

УДК 66.017:542.61:546.63/64:548.75:537.533.35

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ОБЪЕКТОВ

А.Г. Широкова, Л.А. Пасечник, С.В. Борисов, С.П. Яценко

*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
pasechnik@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 27 апреля 2010 г.

Синтезирован микрокапсулированный материал, содержащий в качестве экстрагента дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и 18-краун-6 (18К6). Методом электронной микроскопии изучено влияние добавки растворителя в процессе синтеза, а также состава краун-эфира на структуру синтезированных образцов. Выявлена зависимость экстракционной способности микрокапсул от структурной характеристики материала. На основании данных локального микрорентгеноспектрального определения кислорода сделан вывод о равномерном распределении краун-эфира внутри полимерной матрицы.

Ключевые слова: микрокапсула, краун-эфир, суспензионная полимеризация, морфология, экстракция, рассеянные элементы.

Широкова Алла Геннадьевна – старший научный сотрудник лаборатории химии соединений рассеянных редких элементов Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: органическая химия, координационная химия.
Автор более 100 публикаций.

Пасечник Лилия Александровна – старший научный сотрудник лаборатории химии соединений рассеянных редких элементов Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: физическая химия растворов, аналитическая химия.
Автор более 50 публикаций.

Борисов Сергей Владимирович – старший научный сотрудник лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: пленки и покрытия из фаз переменного состава, физическая химия неорганических систем.

Автор более 100 публикаций.

Яценко Сергей Павлович – заведующий лабораторией химии соединений рассеянных редких элементов Института химии твердого тела УрО РАН, доктор химических наук, Заслуженный деятель науки и техники РФ.

Область научных интересов: физическая химия растворов и расплавов, неорганическая химия.

Автор более 100 патентов и авторских свидетельств и более 700 публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Микрокапсулирование является способом получения традиционных материалов в уникальной форме, которая способна защитить вещества от воздействия факторов окружающей среды, вызывающих их разложение [1]. Вещества можно инкапсулировать как в жидком, твердом, так и в газообразном состоянии в зависимости от цели их использования [2]. Этот прием находит применение в медицине и фармацевтике,

где лекарства и ферменты заключены в биологически разлагаемые микрокапсулы (МК) [3]. Такая упаковка не только позволяет маскировать вкус и запах препаратов, но и контролировать выделение активной субстанции [4]. МК данного назначения получают методом выпаривания, в отличие от микрокапсулированных экстракционных материалов, синтезированных в результате реакции полимеризации. В последнем случае образуются прочные МК на основе полимерной матрицы, содержащей различные экстрагенты.

Микрокапсулированные экстракционные системы имеют преимущества перед жидкими, т.к. экологичны, пожаробезопасны, универсальны в эксплуатации, удобны при транспортировке, применении и хранении. Их свойства в большой степени определяют структура и состояние инкапсулированного материала. Изучение этих параметров способствует переходу от теоретических знаний к практическому использованию. Для решения поставленной задачи был применен метод электронной микроскопии.

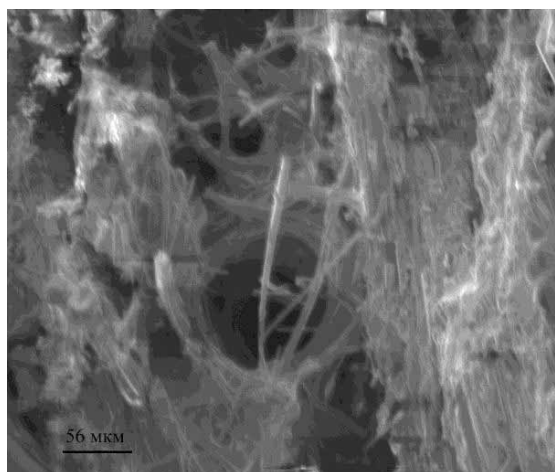
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микрокапсулы, содержащие дибензо-18-краун-6 (**ДБ18К6**) и 18-краун-6 (**18К6**) получали *in-situ* полимеризацией [5]. Содержание краун-эфира в матрице определяли по увеличению массы в процессе синтеза, что составляло 40 мас.% для ДБ18К6 и 12 мас. % - в случае 18К6.

