

**ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОКАПСУЛ, СОДЕРЖАЩИХ  
НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПРИ ИМПУЛЬСНОМ  
РАСШИРЕНИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРА  
В ФОНОВЫЙ ГАЗ**

**К.А. Татаренко\*, А.В. Лазарев, Д.Н. Трубников**

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

\*kiratatarenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.08.2014 г.

Изучено образование микрокапсул с ядром из наночастиц  $TiO_2$  в оболочке из полиэтиленгликоля при импульсном расширении (длительность импульса 400 мкс) сверхзвуковой струи суспензии  $TiO_2$  в сверхкритическом растворе полиэтиленгликоля (PEG 8000) в  $CO_2$  в фоновый газ (He). Показано, что размер капсул и содержание в них  $TiO_2$  зависят от давления фонового газа в камере напуска в интервале от 0,125 до 3 атм. Определены верхняя (1,5 атм) и нижняя (0,25 атм) границы области давлений, при которых образуются микрокапсулы с относительно высоким содержанием диоксида титана.

**Ключевые слова:** импульсная сверхзвуковая струя, микрокапсулирование, наночастицы  $TiO_2$ .

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследования и разработки в области технологии ряда новых материалов, представляющих собой защищенное инертной оболочкой активное ядро, в значительной степени посвящены полимерным микрокапсулам [1]. В последние годы активно проводятся исследования с целью развития методов получения микрокапсул с использованием сверхкритических флюидов (СКФ), в основном сверхкритического (СК) диоксида углерода [2]. Этот подход обеспечивает экологическую и медицинскую безопасность из-за отсутствия токсичных органических соединений в технологических циклах.

Одним из способов получения микрокапсул служит метод быстрого расширения сверхкритического раствора (Rapid Expansion of Supercritical Solutions — RESS) в область пониженного давления [3]. Метод RESS занимает одно из ведущих мест по публикациям и патентам на тему образования наночастиц с использованием СКФ [4]. Непрерывный режим истечения в методе RESS и его различных модификациях привлекателен для СКФ технологий своей простотой и низкой стоимостью оборудования. Однако такой, по существу технологический, метод с непрерывным режимом истечения малоприменим для изучения единичного акта формирования микрокапсул, зависящего от свойств полимера (строения, растворимости в СКФ), концентрации и свойств инкапсулированного вещества, а также от условий напуска — конструкции сопла, давления и температуры как в камере источника (сопла), так и в камере напуска.

Настоящая работа стимулировалась изучением возможности получения микрокапсул диоксида титана в качестве мишеней для взаимодействия с фемтосекундными лазерными импульсами и получения жесткого рентгеновского излучения для целей медицинской радиологии [5].

Экспериментальный комплекс состоит из реактора высокого давления для получения суспензии  $TiO_2$  в растворе полиэтиленгликоля (PEG 8000) в СК- $CO_2$  при заданных давлении и температуре, сопла с регулируемой длительностью и скважностью импульса для напуска в камеру с фоновым газом и подложкой для напыления.

Изменение в эксперименте условий в реакторе высокого давления (температура, давление, состав суспензии) и давления фонового газа позволяет менять свойства образующихся микрокапсул (размер, состав). Изменения же длительности и скважности импульса варьируют поверхностную плотность напыленных микрокапсул и тем самым позволяют избежать их коагуляции на подложке.

Особо отметим, что в таком эксперименте, по-видимому, можно приблизиться к идеальным условиям изолированных не взаимодействующих друг с другом полимерных молекул, позволяющим изучать переход «клубок — глобула» в чистом виде. Это связано с возможностью осуществления в импульсных струях бесстолкновительного режима расширения газового пакета. В экспериментах с растворами реальных макромолекул при обычных условиях это приводит к ряду трудностей [6].

Следует отметить, что хотя общие принципы образования непрерывных струй при расширении СК раствора через сопло обсуждались в работах [7—9] и предлагались соответствующие математические модели [10—12], последние полностью соответствуют условиям проведения RESS-экспериментов и, в частности, ограничиваются описанием непрерывного режима расширения в фоновый газ с давлением 1 атм. Влияние давления фонового газа в камере напуска на процесс образования микрокапсул не изучалось.

