

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ
НА ФОТОСТИМУЛИРОВАННУЮ АДСОРБЦИЮ
МИКРОКАПСУЛ НА КРЕМНИЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 203 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано - и биомедицинских технологий

Аль Балдави Сахар Ирзуки Ахмед

Научный руководитель
доцент, к. т. н.

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 2016

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач нанотехнологий и физической химии является создание новых материалов для медицинских и биотехнологических применений. В этом отношении одной из наиболее динамично развивающихся областей является создание, модификация и использование микрокапсул и более сложных структур на их основе [1-3].

Действительно, подобные структуры при относительной простоте синтеза обладают рядом уникальных свойств. В частности, крайне широкими оказываются возможности для модификации полиэлектролитных микрокапсул – встраивание в их оболочку различных наночастиц, белков, молекул-маркеров и прочего, что позволяет управлять чувствительностью, целостностью и адсорбцией микрокапсул к биологическим объектам [4-6]. Вполне естественно, что такое разнообразие свойств и применений этих структур ставит перед исследователями большое количество самых разных задач, направленных как на синтез самих капсул, прогнозирование и получение заранее требуемых свойств, так и получение композитных структур с микрокапсулами и дальнейшее их применение. Одними из таких структур являются упорядоченные слои и массивы микрокапсул, которые могут применяться как для биотехнологических целей, так и в качестве микрореакторов [7].

Целью работы является изучение факторов, влияющих на фотостимулированную адсорбцию полиэлектролитных микрокапсул на кремниевые подложки, а также выявление ее механизмов.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- изучение влияния света на адсорбцию;
- изучение влияния типа проводимости кремния на адсорбцию;
- изучение влияния соли на адсорбцию;
- изучение влияния заряда микрокапсул на их адсорбцию.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы квалификационной работы, сформулирована основная цель работы, и конкретные задачи для выполнения поставленной цели.

Первая глава представляет собой обзор результатов современных исследований на тему работы. Рассмотрен метод послойной адсорбции полиэлектролитных молекул, технология создания полиэлектролитных микрокапсул, а также факторы, влияющие на адсорбцию полиэлектролитов на подложки.

Полиэлектролит – полимер, в состав молекул которого входят группы, способные к ионизации в растворе. Полиэлектролиты подразделяются на поликатионы (при диссоциации которых основная макромолекула приобретает положительный заряд), полианионы (заряд ионизированной полимерной молекулы отрицательный) и полиамфолиты (макромолекула содержит как положительные, так и отрицательные заряды).

На основании сочетания свойств водорастворимости и большого заряда молекул полиэлектролитов была разработана и активно применяется технология их послойного нанесения на подложки для формирования мультислойных структур, так называемая технология layer-by-layer (LbL). Метод позволяет получать тонкие плёнки в пределах 5–500 нм заданной толщины и состава из большого количества разнообразных систем, причём сборка может проводиться на любой заряженной поверхности [8].

Процесс сборки состоит из следующих основных этапов. Хорошо очищенная твёрдая подложка погружается в разбавленный раствор положительно заряженного полиэлектролита на время, оптимальное для адсорбции одного монослоя (порядка 1 нм толщиной), затем промывается и высушивается (обычно струёй азота). Следующим шагом является погружение пластинки с положительно заряженным слоем в раствор отрицательно заряженного полиэлектролита или наночастиц на время, необходимое для

адсорбции монослоя. Пластика снова промывается и сушится (рисунок 1). Так получается один бислой "сэндвича". Поступая аналогичным образом требуемое количество раз, можно получить плёнку желаемой толщины.



Рисунок 1 – Схематическое изображение этапов процесса получения одного бислоя полиэлектролитной плёнки

Метод послойной адсорбции электролитов получил очень широкое распространение, так как он технически прост и не требует больших затрат на оборудование, но при этом позволяет формировать наноструктурированные плёнки.

Следующим шагом в модификации поверхностей для нанесения пленок полиэлектролитов стало использование в качестве подложек неорганических микро- и наночастиц, которые после растворения, оставляя полиэлектролитную оболочку, позволяют сформировать капсулу.

Одним из наиболее оригинальных вариантов подложек для синтеза полиэлектролитных микрокапсул оказались наночастицы [9]. В данном случае в растворы полиэлектролитов помещается не плоская подложка, а наночастицы, далее процесс протекает аналогично плоской подложке. Однако, в случае использования растворимых в некоторых растворах наночастиц (естественно, при этом этот раствор не должен влиять на

свойства полиэлектролитной пленки), после формирования пленки нужной толщины можно растворить неорганическое ядро и, таким образом, получить микрокапсулу (процесс схематически изображён на рисунке 2) с размером, который легко регулировать, используя в качестве основы для получения микро- и наночастицы требуемой величины.

