

ДИСТАНЦИОННАЯ АКТИВАЦИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ С ПОМОЩЬЮ ИМПУЛЬСНОГО МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Ю. В. Гуляев¹, В. А. Черепенин¹, И. В. Таранов¹, В. А. Вдовин¹,
Г. Б. Сухоруков², Д. А. Горин³, Г. Б. Хомутов^{1,4}

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

² The School of Engineering and Materials Science, Queen Mary, University of London

³ Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

⁴ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Статья получена 16 декабря 2014 г.

Аннотация. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований дистанционного импульсного микроволнового воздействия на полиэлектролитные нанокompозитные микрокапсулы (ПНМК). В качестве микроволнового воздействия использовалось импульсное излучение с длительностью импульсов порядка 5 нс в восьмимиллиметровом диапазоне длин волн с мощностью порядка 1 МВт. Микрокапсулы содержали 3 слоя неорганических наночастиц оксида железа (Fe_3O_4) с характерным размером 6-10 нм. С помощью методов просвечивающей электронной микроскопии обнаружен эффект дистанционного импульсного микроволнового воздействия на ПНМК, заключающийся в существенном изменении структуры оболочек ПНМК, в частности, их разрушении.

Ключевые слова: капсулы, структура, наночастицы, оксид железа Fe_3O_4 , полиэлектролиты, импульсы микроволнового поля.

Abstract. This paper presents the results of experimental studies of effects of remote pulsed microwave exposure on polyelectrolyte nanocomposite microcapsules (PNMC). The microwave radiation of a pulsed with a pulse duration of about 5 ns with eight-millimeter wavelength range with a power of about 1 MW was used. The microcapsules contained 3 layers of inorganic iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles with a typical size of 6-10 nm. With the use of transmission electron microscopy the effect

of remote pulsed microwave exposure on PNMC was discovered consisted in substantial changes of the structure of PNMC including their destruction.

Keywords: capsule, structure, nanoparticles, iron oxide Fe_3O_4 , polyelectrolytes, microwave field pulses.

1. Изготовление полых полиэлектролитных микрокапсул.

Получение органических микрокапсул осуществлялось методом полиионной сборки. Полиион представляет собой ион, имеющий несколько заряженных групп одного знака. Технология получения полиионных слоев состояла в следующем. Положительно заряженная подложка помещалась в полианионный раствор. Отрицательно заряженные полианионы адсорбировались на катионную поверхность, в результате чего заряд поверхности становится отрицательным. Затем подложка переносилась в поликатионный раствор, где положительно заряженные макромолекулы адсорбировались на анионную поверхность и, в свою очередь, изменяли ее заряд на положительный. В результате, формировался бислой из двух типов макромолекул, имеющих противоположные заряды. При получении микрокапсул создавалось ядро, которое затем помещалось в раствор полиионных молекул – полиэлектролитов. Размеры и форма ядра определяли размеры и форму получаемых микрокапсул. После адсорбции на ядро полиионных молекул производилось центрифугирование суспензии с последующей промывкой. После этого аналогично наносились следующие полиионные слои.

Исследуемые в данной работе микрокапсулы были получены с помощью метода полиионной сборки. В качестве ядер использовались микрочастицы на основе полистирола диаметром 10,25 мкм с дисперсией 0.09 мкм. Для создания оболочки применялись полиионные соединения полистиролсульфонат натрия (PSS) и полиаллиламингидрохлорид (PAH). Оболочка капсул содержала 16 слоев PAH и PSS, толщина каждого слоя составляла 2 нм. Капсулы были приготовлены по методике, описанной в работах [1-9]. Микрокапсулы

содержали 3 слоя неорганических наночастиц оксида железа (Fe_3O_4) с характерным размером 6-10 нм (Рис. 1.). Все капсулы были двух видов: либо автоклавированные, либо нет. Под автоклавированием в данном случае понимается выдерживание капсул при температуре 120 °С в течение 20 мин (при давлении $2,25 \cdot 10^5$ Па).

