

Ермаков Алексей Вадимович

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР:
ПОЛУЧЕНИЕ И УПРАВЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре материаловедения, технологии и управления качеством и в лаборатории биомедицинской фотоакустики Научного медицинского центра ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

- Научный руководитель:** **Вениг Сергей Борисович**
Доктор физико-математических наук, профессор
Директор института физики ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
- Официальные оппоненты:** **Головин Юрий Иванович**
Доктор физико-математических наук, профессор
Директор НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»
- Солдатов Александр Владимирович**
Доктор физико-математических наук, профессор
Научный руководитель направления ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
- Ведущая организация:** ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

Защита состоится «__» _____ 2021 года в __⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.076.11 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» и на сайте <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.х.н. _____ В.А. Квашин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Одним из интенсивно развивающихся направлений современных нанотехнологий является разработка новых нанокompозитных материалов на основе органической матрицы с неорганическим наполнителем. Использование различных наполнителей и режимов их распределения в органической матрице позволяет управлять физико-химическими свойствами получаемых композитных материалов. Широкое распространение в качестве наполнителей получили углеродные структуры, такие как нанотрубки, графен, оксид графена и другие материалы, которые проявляют уникальные свойства, обусловленные размером в нанометровом диапазоне. С другой стороны, для создания механически прочных композитов находят применение подходы, основанные на принципах биоподобия, то есть воспроизводящие процессы биоминерализации. Для формирования полиэлектrolитных пленок и контейнеров на их основе указанные подходы в комбинации с техникой последовательной адсорбции полиэлектrolитов (ЛБЛ) могут обеспечить создание новых материалов с заданными свойствами. Подобные материалы перспективны в различных областях техники, включая создание микроразмерных контейнеров для хранения и доставки лекарств. Однако, связь условий получения и состава подобных материалов с их свойствами в литературе описана недостаточно в связи с большим числом новых материалов и подходов к их получению.

В связи с этим, для создания композитных материалов с заданными свойствами и структур на их основе необходимо проведение исследований, направленных на изучение структуры и свойств композитов на основе наноразмерных материалов, механизмов и закономерностей процессов, протекающих при их формировании.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время разработка нанокompозитных материалов занимает приоритетное место в материаловедении. Особый интерес вызывают углеродные наполнители, такие как углеродные нанотрубки и графен, меньшее распространение на настоящий момент получили углеродные наноточки. Однако, перенос выдающихся характеристик таких наполнителей в супрамолекулярных масштабах на объемные материалы остается сложной задачей, решение которой кроется в структурировании наполнителей в матрице. Разнообразие применений, на которые направлены такие материалы, вызывает огромную вариацию в методах их синтеза. Несмотря на выдающиеся свойства углеродных наполнителей и отдельные успехи, например, в электрофизических свойствах основанных на них композитных материалов, комплекс свойств таких материалов пока не позволяет получить их широкое распространение в технике.

Одним из самых перспективных и малоразвитых направлений применений нанокompозитных материалов является биомедицина, где внедрение дистанционно управляемых материалов является ключевым элементом для повышения эффективности терапии. В частности, интерес вызывает разработка методов управления системами доставки лекарств внутри организма с контролируемым профилем высвобождения лекарств, что требует чувствительность к физическим воздействиям, проникающим через ткани организма. Исследуются системы, обладающие чувствительностью к магнитным полям и оптическому излучению, которое, однако, не способно проникать глубоко в ткани, но количество работ, демонстрирующих чувствительность к излучению в инфракрасном

диапазоне, особенно во втором биологическом окне прозрачности, остается малочисленным.

Методы синтеза наноструктурированных материалов и микроконтейнеров на их основе с высокой механической стабильностью и чувствительностью к инфракрасному излучению и электрическим полям могут найти применение для создания систем управляемой доставки биоактивных веществ в организме.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является создание нанокompозитных пленок и микроконтейнеров на основе полиэлектролитов и неорганических наноструктур методом последовательной адсорбции и выявление связи между условиями получения и физико-химическими свойствами образующихся композитов.

Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие задачи:

1. Сформировать пленки, состоящие из полиэлектролитных мультислойных (ПЭМ) матриц различного состава с неорганическими включениями карбоната кальция с настраиваемыми упругостью и пределом прочности, используя методы биоподобия и последовательной инфльтрации пленки неорганическими солями.
2. Показать возможность управления упругостью, прочностью и оптическими свойствами (включая поглощение и флуоресценцию) ПЭМ пленок и полых микроконтейнеров на их основе допированием их различным числом слоёв оксида графена или углеродных наноструктур.
3. Провести математическую оценку механических деформаций нанокompозитных микроконтейнеров под действием внешней нагрузки.
4. Исследовать влияние температурного воздействия на физико-химические свойства полиэлектролитных микроконтейнеров различного состава (шероховатость поверхности, спектры возбуждения и флуоресценции, проницаемость оболочек для макромолекул в водных растворах).
5. Исследовать влияние лазерного излучения видимого и ближнего ИК диапазонов на нанокompозитные пленки, содержащие углеродные наноструктуры.
6. Выявить возможность управления проводимостью и целостностью полиэлектролитных микроконтейнеров во внешнем электрическом поле путем модификации оболочки наночастицами магнетита.

Научная новизна.

Проведено систематическое исследование и получены результаты по влиянию состава и условий синтеза композитных пленок и микроконтейнеров на их основе, образованных ПЭМ пленками и неорганическими частицами (такими как магнетит, оксид графена, карбонат кальция), на комплекс их свойств, включая такие как: морфология (под морфологией понимается совокупность факторов структуры поверхности, такие как шероховатость, пористость, присутствие агрегатов частиц), модуль Юнга, оптические характеристики, а также проницаемость пленок для модельных молекул. А именно, показано, что допирование ПЭМ пленок (микроконтейнеров) оксидом графена приводит к качественному изменению морфологии поверхности, повышению модуля Юнга и предела прочности получаемых композитов, что позволило обеспечить механическую стабильность микроконтейнеров на их основе, а также оптическое поглощение в широком диапазоне.

Показано, что ПЭМ пленки различного состава способны индуцировать зародышеобразование и рост кристаллов карбоната кальция, что позволяет использовать

биоподобные подходы для получения композитов с высоким пределом прочности и модулем Юнга. Установлены оптимальные условия формирования минеральной фазы в ПЭМ матрице.

Установлено, что термическая обработка ПЭМ пленок приводит к появлению флуоресценции за счет образования в ее составе углеродных наноразмерных структур. Кроме того, показана возможность применения термического воздействия для управления проницаемостью ПЭМ пленки и регулирования диффузии молекул внешней среды. Показано также, что проницаемость композитных микроконтейнеров, содержащих углеродные наноструктуры или наночастицы магнетита, можно регулировать воздействием лазерного излучения ближнего ИК-диапазона и электрического поля.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Установленные в работе связи между составом и условиями формирования нанокompозитных ПЭМ пленок и их характеристиками (шероховатость поверхности, упругость, прочность, спектры поглощения и флуоресценции) обеспечивают возможность формирования пленок с заданными свойствами.

Исследованные закономерности формирования нанокompозитных мультислойных пленок являются принципиально важными в ряде задач, включая создание новых функциональных материалов, а также микроразмерных контейнеров для хранения и контролируемого высвобождения биологически активных веществ.

Методология и методы исследования.

