

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**УПРАВЛЯЕМАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ АДсорбция  
МИКРОКАПСУЛ НА СТЕКЛЯННЫЕ ПОЛОЖКИ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки 4 курса

по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Максимович Натальи Игоревны

Научный руководитель

доцент, к.т.н., доцент

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

И. В. Маляр

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-.м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С. Б. Вениг

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов, 2017 г.

## Введение

*Актуальность* выбранной темы. В настоящее время много внимания уделяется разработке новых композитных материалов, содержащих микро- и нанообъекты, как микрокапсулы, наночастицы или нанотрубки. Свойства этих материалов зависят как от свойств матрицы и включений, так и от взаимного расположения. Формирование упорядоченной структуры приводит к новому свойству – анизотропии. Для создания упорядоченных микро– и наноструктур широко применяются два подхода. Первый заключается в уменьшении размеров объектов за счет удаления их частей, например, с помощью литографии. Вторым подходом является формирование упорядоченных структур в результате процессов самоорганизации, как адсорбция или рост кристаллов. На адсорбцию полиэлектролитных микрокапсул влияют такие факторы, как их молекулярная масса, концентрация в растворе, концентрация раствора и т.д. Изменение этих параметров приводит к изменению конформации молекул полиэлектролита, находящихся как в растворе, так и на поверхности адсорбента. Это приводит к различию в толщине и однородности покрытия по площади, и, как следствие, неоднородности физико-химических свойств полученной структуры в целом. Для создания воспроизводимых и чувствительных электронных устройств необходимо добиться максимальной однородности осажденного покрытия по толщине, плотности и электрофизическим характеристикам на заданном участке поверхности полупроводникового датчика. Метод послойной адсорбции более подробно будет рассмотрен в данной работе.

Микрокапсулы имеют массу характерных признаков. Микрокапсулы подвержены управлению проницаемости их оболочки, изменяя величину кислотно-щелочного баланса раствора, действием лазерного излучения, воздействием электрического поля, переменного магнитного поля и воздействия СВЧ – излучения. Дистанционно управляемая целенаправленная адресная доставка лекарственных веществ с помощью нанокомпозитных

полимерных микрокапсул, чувствительных к импульсному электромагнитному воздействию, позволит существенно повысить эффективность действия лекарственных препаратов, уменьшая при этом их общую концентрацию в организме, что особенно важно для специфических лекарств, обладающих выраженной токсичностью (например, медикаментов, применяемых в области лечения онкологических заболеваний).

Единственный минус использования микрокапсул – это пошаговая, длительная, кропотливая технология их получения. Этот факт мешает производить микрокапсулы большими партиями для производства.

В данной работе будут исследованы полиэлектролитные микрокапсулы, состоящие из полистиролсульфоната (PSS) и полиаллиламина (ПАА).

**Цель работы:** изучение адсорбции полиэлектролитных микрокапсул на стеклянные подложки в электрическом поле.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие задачи:

1. Рассмотреть полиэлектролитные молекулы, микрокапсулы и метод послойной адсорбции. Выявить факторы, влияющие на адсорбцию из раствора на твердые подложки;
2. Приготовить образцы и охарактеризовать их.
3. Провести анализ полученных данных и сформулировать выводы.

Решение задач осуществлялось посредством:

1. Проведения анализа статей и написания обзора.
2. Приготовления образцов на основе стеклянных подложек с микрокапсулами на поверхности, адсорбированными при приложении электрического поля из растворов с разной концентрацией NaCl. При этом концентрация соли и величина приложенного напряжения варьировалась. Образцы были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии.

3. Проведения анализа полученных изображений с помощью Gwyddion с последующим расчетом параметров, построение зависимостей и их анализа.

Дипломная работа состоит и ведения, двух разделов: теоретического и практического, заключения и списка использованных источников.

Дипломная работа занимает 39 страниц, имеет 24 рисунка и 2 таблицы.

Обзор составлен по 24 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для дальнейшего решения.

Первый раздел (теоретический) представляет собой обзор литературы и содержит следующие подразделы: адсорбция полиэлектролитных молекул и объектов и методы ее изучения; суть метода последовательной адсорбции полиэлектролитов; полиэлектролитные микрокапсулы и их получение; факторы, влияющие на адсорбцию; сканирующая электронная микроскопия.