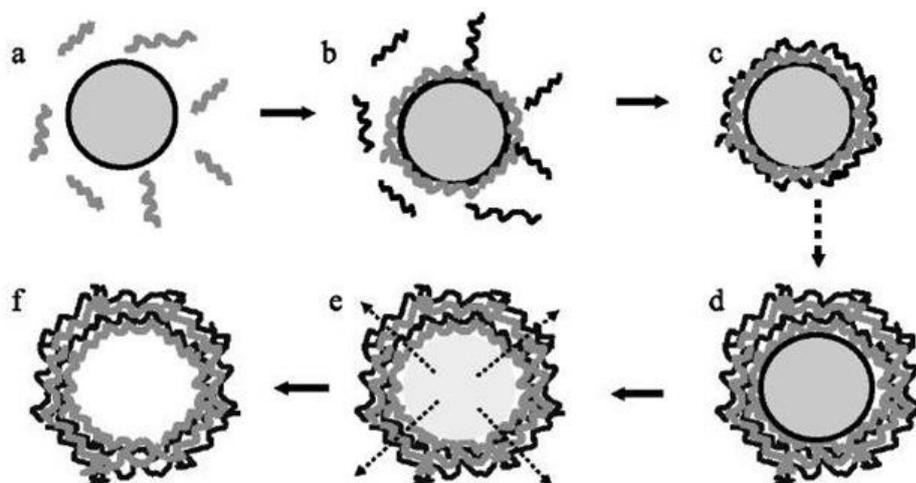


Рисунок 2 – Схематическое изображение процесса синтеза полиэлектролитной микрокапсулы

Свойство частичной проницаемости полиэлектролитных пленок позволяет не только растворять неорганическое ядро будущей микрокапсулы, но и помещать затем внутрь некоторые вещества, таким образом, используя эти микрокапсулы как микроконтейнеры.

На адсорбцию полиэлектролитных молекул влияют следующие факторы:

- изменение температуры при адсорбции увеличивает подвижность макромолекул, изменяет термодинамическое качество растворителя, а также влияет на конкурирующую с адсорбцией полимера адсорбцию растворителя. Следовательно, повышение температуры существенно отражается на величине адсорбции [10]. Увеличение температуры может приводить как к ухудшению, так и к улучшению термодинамического

качества адсорбата. Влияние температуры на полимерные мультислойные плёнки тесно связано с подвижностью и взаимопроникающей диффузией полимерных цепей. Полимерные мультислои термодинамически стабильны при нормальной температуре, однако с её повышением постепенно начинается переорганизация слоёв.

- растворитель определяет размеры макромолекулы в растворе, ее асимметрию и, следовательно, возможную ориентацию молекулы на поверхности, структуру адсорбционного слоя и т.п. В разбавленных растворах полимеров в плохих растворителях макромолекулы имеют свернутые формации (меньшие размеры) и адсорбируются в лучшей степени, чем из хороших растворителей. В концентрированных растворах помехой адсорбции является еще и взаимодействие между полимерными молекулами [11].
- при низких концентрациях соли части заряженных молекул отталкивают друг друга и другие молекулы, что приводит к плохому закреплению их на поверхности. С ростом ионной силы, увеличивается число противоионов, которые частично экранируют заряд молекул, уменьшая тем самым их размер (радиус гирации – среднеквадратичный радиус кластера, образованного вращением частей молекулы вокруг центра масс). Кроме того, при высокой концентрации соли и полиэлектролита в растворе наблюдается локальный максимум: резкий рост интенсивности (концентрации адсорбированного вещества) в первые секунды, а потом снижение. Такой эффект возникает в результате переорганизации адсорбированных на поверхности молекул. Молекулы, которые лучше связаны с поверхностью (занимают большее количество мест), вытесняют в раствор молекулы, которые хуже связаны, что энергетически выгоднее для системы. Если повысить концентрацию соли, то увеличивается величина адсорбции. Это объясняется конформационными изменениями. В растворах с низкой ионной силой заряды, расположенные вдоль цепи

молекулы, отталкиваются друг от друга, и цепь становится более растянутой. После адсорбции в цепи при низкой концентрации полиэлектролита образуется так называемый «молекулярный поезд», а при высокой концентрации - длинный хвост молекулы. При высокой ионной силе заряды вдоль цепи расположены менее плотно, и цепь становится более гибкой, происходит уменьшение радиуса инерции. Цепь становится более гибкой и вследствие этого после адсорбции конформация молекулы представляет собой спираль. Наряду со взаимодействиями внутри одной молекулы, межмолекулярные взаимодействия также оказывают влияние на величину адсорбции.