Основой для выполнения поставленной цели был метод последовательной адсорбции противозаряженных компонентов на шаблонных частицах и поверхностях для чего был использован спектр физико-химических инструментов. Принципиально важным в ходе работы было провести оценку свойств, получаемых микроконтейнеров, что было выполнено с помощью ряда методов, включая такие методы как наноиндентирование с использованием зонда Берковича, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектрофотометрия, атомно-силовая микроскопия, термогравиметрический анализ (ТГА), конфокальная микроскопия.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Введение неорганической фазы, представленной карбонатом кальция, путем инфильтрации на основе принципа биоподобия полиэлектролитных пленок и микроконтейнеров различного состава с линейной зависимостью массовой доли карбоната кальция в пленке от числа циклов инфильтрации приводит к повышению модуля Юнга материала с максимумом при массовой доле карбоната кальция в $15 \pm 0,7\%$.
2. Модификация мультислойных полиэлектролитных пленок (микроконтейнеров) наноразмерными листами оксида графена в количестве от 1 до 3 слоёв, равномерно распределенных в пленке, повышает предел прочности композита и микроконтейнеров на их основе до 8 ГПа, а также позволяет управлять их оптическими свойствами (оптическим поглощением и флуоресценцией).
3. Отжиг мультислойной полиэлектролитной пленки состава $(PSS/PAH)_n/DS$ приводит к формированию наноразмерных углеродных структур в ее составе и возникновению флуоресценции с пиком излучения на длине волны 450 нм.

4. Нагрев стенок мультислойных полиэлектролитных микроконтейнеров состава (PDADMAC/PSS)₄ до 60°C в водных растворах приводит к снижению их проницаемости на 28% и к соответствующему сокращению массопереноса низкомолекулярного модельного красителя Родамина Б через них.
5. Воздействие внешнего электрического поля на суспензию нанокompозитных полиэлектролитных микроконтейнеров вызывает эффекты упорядочивания микрокапсул, деформацию оболочек контейнеров и логарифмическое снижение концентрации недеформированных микрокапсул в суспензии при увеличении фазы наночастиц магнетита.

Степень достоверности результатов работы. Достоверность результатов работы подтверждается применением комплекса современных методов исследования, использованием научного оборудования, верифицированного по международным стандартам обеспечения единства измерений, статистической обработкой результатов и их непротиворечивостью при использовании методов исследования, основанных на разных принципах.

Личный вклад автора состоит в самостоятельном выполнении представленных в диссертации экспериментальных исследований. Анализ литературы по соответствующей тематике, характеристика образцов комплексом инструментальных методов, а также систематизация и интерпретация экспериментальных данных были проведены автором.

Апробация результатов исследований. Основные материалы работы были представлены на следующих **международных конференциях**: международная конференция «Saratov Fall Meeting», 2014, 2015, 2017, 2019, 2020 г., Саратов; «6th International "Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties» 2015 г, Саратов, Россия; «5th Molecular Materials Meeting» Сингапур, 2015, 15th international conference on organized molecular films (ICOMF 15) Чеджу, Южная Корея, 2014; 4th International Conference on Environment, Chemistry and Biology ICESB Окленд, Новая Зеландия, 2015; международная конференция «14th international conference on materials chemistry (MC14)» 8-9 июля 2019, г. Бирмингем, Великобритания; «Patient-tailored biomaterials for tissue regeneration, combating microbial contamination and drug delivery», 2-4 сентября 2019, г. Ланкастер, Великобритания; международная конференция «Conference on bioinspired materials» 23-24 ноября 2020, Великобритания.

Результаты получены в рамках **грантов** Российского научного фонда (16-13-10195 Углеродные наночастицы и материалы на их основе; 18-19-00354 Детектирование и сортировка объектов в кровотоке с целью фильтрации его от компонент систем адресной доставки лекарств и поиска редких диагностических объектов) и мегагранта правительства РФ (14.Z50.31.0004 Дистанционно-управляемые наноструктурированные системы для адресной доставки и диагностики), стипендии президента Российской Федерации для обучения за рубежом (Лондонский университет Королевы Марии, Великобритания, 2018-2019 гг.) и правительства Сингапура «A*STAR research attachment program» (2015-2017 гг.). Работа поддержана стипендиальной программой Президента РФ для аспирантов и молодых ученых (2019-2021 гг.). Разработка по теме диссертации получила поддержку по программке УМНИК в рамках конкурса Технократ (Роснано), проект "Разработка обратимого сенсорного элемента для определения pH среды на основе упорядоченных массивов микроконтейнеров с возможностью визуального экспресс-анализа" (2019-2021).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 10 статей в журналах перечня, рекомендованного ВАК.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников. Количество страниц 136; список использованных источников содержит 137 наименований; количество рисунков 38.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая ценность полученных результатов, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту. Принципы, применяемые в работе, отражены на рисунках 1 и 2.

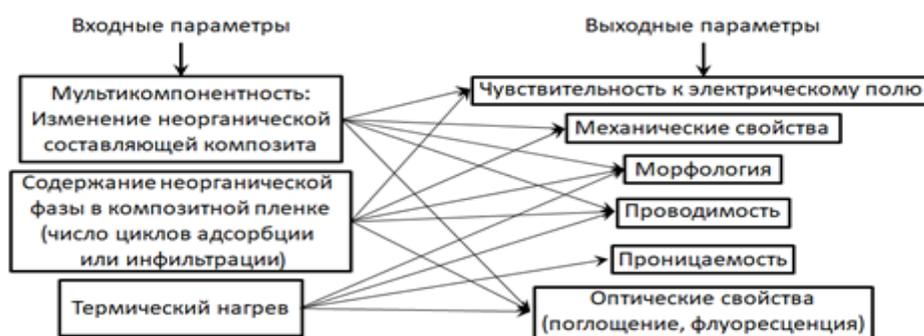


Рис. 1 – Схема, иллюстрирующая пути управления физическими характеристиками композитных микроконтейнеров

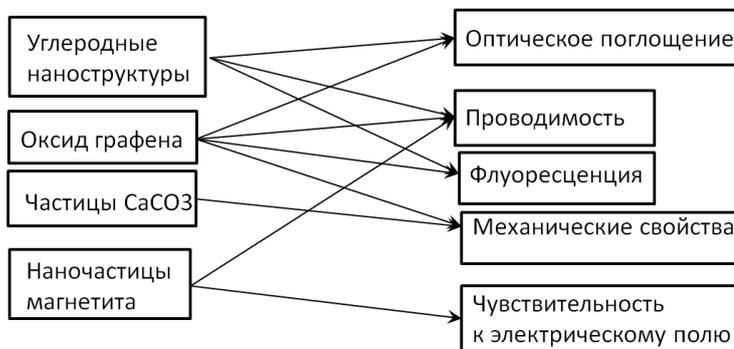


Рис. 2 – Схема, иллюстрирующая управление физическими и физико-химическими свойствами композитов при варьировании их состава

Первая глава является обзорной и содержит анализ подходов, применяемых для синтеза наноструктурированных композитных пленок с заданными свойствами, а также методы синтеза на их основе микроконтейнеров, обладающих возможностью высвобождения инкапсулированного вещества посредством внешних воздействий. Особое внимание уделено методам синтеза композитов на основе оксида графена, а также процессам биоминерализации и их применению в решении задач физической химии в лабораторных условиях.

Во второй главе приведено описание материалов и реактивов, использованных в работе, указаны инструментальные методы исследования образцов. Изложены условия получения ПЭМ пленок и синтеза неорганических наполнителей, методики синтеза

композитных пленок и полых микроконтейнеров на их основе, а также описаны параметры используемых внешних воздействий с целью дистанционного управления свойствами полученных композитов.

В третьей главе обсуждаются результаты экспериментов по конструированию и контролируемому формированию неорганической фазы карбоната кальция в полых ПЭМ микроконтейнерах. ПЭМ пленки заданных композиций были сформированы на подложках из полиметилметакрилата (ПММА) с рельефом массива лунок. После формирования ПЭМ пленки следует перенос на противоподложку, формируя массив полых микрокамер. Для формирования неорганической фазы карбоната кальция был использован метод, разработанный на основе принципов биоподобия. Для этого полученные ПЭМ микроконтейнеры, последовательно помещаются в растворы хлорида кальция и карбоната натрия. Размер пор ПЭМ пленок состава PSS/PAH и PSS/PDADMAC составляет 0.7–1 нм, что позволяет им фильтровать из внешнего раствора ионы кальция и карбоната, в результате чего пленка насыщается ионами и индуцирует в своем объеме зародышеобразование и рост фазы карбоната кальция [7].