Во втором разделе работы (практическом) представлены экспериментальные данные и их анализ. Он включает в себя такие подразделы, как: изучение влияния электрического поля на адсорбцию микрокапсул; Приготовление и описание образцов; Экспериментальные данные и их обработка; анализ и обсуждение результатов.

## Основное содержание работы

Полиэлектролиты – это высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат ионогенные группы и в полярных растворителях способны диссоциировать с образованием полиионов. Таким образом, полиэлектролиты представляют собой полимерные молекулы, мономерные звенья которых содержат группы, способные в определенных условиях приобретать заряд.

Полиэлектролитные микрокапсулы. Структурные формулы мономерных звеньев полиионных макромолекул представлены на рисунке 1:

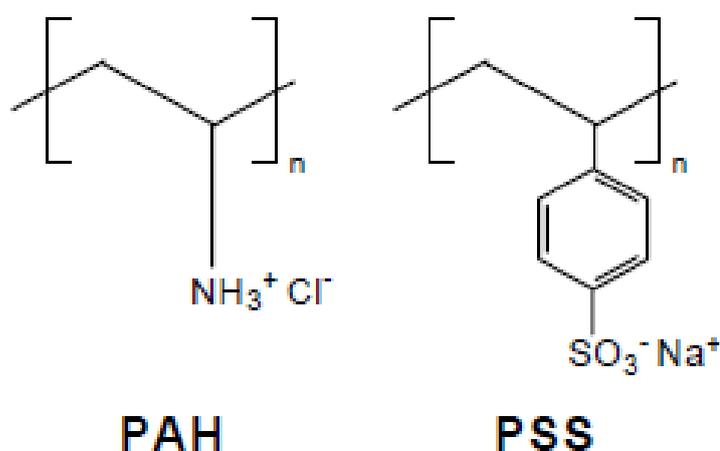


Рисунок 1 – мономерные звенья макромолекул полиалилламина гидрохлорид (РАН), полистиролсульфонат натрия (PSS)

Получение органических микрокапсул осуществляется методом полиионной сборки. Полиион представляет собой ион, имеющий несколько заряженных групп одного знака. Для изучения адсорбции были использованы полиэлектролитные микрокапсулы с ядром  $\text{CaCO}_3$ . На микронное ядро попеременно проводилась адсорбция полиэлектролитных слоев: катионного полиалилламина гидрохлорида (РАН) и анионного полистиролсульфоната натрия (PSS). Таким образом, на ядре формировались бислои, состоящие из слоя РАН и PSS. В работе были использованы положительно заряженные микрокапсулы, содержащие 3 бислоя и слой РАН на поверхности.

На рисунке 2 показано изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, приготовленной одиночной микрокапсулы. Её размер составляет около 3 мкм.

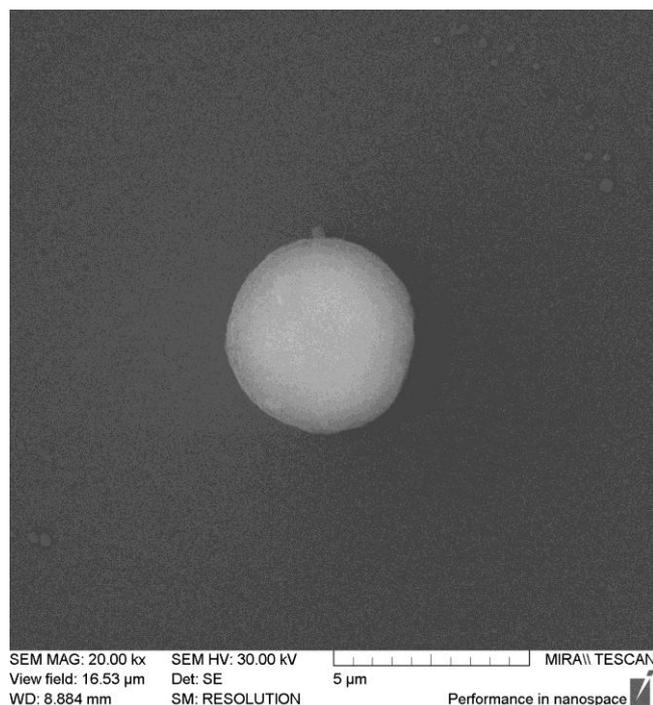


Рисунок 2 – СЭМ изображение микрокапсул на подложке и одиночной капсулы

В рамках данной работы также исследовалась возможность дополнительного управления адсорбцией микрокапсул, поэтому были приготовлены водные растворы микрокапсул с добавлением соли NaCl до концентраций 0,15 М, 0,30 М и 0,45 М.