- изучая влияние pH раствора на адсорбцию, было выяснено, что при адсорбции из концентрированных растворов полиэлектролита с высоким содержанием соли слои из адсорбированных молекул начинают растягиваться [12]. Адсорбированные слои могут расширяться после уменьшения pH раствора и сужаться после увеличения pH раствора. Из выше сказанного, следует, что при увеличении pH раствора также увеличивается величина адсорбции.
- рост плотности заряда на подложке приводит к снижению толщины и шероховатости адсорбируемого полиэлектролитного покрытия за счет увеличения электростатического взаимодействия между подложкой и молекулой.
- освещение кремниевых подложек приводит к возникновению неравновесных электронов и дырок. Электроны могут туннелировать в слой оксида на поверхности, что приводит к росту поверхностной плотности заряда. Также возможно туннелирование между кремниевой подложкой и адсорбируемыми объектами, например, наночастицами.

Во **второй главе** представлены результаты исследований влияния различных факторов на фотостимулированную адсорбцию микрокапсул на кремниевые подложки.

Для создания полиэлектролитных микрокапсул на первом этапе потребовался синтез ядер CaCO_3 , на которые затем производилось нанесение полиэлектролитных слоев. Синтез микрокапсул и ядер осуществлялся в соответствии с протоколами, описанными в [13, 14].

В качестве материала для формирования полиэлектролитных микрокапсул использовались водные растворы полиаллиламина гидрохлорида (ПАН), полистиролсульфоната натрия (PSS) и полученные ранее кальций-карбонатные ядра.

На первом этапе процесса получения полиэлектролитных микрокапсул, ядра заливаются раствором ПАН до краев пробирки, которая затем устанавливается в ротор центрифуги-миксера. После 30 минут встряхивания содержимого пробирки суспензия центрифугируется при 6000 об/мин в течение 10 секунд. Затем после отбора и удаления жидкой фазы остаток заливается деионизированной водой и взбалтывается для ресуспензирования ядер. Затем смесь снова центрифугируется, и последние этапы повторяются несколько раз. После этого, аналогично описанному выше, адсорбируется слой следующего полиэлектролита – в нашем случае, PSS. Таким образом, получается один бислой полиэлектролитной пленки. Были созданы суспензия с положительно заряженными микрокапсулами, содержащими 3 бислоя и слой ПАН на поверхности, и отрицательно заряженными микрокапсулами с 4 бислоями. В результате были созданы микрокапсулы размером диаметром порядка 3 мкм, что контролировалось с помощью сканирующего электронного микроскопа Mira II LMU.

Поскольку в рамках данной работы исследовалось влияние различных факторов на фотостимулированную адсорбцию микрокапсул, то были приготовлены суспензии микрокапсул с добавлением соли NaCl до концентрации 0,15 М, 0,30 М и 0,45 М. Данный диапазон концентраций соли был выбран исходя из возможности их биологического применения.

Для экспериментов были выбраны подложки *p*-Si(100) и *n*-Si(100) с концентрацией носителей заряда порядка 10^{15} см⁻³. Подложки расквашивали на квадраты размером порядка 8×8 мм². Далее их кипятили в перекисно-аммиачном растворе (NH₃OH/H₂O₂/H₂O = 1/1/4 об.) в течение 15 минут, а потом промывали в деионизированной воде в течение 20 минут. Такая обработка позволяет удалить органические загрязнения на поверхности и активировать отрицательно-заряженные ОН-группы. После промывки подложки сушили в потоке сухого воздуха.

Адсорбция микрокапсул осуществлялась на подготовленные кремниевые подложки в течение 10 минут из подготовленных ранее суспензий, при этом часть подложек освещалась с помощью галогеновой лампы Philips 13186 EPX/EPV, создающей освещённость 3000 лк. После адсорбции подложки окунали в деионизированную воду для удаления плохо закрепившихся микрокапсул и сушили в потоке сухого воздуха.

Для характеристики полученных образцов была выбрана сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), позволившая исследовать большие площади, при этом можно было четко рассмотреть отдельные микрокапсулы. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе Mira II LMU от Tescan с помощью стандартного детектора вторичных электронов. Поскольку подложки были токопроводящими, то напыление слоя золота или углерода на поверхность не потребовалось, а также было использовано максимальное ускоряющее напряжение 30 кВ.

