
УДК 615.012.014

**МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЕ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ
РАСПИРЕНИИ В ФОНОВЫЙ ГАЗ СУСПЕНЗИИ TiO_2 ,
В РАСТВОРЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO_2**

К.А. Татаренко*, А.В. Лазарев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия*

*kiratatarenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 9.07.2015 г.

Проведено микрокапсулирование наночастиц диоксида титана в полиэтиленгликоле PEG 8000 при импульсном расширении струи раствора полимера в сверхкритическом диоксиде углерода в фоновую среду из гексафторида серы и диоксида углерода. При этом на подложке осаждаются либо микрокапсулы глобуллярной формы, либо пленка, состоящая из продукта объемной межмолекулярной конденсации клубков. Изучена зависимость качества и состава осажденного из струи продукта от типа фонового газа и его давления в интервале от 0,125 до 3 атм.

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, микрокапсулирование, импульсная сверхзвуковая струя, наночастицы TiO_2 .

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы огромное внимание привлечено к сверхкритическим флюидам как с фундаментальной точки зрения, так и в плане их нарастающего промышленного использования [1]. Одним из направлений их применения в различных областях (от фармацевтики, катализа и косметики до электронной промышленности и космических исследований) является микрокапсулирование [2, 3]. Исследования и разработки в области технологии микрокапсулирования в значительной степени посвящены полимерным микрокапсулам, получаемым с использованием сверхкритического (СК) диоксида углерода. Основа микрокапсулирования — коллапс молекулы полимера в переходе «клубок—глобула». Изучение условий этого перехода и качества образующихся при этом глобул представляется важным для оптимизации процесса микрокапсулирования и синтеза микрокапсул с заданными свойствами.

Удобным инструментом для изучения коллапса полимерных молекул являются импульсные газодинамические струи, поскольку в экспериментах с ними можно реализовать практически идеальные условия существования одиночных, не взаимодействующих друг с другом полимерных молекул (высокое разрежение в процессе расширения струи). Кроме того, варьирование экспериментальных параметров, таких как условия в источнике (температура, давление, состав суспензии), давление фонового газа в камере напуска и расстояние «сопло—мишень», позволяет менять свойства образующихся микрокапсул (размер, состав) и фиксировать момент перехода «клубок—глобула». Изменение же длительности импульсов и их

суммарного количества позволяет контролировать поверхностную плотность микрокапсул на подложке и тем самым исключать их коагуляцию.

Настоящая работа является продолжением работы [4], в которой изучались условия образования и состав микрокапсул TiO₂ при импульсном расширении струи раствора полиэтиленгликоля в СК-CO₂ в фоновый газ — гелий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробная схема экспериментальной установки представлена в работе [4]. Объем реактора для приготовления СК флюида составлял 60 см³; максимально допустимые давление и температура — 300 атм и 580 К соответственно. Источником импульсной струи служило коническое сопло (диаметр горловины 0,5 мм, выходной диаметр на срезе сопла 4 мм, длина 25 мм). Подложками для осаждения служили пластины из меди с рабочей поверхностью диаметром 5 мм, помещенные в камеру напуска на расстоянии 10 см от среза сопла. В качестве фонового газа использовались гексафторид серы и диоксид углерода, которые напускались из баллона.

Влияние давления фонового газа в камере напуска на образование микрокапсул диоксида титана исследовалось в диапазоне 0,125—3 атм. Основой предложенного метода является импульсное расширение супензии нерастворимого компонента (ядро микрокапсул) в растворе полимера (основа оболочки микрокапсул) в СК-CO₂. В нашем случае это супензия TiO₂ в растворе полиэтиленгликоля PEG 8000 в СК-CO₂; растворимость полимера повышалась добавлением этанола.

Оптимальный состав смеси (в весовых процентах — 70,4 CO₂, 27,1 этанола, 2,2 PEG 8000 и 0,3 TiO₂) был выбран согласно работе [5]. Расчет необходимого количества диоксида углерода выполнялся на основе уравнения Редлиха — Квонга [6]. Это двухпараметрическое уравнение с хорошей точностью описывает экспериментальную $p - V - T$ зависимость для СК-CO₂ [7]. При расчете на данный реактор навеска диоксида титана составила 0,87 г, PEG 8000 — 0,96 г и этанола — 13,41 г, а объем CO₂ — около 12,7 л при давлении и температуре напуска 1 атм и 295 К соответственно.