Характеризация образцов методом СЭМ показала, что с увеличением числа циклов инфильтрации происходит изменение пространственной структуры пленок и микроконтейнеров: возрастает их шероховатость и наблюдается деформация отдельных микроконтейнеров (рис. 3 а-ф). По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) после 20 циклов инфильтрации микроконтейнеры содержат до 22% кальция (рис. 3 г).

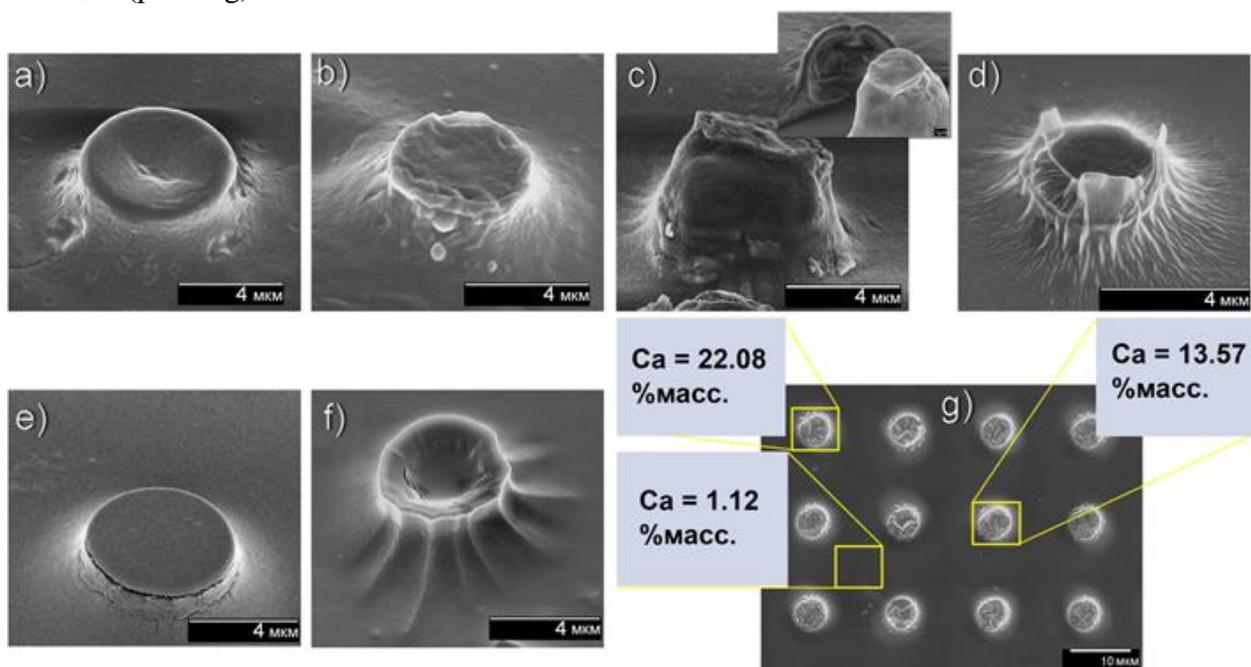


Рис. 3 – СЭМ изображения микроконтейнеров PSS/PAH (a-d) и PSS/PDADMAC (e-f) после 10 (b, c, f) и 20 (d) циклов инфильтрации; (g) – данные ЭРС микроконтейнеров после 20 циклов инфильтрации

Проведена оценка содержания неорганической фазы методом ТГА (рис. 4 а, б). На ТГА-профиле пленки, для которой предварительно была проведена инфильтрация пленки растворами солей CaCl_2 и Na_2CO_3 отмечается появление дополнительного пика в диапазоне 550-650°C, что связано с разложением сформированного в ее объеме карбоната кальция CaCO_3 до оксида кальция. В каждом случае массовые потери вещества в диапазоне 550-

650°C соответствовали массе углекислого газа в процентном соотношении. Таким образом, по приведенным данным была рассчитана массовая доля карбоната кальция в изначальной пленке. Выявлено, что с увеличением числа циклов инфильтрации происходит линейное возрастание неорганической фазы в пленке (рис. 4 с).

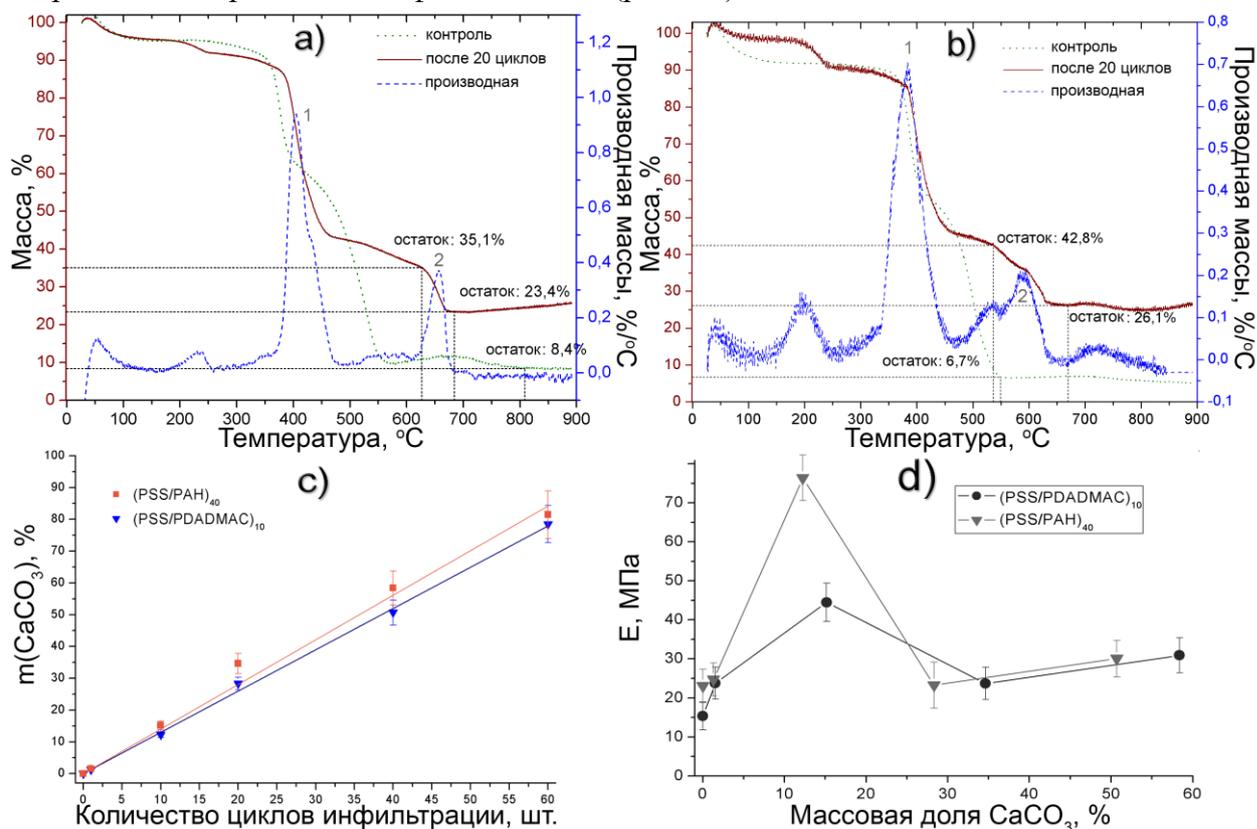


Рис. 4 – (a, b) ТГА профили микроконтейнеров составов (PSS/PDADMAC)₁₀ (a) и (PSS/PAH)₄₀ (b), контрольных (зеленая линия) и после проведения 20 циклов инфильтрации (красная линия). Синяя линия на рисунках a и b показывает производную массы. Графики (c) и (d) показывают зависимость массовой доли карбоната кальция от числа циклов инфильтрации и значения модуля Юнга микроконтейнеров, в зависимости от массовой доли карбоната кальция

