые микроконтейнеры с тонкими стенками из-за того, что только небольшое количество полимеризованного пиррола нанеслось на поверхность кислородных пузырей до отделения микропузырей от электрода. Таким образом, оптимальная скорость сканирования для получения полипиррольных контейнеров – 0.2 В/с.

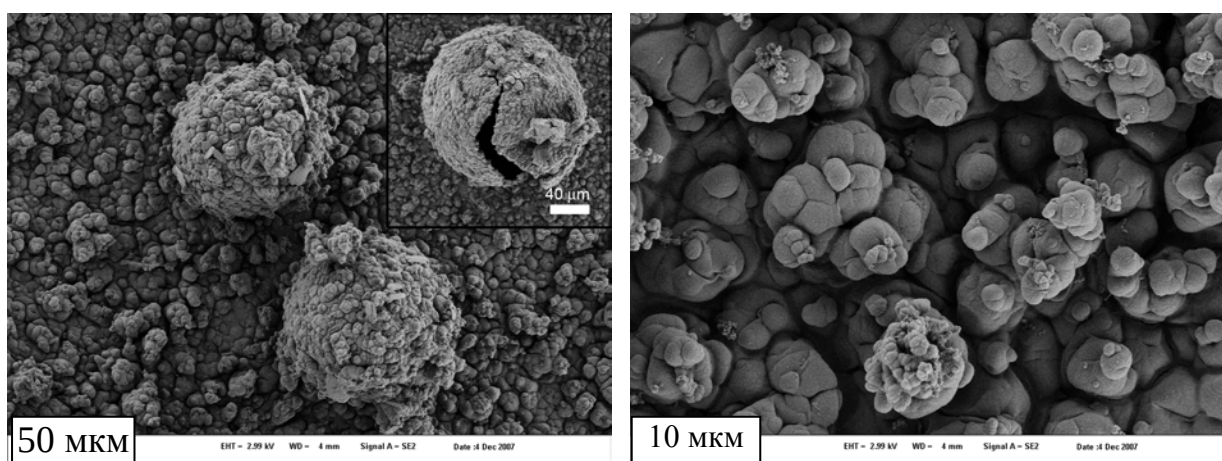


Рисунок 8. СЭМ-изображения полипиррольных контейнеров, полученных электрополимеризацией (скорость сканирования 0.2 В/с, 15 циклов) из 0.5М раствора пиррола и 0.5М раствора БНСК.

Следующий параметр, влияющий на электрополимеризацию, а тем самым, на формирование контейнеров – это число циклов окисления. Значительное количество полипиррольных контейнеров со средним размером 2.3 мкм были получены после 10 циклов полимеризации. После 15 и 20 циклов средний размер микроконтейнеров увеличивался до 4 мкм. Последующее увеличение числа циклов до 30 приводит к уменьшению размера контейнеров до 2.3 мкм вместе с уменьшением концентрации контейнеров в 10 раз. После 30 циклов полимеризации сформированные контейнеры оказываются включенными в толстую полипиррольную пленку. Наблюдаемые изменения можно объяснить двумя процессами: формированием полипиррольной пленки вокруг кислородных шариков и ростом полипиррольной пленки на электроде. И большие (>20 мкм), и маленькие (<10 мкм) кислородные микропузыри формируются на электроде во время первого цикла; число маленьких микропузырьков значительно больше по сравнению с числом больших. При небольшом числе окислительных циклов основная часть полипиррола адсорбируется на поверхности микропузырей, формируя большое количество полипиррольных контейнеров маленького размера. Увеличение продолжительности окисления полипиррола приводит к увеличению толщины полипиррольной пленки на поверхности электрода. Полученная пленка закрывает уже сформированные полипиррольные контейнеры своей матрицей и поглощает их без возможности дальнейшего отделения ультразвуком.

С помощью кривых циклической вольтамперометрии было показано, что полипиррольные пленки с микроконтейнерами обладают более сильными окислительными свойствами, чем обычные пленки полипиррола, перенесенные на такой же электрод. Это обусловлено тем, что площадь поверхности полипиррольной пленки с контейнерами гораздо больше, чем площадь обычной пленки. Плотность поверхностного заряда полипиррольной пленки с микроконтейнерами (0.2 Кл/см^2) в 40 раз больше, чем заряд плоской полипиррольной пленки.

Изучение проницаемости полипиррольных контейнеров проводили с использованием красителя родамина 6Ж (рис. 9). Интенсивность флуоресценции красителя, наблюдаемая в конфокальный микроскоп, позволяет исследовать проницаемость капсул при различных значениях pH среды.