Осаждение из струи на подложку проводилось следующим образом: предварительно в реактор загружались необходимые количества TiO₂, PEG 8000, этанола и выполнялась его герметизация. Затем осуществлялся контролируемый с помощью расходомера напуск в реактор рассчитанного количества газообразного CO₂ с одновременным вымораживанием его жидким азотом. Температура и давление в реакторе устанавливались 313 К и 110 атм соответственно. Для достижения однородности супензия перемешивалась мешалкой. Блок управления подавал на клапан импульс напряжения длительностью 400 мкс, в течение которого клапан оставался в открытом состоянии. Общее число импульсов при одном осаждении составляло 5. Для каждой серии осаждений (3 эксперимента в одной серии) в камеру напускался фоновый газ (SF₆ или CO₂) до давления 0,125; 0,175; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 и 3,00 атм с точностью $\pm 0,02$ атм. В каждом случае после смены подложки камера напуска вакуумировалась и затем заполнялась фоновым газом до одного из указанных выше давлений.

Осажденные на подложке микрокапсулы исследовались на сканирующем электронном микроскопе JEOLYSM-6490LV, позволяющем получать изображения с разрешением 10 нм. Методом энергодисперсионного рентгеновского микро-

анализа (EDX) исследовался количественный элементный состав капсул. Поперечный размер анализируемого « пятна » составлял примерно 1/3 от размера капсулы (см., например, рис. 1 *в* и *е*, где его контуры выделены прямоугольниками). Это