Для серии образцов с различным числом циклов инфильтрации было проведено наноиндентирование отдельных микроконтейнеров с целью исследования их механических свойств. Показано, что при достижении массовой доли карбоната кальция в 15% наблюдается максимальное повышение модуля Юнга в 2,9 и 3,3 раза для композитов на основе PSS/PDADMAC и PSS/PAH, соответственно (рис. 4 d). Дальнейшее увеличение массовой доли карбоната кальция приводит к резкому снижению модуля Юнга композита. Исходя из массовой доли карбоната кальция в 15%, размера и плотности расположения пор в ПЭМ пленках можно заключить, что снижение модуля Юнга композитных пленок связано с тем, что зародыши карбоната кальция превосходят по размеру поры ПЭМ пленки и нарушают структуру композита.

Таким образом, методом последовательной адсорбции разработаны и сконструированы высокоупорядоченные микроконтейнеры на основе композитной ПЭМ пленки с включением карбоната кальция при использовании подхода к минерализации на основе принципов биоподобия [7].

В четвертой главе обсуждаются результаты экспериментов по конструированию ПЭМ пленок, включающих слои оксида графена (ПЭОГМ) методом последовательной адсорбции. Были проведены исследование микроконтейнеров, включающих от 1 до 6 слоёв оксида графена, равномерно распределенных в оболочке состава $(PSS/PAH)_{42}$ таким образом, чтобы между слоями оксида графена существовала полимерная прослойка для предотвращения скольжения листов оксида графена при взаимодействии друг с другом: $(PSS/PAH)_{20}/GO/PAH/(PSS/PAH)_{20}$; $((PSS/PAH)_{19}/GO/PAH)_2$; $((PSS/PAH)_{12}/GO/PAH)_3$ и так далее. Было показано, что 1 и 2 слоя оксида графена не вызывают значительных изменений в пленке, однако оптическое поглощение пленки при этом значительно возрастает в широком диапазоне длин волн от 500 до 1500 нм.

Далее, как было описано выше, посредством переноса описанных плёнок на противоположку были сформированы полые микроконтейнеры (рис. 5 а, b). Распределение листов оксида графена в нанокompозитной ПЭМ пленке, формирующей массив микроконтейнеров, было оценено с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) (рис. 5 d). Установлено, что при формировании пленки на подложке с массивом лунок оксид графена распределяется неравномерно, преимущественно адсорбируясь на стенках лунок.

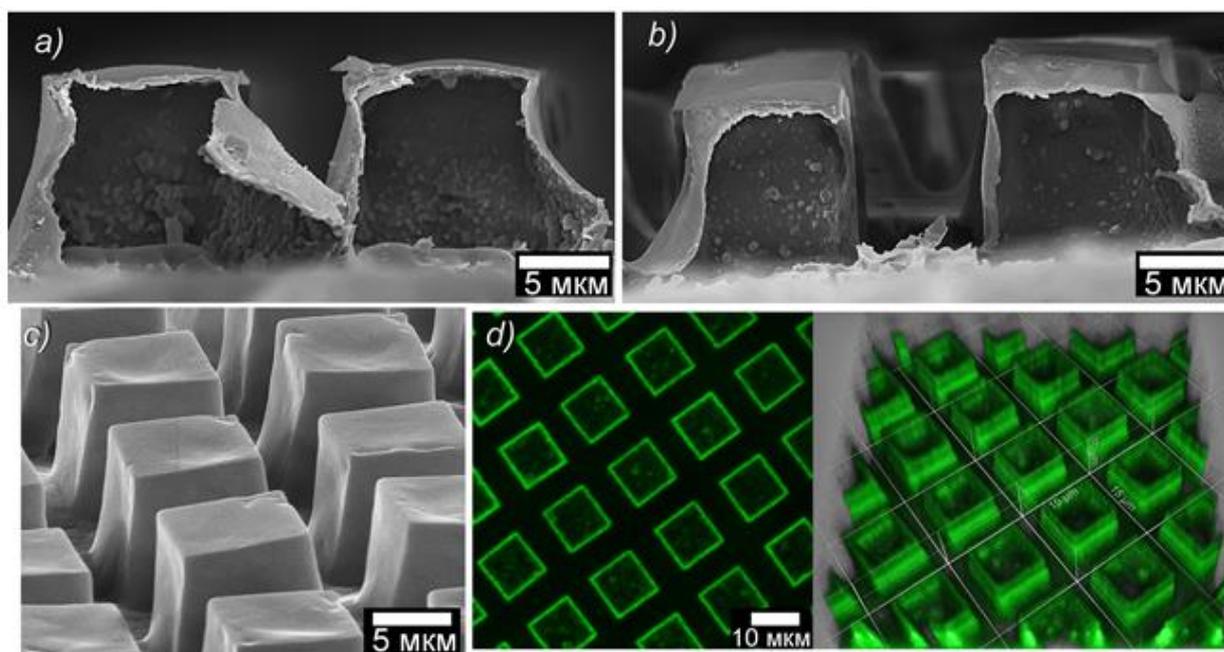


Рис. 5 (a, b, c) – СЭМ-изображения микроконтейнеров после переноса пленки на противоположку: (a) состава $(PSS/PAH)_{42}$ в разрезе; (b) состава $((PSS/PAH)_{12}/GO/PAH)_3$ в разрезе и под углом 45° (c). КЛСМ-изображение (d) и 3D реконструкция (e) пленки состава $((PSS/PAH)_{12}/GO/PAH)_3$ (возбуждение флуоресценции на длине волны 532 нм, детекция в диапазоне 560-700 нм)

Для оценки модуля Юнга была проведена математическая оценка механических свойств отдельных микроконтейнеров под действием внешней нагрузки на основе экспериментальных данных, полученных методом наноиндентирования с использованием теории упругих оболочек. Это позволило оценить значения модуля Юнга отдельных микроконтейнеров в зависимости от состава их оболочки [14]:

$$E_{кр} = \frac{a^2 \sigma_{ad} \sqrt{3(1-\nu^2)}}{2h^2}$$

где $E_{кр}$ – критическое значение модуля Юнга, ν - коэффициент Пуассона, h - толщина оболочки, a - радиус цилиндра. Наноиндентирование микроконтейнеров различного состава показало увеличение модуля Юнга при трех слоях ОГ в 3,3 раза по сравнению с контрольными ПЭМ микроконтейнерами (рис. 6).