В настоящей работе получены микрокапсулы диоксида титана, исследовано влияние давления фонового газа в камере напуска на их образование, размеры и состав.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Реактор высокого давления 1 («Andorra», Premex), предназначенный для получения суспензий в СКФ, снабжен вентилями (Swagelok) для напуска газа 2, сброса давления 3 и напуска сверхкритической суспензии 8 в импульсный клапан 9, скоростной магнитной мешалкой 5 (Premex Reactor AG) и манометром 4 (Swagelok, точность 5 атм). Реактор помещен в медный блок 6 нагревателя 7 (ИКА НСТ basic), обеспечивающий контролируемый (с точностью 0,1 °С) нагрев. Объем реактора составляет 60 см<sup>3</sup> с максимально допустимыми давлением 300 атм и температурой 475 К.

Источником импульсной струи служит коническое сопло (диаметр горловины 0,6 мм, выходной диаметр на срезе сопла 4 мм, длина 25 мм), которое запирается электромагнитным клапаном 9 (General Valve). Перед проведением очередного эксперимента камера напуска 10 предварительно вакуумируется форвакуумным насосом DUO 016B 11 (Balzers), после чего в нее с помощью вентиля 13 подается фоновый газ до нужного давления, контролируемого манометром 17. Подложками для напыления служила медная фольга с рабочей поверхностью диаметром 5 мм.

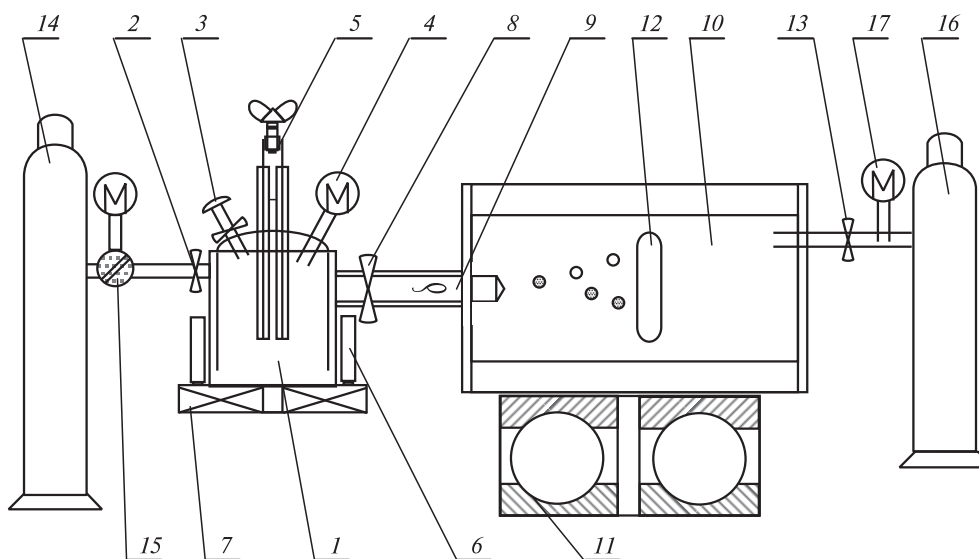


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — реактор высокого давления; 2 — вентиль напуска газа; 3 — вентиль сброса давления; 4 — манометр; 5 — скоростная магнитная мешалка; 6 — блок нагревателя; 7 — нагревательный элемент; 8 — вентиль напуска в камеру; 9 — импульсный клапан; 10 — камера распространения струи; 11 — форвакуумный насос; 12 — подложка; 13 — вентиль напуска фонового газа; 14 — баллон с  $\text{CO}_2$ ; 15 — расходомер; 16 — баллон с фоновым газом; 17 — манометр

Подложки помещались в камеру напуска на расстоянии 10 см от среза сопла. В качестве фонового газа использовался гелий, который напускался из баллона 16.

Влияние давления фонового газа в камере напуска на образование микрокапсул диоксида титана исследовалось в диапазоне 0,125—3 атм. Суспензия  $\text{TiO}_2$  (ядро микрокапсулы) в растворе PEG 8000 (соразтворитель — этанол) в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  расширялась через импульсное сопло, и компоненты струи осаждались на подложке в камере напыления.