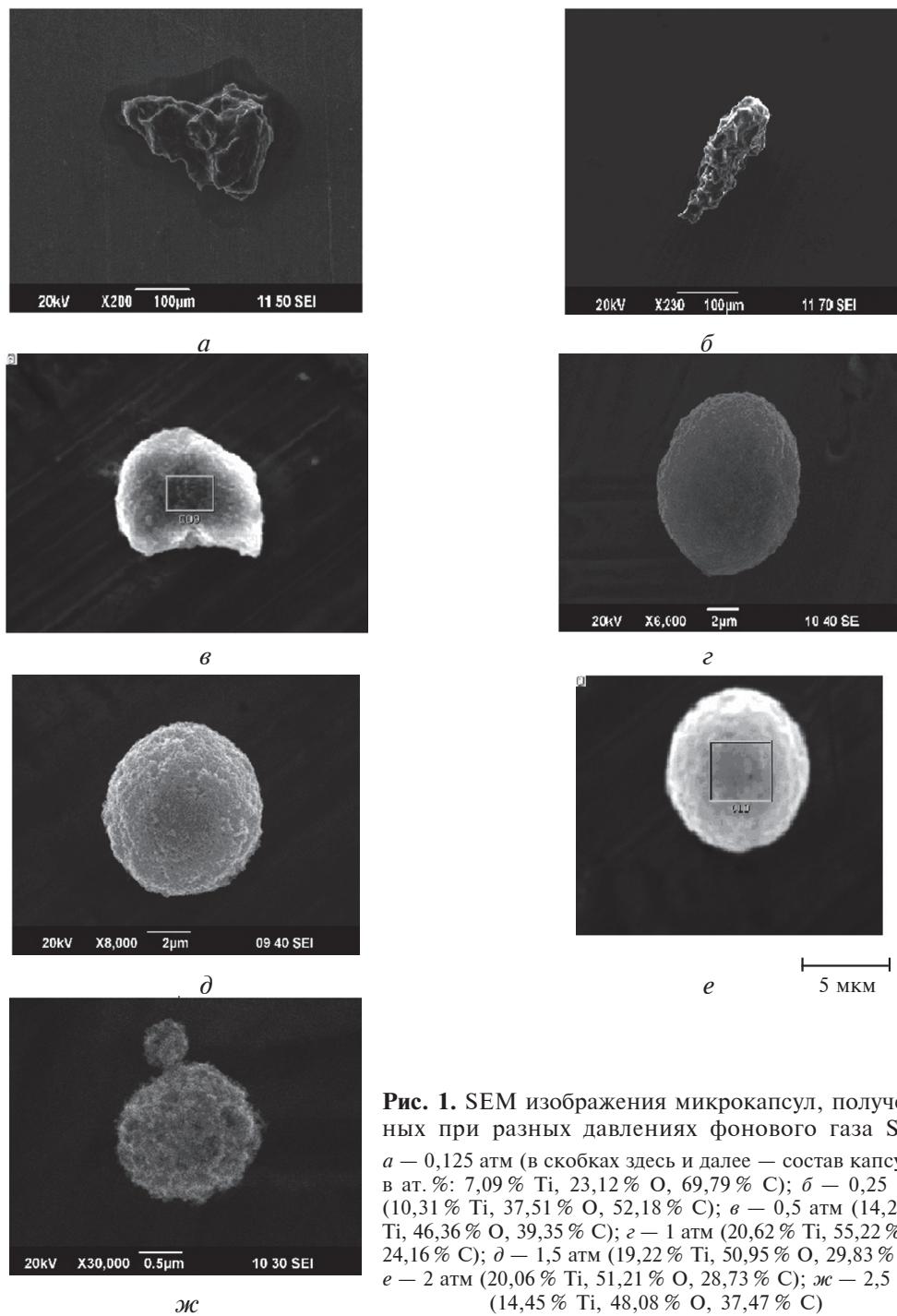


Рис. 1. SEM изображения микрокапсул, полученных при разных давлениях фонового газа SF₆: *а* – 0,125 атм (в скобках здесь и далее – состав капсулы в ат. %: 7,09 % Ti, 23,12 % O, 69,79 % C); *б* – 0,25 атм (10,31 % Ti, 37,51 % O, 52,18 % C); *в* – 0,5 атм (14,29 % Ti, 46,36 % O, 39,35 % C); *г* – 1 атм (20,62 % Ti, 55,22 % O, 24,16 % C); *д* – 1,5 атм (19,22 % Ti, 50,95 % O, 29,83 % C); *е* – 2 атм (20,06 % Ti, 51,21 % O, 28,73 % C); *жс* – 2,5 атм (14,45 % Ti, 48,08 % O, 37,47 % C)

Микрокапсулирование при импульсном расширении в фоновый газ супензии TiO_2 в растворе полиэтиленгликоля в сверхкритическом CO_2

давало средний атомный состав для одной микрокапсулы. Статистика набиралась анализом выборки из 10—15 микрокапсул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные фотографии осажденных на подложке микрокапсул при разных давлениях гексафторида серы в камере напуска приведены на рис. 1.

Из рисунка видно, что при давлениях SF_6 выше 0,50 атм микрокапсулы представляют собой хорошо сформированные плотные сферы. Наибольшее содержание титана в них достигается при давлениях 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 атм и оно практически постоянно (~20 ат. %). Микрокапсулы аналогичного состава были получены ранее в эксперименте с гелиевым фоном [4]. В этом случае глобулы с формой, наиболее близкой к сферической, образовывались при давлениях 1,0 и 1,5 атм, а при давлении 0,5 атм их качество ухудшалось.

В случае фона из гексафторида серы размер капсул составил приблизительно 7—10 мкм в интервале давлений 0,50—2 атм. При давлении 0,25 атм на подложке были зафиксированы микрокапсулы размером ~120 мкм с содержанием титана ~10 ат. %, а при 0,125 атм — 200 мкм с содержанием ~7 ат. %. Падение содержания титана и увеличение размера капсул связано с тем, что полимер в этом случае имеет конфигурацию макромолекулярного клубка, занимающего больший объем, чем глобула. Это позволяет частицам TiO_2 более свободно покидать капсулу из-за сегментальной подвижности полимера. Следует отметить, что в случае использования в качестве фона Не, при давлении 0,125 атм на подложке были зафиксированы полимерные клубки, вообще не содержащие активного вещества [4].

При давлении 2,5 атм размер капсул составляет ~2 мкм, а содержание титана в них уменьшается (~14 ат. %). В данном случае ухудшение характеристик капсул возможно связано с увеличением числа столкновений глобулы с молекулами фонового газа, что приводит к нарушению сплошной структуры оболочки и выходу частиц TiO_2 из капсул. При давлении 3 атм на подложке микрокапсулы зафиксированы не были. В случае гелиевого фона [4] микрокапсулы образовывались только при давлениях ниже 1,5 атм.