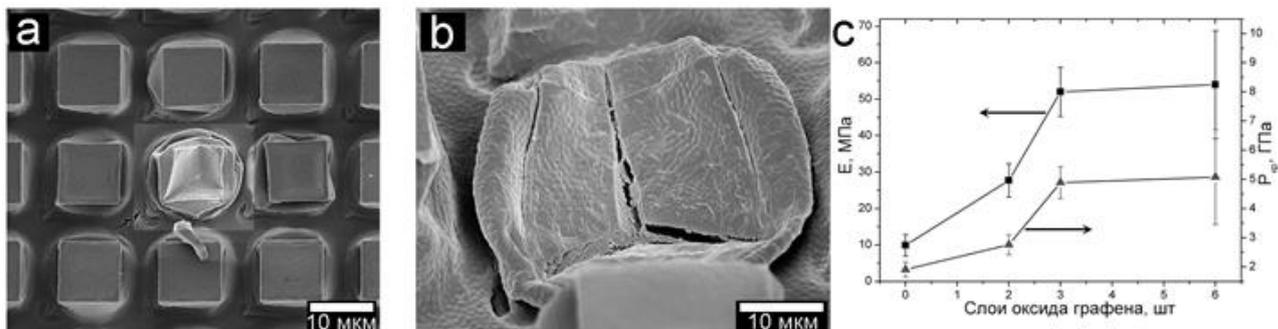


Рис. 6 – СЭМ-изображения микроконтейнеров после индентирования (a, b), и зависимость модуля Юнга и предела прочности от числа слоев оксида графена в оболочке микроконтейнера (c)

Таким образом, ПЭОГМ микроконтейнеры были получены методом последовательной адсорбции полиэлектролитов и ОГ с использованием деградируемого шаблона [6] со значительным повышением модуля Юнга и предела прочности при допировании в 5,6 и 2,8 раз, соответственно (при трех слоях оксида графена в оболочке).

Далее в главе 4 обсуждается влияние термической обработки ПЭМ пленок и микроконтейнеров на их основе на спектры флуоресценции в зависимости от их полимерного состава [4, 6, 9]. Для этого были сформированы массивы ПЭМ микроконтейнеров дополнительно инфильтрованные сульфатом декстрана. Образцы были подвергнуты отжигу при температуре 180°C, согласно описанным в литературе методикам гидротермального синтеза углеродных наноструктур. Показано, что отжиг полученных полимерных пленок приводит к появлению флуоресценции в сине-зелёной области спектра в диапазоне длин волн от 450 до 500 нм (рис. 7), при этом наличие в пленке источника углерода в виде сульфата декстрана и увеличение его содержания приводит к повышению интенсивности и равномерности флуоресценции по образцу [9]. Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов свидетельствуют о наличии углеродных структур в пленках, содержащих сульфат декстрана в ходе термической обработки, обуславливающих результирующую флуоресценцию композита (рис. 8).

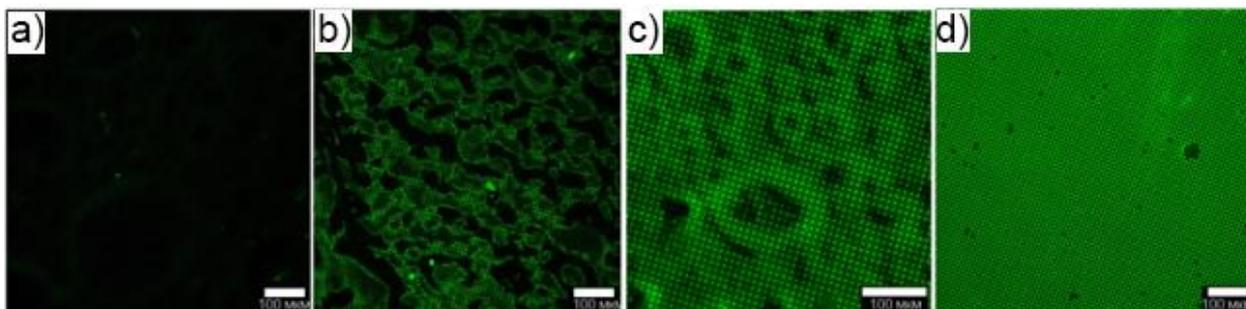


Рис. 7 – КЛСМ-изображения массива микроконтейнеров состава (PSS/PAH)₄₀ до (a) и после термической обработки при температуре 180 °С (b); КЛСМ-изображения контейнеров состава (PSS/PAH)₄₀, содержащих сульфат декстрана в низкой (c) и высокой концентрациях (d), после отжига (возбуждение флуоресценции 405 нм, детекция 450-550 нм)

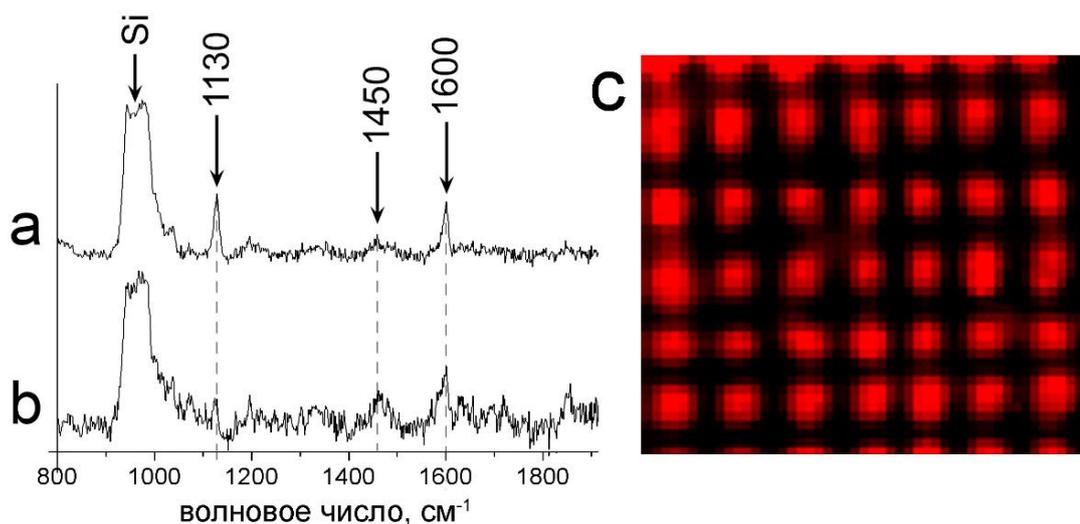


Рис. 8 – Спектроскопия комбинационного рассеяния микроконтейнеров, сформированных ПЭМ пленкой (PSS/PAH)₄₀, с сульфатом декстрана после отжига при 180 °С. Рисунок (с) показывает результаты картирования термически обработанных микроконтейнеров методом комбинационного рассеяния

В пятой главе обсуждаются исследования влияния термической обработки микроконтейнеров, сформированных ПЭМ плёнками, на массоперенос низкомолекулярных веществ через оболочки. Были исследованы суспензии микроконтейнеров, сформированных методом последовательной адсорбции на шаблонных частицах карбоната кальция. Для формирования микроконтейнеров были использованы пары синтетических (PDADMAC/PSS)₄ и природных полиэлектролитов (DS/PArg)₄ (рис. 9) [6].