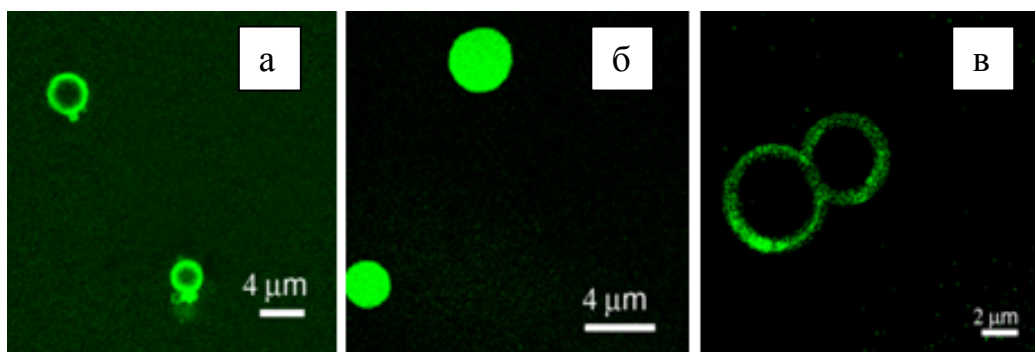


Рисунок 9. КЛСМ-изображения полипиррольных микроконтейнеров с родамином 6Ж при различных значениях pH среды: а) pH=1, б) pH=5 и в) pH=7.

Полипиррольная оболочка проницаема для родамина в сильноокислой среде (рис. 9а). Родамин диффундирует во внутреннюю часть микроконтейнера и при дальнейшем увеличении pH может быть закапсулирован внутрь. Закрытое состояние полипиррольной оболочки для низкомолекулярного красителя видно на рис. 9б, где краситель не может проникнуть через оболочку. Дальнейшее смещение pH в щелочную область инициирует высвобождение захваченного красителя и переводит контейнеры в открытое состояние (рис. 9в). Переключение между открытым и закрытым состояниями полипиррольных оболочек обратимо и может быть повторено несколько раз без нарушения целостности и свойств оболочки: $\text{pH} < 3$ – проницаемое состояние, $3 < \text{pH} < 7$ – закрытое, $\text{pH} > 7$ – проницаемое. Наблюдаемый эффект может быть объяснен тем, что полипиррол (PPy) существует в виде $\text{PPy}(\text{A}^-)$ в кислой среде и в виде $\text{PPy}(\text{OH}^-)$ в щелочной среде, что вызывает расширение полимерной матрицы и, соответственно, обеспечивает проницаемость оболочки контейнера для молекул красителя.

Основные результаты и выводы

1. Показано, что капсулы с наночастицами, включенными в состав оболочки фотовосстановлением серебра, реакцией серебряного зеркала, адсорбцией стабилизированных наночастиц серебра и золота из золя эффективно поглощают лазерное излучение. Это обусловлено явлением плазмонного резонанса.
2. Разработан способ модификации полиэлектролитных капсул наночастицами серебра с помощью реакции серебряного зеркала. Показано, что размеры, количество и взаимное расположение наночастиц серебра на оболочке капсул определяются типом ядра, временем реакции, температурой реакционной смеси.
3. Обнаружено, что при адсорбции наночастиц из золя их концентрация в капсуле больше в случае оболочек, сформированных на микросферолитах CaCO_3 , чем на частицах полистирола. Показано, что это обусловлено более развитой поверхностью ядер CaCO_3 .
4. Обнаружено, что происходит полное разрушение всех полученных нанокомпозитных капсул под воздействием лазерного излучения на длине волны вблизи пика поглощения наночастиц серебра и золота (532 нм) и мощностью 100 мВт.
5. Получены зависимости мощности лазерного излучения, необходимой для разрушения капсулы, от массы золота в оболочке капсул. Показано, что более резкий характер этих зависимостей наблюдается для капсул, сформированных на CaCO_3 , чем для капсул, полученных на ядрах из полистирола. Это обусловлено разным распределением частиц в этих объектах.
6. Продемонстрировано, что для дистанционного высвобождения закапсулированного материала путем воздействия лазерного излучения перспективным является использование золотых наностержней в качестве поглощающего элемента оболочки.