Для создания образцов капля раствора помещалась в межконтактную область, где проходила адсорбция в течение 10 минут. При этом к контактам прикладывалось напряжение от 5 до 20 В. После адсорбции образцы промывались в деионизированной воде и сушились в потоке сухого воздуха. Влияние соли изучалось при приложении 20 В. Таким образом, было подготовлено 7 типов образцов.

Для характеристики полученных образцов был использован сканирующий электронный микроскоп Mira II LMU, который позволил получить изображение поверхности. Перед измерением на образцы наносился нанометровый слой золота методом ионно-плазменного распыления мишени.

С помощью программы Gwyddion проведен анализ изображений, отраженный на рисунке 3, полученных на СЭМ, по следующим пунктам:

- число адсорбированных частиц;

- общая площадь проекции частиц (степень покрытия) в процентах;
- средний размер зерна в микрометрах.

В таблице 1 приведены усредненные значения. По рассчитанным значениям были определены относительное изменение числа частиц и площади проекции при приложении напряжения

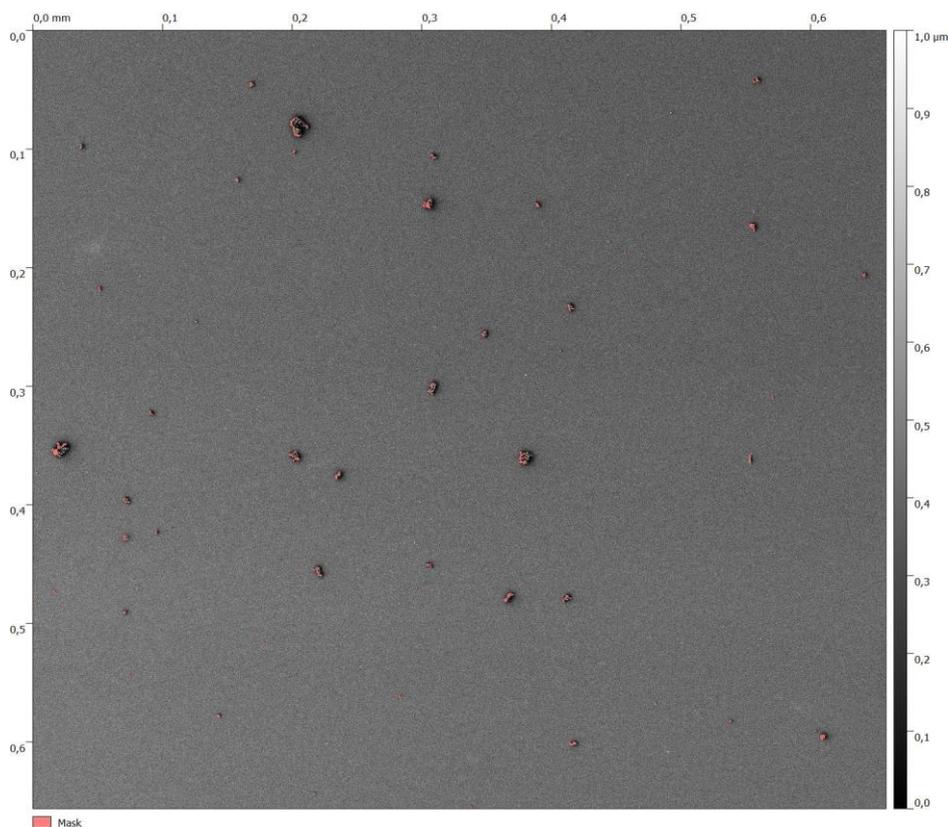


Рисунок 3 – СЭМ-изображение с использованием фильтра и маски  
Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненные экспериментальные данные

Образец, контакт	Число зерен ( $N$ ), шт.	Общая площадь проекции ( $C$ ), %	Средний размер зерна ( $D$ ), мкм	$\Delta_N$ , %	$\Delta_C$ , %
1	225	0,21	1,82	–	–
2, отриц.	165	0,14	1,79	-27%	-33%
2, полож.	114	0,09	1,74	-49%	-57%
3, отриц.	187	0,19	1,83	-17%	-10%
3, полож.	130	0,10	1,67	-42%	-52%
4, отриц.	318	0,42	2,09	41%	100%
4, полож.	175	0,20	1,98	-22%	-5%

Также для оценки влияния электрического поля был рассчитан коэффициент селективности, как относительное изменение величины покрытия микрокапсулами на различных контактах по формуле:

$$\Delta_C^\pm = \frac{C(V-) - C(V+)}{C(V+)} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $C(V-)$  и  $C(V+)$  – степени покрытия поверхности частицами, адсорбированными при приложении отрицательного и положительного напряжения, соответственно.