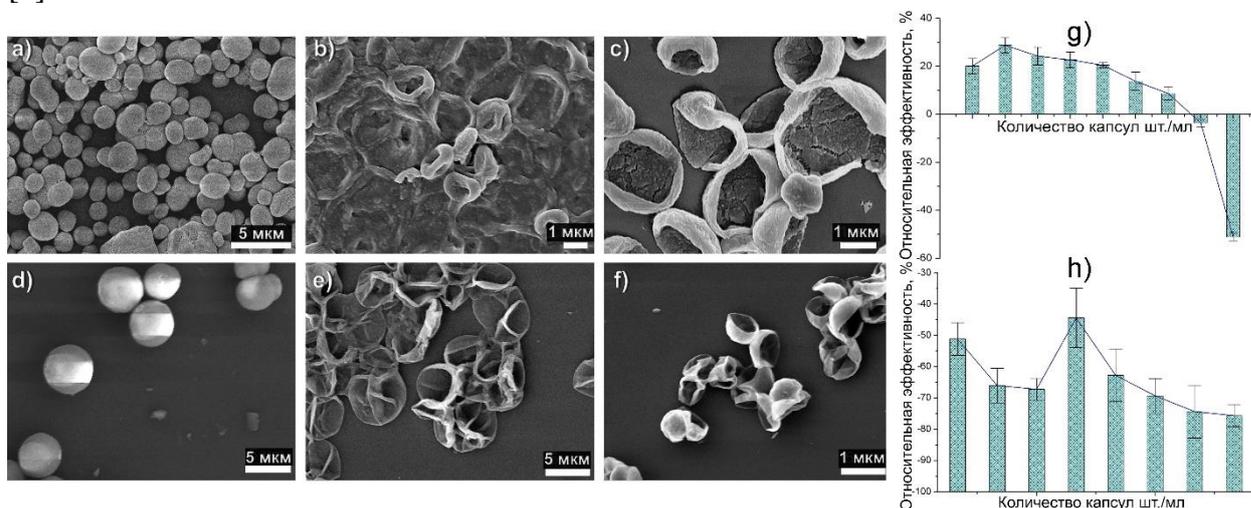


Рис. 9 – СЭМ-изображения частиц карбоната кальция (a, d); микроконтейнеров состава (PDADMAC/PSS)₄ до (b) и после (c) термической обработки, а также состава (DS/PArg)₄ до (e) и после (f) термической обработки. Рисунки (g) и (h) показывают эффективность задерживания красителя внутри контейнеров после термической обработки относительно контрольного образца (PDADMAC/PSS)₄ (g) и (DS/PArg)₄ (h)

Для оценки массопереноса низкомолекулярных веществ через ПЭМ оболочку контейнеров было осуществлено их диспергирование в растворе красителя родамин В с

концентрацией 0,33 мг/мл. После диспергирования в растворе красителя суспензии подвергали нагреву при температурах 50°C и 90°C для контейнеров состава (PDADMAC/PSS)₄ и (DS/PArg)₄, соответственно. Термическая обработка приводит к перераспределению молекулярных цепей в полиэлектролитных комплексах, а также к сокращению числа свободных зарядов в оболочке, и, как следствие, вызывает сжатие капсул с сокращением среднего размера пор в оболочке. Процессы массопереноса низкомолекулярного вещества через ПЭМ оболочку изучались путем варьирования концентрации контейнеров при неизменной концентрации красителя. Показано, что количество красителя, прошедшего через оболочку и оставшегося внутри контейнеров при термической обработке, нелинейно изменяется с изменением концентрации контейнеров в суспензии (рис. 9). При низких концентрациях микроконтейнеров в суспензии (10⁹ штук/мл) термическая обработка приводит к увеличению концентрации красителя, обнаруженного в контейнерах, на 28 ± 1% по сравнению с контрольным образцом. При повышении концентрации микроконтейнеров до 6·10⁹ в 1 мл термическая обработка приводит к обратному эффекту и количество красителя, задержанного контейнерами, сокращается на 40% по сравнению с контрольным образцом (рис. 9 g,h). Это указывает на наличие разных механизмов связывания красителя контейнерами, что может быть объяснено вкладом неравновесных зарядов в ПЭМ комплексах, которые связывают значительную часть родамина. По мере термической обработки капсул количество свободных зарядов в ПЭМ оболочке сокращается, приводя к сокращению ее вклада в процесс связывания родамина. Таким образом, впервые показано, что термическая обработка приводит к сокращению массопереноса низкомолекулярного модельного красителя Родамина Б через ПЭМ оболочку [6].

В пятой главе также обсуждается влияние допирования оболочек нанокомпозитных микроконтейнеров наночастицами магнетита на их поведение во внешнем электрическом поле. Высокая диэлектрическая проводимость наночастиц магнетита повышает диэлектрическую проницаемость композита до значений 13-20 в зависимости от его состава, что может оказать влияние на поведение нанокомпозитных ПЭМ микроконтейнеров во внешнем электрическом поле [1,2,13]. В данной главе рассматривается поведение суспензии ПЭМ микроконтейнеров, содержащих наночастицы магнетита, под действием импульсов внешнего электрического поля [3,12,14,19].

Для этого были сформированы микроконтейнеры, содержащие 1-3 слоя наночастиц магнетита в оболочке (рис. 10).

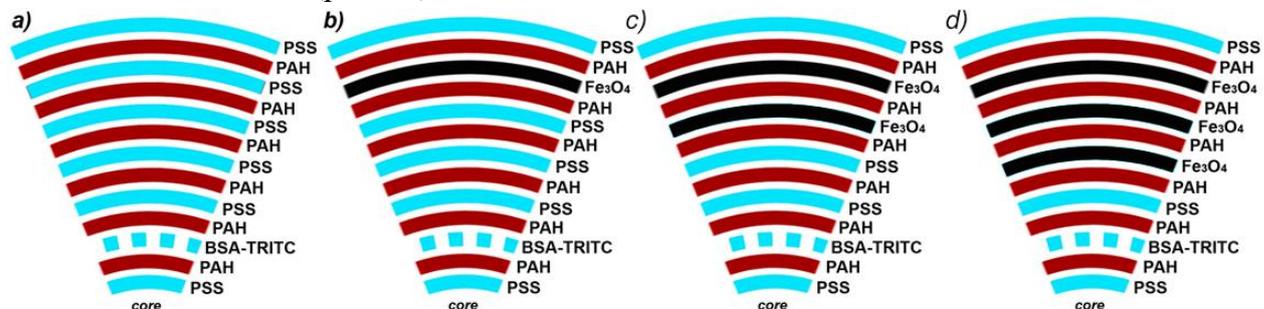


Рис. 10 – Схематическое изображение структур микроконтейнеров: (a) контрольный образец; (b-c) - микроконтейнеры, содержащие 1, 2 и 3 слоя наночастиц магнетита

Плотность наночастиц магнетита в ПЭМ оболочке составляет от $14 \cdot 10^3$ шт. на 1 мкм^2 оболочки (при одном слое наночастиц магнетита) до $42 \cdot 10^3$ шт./ мкм^2 (при трех слоях).

Предполагается, что наличие наночастиц магнетита с высокой диэлектрической проницаемостью повышает поляризуемость микроконтейнеров во внешнем электрическом поле. Таким образом, под действием поля в полярных частях микроконтейнеров будет происходить накопление ионов, локально повышающее ионную силу раствора в полярных областях оболочек капсул. Кроме того, наличие электрического поля также приводит к поляризации наночастиц магнетита в полярных частях микроконтейнеров, что инициирует возникновение сил электростатического расталкивания между ними, и, как следствие, приводит к появлению механических напряжений в оболочке [15,16].

Для оценки поведения ПЭМ микроконтейнеров под действием внешнего электрического поля была использована стандартная установка для электропорации [17,18]. С помощью электропоратора на суспензию микроконтейнеров импульсно подавали разность потенциалов $U = 1$ кВ длиной $\tau = 1 \cdot 10^{-3}$ с. Разность потенциалов, возникающая при этом между полярными частями ПЭМ микроконтейнеров, была оценена в 11 мВ. На рисунке 11 видно, что в зависимости от числа слоев магнетита в оболочке под действием электрического поля в суспензии образуются агрегаты, «бусы», а также происходит деформация микроконтейнеров, что сопровождается значительным снижением концентрации микроконтейнеров в суспензии (рис. 12) [20].