Состав суспензии был выбран согласно работам [13, 14]. В эксперименте использовались следующие вещества: оксид углерода  $\text{CO}_2$  марки 4,8 (99,998 %), гелий марки А (чистота 99,9 %), наночастицы  $\text{TiO}_2$  размером 21 нм (производство Sigma-Aldrich Corporation), PEG 8000 (производство Sigma-Aldrich), этанол 95 % (производство ООО Ферейн Брынцалов). В экспериментах состав суспензии был следующим (в весовых %): диоксид углерода — 70,4, этанол — 27,1, полиэтиленгликоль (PEG 8000) — 2,2 и диоксид титана — 0,3. Расчет необходимого количества диоксида углерода выполнялся на основе уравнения Пенга — Робинсона [15]. Это двухпараметрическое уравнение дает одно из наименьших средних относительных отклонений от экспериментальных данных (~3 %) в классе кубических уравнений [16]. При расчете на данный реактор масса диоксида титана составила 0,87 г, масса PEG 8000 — 0,96 г, этанола — 11,82 г, а объем  $\text{CO}_2$  — около 15,3 л при давлении и температуре напуска 1 атм и 22 °С.

Напыление проводилось следующим образом: предварительно в реактор загружались необходимые количества  $\text{TiO}_2$ , PEG 8000 и этанола и выполнялась его герметизация. Затем осуществлялся контролируемый с помощью расходомера EN ISO 2503 фирмы GCE 15 напуск газообразного  $\text{CO}_2$  с одновременным вымораживанием его жидким азотом в реакторе. Температура и давление в реакторе

высокого давления устанавливались 313 К и 160 атм соответственно. Для достижения однородности суспензия непрерывно перемешивалась мешалкой. Блок управления клапаном подавал на клапан импульс напряжения длительностью 400 мкс (время в открытом состоянии) и со скважностью  $1,25 \cdot 10^4$  (всего 30 импульсов). Для каждой серии напылений в камеру напускался фоновый газ (He) до давлений 0,125; 0,175; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 и 3,00 атм (с точностью  $\pm 0,015$  атм). Перед следующим напылением после смены подложки камера напуска вакуумировалась и заполнялась фоновым газом до одного из указанных выше давлений.