Для количественной оценки адсорбции полученные СЭМ-изображения были проанализированы в программе Gwyddion, где с помощью фильтра «Пометить зерна по пороговому значению» были выделены микрокапсулы на подложке. Усредненные значения для всех образцов представлены в таблице 1.

Кроме того, было проведена количественная оценка величины фотостимулированной адсорбции с помощью следующей формулы:

$$\Delta = \frac{C_{ill} - C_d}{C_d} \cdot 100\%$$

где C_d и C_{ill} – степень покрытия поверхности частицами, адсорбированными в темноте и при освещении при одинаковых прочих условиях.

Таблица 1 – Результаты анализа изображений поверхности кремниевых подложек с микрокапсулами, адсорбированными в темноте и при освещении из суспензий с различной концентрацией NaCl

Подложка	Заряд микрокапсул	Концентрация NaCl, М	Освещение	Плотность, шт/мм ²	Покрытие, %	Средний размер, мкм
p-Si	отрицательный	0	нет	99	0,10	3,04
			есть	104	0,09	2,74
		0,15	нет	45	0,06	3,18
			есть	38	0,05	3,25
		0,30	нет	37	0,04	3,18
	есть		30	0,03	2,98	
	положительный	0	нет	803	0,83	2,8
			есть	1611	1,68	2,72
		0,15	нет	335	0,11	1,66
			есть	475	0,18	1,74
0,30		нет	408	0,14	1,67	
	есть	624	0,19	1,62		
n-Si	положительный	0	нет	589	0,60	2,65
			есть	513	0,53	2,76
		0,15	нет	334	0,10	1,56
			есть	392	0,11	1,56
		0,30	нет	233	0,08	1,71
	есть		314	0,09	1,52	
	отрицательный	0	нет	374	0,09	1,71
			есть	259	0,10	1,77
		0,15	нет	334	0,10	1,56
			есть	392	0,11	1,56
0,30		нет	233	0,08	1,71	
	есть	314	0,09	1,52		

Было установлено, что:

- отрицательно заряженные микрокапсулы хуже адсорбируются на кремниевые подложки, чем положительно заряженные. Это может быть вызвано отрицательным зарядом слоя оксида кремния на поверхности, который способствует адсорбции положительно заряженных и препятствует адсорбции отрицательно заряженных микрокапсул.
- добавление соли в суспензию микрокапсул снижает их адсорбцию на подложки, а также снижает средний размер скоплений на поверхности. При этом максимальное влияние наблюдается для положительно заряженных микрокапсул. Ионы соли экранируют заряд микрокапсул и подложки, что объясняет полученные результаты.
- для всех образцов наблюдается фотостимулированная адсорбция, приводящая к изменению количества адсорбированных частиц и степени покрытия ими поверхности. Причем знак эффекта зависит от заряда микрокапсул и типа проводимости кремниевой подложки. Полученные результаты согласуются с результатами фотостимулированной адсорбции отрицательно заряженных наночастиц [15], где также наблюдалась зависимость знака эффекта от типа проводимости кремниевой подложки. Предполагается, что существует два основных механизма фотостимулированной адсорбции: рост электростатического взаимодействия и электронный перенос. Освещение генерирует в кремниевой подложке электроны и дырки. Неравновесные электроны могут туннелировать в приповерхностный слой оксида, увеличивая его отрицательный заряд, способствуя адсорбции положительно заряженных микрокапсул и отталкивая отрицательно заряженные. В этом случае второго механизма неравновесные электроны могут туннелировать на положительно заряженные микрокапсулы вблизи поверхности, снижая их адсорбцию.

Первый механизм преобладает для подложек p -Si, а второй для подложек n -Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения данной работы была исследована фотостимулированная адсорбция полиэлектролитных микрокапсул на кремниевые подложки и факторы, которые могут влиять на данный процесс. Было установлено, что эффект (рост или снижение степени покрытия поверхности адсорбированными частицами при освещении) зависит от типа проводимости подложки и заряда микрокапсул. Так освещение приводило к росту адсорбции положительно заряженных микрокапсул на подложки *p*-Si и снижало адсорбцию отрицательно заряженных микрокапсул на подложки *p*-Si и положительно заряженных микрокапсул на подложки *n*-Si. Максимальная величина эффекта наблюдалась для подложек *p*-Si, где освещение приводило к росту покрытия поверхности адсорбированными положительно заряженными микрокапсулами почти в 2 раза, то есть на 100%. Полученные результаты были объяснены с помощью двух механизмов. Первый основан на изменении поверхностного заряда подложек за счет туннелирования неравновесных электронов в естественный слой оксида на поверхности, что изменяет электростатическое взаимодействие между подложкой и микрокапсулами. Вторым механизмом – это туннелирование неравновесных электронов на положительно заряженные микрокапсулы, что нейтрализует их заряд, снижая адсорбцию.