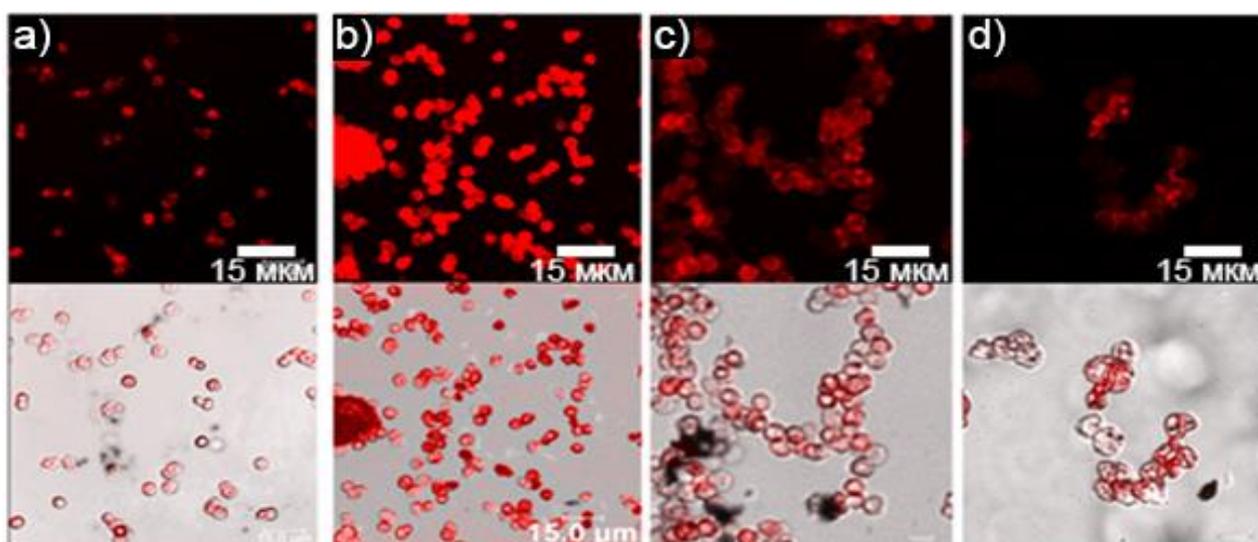


Рис. 11 – КЛСМ-изображения суспензии микроконтейнеров после приложения электрического поля напряженность 1 кВ/см: (a) - контрольный образец PSS/PAH/BSA-TRITC/(PAH/PSS)₅; (b-d) - микроконтейнеры, содержащие 1, 2 и 3 слоя наночастиц магнетита

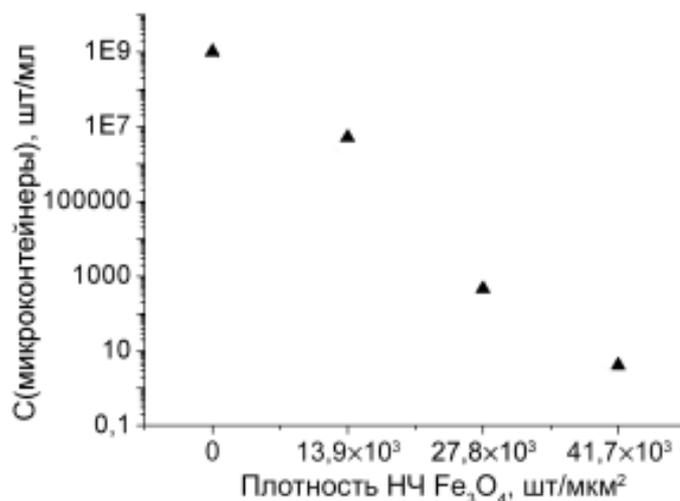


Рис. 12 – Концентрация недеформированных микроконтейнеров в суспензии после приложения электрического поля напряженностью 1 кВ/см в зависимости от числа слоев наночастиц магнетита в оболочке нанокompозитных микроконтейнеров

Эффект агрегации, объединения в «бусы», деформации и разрушения объясняется наличием в составе ПЭМ оболочки наночастиц магнетита с высокой диэлектрической проницаемостью, что способствует усилению локального электрического поля вблизи оболочки микроконтейнеров за счет поляризации наночастиц магнетита [1]. Таким образом, показан нетермический метод дистанционного вскрытия микроконтейнеров посредством приложения импульсов электрического поля.

Заключение

1. Продемонстрирована возможность минерализации ПЭМ пленок и микроконтейнеров методом инфильтрации неорганическими солями. Указанная возможность реализована на примере образования неорганической фазы карбоната кальция в ПЭМ пленке с массивом микроконтейнеров в результате инфильтрации растворами солей CaCl₂ и Na₂CO₃. Показано, что масса карбоната кальция растет пропорционально числу циклов инфильтрации солевыми растворами в диапазоне 1 – 60 циклов инфильтрации.
2. Установлено, что образование фазы карбоната кальция повышает модуль упругости и предел прочности ПЭМ пленки с максимальными значениями при массовой доле CaCO₃ в 15%. Установлено, что при массовой доле карбоната кальция 15% значения модуля Юнга для композитов на основе пар полиэлектролитов (PSS/PAH) и (PSS/PDADMAC) увеличиваются в 3,3 и 2,8 раза, соответственно, по сравнению с неминерализованными образцами.
3. Методом последовательной адсорбции полиэлектролитов с использованием шаблона получены композитные пленки и микроконтейнеры, содержащие слои оксида графена. Показано, что оксид графена преимущественно распределяется в стенках микроконтейнеров и оптимальное число его слоев не превышает трёх. Допирование тремя слоями оксида графена пленок микроконтейнеров усиливает механические свойства микроконтейнеров: предел прочности увеличивается в 2,9 раза, модуль Юнга возрастает в 5,6 раза по сравнению с исходной ПЭМ пленкой.
4. Полученные композитные пленки на основе полиэлектролитов и углеродных наноструктур интенсивно поглощают свет в широком диапазоне длин волн, что

позволяет использовать лазерное излучение для разогрева композитных пленок, а также вскрытия микроконтейнеров на их основе. Воздействие лазерного излучения на длинах волн 530 нм, 800 нм, 1000 нм и 1200 нм разрушает полые микроконтейнеры с включенными углеродными наноструктурами.

- Исследование температурного воздействия на физико-химические свойства ПЭМ микроконтейнеров различного состава показало, что термическая обработка ПЭМ пленок при 180 °С в присутствии сульфата декстрана приводит к образованию углеродных структур, обладающих флуоресценцией с максимумом эмиссии на длине волны 450 нм. На примере микроконтейнеров состава (PDADMAC/PSS)₄ показано, что температурная обработка ПЭМ оболочек микроконтейнеров снижает их проницаемость для низкомолекулярного красителя родамин Б в водных растворах на 28%.
- Показано, что наличие наночастиц магнетита в ПЭМ оболочке позволяет сенсibilизировать микроконтейнеры ко внешнему электрическому полю, в частности, приводит к агрегации и разрушению микроконтейнеров. Также установлено, что процент разрушенных микроконтейнеров увеличивается с ростом числа фракции наночастиц магнетита.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации из Перечня ВАК, рецензируемых научных изданий, индексируемых в базах данных Web of Science и SCOPUS