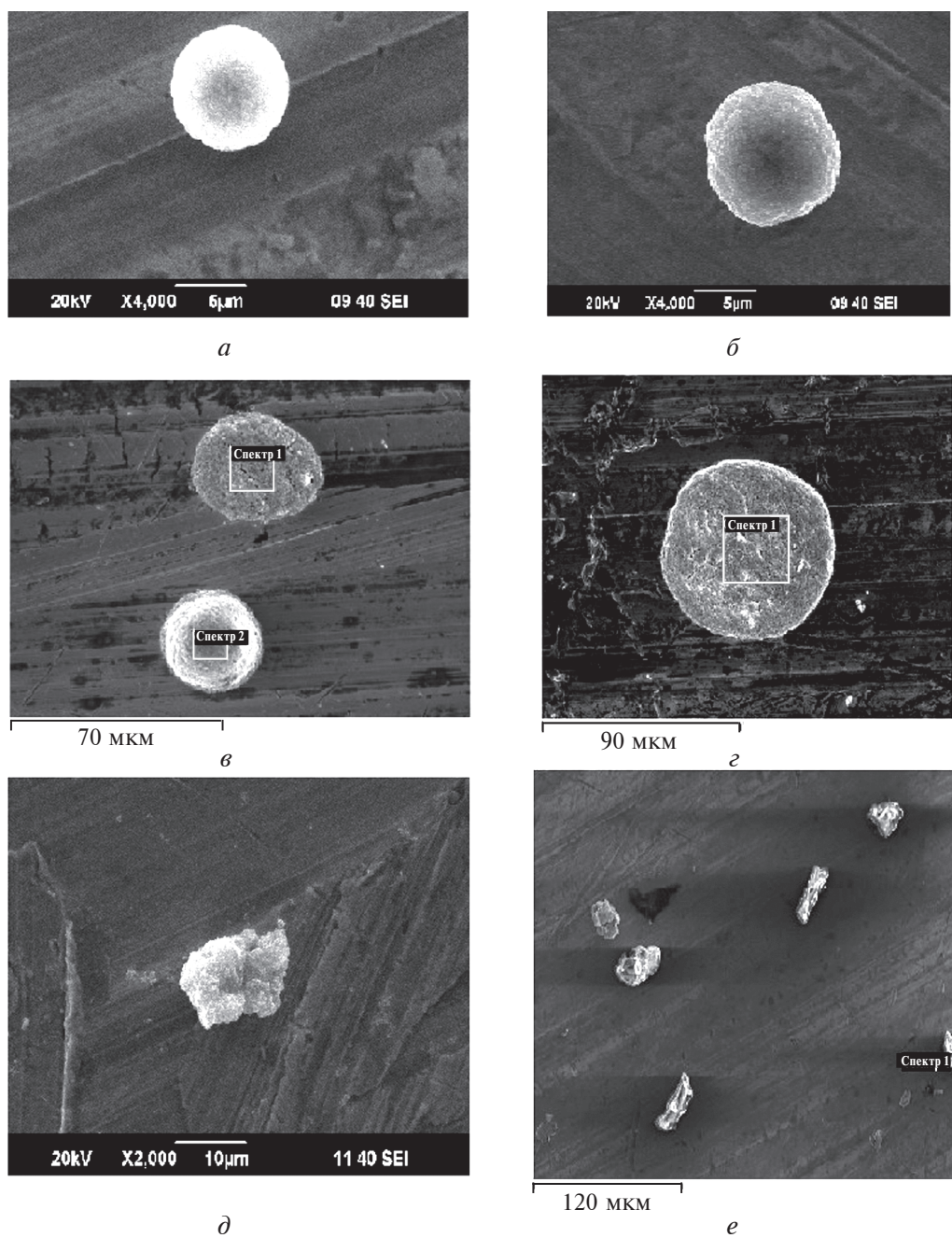
Микрокапсулы на подложке исследовались на сканирующих электронных микроскопах JEOLYSM-6490LV и LEO-1430VP, позволяющих получать изображения с разрешением 10 нм. Количественный элементный состав капсул исследован методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные фотографии напыленных микрокапсул, зафиксированных на подложке в экспериментах при разных давлениях фонового газа в камере напуска, приведены на рис. 2. При давлениях 0,25 атм и выше микрокапсулы представляют собой хорошо сформированные плотные сферы (глобулы).

На рис. 3а представлена зависимость содержания титана в микрокапсулах от давления фонового газа. Из рисунка видно, что наибольшее содержание  $TiO_2$  достигается при давлениях 0,5, 1,0 и 1,5 атм и оно практически постоянно ( $\sim 20$  ат. %), поскольку погрешность определения диоксида титана методом EDX составляет  $\sim 15$  %. Фоновое давление 0,25 атм является, вероятно, минимальным, при котором еще были зафиксированы микрокапсулы правильной формы (глобулы) и с достаточно высоким содержанием  $TiO_2$  ( $\sim 12$  ат. %). Дальнейшее понижение давления фонового газа приводит, по-видимому, к переходу микрокапсулы из состояния глобулы в клубок [17], что нарушает ее симметрию и снижает содержание наночастиц  $TiO_2$  в капсуле, вероятно, вследствие более легкого их выхода из рыхлого клубка. Так, при давлении 0,175 атм на подложке были зафиксированы как капсулы, содержащие диоксид титана ( $\sim 5$  ат. %), так и капсулы, не содержащие  $TiO_2$  (рыхлые полимерные клубки). При 0,125 атм на подложке были зафиксированы только полимерные клубки. В экспериментах, проводимых при давлениях 2 и 3 атм, на подложке не было зафиксировано никаких микрокапсул. Предположительно, это связано с разрушением глобул за счет увеличения частоты столкновений с частицами фонового газа при повышении его давления. Вероятно, соударения приводят к нарушению сплошной структуры оболочки.