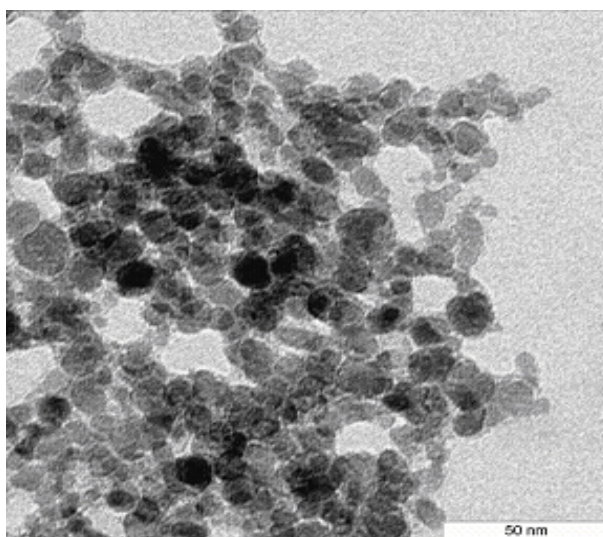


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение наночастиц Fe_3O_4

2. Описание установки импульсного микроволнового воздействия на полиэлектролитные нанокompозитные микрокапсулы.

Основой установки является релятивистский микроволновый генератор на базе малогабаритного сильноточного ускорителя, обеспечивающий излучение в восьмимиллиметровом диапазоне длин волн с длительностью ~ 5 нс на полувысоте с мощностью порядка 1 МВт и работающего с частотой следования импульсов не более 0,1 Гц. Блок-схема установки показана на Рис. 2. Установка состоит из релятивистского генератора 1 с излучающим рупором 8; малогабаритного сильноточного ускорителя 2 с управляемым разрядником блока зарядки 3; блока поджига управляемого разрядника 4; синхронизатора 5 (генератор ГИ-1) и блока питания соленоида 6. Импульс микроволнового излучения регистрировался полупроводниковым детектором 10 и скоростным осциллографом 7.

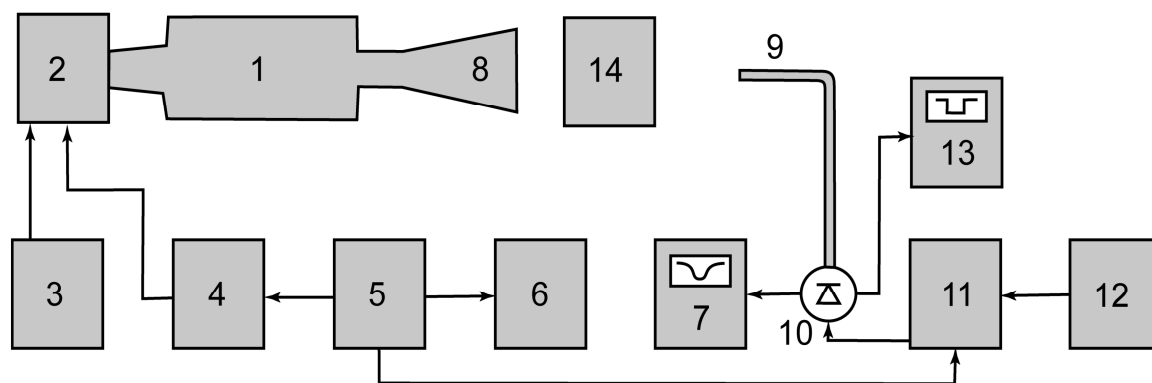


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – релятивистский микроволновый генератор; 2 – сильноточный ускоритель; 3 – блок зарядки; 4 – блок поджига управляемого разрядника; 5 – блок синхронизации; 6 – блок питания соленоида; 7 – скоростной осциллограф; 8 – выходной рупор; 9 – приемный волновод; 10 – полупроводниковый детектор; 11 – блок импульса смещения; 12 – блок питания; 13 – контрольный осциллограф, 14 – расположение объектов воздействия (ПНМК).