- А.В. Ермаков**, В.П. Ким, А.С. Чумаков, И.А. Горбачев, Д.А. Горин, И.В. Видяшева, Г.Б. Хомутов **Управление целостностью нанокомпозитных микроструктур на основе липидов, полимеров и неорганических наночастиц в электрическом поле** // Изв. Сар. ун-та. Новая серия. Серия Физика. – 2013. – Т. 2(13). – С. 57–61.
- V.P. Kim, **A.V. Ermakov**, E.G. Glukhovskoy, A.A. Rakhnyanskaya, Y.V. Gulyaev, V.A. Cherepenin, I.V. Taranov, P.A. Kormakova, K.V. Potapenkov, N.N. Usmanov, A.M. Saletsky, Y.A. Koksharov, G.B. Khomutov **Planar nanosystems on the basis of complexes formed by amphiphilic polyamine, magnetite nanoparticles, and DNA molecules** // Nanotechnologies in Russia. – 2014. – V.5–6 (9). – P. 280–287.
- А.В. Ермаков**, С.Б. Вениг **Перспективы развития биоподобных гибридных материалов на основе метода полиионной сборки** // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т.4 (18). – С. 383–389.
- A.V. Ermakov**, S.H. Lim, S. Gorelik, A.P. Kauling, R.V.B. de Oliveira, A.H. Castro Neto, E. Glukhovskoy, D.A. Gorin, G.B. Sukhorukov, M. V. Kiryukhin **Polyelectrolyte-Graphene Oxide Multilayer Composites for Array of Microchambers which are Mechanically Robust and Responsive to NIR Light** // Macromolecular Rapid Communications. – 2019. – V.5 (40). – P. 1700868.
- A.V. Ermakov**, O.A. Inozemtseva, D.A. Gorin, G.B. Sukhorukov, S. Belyakov, M.N. Antipina **Influence of Heat Treatment on Loading of Polymeric Multilayer Microcapsules with Rhodamine B** // Macromolecular Rapid Communications. – 2019. – V.5 (40). – P. 1800200.
- O.A. Sindeeva, E.S. Prikhodzhenko, **A.V. Ermakov**, D.N. Bratashov, A.M. Vostrikova, V.S. Atkin, B.N. Khlebtsov, A. V. Sapelkin, I.Y. Goryacheva, G.B. Sukhorukov **Carbon dot**

- aggregates as an alternative to gold nanoparticles for the laser-induced opening of microchamber arrays** // *Soft Matter*. – 2018. – V.44 (14). – P. 9012–9019.
7. **A.V. Ermakov**, E.S. Prikhozhenko, P.A. Demina, I.A. Gorbachev, A.M. Vostrikova, A. V. Sapelkin, I.Y. Goryacheva, G.B. Sukhorukov **Composite multilayer films based on polyelectrolytes and in situ-formed carbon nanostructures with enhanced photoluminescence and conductivity properties** // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2019. – V.136(27). – P.47718-47725.
 8. A.N. Khan, **A. Ermakov**, G. Sukhorukov, Y. Hao **Radio frequency controlled wireless drug delivery devices** // *Applied Physics Reviews*. – 2019. – V.6, P. 041301
 9. **A.V. Ermakov**, V.L. Kudryavtseva, P.A. Demina, R.A. Verkhovskii, J. Zhang, E.V. Lengert, A.V. Sapelkin, I.Yu. Goryacheva, G.B. Sukhorukov **Site-specific release of reactive oxygen species from ordered arrays of microchambers based on polylactic acid and carbon nanodots** // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2020. – V. 8. – P.7977-7986.
 10. А.В. Ермаков, Е.В. Ленгерт, М.С. Савельева, Г.Б. Сухоруков **Electrically induced opening of composite PLA/SWCNT microchambers for implantable drug depot systems** // *Изв. Сар. ун-та. Новая серия. Серия Физика*. – 2020. – Т. 20(4). – С. 311–314.

Иные публикации (статьи в сборниках материалов конференций)

11. **А.В. Ермаков**, Е.Г. Глуховской Новые микрокапсулы на основе липосом и исследование вскрытия нанокompозитных микроструктур электрическим полем // *Научные исследования студентов саратовского государственного университета: материалы итог. студ. конф.* – Саратов: Изд-во Сарат. Ун-та. – 2013
12. **A.V. Ermakov**, M.V. Lomova, A.S. Chumakov, I.A. Gorbachev, V.P. Kim, D.A. Gorin Processes in Suspensions of Nanocomposite Microcapsules Exposed to External Electric Fields // *Proc. SPIE 9917 Saratov Fall Meeting 2015: Third International Symposium on Optics and Biophotonics and Seventh Finnish-Russian Photonics and Laser Symposium (PALS) 0277 - 786X*. 2016.
13. G.B. Khomutov, V.P. Kim, **A.V. Ermakov**, Yu. A. Koksharov, P.A. Rakhnyanskaya, A.A. Yaroslavov, A.V. Sybachin, E.G. Yaroslavova, E.G. Glukhovskoy, D.A. Gorin, Yu.V. Gulyaev, I.V. Taranov, New Colloid Nanocomposite Vesicles and Capsules Based On the Complexes of Polymers, Lipids, Amphiphiles, And Functional Nanoparticles: Synthesis, Structure, Properties and Remote Activation // *IV International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics (IC – ССРСМ 2013)*. – Thesis of reports. – Москва: Изд - во МГУ. – 2013. – С. 55 - 57
14. **Ермаков А.В.**, Ким В.П., Чумаков А.С., Горбачев И.А., Горин Д.А., Видяшева И.В., Хомутов Г.Б., Глуховской Е.Г Nanocomposite micro vesicles of different nature in an external electric field *Mater.5th Int. Conf. «The nanoparticles and nanostructured coatings microcontainers: technology, properties and applications»* 9 - 10 May 2014. University of Ghent, Belgium, 2014, pp. 25 – 26
15. **Ермаков А.В.**, Ким В.П., Чумаков А.С., Горбачев И.А., Горин Д.А., Глуховской Е.Г Langmuir monolayers and nanocomposite microcapsules in external electric fields «*ICOMF15 - LB15 International conference on organized molecular films*», *Mater.15th Int. Conf.* 9 - 11 July 2014. Sogang University, South Korea, 2014, p. 213
16. **Ермаков А.В.**, Ким В.П., Чумаков А.С., Горбачев И.А., Видяшева И.В., Петрова Н.В., Горин Д.А., Хомутов Г.Б., Глуховской Е.Г. Управление целостностью

нанокompозитных микроструктур на основе липидов, полимеров и неорганических наночастиц в электрическом поле / Современная химическая физика XXVI симпозиум. Сб. тезисов докладов конференции. 20 сентября - 1 октября 2014, г. Туапсе. 2014. 384 с. С.236.

17. **A.V. Ermakov**, A.S. Chumakov, V.P. Kim, I.A. Gorbachev, I.V. Vidyasheva, D.A. Gorin, G.B. Khomutov, E.G. Glukhovskoy Effect of Electric Field Applied Upon Langmuir Monolayers, Decorated Cells and Nanocomposite Microcapsules / Mater. 2nd Int. Sch. And Conf. «Saint – Petersburg OPEN 2015». – 6 - 8 april 2015. – St. Petersburg, Russia, 2015, pp. 87 - 89
18. **A.V. Ermakov**, A.S. Chumakov, I.A. Gorbachev, D.A. Gorin, E.G. Glukhovskoy Addressable Electrochemically Induced Release of Bioactive Substances from Ordered Arrays of Nanocomposite Chambers / Матер. 6 - ой междунар. конф. 21 - 24 Мая 2015. Саратов, Российская Федерация «Nanoparticles, Nanostructured Coatings and Microcontainers: Technology, Properties, Applications». – Саратов: СГУ, 2015. – С.27 - 29
19. **A.V. Ermakov**, A.S. Chumakov, V.P. Kim, I.A. Gorbachev, I.V. Vidyasheva, D.A. Gorin, G.B. Khomutov, E.G. Glukhovskoy Effect of Electric Field Applied Upon Langmuir Monolayers, Decorated Cells and Nanocomposite Microcapsules / III Международная научная Интернет-конференция: материалы конф. (Казань, 29 января 2015 г.): в 2 т. / Сервис виртуальных конференций Рах Grid; сост. Синяев Д. Н. - Казань: ИП Синяев Д. Н., 2015. - Т. 2. -308с. 118-125 с.
20. **A.V. Ermakov**, M.V. Lomova, A.S. Chumakov, I.A. Gorbachev, V.P. Kim, D.A. Gorin, E.G. Glukhovskoy Modification of Polyelectrolyte Microcapsules and Living Cells for The Purpose of Sensitization to External Electric Fields Mater. 4th International Conference on Environment, Chemistry and Biology ICECB. - November 19 - 21, 2015. - Auckland, New Zealand, pp.45 - 46