Добавление соли в раствор приводит к экранированию заряда микрокапсул и подложки, что снижало адсорбцию, величину эффекта фотостимулированной адсорбции, а также могло приводить к росту кристаллов соли.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Wang, B. Biologically driven assembly of polyelectrolyte microcapsule patterns to fabricate microreactor arrays / B. Wang, Q. Zhao, F. Wang, C. Gao // *AngewChemInt Ed Engl.* 2006. Vol. 45(10). P.1560-1563.
- 2 Sergeeva, A. Polyelectrolyte Microcapsule Arrays. Preparation and Biomedical Applications / A.S. Sergeeva, D.A. Gorin, D.V. Volodkin // 2014. *BioNanoScience.* Vol. 4 (1).
- 3 Lulevich, V. Mechanical Properties of Polyelectrolyte Microcapsules Filled with a Neutral Polymer / V. Lulevich, I. Radtchenko, G. Sukhorukov, O. Vinogradova // *Macromolecules.* 2003. Vol. 36 (8). P.2832-2837.
- 4 Zhang, X. Target-Molecule-Triggered Rupture of Aptamer-Encapsulated Polyelectrolyte Microcapsules / X. Zhang, D. Chabot, Y. Sultan, C. Monreal, M. C. DeRosa // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2013. Vol. 5(12). P.5500-5507.
- 5 She, Z. Mechanism of Protein Release from Polyelectrolyte Multilayer Microcapsules / Z. She, M. Antipina, J. Li, G. Sukhorukov // *Biomacromolecules.* 2010. Vol. 11 (5). P.1241-1247.
- 6 Wattendorf, U. Stable Stealth Function for Hollow Polyelectrolyte Microcapsules through a Poly(ethylene glycol) Grafted Polyelectrolyte Adlayer / U. Wattendorf, O. Kreft, M. Textor, G. Sukhorukov, a H.P. Merkle // *Biomacromolecules.* 2008. Vol. 9 (1). P.100-108.
- 7 Longstreet, A. Organic Reaction Systems: Using Microcapsules and Microreactors to Perform Chemical Synthesis / A. Longstreet, T. McQuade // *Accounts of Chemical Research.* 2013. Vol. 46 (2). P.327-338.
- 8 Голосова, А. Тонкие полимерные пленки на основе мультислойной сборки / А. Голосова // *Наноиндустрия.* 2007. № 4 С.34-36
- 9 Sukhorukov, G. B. Layer-by-layer Self-Assembly of Polyelectrolytes onto Colloidal Particles / G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M.

- Knippel, A. Budde, H. Moehwald // *Colloids Surfaces A*. 1998. Vol.137. P.253-266.
- 10 Steitz, R. Temperature-induced changes in polyelectrolyte films at the solid-liquid interface / R. Steitz // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2002. T. 74. C. 519–521.
 - 11 Dobrynin, A.V. Adsorption of Polyelectrolytes at an Oppositely Charged Surface /A. Deshkovski, M. Rubinstein.// *Physical review letters*. 2000. T. 84, № 14. C. 3101-3104.
 - 12 Nynke, G. Polyelectrolyte Adsorption on Oxides / G. Nynke, A. Martien, J. Fleer // *Journal of colloid and interface science*. 1996. Vol. 182, № 1. P.133-145.
 - 13 Sukhorukov, G. B. Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds / G. B. Sukhorukov, D. V. Volodkin, A. M. Günther // *Journal of Materials Chemistry*. 2004. Vol. 14(14). P. 2073-2081.
 - 14 Volodkin, D.V. Matrix Polyelectrolyte Microcapsules: New System for Macromolecule Encapsulation/ D. V. Volodkin, A. I. Petrov, M. Prevot// *Langmuir*. 2004. Vol. 20(8). P. 3398-3406.
 - 15 Malyar, I. V. Photo-assisted adsorption of gold nanoparticles onto a silicon substrate / I. V. Malyar, D. A. Gorin, S. Santer, S. V. Stetsyura // *Applied Physics Letters*. 2017. Vol. 110(13). P. 133104.