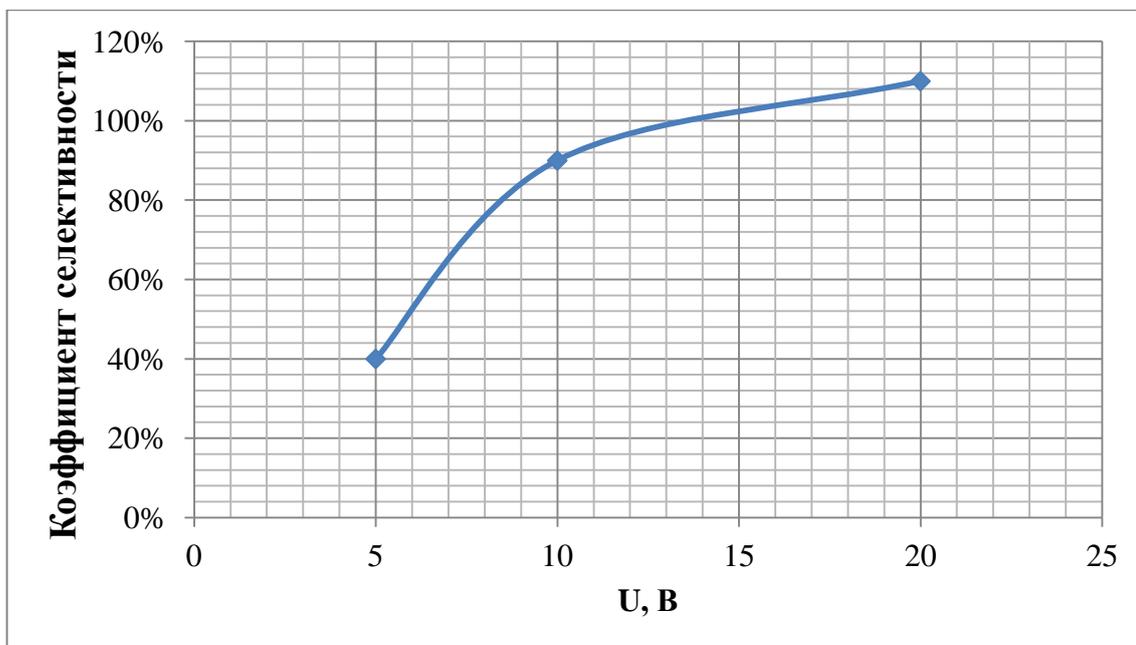


Рисунок 4 – График зависимости коэффициента селективности микрокапсул на контактах в зависимости от приложенного напряжения

На рисунке 5 представлена зависимость  $\Delta^\pm$  от концентрации соли.

