

02

Влияние микроволнового излучения на полимерные микрокапсулы с неорганическими наночастицами

© Д.А. Горин, Д.Г. Щукин, А.И. Михайлов, К. Кёлер, С.А. Сергеев,
С.А. Портнов, И.В. Таранов, В.В. Кислов, Г.Б. Сухоруков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия

E-mail: GorinDA@mail.ru, GorinDA@sgu.ru

Институт коллоидов и поверхностей им. Макса Планка,

D-14424, Потсдам, Германия

Институт радиотехники и электроники РАН, Москва, Россия

Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

Поступило в Редакцию 25 июля 2005 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований воздействия микроволнового излучения (МВИ) на полимерные микрокапсулы. Для облучения использовалось МВИ с частотой 2.45 и 8.208 GHz различной мощности. На основе анализа результатов сканирующей электронной микроскопии капсул установлено, что характер воздействия МВИ на микрокапсулы зависит от их состава, частоты и мощности падающего излучения.

PACS: 61.46.Df

Введение. Одним из достижений современной физики и химии тонких слоев является технология создания микро- и нанокапсул с наноразмерными оболочками [1–6]. Полимерные микрокапсулы обладают рядом уникальных свойств [2,6]. Проницаемость оболочек микрокапсул может изменяться под действием ряда факторов — температуры, кислотности среды, лазерного излучения, переменного магнитного поля и т.д. [3–8]. Благодаря этому микрокапсулы могут найти широкое применение в медицине, химической и биотехнологии. Однако у каждого из перечисленных способов воздействия имеются недостатки, затрудняющие применение микрокапсул в областях, занимающихся изучением биологических объектов и организмов. Так, лазерным излучением можно воздействовать преимущественно только на отдельные капсулы. Нагрев и изменение кислотности могут использоваться для воздействия на

большое число микрокапсул, однако применение этих воздействий, например, в медицинских целях и биологических исследованиях может оказаться весьма проблематичным и затруднительным. Недостатком использования магнитного поля низкой частоты для воздействия на микрокапсулы является ограничение на дальность [8]. Воздействие микроволновым излучением является и групповым, и дистанционным. В связи с этим представляется перспективным исследовать влияние МВИ на микрокапсулы.

Эксперимент. Микрокапсулы были получены с помощью метода полиионной сборки, который заключается в пошаговой адсорбции противоположно заряженных полимерных молекул (полиионов) на поверхности коллоидных частиц [2]. В качестве ядер использовали микрочастицы карбоната марганца ($MnCO_3$) размером $(2.4 \pm 0.2) \mu m$. Для создания оболочки применялись полиионные соединения полистиролсульфонат натрия (PSS) и полиаллиалмингидрохлорид (ПАН) [3]. Оболочка капсул содержала восемь слоев ПАН и PSS, толщина каждого слоя составляла 2 nm. Капсулы были приготовлены по методике, описанной в работах [2,5]. Часть микрокапсул содержала неорганические наночастицы серебра (Ag). Наночастицы серебра были синтезированы фотохимически в структуре оболочек микрокапсул по методике, описанной в работе [7]. Средний диаметр наночастиц составлял 8 nm.

Все капсулы были двух видов: либо автоклавированные, либо нет. Под автоклавированием в данном случае понимается выдерживание капсул при температуре $120^\circ C$ в течение 20 min при давлении $2.25 \cdot 10^5 Pa$. Данные о составе и обработке капсул приведены в таблице.

Для мощных воздействий было выбрано излучение частотой 2.45 GHz в связи с широким применением данного МВИ в медицине и технологии [9–12]. Время экспозиции составляло 3 min. Мощность магнетронного СВЧ-генератора регулировалась путем изменения тока анода. Плотность мощности излучения выбиралась равной 2.5, 7.4, $13.5 W/cm^2$.

Для низкоинтенсивного воздействия использовалось МВИ с частотой 8.208 GHz, плотность мощности излучения составляла $1.8 mW/cm^2$, время экспозиции — 30 и 60 min. В качестве источника излучения использовался генератор качающейся частоты (ГКЧ-61) в режиме ручной регулировки частоты.

В обоих случаях использовали экспериментальную установку (рис. 1), состоявшую из генератора, аттенюатора, объекта исследования

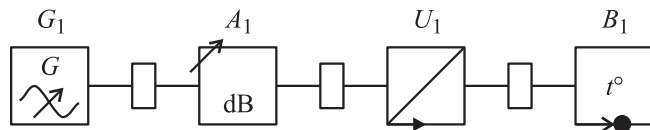


Рис. 1. Функциональная схема установки для облучения суспензий микрокапсул. G_1 — генератор; A_1 — аттенуатор; U_1 — контейнер с суспензией микрокапсул; B_1 — согласованная нагрузка.