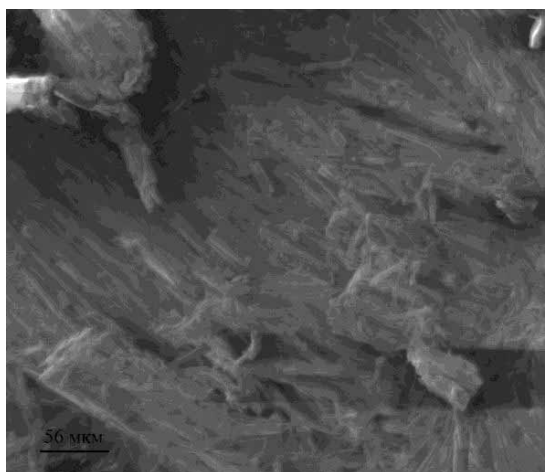
Для определения экстракционной способности применяли 6М раствор H_2SO_4 с концентрацией скандия или иттрия 0.08 г/л, в качестве высаливателя использовали NaCl марки «х.ч.» с

концентрацией 2 моль/л в экстрагируемом растворе. Испытуемый образец перед экстракцией обрабатывали 6М раствором H_2SO_4 в течение 1 часа. Экстракцию проводили при перемешивании в течение 24 часов при соотношении фаз Т:Ж = 1:20 и комнатной температуре. Количество извлеченного скандия определяли по разнице его концентрации до и после извлечения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе OPTIMA 4300 Perkin Elmer или фотометрически [6].

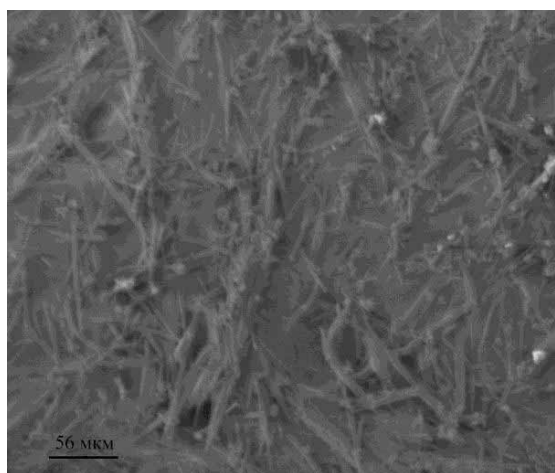
Исследование непроводящих образцов методами растровой электронной микроскопии потребовало разработки специальной методики нанесения на исследуемую поверхность проводящего покрытия, стойкого к окислению в атмосферных условиях при воздействии электронного пучка. На модельных образцах ситалла посредством электродугового реактивного осаждения на установке ННВ-6.6-И1 был отработан способ напыления оксидной пленки нитрида титана с толщиной 100 нм и величиной зерна 20-40 нм [7].



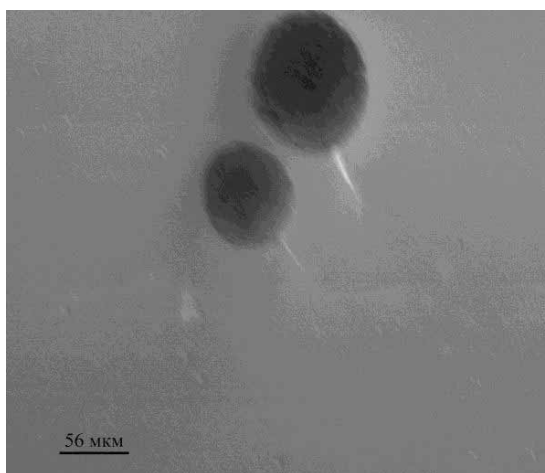
1. С добавкой полярного растворителя



2. С добавкой неполярного растворителя



3. Без добавки растворителя



4

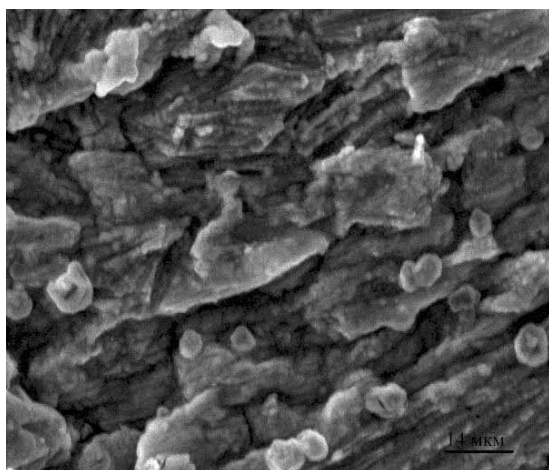
Рис. 1. Фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, для скола микрокапсул, содержащих: 1, 2, 3 – ДБ18К6, 4 – 18К6. Увеличение $\times 500$

Характер поверхности и скола микрокапсул исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) BS-301(Tesla). Распределение экстрагентов в синтезируемых образцах контролировали на анализирующем сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LA (JEOL-Япония) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS).