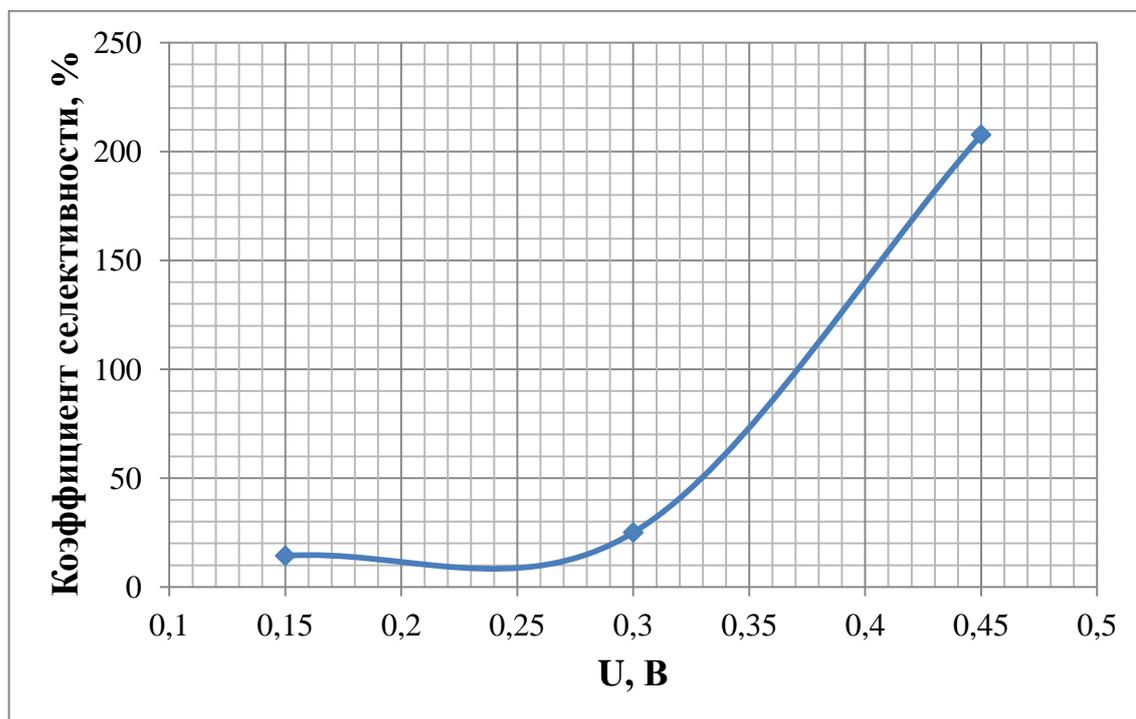


Рисунок 5 – График зависимости сегрегации микрокапсул электрическим полем на контактах в зависимости от приложенного напряжения

## Анализ и обсуждение результатов

Из представленных в таблице 1 данных видно, что, с одной стороны, приложение поля снижает адсорбцию микрокапсул, а с другой – рост напряжения увеличивает число адсорбированных микрокапсул, достигая максимума при 20 В. Снижение можно объяснить явлением электрофореза, то есть перемещением частиц в электрическом поле, что должно затруднять их адсорбцию. Поскольку микрокапсулы заряжены положительно, то они движутся в направлении отрицательного контакта, увеличивая там свою концентрацию, что должно приводить к росту количества адсорбированных микрокапсул вблизи отрицательного контакта при данном времени адсорбции, что и наблюдается на рисунке 20. Разница в количестве микрокапсул на вблизи разных контактов может достигать более 100%.

Отличие в величинах  $\Delta_N$  и  $\Delta_C$  (таблица 1) для 20 В связано с разницей среднего размера скоплений на поверхности. Так, для образцов, полученных без приложения поля, средний размер составляет 1,82 мкм, а с 4 образца – около 2,03 мкм.

Добавление соли в раствор приводит к частичному экранированию заряда микрокапсул и, как следствие, снижению числа адсорбированных частиц (таблица 2). Также они адсорбируются преимущественно поштучно, не образуя скоплений, о чем свидетельствует снижение среднего размера на 30-40% до 1,4 мкм, что коррелирует с радиусом микрокапсул. Добавление соли в раствор приводит сначала к резкому падению почти до 10% коэффициента селективности, а в дальнейшем к его резкому росту до 200%. Такое поведение может быть обусловлено несколькими факторами:

- электролиз воды, приводящий к изменению pH вблизи катода и, как следствие, изменению заряда молекул, снижая адсорбцию;
- рост кристаллов NaCl вблизи катода.

Таким образом, можно заключить, что электрическое поле может быть использовано для управления адсорбцией микрокапсул, обеспечивая селективность между положительными и отрицательными контактами. При

этом введение соли в раствор не обеспечивает дополнительную управляемость процессом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полиэлектролитные микрокапсулы представляют интерес для различных областей науки. В частности, они могут быть использованы в качестве микроконтейнеров для доставки лекарственных средств, или выступать в качестве микрореакторов для проведения различных химических реакций. Иммобилизация микрокапсул на твердой подложке позволяет расширить их применение, а также найти новые. Например, создание микрочипов на основе массивов микрокапсул. При этом необходимо обеспечить упорядоченное расположение микрокапсул на подложке.

В ходе выполнения данной работы был исследован процесс адсорбции полиэлектролитных микрокапсул на твердые подложки и факторы, которые могут влиять на данный процесс. Было установлено, что электрическое поле, приложенное вдоль поверхности, позволяет обеспечить селективное осаждение микрокапсул, при этом селективность возрастает с ростом напряжения. Разница может составлять более 100%. Добавление соли в раствор приводит к экранированию заряда микрокапсул и подложки, что снижает адсорбцию, а также может приводить к росту кристаллов соли вблизи отрицательного контакта.