Конструкция компактного сильноточного ускорителя была разработана на основе серийного импульсного рентгеновского аппарата [10].

Пучок электронов формировался при помощи электронной пушки, собранной на стеклянном изоляторе от рентгеновской трубки, на котором был закреплен катододержатель с трубчатым катодом.

Кольцевой катод со взрывной эмиссией позволял получать трубчатый пучок диаметром 5 мм и толщиной стенок 0,5 мм. Измерение проходящего тока, который осаждался на трубчатом коллекторе, производилось малоиндуктивным шунтом. Полный ток регистрировался аналогичным шунтом, расположенным в районе катодного узла.

Максимальная величина амплитуды импульсного тока пучка составляет 700 А, длительность импульса при этом составляла 10 – 12 нс по основанию. Конструкция коаксиального диода позволяла изменять ток в импульсе от 500 А

до 700 А, изменяя расстояние катод-анод, посредством перемещения замедляющей системы.

Транспортировка электронного потока в пространстве взаимодействия 4 обеспечивалась продольным магнитным полем с напряженностью до 45 кЭ, создаваемым импульсным секционированным соленоидом 5 с естественным охлаждением обмоток. Блок питания соленоида включал конденсаторный накопитель (два конденсатора К 41-И7 емкостью 20 мкФ, заряжаемых до напряжения 4,75 кВ), зарядное устройство, тиристорный коммутатор с системой рекуперации энергии. Система рекуперации тиристорного коммутатора позволяла работать с частотой повторения до 10 имп/мин без перегрузки высоковольтного выпрямителя. Получение большей частоты повторения ограничивалось, в основном, перегревом соленоида.

Синхронизация блоков осуществляется генератором ГИ-1. Наличие свободных каналов синхронизации позволяет осуществлять опережающий запуск детектора и другой измерительной аппаратуры.

Для генерации электромагнитных колебаний при продольном взаимодействии электронного потока и электромагнитного поля удобны конструкции, состоящие из круглого волновода, периодически нагруженного диафрагмами различной формы.

Импульсный релятивистский генератор может содержать несколько различных секций замедляющей структуры типа диафрагмированного волновода. В секциях происходит взаимодействие на частотах, близких к частоте отсечки, или на частотах, находящихся вне полосы прозрачности. Выбором длин секций и участков дрейфа, отверстий связи и граничных частот можно в принципе получить высокоэффективное взаимодействие потока и поля при коротких импульсах питающего напряжения, характеризующееся высокими электронными КПД.

Диафрагмированный волновод собирался из отдельных диафрагм, изготовленных из нержавеющей стали и помещенных внутрь тонкостенной гильзы, имеющей со стороны катода запердельное для рабочей моды

генератора E_{01} сужение, диаметром 5,9 мм, а с другой стороны – конический переход на сверхразмерный волновод.

Во внешний волновод позволяет вставлять сборные элементы замедляющей структуры с различными периодами. Из пространства взаимодействия – диафрагмированный волновод – излучение выводится через вакуумное окно, отделяющее вакуумное пространство экспериментальной установки от внешней среды. Остаточное давление газов в рабочем пространстве генератора не превышает 10^{-4} Тор и обеспечивается диффузионным насосом без вымораживания паров масла.

Таким образом, экспериментальная установка, использованная для воздействия на ПНМК обеспечивает генерацию серии микроволновых-импульсов с частотой следования импульсов до 0,1 Гц, длительностью импульсов порядка 5 нс на длине волны ~ 8 мм и мощностью до 1 МВт для удаленного импульсного микроволнового -воздействия на ПНМК.

3. Схема и результаты эксперимента, демонстрирующего эффект импульсного микроволнового воздействия на ПНМК.