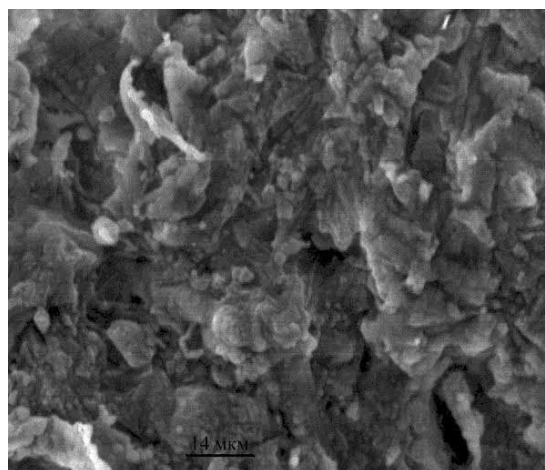
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что пористая структура матрицы может оказывать влияние на состав и соотношение экстрагируемых комплексов [8]. В связи с этим было изучено влияние добавок органических растворителей в процессе синтеза и строения инкапсулированного краун-эфира на морфологию получаемых образцов. При анализе СЭМ-фотографий скола и поверхности гранул, содержащих ДБ18К6, установлено, что добавка полярного растворителя способствует формированию структуры объемных «холлов» размером 70-100 мкм и рельефной пористой поверхности, в присутствии неполярного растворителя

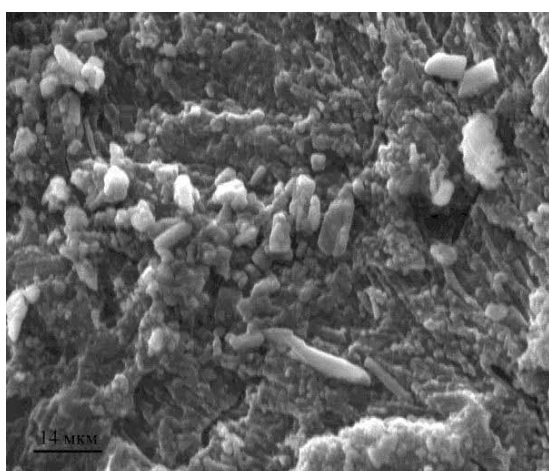
возникает складчатая структура, пронизанная каналами, с мелкопористой поверхностью. Отсутствие растворителя приводит к получению плотных материалов и сглаживанию поверхности. Вероятно, процесс формирования микрокапсул проходит через образование полимерной матрицы вокруг капель раствора экстрагента, когда вследствие температурного режима реакции кипящий растворитель удаляется во внешнюю среду, образуя каналы в полимерной матрице и поры на поверхности гранул. СЭМ-фотографии микрокапсул, содержащих ДБ18К6 и 18К6, представлены на рис. 1 и 2. Они демонстрируют, что отсутствие двух бензольных колец в формуле краун-эфира является причиной формирования плотной однородной структуры с гладкой поверхностью и одиночными «холлами» размером 20-30 мкм. Морфологические изменения приводят к снижению экстракционной активности. Так степень извлечения скандия и иттрия соответственно 75 и 38% для ДБ18К6 уменьшается до 40 и 3% в случае 18К6 при экстракции из индивидуальных растворов. Путем



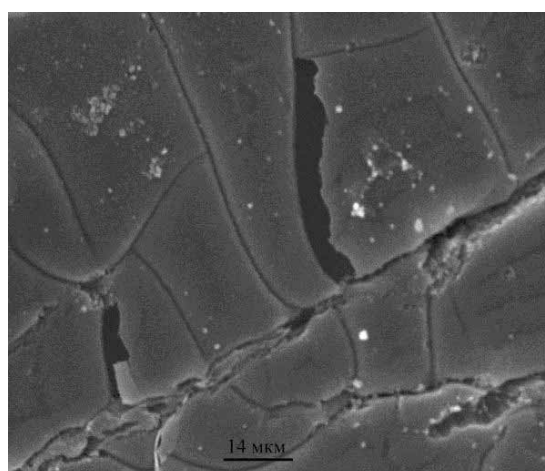
1. С добавкой полярного растворителя



2. С добавкой неполярного растворителя



3. Без добавки растворителя



4

Рис. 2. Фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, для скола микрокапсул, содержащих: 1, 2, 3 – ДБ18К6, 4 – 18К6. Увеличение $\times 2000$