и согласованной нагрузки, которая позволяет предотвратить возникновение обратных волн в пространстве за объектом исследования.

В опытах облучалась водная суспензия микрокапсул с концентрацией от 10^6 до 10^8 ml^{-1} во фторопластовых контейнерах объемом 20 mm^3 , помещенных в волноводный тракт. Во всех экспериментах контейнеры с микрокапсулами размещались в центре волновода в максимуме электрической составляющей электромагнитного поля волны основного типа H_{10} . Эксперименты по воздействию МВИ на суспензию с микрокапсулами проводились при комнатной температуре. Температура контейнера с водной суспензией микрокапсул, измерявшаяся дистанционным ИК-термометром до облучения и сразу после извлечения контейнера из волновода, практически не изменялась.

Содержимое контейнеров исследовалось до и после облучения на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Gemini Leo 1550.

Результаты и их обсуждение. Предварительно перед облучением были получены SEM-образы микрокапсул. Дальнейшее обсуждение проводится на основе анализа SEM-образов микрокапсул до и после воздействия микроволнового излучения. Всего в процессе экспериментов было получено и проанализировано около 200 SEM-образов.

Необходимо отметить, что видимое влияние на микрокапсулы, которое можно квалифицировать как разрушение, было зарегистрировано только в двух (из 16) случаях, соответствующих максимальной мощности излучения с частотой 2.45 GHz и только для капсул, не подвергавшихся автоклавированию до облучения.

Разрушения микрокапсул, содержащих наночастицы Ag, оказались наиболее выраженными (рис. 2). Последнее, вероятнее всего, связано с высокой электропроводностью и теплопроводностью Ag, а также с разогревом наночастиц серебра и прилежащих к ним областей оболочек

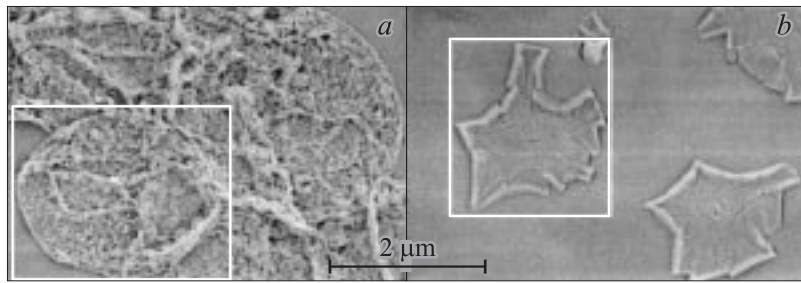


Рис. 2. Микрокапсулы с наночастицами Ag в стенке, не подвергавшиеся автоклавированию: *a* — до облучения (белым прямоугольником выделена отдельная капсула); *b* — после облучения микроволновым излучением с частотой 2.45 GHz и плотностью мощности 13.6 W/cm^2 (белым прямоугольником выделен фрагмент полностью разрушенной микрокапсулы).

микрокапсул микроволновым излучением. На рис. 2, *b* хорошо видны фрагменты полностью разрушенных микрокапсул.

На микрокапсулы без наночастиц заметное действие оказывает лишь излучение с частотой 2.45 GHz и плотностью мощности 13.5 W/cm^2 . Отличительной особенностью действия микроволнового излучения на микрокапсулы без наночастиц было появление конгломератов вытянутой формы.

Средствами сканирующей электронной микроскопии не удалось обнаружить видимого действия на микрокапсулы излучения с частотой 8.208 GHz, с используемой в эксперименте малой мощностью.

Обобщенные данные, полученные в ходе экспериментов, представлены в таблице. Частичным разрушением микрокапсул мы называли изменение их структуры, связанное с растрескиванием полимера и частичным оплавлением его поверхности при сохранении общей формы капсулы. Полным разрушением считалось раскрытие капсул и превращение их в объекты, имеющие форму „лепестков“, „чешуек“.