Для исследования эффектов удаленного импульсного микроволнового воздействия на полиэлектrolитные нанокomпозитные микрокапсулы, существенно изменяющие, в частности, разрушающие, их оболочки была использована следующая схема эксперимента. Вблизи выходного рупора вышеописанной установки импульсного микроволнового воздействия (Рис. 2.) (на расстоянии порядка 10 см от рупора) были расположены кюветы с водной суспензией специально созданных полых ПНМК с характерным размером порядка 10 мкм, оболочки которых содержали три слоя наночастиц оксида железа (Fe_3O_4). Водные суспензии полых ПНМК подвергались воздействию серии из 10 импульсов коротких микроволновых импульсов с частотой следования импульсов 0,1 Гц, длительностью импульсов порядка 5 нс с длиной волны ~ 8 мм и мощностью до 1 МВт.

Контроль изменения структуры оболочки ПНМК осуществлялся методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) следующим образом. Водные суспензии ПНМК переносились и высушивались на специальных подложках, пригодных для изучения методами ПЭМ. Полученные таким образом образцы полых ПНМК исследовались методами ПЭМ до и после удаленного микроволнового воздействия.

Характерная структура ПНМК, полученная методами ПЭМ, до удаленного микроволнового воздействия приведена на Рис. 3.

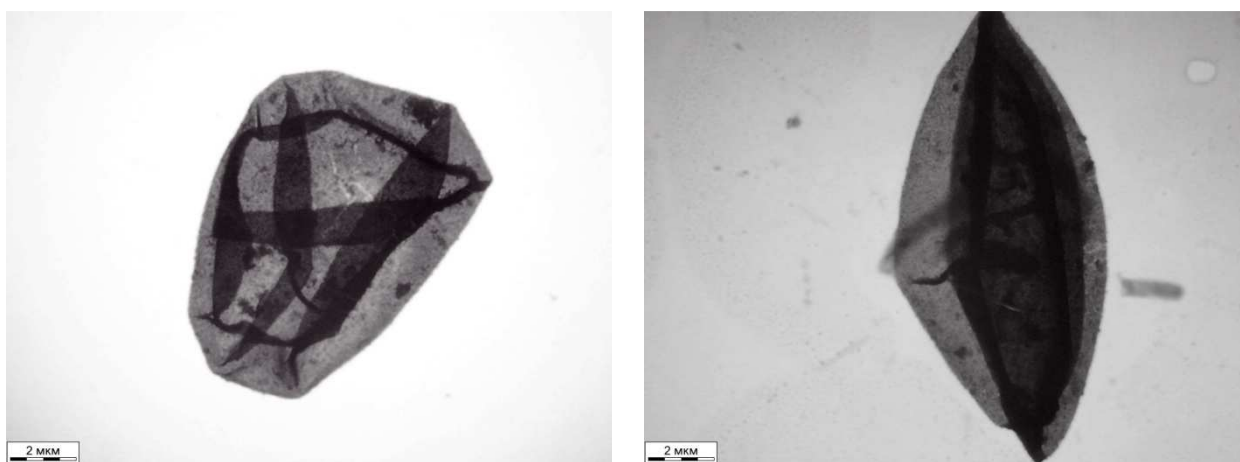


Рис. 3.а. ПЭМ изображения изолированных полых ПНМК до дистанционного микроволнового воздействия