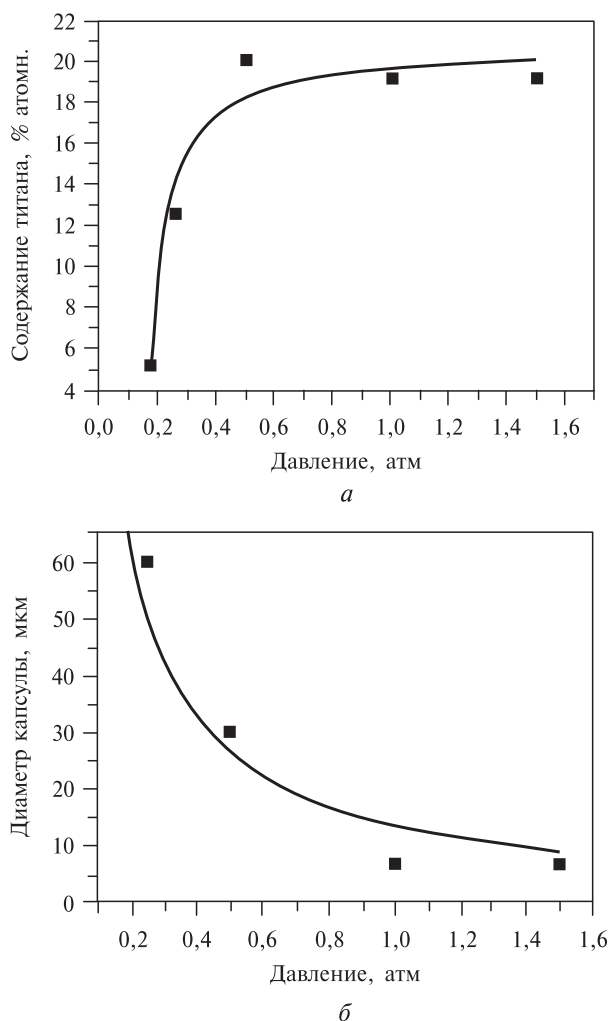
На рис. 3б приведена зависимость размера капсул от давления в камере напуска. В интервале давлений 1,0—1,5 атм размеры микрокапсул составляют 7—8 мкм, при давлении 0,5 атм — приблизительно 30 мкм, а при давлении 0,25 атм — 60 мкм. Погрешность измерения размеров микрокапсул  $\sim 7$  %. Можно сказать, что при более высоких давлениях фонового газа капсула более сжата, а при уменьшении давления в камере напуска, вероятно, переходит в форму клубка, занимающего больший объем, чем полимер, находящийся в глобулярном состоянии. Это косвенно подтверждается и уменьшением содержания титана в капсулах, полученных при давлениях ниже 0,5 атм, хотя при использовании их в качестве лазерных мишеней такое содержание  $TiO_2$ , вплоть до капсул, синтезированных при давлении 0,25 атм, является удовлетворительным. Это подтверждается приведенными



**Рис. 2.** SEM-изображения микрокапсул, полученных при разных давлениях фонового газа:

*a* — 1,5 атм (состав капсулы в ат. %: 30,03 С; 48,75 О; 19,22 Тi); *б* — 1 атм (33,40 С; 32,10 О; 19,25 Тi); *в* — 0,5 атм (спектр 1: 26,76 С; 49,45 О; 23,79 Тi; спектр 2: 30,95 С; 48,91 О; 20,15 Тi); *г* — 0,25 атм (46,96 С; 37,04 О; 12,62 Тi); *д* — 0,175 атм (58,07 С; 25,12 О; 5,22 Тi); *е* — 0,125 атм (75,54 С; 16,53 О; 1,6 Тi)

**Образование микрокапсул, содержащих наночастицы диоксида титана, при импульсном расширении сверхкритического раствора в фоновый газ**



**Рис. 3.** Зависимость содержания титана в микрокапсулах от давления фонового газа (*а*) и зависимость размера капсул от давления в камере напуска (*б*)