локальной микрорентгеноспектральной оценки содержания кислорода было установлено, что распределение краун-эфира происходит равномерно по всему объему синтезированного материала. Экстрагент удерживается в «холлах» в виде полимолекулярного адсорбированного слоя, в «свободном» состоянии. По литературным данным [9] именно оно отвечает за экстракцию металлов. Альтернативой ему является «связанное» или растворенное состояние, когда экстрагент «запутывается» в сетчатом дивинилбензольном каркасе и тем самым теряет способность образовывать экстракционные комплексы с металлами. Таким образом, условия синтеза должны способствовать формированию структуры с пористой поверхностью и многочисленными «холлами», обеспечивающей доступность и максимальное содержание «свободного» экстрагента.

ВЫВОДЫ

Привлечение метода сканирующей электронной микроскопии позволило установить особенности структуры полученных материалов. Синтезированные микрокапсулы характеризуются рельефной, пористой поверхностью и наличием объемных «холлов». Отмечено равномерное распределение краун-эфира по всему объему образца. Пористость поверхности и формирование «холлов» зависят от строения краун-эфира и типа растворителя, используемых в процессе синтеза. Наличие бензольных колец и полярного растворителя способствуют созданию структуры позитивной для проявления экстракционных свойств. Таким образом, исследование микрокапсулированных материалов методом электронной микроскопии позволяет установить корреляцию состава и структуры синтезированных объектов, определить оптимальные условия синтеза образцов с высокой экстракционной активностью.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-96039-р_урал_а.

ЛИТРАТУРА

1. Hulkarni S.B., Betageri G.V., Singh M. Factors affecting microencapsulation of drugs in liposomes // J. Microencapsulation. 1995. V. 12, №3. P. 229-246.
2. Kiyoyama S., Ueno H., Shiomori K. et al. Preparation of Cross-Linked microcapsules entrapping inorganic salt by in-situ polymerization in (W/O/W) emulsion system // J. Chem. Eng. Japan. 2001. V. 34, № 1. P. 36-42.
3. Wakiyama N., Junik., Nakano M. Influence of physicochemical properties of polylactic acid on the characteristics and in vitro release patterns of polylactic acid microspheres containing local anesthetics // Chem. Pharm. Bull. 1982. V. 30, № 7. P. 2621-2628.
4. Yoshizava H., Uemura Y., Kowano Y., Hatate Y. Preparation and extraction properties of microcapsules containing tri-N-octyl amine as core material // J. Chem. Eng. Japan. 1993. V. 26, № 2. P. 198-204.
5. Kamio E., Matsumoto M., Kondo K. Extraction mechanism of rare metals with microcapsules containing organophosphorus compounds // J. Chem. Eng. Japan. 2002. V. 35, № 2. P. 178-185.
6. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М.: Металлургия, 1988. 244 с.
7. Григоров И.Г., Хлебников Н.А., Поляков Е.В. и др. Методика исследования морфологических особенностей наноструктурных материалов методами РЭМ и СЗМ // II Всеросс. конф. по наноматериалам. Тез. докл. Новосибирск, 2007. С. 293.
8. Коровин В.Ю., Погорелов Ю.В. Влияние полимерной матрицы ТВЭК-ТБФ на экстракцию скандия по данным ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc // Укр. хим. журн. 1994. Т. 60, № 9-10. С. 695-698.
9. Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б., Кузовов Ю.И. Закономерности образования пористой структуры и состояния экстрагента в полимерной матрице ТВЭК-ТБФ // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56, № 10. С. 1042-1046

ELECTRON MICROSCOPY FOR MICROENCAPSULATED OBJECTS STUDIES

A.G. Shirokova, L.A. Pasechnik, S.V. Borisov, S.P. Yatsenko

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
91, Pervomaiskaya str., Ekaterinburg 620990, Russia
pasechnik@ihim.uran.ru*

Microcapsulated material containing as an extractant dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) and 18-crown-6 (18C6) was prepared. The effect of solvent additives in the synthesis process, as well as the composition of the crown ether on the structure of the synthesized samples using electron microscopy was studied. The dependence of microcapsules extractational ability on the structural characteristics of the material was revealed. Based on the data of the local micro X-ray spectrum analysis of oxygen conclusion was drawn about uniform distribution of a macrocycle in a polymeric matrix.

Keywords: Microcapsules, crown ether, suspension polymerization, morphology, extraction, rare elements.