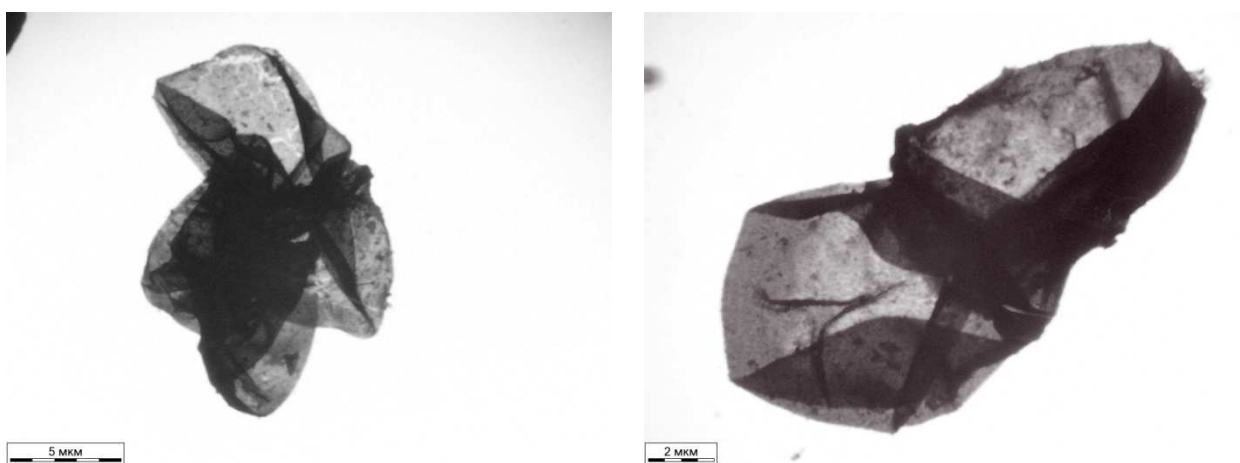
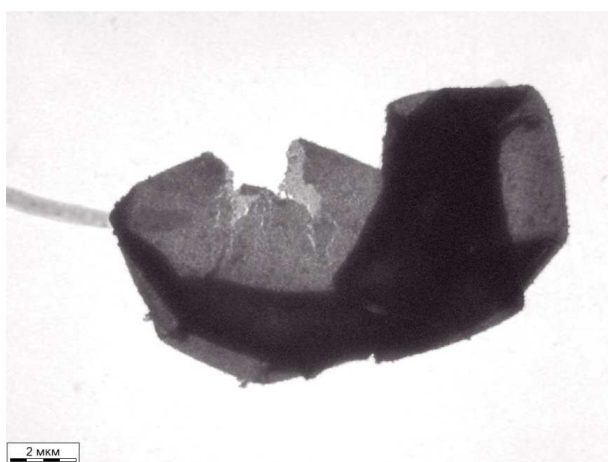


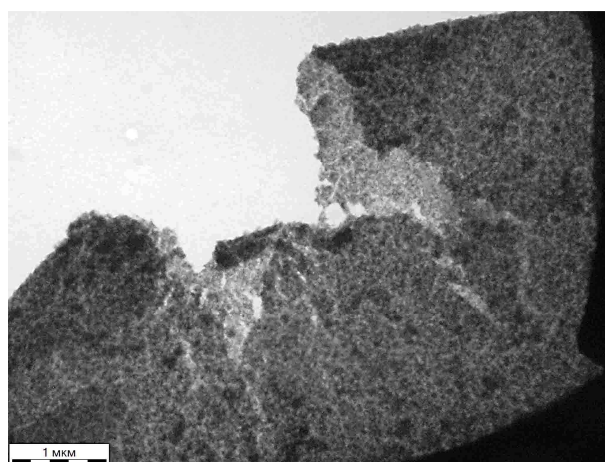
Рис. 3.б. ПЭМ изображения агрегированных состояний полых ПНМК до дистанционного микроволнового воздействия

Как следует из приведенных ПЭМ изображений полых ПНМК (Рис. 3.) оболочка ПНМК до дистанционного микроволнового воздействия является цельной, не имеет видимых разрывов, содержит плотноупакованный слой металлосодержащих наночастиц. Характерный размер ПНМК составляет приблизительно 10 мкм. ПНМК встречаются как в изолированном состоянии, так в виде агрегатов двух и более капсул.