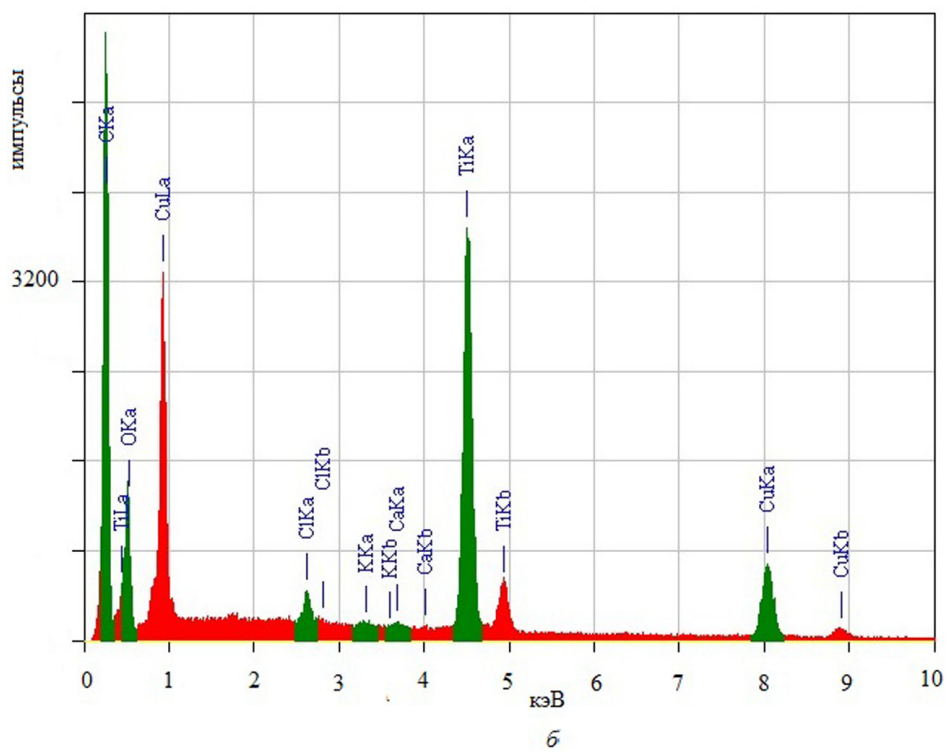
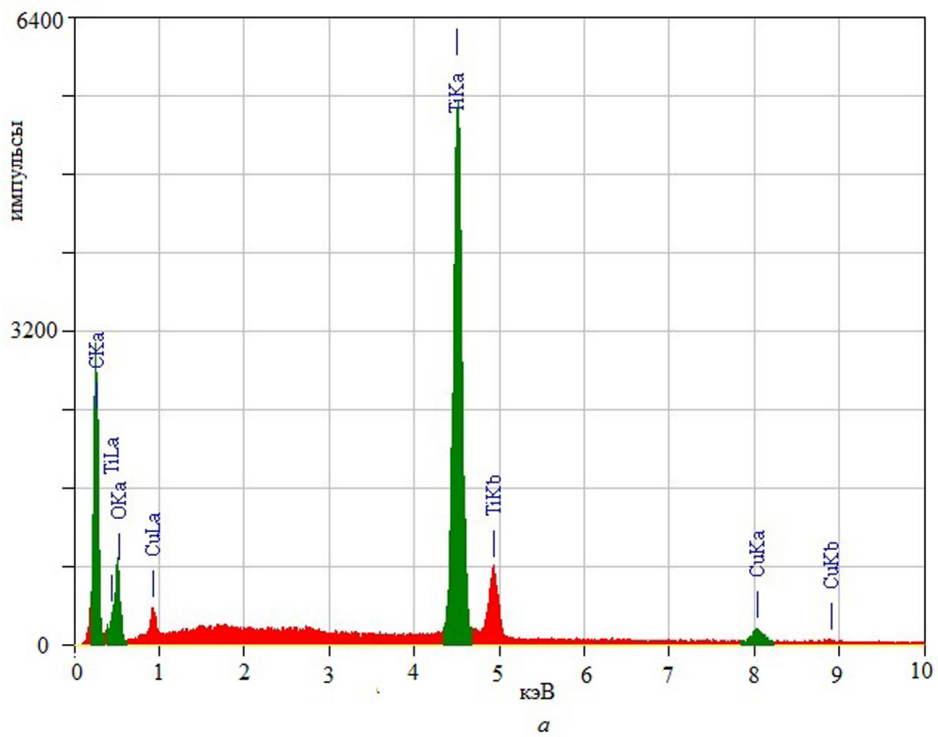
на рис. 4 (см. цв.вкладку) EDX-спектрами образцов, полученных при «пограничных» (1,5 и 0,25 атм) давлениях фонового газа.