Совсем иная картина наблюдается при осаждении из струи в фон из диоксида углерода (см. рис. 2). В этом случае в изученном диапазоне давлений осаждаются полимерные пленки с высокой степенью заполнения подложки. Визуально они представляют собой продукт осаждения пространственно-связанных клубков. Анализ EDX-спектров образцов говорит о высокой однородности получаемых пленок (разброс содержания титана в разных точках подложки не превышает при одном давлении фонового газа 5 %).

На рис. 3а представлена зависимость содержания титана в микрокапсулах от давления фонового газа SF_6 . Из рисунка видно, что наибольшее содержание титана достигается при давлениях выше 0,5 атм (~20 ат. %). Кроме того, фоновое давление 0,25 атм является вероятно минимальным, при котором еще образуются микрокапсулы с достаточно высоким содержанием TiO_2 .

Из рис. 3б, на котором представлена зависимость содержания титана в осажденных пленках от давления фонового газа CO_2 , видно, что наибольшего значения эта величина достигает при давлениях от 1 до 1,5 атм (~17 ат. %). Отметим, что образование пленок было зафиксировано только в интервале давлений от 0,25 до 2 атм.

Возможно следующее качественное объяснение осаждения пленок, а не клубков и глобул. На рис. 2, по нашему мнению, отчетливо видно, что пленки представ-

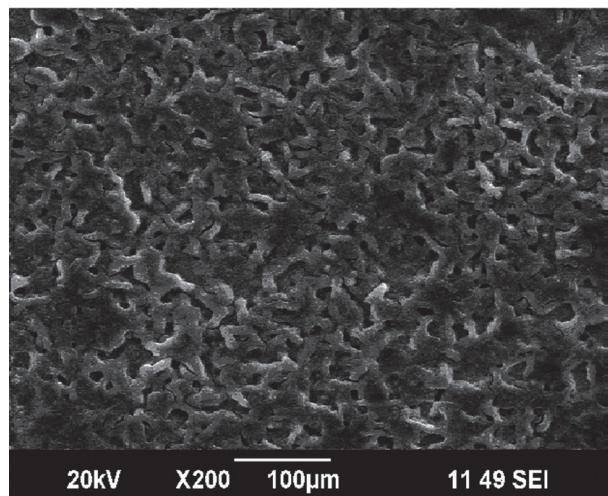


Рис. 2. SEM изображения пленки при давлении CO_2 1 атм в камере напуска

ляют собой продукт *пространственной* конденсации клубков. Механизм *поверхностной* конденсации исключается из-за низкой концентрации полимера в струе в месте детектирования (подложка), малых длительности и суммарного количества импульсов.

В процессе расширения струи раствора полимера в сверхкритическом CO_2 с добавлением сорастворителя на фоне общего падения температуры конкурируют два процесса: падение концентраций полимера и сорастворителя. Условно можно ввести две характерные величины, зависящие от температуры струи: концентрацию полимера C_p^0 , ниже которой при данной температуре энергетически более выгодны объемные (внутримолекулярные) взаимодействия между звеньями молекулярной цепи, чем межмолекулярные взаимодействия полимерных цепей; и

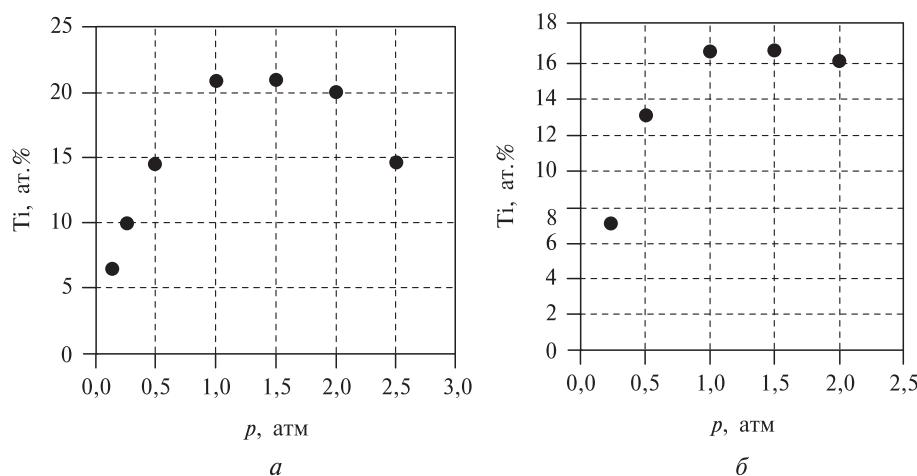


Рис. 3. Зависимость содержания Ti (ат. %) от давления фонового газа:

a — SF_6 ; *б* — CO_2

концентрацию сорасторителя C_c^0 , ниже которой полимерные молекулы имеют конфигурацию глобул, а выше — клубков. Тогда в случае фона из диоксида углерода концентрация сорасторителя падает до величины C_c^0 раньше, чем концентрация полимера достигает значения C_p^0 , что приводит к пространственной конденсации клубков и осаждению на подложке высокооднородных пленок. В случае фона из гексафтогида серы концентрация полимера, по-видимому, падает быстрее, чем концентрация сорасторителя, C_c^0 достигается позже, чем C_p^0 , и на подложке осаждаются клубки, если температура в струе в месте осаждения T_n не достигла температуры перехода «клубок—глобула». Если же температура T_n падает ниже температуры перехода — осаждаются глобулы.

Скорости падения температуры струи и концентраций полимера и сорасторителя определяются как начальными условиями расширения (длительность импульса, давление, температура и исходные концентрации полимера и сорасторителя в реакторе), так и внешними условиями (сорт и давление фонового газа). Поэтому более строгое количественное описание процесса формирования микрокапсул вероятно возможно только на основе модели расширения импульсной струи в фоновый газ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментальное изучение процесса микрокапсулирования наночастиц диоксида титана при импульсном расширении струи супензии TiO₂ в растворе полиэтиленгликоля (PEG 8000) в сверхкритическом CO₂ показало, что сорт и давление фонового газа существенно влияют на результат процесса микрокапсулирования. В случае фона из SF₆ образуются капсулы в виде клубков или глобул в зависимости от давления фонового газа с содержанием титана от 7 до 20 ат. %. В случае же фона из CO₂ во всем изученном диапазоне его давлений образуются пленки с содержанием титана от 5 до 18 ат. %. Предложено качественное объяснение влияния типа и давления фонового газа на структуру продукта осаждения на основе представления о конкуренции скоростей уменьшения концентраций сорасторителя и полимера и падения температуры в процессе расширения струи.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 14-33-00017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C.J. Supercritical Fluids. Fundamentals and Applications. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2000.
2. Benita S. Microencapsulation: Methods and Industrial Applications. N.-Y.: Marcel Dekker Inc., 1996.
3. Соловьев В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980.
4. Татаренко К.А., Лазарев А.В., Трубников Д.Н. СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 3. С. 66.
5. Matsuyama K., Mishima K., Hayashi K., Ishikawa H., Matsuyama H., Harada T. J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 89. P. 742.
6. Redlich O., Kwong J.N.S. Chemical Reviews. 1949. Vol. 44. P. 233.
7. Morris R.W., Turek E.A. ACS Symposium Series. 1986. Vol. 300. P. 389.

**MICROCAPSULATION OF TiO_2 SUSPENSION IN
POLYETHYLENEGLYCOL SOLUTION IN SUPERCRITICAL CO_2 VIA ITS
PULSE EXPANSION INTO BACKGROUND GASES**

K.A. Tatarenko, A.V. Lazarev

Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

Microencapsulation of titanium (IV) oxide nanoparticles in PEG 8000 via the pulse expansion of the jet of the polymer solution in the supercritical carbon dioxide into the background of sulfur hexafluoride and carbon dioxide is performed. The product precipitates on the substrate either in globular or film form; the latter results from the intermolecular condensation of polymer coils. The effects of the type and pressure of the background gas in the range at 0.125 to 3 atm onto the quality and composition of the precipitated product are studied. The globular form microcapsules or film consisting of a bulk product intermolecular condensation coils were obtained on substrate.

Key words: supercritical carbon dioxide, microencapsulation, pulsed supersonic jet, TiO_2 nanoparticles.