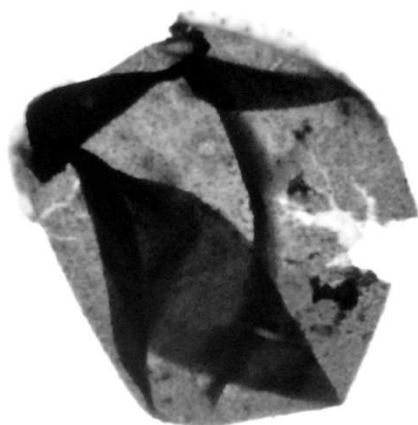
Изображение характерной структуры ПНМК, после удаленного микроволнового воздействия, полученное методами ПЭМ, представлено на Рис. 4.



4.а.



4.б.



4.в.

Рис. 4. ПЭМ изображения полых ПНМК после дистанционного микроволнового воздействия

Как следует из приведенных выше ПЭМ изображений полых ПНМК (Рис. 4.) оболочка ПНМК после импульсного микроволнового воздействия претерпевает явные и существенные изменения – появляются крупные дефекты структуры оболочки ПНМК, представляющие собой разрывы оболочки размером, сравнимым с размером самой ПНМК.

Таким образом, в результате проведенного в данной работе экспериментального исследования продемонстрирован эффект дистанционного импульсного микроволнового воздействия на полиэлектролитные нанокompозитные микрокапсулы, заключающийся в существенном изменении структуры оболочек ПНМК, в частности, их разрушении.

Работа поддержана Российским Научным Фондом, проект 14-12-01379.

Литература

- [1]. Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F., et al. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1998. V. 37. P. 2202.
- [2]. Shchukin D.G., Sukhorukov G.B., Möhwald H. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2003. V. 42. P. 4472.
- [3]. G.B. Sukhorukov, E. Donath, S.A. Davis, Lichtenfeld, F. Caruso, V.I. Popov, H. Möhwald // *Polym. Adv. Technol.* 9 (1998) 759.
- [4]. Radtchenko I.L., Sukhorukov G.B., Leporatti S., Khomutov G.B., Donath E., Mohwald H., Assembly of alternated multivalent ion/polyelectrolyte layers on colloidal particles. Stability of the multilayers and encapsulation of macromolecules into polyelectrolyte capsules // *J. Colloid. Interface Sci.*, 2000, V.230(2), p.272-280.
- [5]. G.B. Sukhorukov, A. Antipov, A. Voigt, E. Donath, H. Möhwald pH-Controlled Macromolecule Encapsulation in and Release from Polyelectrolyte Multilayer Nanocapsules // *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, Vol. 22, 44-46.

- [6]. В.В.Кислов, Д.А. Горин, Д.Г. Щукин, А.И. Михайлов, К. Кёлер, С.А. Сергеев, С.А. Портнов, И.В. Таранов, Г.Б. Сухоруков // Письма ЖТФ, 2006, 32, вып 2, с. 45-50.
- [7]. Gorin D.A., Shchukin D.G., Koksharov Yu.A., Portnov S.A., Köhler K., Taranov I.V., Kislov V.V., Khomutov G.B., Möhwald H., Sukhorukov G.B., Effect of microwave irradiation on composite iron oxide nanoparticle/polymer microcapsules // Proceedings of SPIE, 2007, Vol.6536, №653604.
- [8]. V.P. Kim, A.V. Ermakov, E.G. Glukhovskoy, A.A. Rakhnyanskaya, Yu.V. Gulyaev, V.A. Cherepenin, I.V. Taranov, P.A. Kormakova, K.V. Potapenkov, N.N. Usmanov, A.M. Saletsky, Yu.A. Koksharov, and G.B. Khomutov // *Nanotechnologies in Russia*, 2014, Vol. 9, N 5–6, 280–287.
- [9]. Т.В. Букреева, Л.А. Фейгин, Нанокapsулы из полимеров // *Природа*, 2013, № 12, С. 78-84.
- [10]. Ельчанинов А. С., Коровин С. Д., Месяц Г. А. и др. // Генератор мощных наносекундных импульсов СВЧ-излучения миллиметрового диапазона // Сильноточные импульсные электронные пучки в технологии. Новосибирск: Наука. 1983. С. 152-155.