7. Впервые электрохимической полимеризацией пиррола на поверхности стального электрода получены полипиррольные микроконтейнеры. Показано что размер контейнеров и толщина полипиррольной оболочки варьируются скоростью сканирования потенциала на электроде и диапазоном изменения потенциала.
8. Предложен метод отделения полипиррольных контейнеров от поверхности электрода и полипиррольной пленки воздействием ультразвука, что позволяет получать суспензии полипиррольных микроконтейнеров.
9. Впервые показано, что полипиррольная оболочка отделенных микроконтейнеров практически не проницаема для низкомолекулярных красителей при $3 < \text{pH} < 7$, а в сильноокислой среде ($\text{pH} < 3$) и щелочной ($\text{pH} > 7$) имеет высокую проницаемость. Все это обеспечивает эффективное капсулирование низкомолекулярных веществ изменением pH среды.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Букреева Т.В., Парахонский Б.В., Скиртач А.Г., Суша А.С., Сухоруков Г.Б. Получение полиэлектролитных капсул с наночастицами серебра и золота в оболочке и дистанционное разрушение таких капсул воздействием лазерного излучения. - Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 920-926.
2. Букреева Т.В., Парахонский Б.В., Марченко И.В., Хлебцов Б.Н., Хлебцов Н.Г., Дементьева О.В., Савватеев М.Н., Фейгин Л.А., Ковальчук М.В.. Полиэлектролитные микрокапсулы с наночастицами серебра и золота в составе оболочки, полученные на ядрах карбоната кальция и полистирола. - Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 1-2. С. 88-96.
3. Parakhonskiy B., Andreeva D., Mohwald H., Shchukin D. Hollow Polypyrrole Containers with Regulated Uptake/Release Properties - Langmuir, 2009. v. 25 (8), p. 4780–4786.
4. Парахонский Б.В., Букреева Т.В., Скиртач А.Г., Сухоруков Г.Б. Полиэлектролитные микрокапсулы, чувствительные к воздействию лазерного

излучения. -: Сборник тезисов докладов и сообщений XIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. С.17

5. Parakhonskiy B.V., Bukreeva T.V., Parakhonskiy G.V, Skirtach A.G., Sukhorukov G.B., Khlebtsov N.G., Feigin L.A., Kovalchuk M.V. Permeability adjustment of polyelectrolyte micro- and nanocapsules by laser irradiation - Proc. SPIE. 2007. v. 6536. p. 653605.

6. Parakhonskiy B.V., Bukreeva T.V. A study of Laser Irradiation Influence on the Stable of Polyelectrolyte Micro- and Nanocapsules - WDS'07 Proceedings of Contributed Papers, 2007, Part III, p. 118–122.

7. Парахонский Б.В. Разрушение нанокompозитных оболочек полиэлектролитных микрокапсул методом лазерного воздействия. Тезисы докладов конференции: Малый полимерный конгресс Москва, Россия 2005. С. 118.

8. Парахонский Б.В., Букреева Т.В., Скиртач А.Г., Сухоруков Г.Б. Полиэлектролитные микрокапсулы, чувствительные к воздействию лазерного излучения. - Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. XIII, Ч. II. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. С.103.

9. Parakhonskiy B.V., Bukreeva T.V., Parakhonskiy G.V, Skirtach A.G., Sukhorukov G.B., Feigin L.A., Kovalchuk M.V. Nanoengineered multifunctional polyelectrolyte capsules: preparation and prospective application - Abs. Saint-Petersburg International Workshop on NanoBiotechnologies. Санкт-Петербург, Россия 2006 С. 38.

10. Парахонский Б.В, Букреева Т.В, Дистанционное вскрытие полиэлектролитных капсул воздействием лазерного излучения -X Международная школа молодых ученых по твердотельной электронике "Физика и технология микро и наносистем". Санкт- Петербург, Россия. С. 55-56.

11. Парахонский Г.В., Букреева Т.В., Парахонский Б.В., Кошкин А.В., Петров Н.Х. Полиэлектролитные капсулы, наполненные циановыми красителями. Международная школа молодых ученых по твердотельной электронике "Физика и технология микро и наносистем". Санкт-Петербург, Россия. С. 56-57.
12. Парахонский Б.В., Марченко И.В., Букреева Т.В., Плотников Г.С. Фейгин Л.А. Модификация оболочек полиэлектролитных капсул наночастицами серебра и золота и разрушение нанокомпозитных капсул воздействием лазерного излучения. – Тезисы докладов III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике. Москва, Россия, 2008. С. 53.
13. Парахонский Г.В., Букреева Т.В., Парахонский Б.В., Петров Н.Х. Изучение свойств карбоцианиновых красителей внутри полиэлектролитных капсул. Тезисы докладов III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике. Москва, Россия, 2008. С. 58.