Предварительное автоклавирование приводит к тому, что при воздействии МВИ ни полного, ни частичного разрушения микрокапсул не наблюдалось. Это означает, что воздействие МВИ происходит именно на микрокапсулы, а не на водную суспензию в целом, включая контейнер, а более точно — на неоднородности в оболочках микрокапсул (искусственно созданные, как наночастицы Ag, и случайные,

Результат воздействия микроволнового излучения на микрокапсулы

| № образца | Состав микрокапсул и обработка | Параметры излучения | | Результат воздействия |
|-----------|-----------------------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| | | Частота, GHz | Плотность мощности, W/cm ² | |
| 1.1 | PAH/PSS | | 2.5 | — |
| | | 2.45 | 7.4 | — |
| | | | 13.5 | + |
| | | 8.208 | 0.0018 | — |
| 1.2 | PAH/PSS; автоклавирование | | 2.5 | — |
| | | 2.45 | 7.4 | — |
| | | | 13.5 | — |
| | | 8.208 | 0.0018 | — |
| 2.1 | PAH/PSS с Ag | | 2.5 | — |
| | | 2.45 | 7.4 | — |
| | | | 13.5 | ++ |
| | | 8.208 | 0.0018 | — |
| 2.2 | PAH/PSS с Ag; автоклавирование | | 2.5 | — |
| | | 2.45 | 7.4 | — |
| | | | 13.5 | — |
| | | 8.208 | 0.0018 | — |

— — отсутствие разрушения; + — частичное разрушение; ++ — полное разрушение.

неконтролируемые неоднородности и дефекты, например неоднородности толщины оболочки). Автоклавирование, по-видимому, снижает неоднородность оболочек, тем самым, повышая стойкость микрокапсул к воздействию МВИ.

Заключение. Таким образом, в работе установлены и качественно проанализированы степень и характер воздействия микроволнового излучения на полимерные микрокапсулы из полистиролсульфоната натрия и полиаллиламингидрохлорида (с включениями наночастиц серебра и без них); показано, что результатом воздействия может быть частичное и даже полное разрушение микрокапсул. Установлено, что разрушение микрокапсул, содержащих наночастицы серебра, оказались наиболее выраженными. Последнее, вероятнее всего, связано с высокой электропроводностью и теплопроводностью серебра, а также с разогревом наночастиц и прилежащих к ним областей оболочек капсул

микроволновым излучением. Таким образом, микроволновое излучение может использоваться для дистанционного и контролируемого вскрытия капсул из исследованных материалов, а включение наночастиц серебра в оболочку микрокапсул может рассматриваться как фактор управления процессом вскрытия.

Авторы благодарны сотруднику фирмы „Тантал-наука“ В.А. Соловьеву за помощь в проведении экспериментов по облучению капсул на частоте 2.45 GHz. Д.А. Горин благодарит за поддержку работы программу „Михаил Ломоносов“ (совместная программа Германии и Министерства образования и науки Российской Федерации), грант № А/04/38409.

Работа поддержана программой „Индустрия наносистем и материалы“ (ИН–13.1/008) Федерального агентства по науке и инновациям РФ.

Список литературы

- [1] *Möhwald H.* // *Colloids Surf. A.* 2000. V. 171. P. 25–31.
- [2] *Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F.* et al. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1998. V. 37. P. 2201–2205.
- [3] *Sukhorukov G.B., Donath E., Davis S.A.* et al. // *Polym. Adv. Technol.* 1998. V. 9. P. 759–767.
- [4] *Sukhorukov G.B., Antipov A., Voigt A.* et al. // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. P. 44–46.
- [5] *Shchukin D.G., Sukhorukov G.B., Möhwald H.* // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2003. V. 42. P. 4472–4475.
- [6] *Antipov A., Shchukin D.G., Fedutik Y.* et al. // *Colloids Surf. A.* 2003. V. 224. P. 175–183.
- [7] *Shchukin D.G., Radtchenko I.L., Sukhorukov G.B.* // *Chem. Phys. Chem.* 2003. V. 4. P. 1101–1103.
- [8] *Lu Z., Prouty M.D., Guo Z., Golub V.O.* et al. // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 2042–2050.
- [9] *Okress E.* *Microwave power engineering: Applications.* New York and London: Academic press, 1968.
- [10] СВЧ-энергетика. (Применение энергии сверхвысоких частот в медицине, науке и технике). Т. 3. М.: Мир, 1971. 247 с.
- [11] *Pchel'nikov Y.N., Kholodnyi V.A.* // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics.* 1998. V. 47. P. 283–290.
- [12] *Banic S., Bandyopadhyay S., Ganguly S.* // *Bioresource Technology.* 2003. V. 87. P. 155–159.