Таким образом, определены верхняя (1,5 атм) и нижняя (0,25 атм) границы области давлений, при которых образуются микрокапсулы (глобулы) с относительно высоким содержанием диоксида титана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 14-33-00017.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Naga Jyothi N.V., Prasanna M., Prabha S., Ramaiah P.S., Srawan G., Sakarkar S.N.* Int. J. Nanotechnology ISSN: 1937-8262.
2. *Cocero M.J., Martin A., Mattea F., Varona S.J.* J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 47. P. 546.
3. *Reverchon E., Adami R., Cardea S., Della Porta G.* J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 47. P. 484.
4. *Yesil-Celiktas O., Deniz Senyay D.* Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49. P. 7017.



**Рис. 4.** EDX-спектры образцов, полученных при различных давлениях в камере напуска:  
*a* — 1,50 атм; *б* — 0,25 атм

5. Krainov V.P., Smirnov M.B. Phys. Rep. 2002. Vol. 370. P. 237.
  6. Лившиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. УФН. 1979. Т. 127. С. 353.
  7. Weber M., Thies M.C. Understanding the RESS process. N.Y.: Sun, 2002.
  8. Debenedetti P.G., Tom J.W., Kwauk X., Yeo S.-D. Fluid Phase Equilibria. 1993. Vol. 82. P. 311.
  9. Tom J.W., Debenedetti P.G. J. Aerosol. Sci. 1991. Vol. 22. P. 555.
  10. Weber M., Thies M.C. J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 40. P. 402.
  11. Weber M., Russel L.M., Debenedetti P.G. J. Supercrit. Fluids. 2002. Vol. 23. P. 65.
  12. Ali Ben Moussa, Hatem Ksibi. Int. J. Emerg. Multidisciplin. Fluid Sci. 2010. Vol. 1. P. 45.
  13. Matsuyama K., Mishima K., Hayashi K.-I., Ishikawa H., Matsuyama H., Harada T. J. Appl. Polymer Sci. 2003. Vol. 89. P. 742.
  14. Mishima K., Matsuyama K., Tanabe D., Yamauchi S., Young T.J., Johnston K.P. AIChE J. Vol. 46. No. 4. P. 857.
  15. Peng D.-Y., Robinson D.B. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. Vol. 15. No. 1. P. 59.
  16. Heidaryan E., Jarrahian A. J. Supercrit. Fluids. 2013. Vol. 81. P. 92.
  17. Ljshitz I.M., Grosberg A. Yu., Khokhlov A.R. Rev. Modern Phys. 1978. Vol. 50. No. 3. P. 684.
- 
- 

## MICROCAPSULATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES DURING THE EXPANSION OF PULSED SUPERSONIC JET OF SUPERCRITICAL SOLUTION INTO BACKGROUND GAS

**K.A. Tatarenko, A.V. Lazarev, D.N. Trubnikov**

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

The formation of microcapsules with a nano-sized TiO<sub>2</sub> core in a shell from poly(ethylene glycol) is studied. The microcapsules are formed during the expansion of pulsed supersonic jet of TiO<sub>2</sub> suspension in supercritical solution of poly(ethylene glycol) (PEG 8000) in CO<sub>2</sub> into the chamber containing a background gas (He) (duration of impulse — 400 μs). The effect of the background gas pressure in the expansion chamber onto the size microcapsules and their structure is investigated. The upper and lower limits of the background gas pressure within which microcapsules with a relatively high content of TiO<sub>2</sub> nanoparticles are determined.

**Key words:** pulsed supersonic jet, formation of microcapsules, TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

---

---