

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИНТЕЗИРОВАННЫХ
МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ
МЕТОДАМИ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

© 2010 А.Г. Широкова, Л.А. Пасечник*, С.П. Яценко, С.В. Борисов, И.Г. Григоров

*Институт химии твердого тела УРО РАН, Екатеринбург**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 15 апреля 2010 г.*

Синтезирован микрокапсулированный материал, содержащий в качестве экстрагента дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и 18-краун-6 (18-К6). Методом ИК спектроскопии изучены состояние краун-эфира в инкапсулированной форме и механизм экстракции Sc^{3+} из сернокислого раствора, который протекает через образование комплекса типа "хозяин—гость" при включении иона металла в полость макроцикла. На основании данных электронной микроскопии установлено влияние добавки растворителя в процессе синтеза, а также состава краун-эфира на морфологию синтезированных образцов.

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

ВВЕДЕНИЕ

Микрокапсулированная упаковка функциональных материалов (экстрагентов, ферментов, лекарств и т.д.) является уникальной формой для хранения и транспортировки веществ в жидком, твердом и газообразном состояниях в зависимости от цели их применения [1]. Инкапсулированные вещества защищены от воздействия факторов окружающей среды, способных вызвать их разложение. Микрокапсулы (МК), содержащие лекарственные вещества и биохимические препараты, маскируют их вкус и запах, позволяют контролировать выделение активной субстанции [2]. Микрокапсулированные экстракционные системы имеют преимущества перед жидкими, так как экологичны, пожаробезопасны, универсальны в эксплуатации, удобны при транспортировке, применении и хранении. Микрокапсулирование осуществляли методами полимеризации либо выпаривания. По первому способу получают микрокапсулы на основе химически инертной полимерной матрицы, по второму — биологически разлагаемые микрокапсулы [3]. И в том, и в другом случае большое значение имеет структура синтезированных образцов и состояние инкапсулированного материала, которые в конечной степени определяют свойства микрокапсул, а значит, возможность их практического использования.

Настоящая статья посвящена изучению структуры стирол-дивинилбензолных микрокапсул и состояния инкапсулированного краун-эфира методами ИК спектроскопии и электронной микроскопии. Результаты данного исследования в прикладном аспекте создают возможность обоснованного выбора экстрагента и условий успешного синтеза микрокапсулированного материала с экстракционными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микрокапсулы, содержащие дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и 18-краун-6 (18К6) получали *in situ* полимеризацией [4]. Содержание краун-эфира в матрице определяли по увеличению массы в процессе синтеза, что составляло 40 % для ДБ18К6 и 12 % в случае 18К6.

* E-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Для определения экстракционной способности применяли 6 М раствор H_2SO_4 с концентрацией скандия или иттрия 0,08 г/л, в качестве высаливателя использовали NaCl марки ХЧ с концентрацией 2 М в экстрагируемом растворе. Испытуемый образец перед экстракцией обрабатывали 6 М раствором H_2SO_4 в течение 1 ч. Экстракцию проводили при перемешивании в течение 24 ч при соотношении фаз Т:Ж = 1:20 (1 г сухого микрокапсулированного экстрагента и 20 мл экстрагируемого раствора) 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 [5].

ИК спектры* исследуемых образцов записывали на спектрофотометрах Specord IR 75 и Specord M 80 в области 4000—400 и 2000—700 cm^{-1} соответственно. Экстракционный материал для ИК спектроскопического исследования протирали влажной тканью и сушили на воздухе. Образцы для съемки готовили как в виде суспензии в вазелиновом масле, так и в таблетках с KBr. Спектр раствора ДБ18К6 в хлороформе снимали в неразборных жидкостных кюветках из KBr с толщиной слоя 0,507 мм.

Исследование непроводящих образцов методом растровой электронной микроскопии потребовало разработки специальной методики нанесения на изучаемую поверхность проводящего покрытия стойкого к окислению в атмосферных условиях при воздействии электронного пучка. На модельных образцах ситалла методом электродугового реактивного осаждения на установке ННВ-6.6-И1 была отработана методика напыления оксидной пленки нитрида титана толщиной 100 нм и величиной зерна 20—40 нм [6].

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе ИК спектроскопического исследования синтезированных микрокапсулированных экстрагентов было проведено сравнение ИК спектров твердого ДБ18К6, его раствора в хлороформе, а также микрокапсул, содержащих краун-эфир (рис. 1). Известно [7], что в зависимости от агрегатного состояния различия в спектрах ДБ18К6 связаны с повышением симметрии макроцикла при растворении. ИК спектр микрокапсулированного ДБ18К6 указывает на симметрию макроцикла, соответствующую его твердому состоянию. После экстракции скандия в ИК спектре происходит изменение интенсивности полос $C_{ар}-O-C_{алк}$ при 1225—1250 cm^{-1} по сравнению с полосой группировок $C_{алк}-O-C_{алк}$ при 1120 cm^{-1} и небольшое понижение частот (на 5—10 cm^{-1}) для первых двух. В конформационно-чувствительной области спектра краун-эфира, где проявляются колебания связей C—C и C—H, происходит перераспределение интенсивностей (900—1100 cm^{-1}) и дополнительное расщепление полосы при 730 cm^{-1} . Это свидетельствует о включении скандия в полость ДБ18К6, приводящем к изменению симметрии макроцикла [7]. С другой стороны, в спектре проявляются слабые полосы при 860,

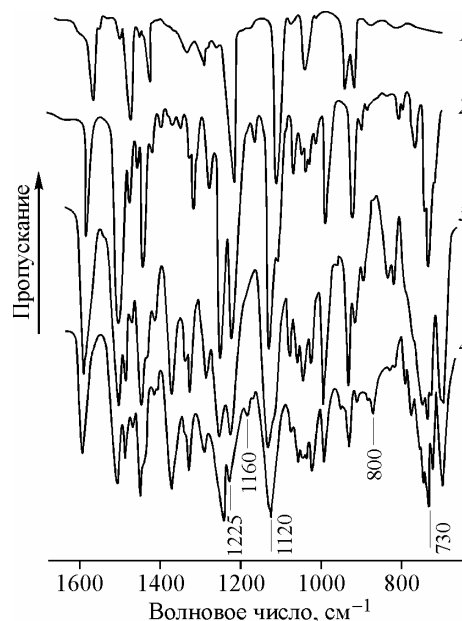


Рис. 1. ИК спектры ДБ18К6: 1 — раствор в хлороформе, 2 — твердый, 3 — в МК, 4 — в МК после экстракции скандия

* ИК спектры получены к.х.н. О.В. Коряковой в ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН.

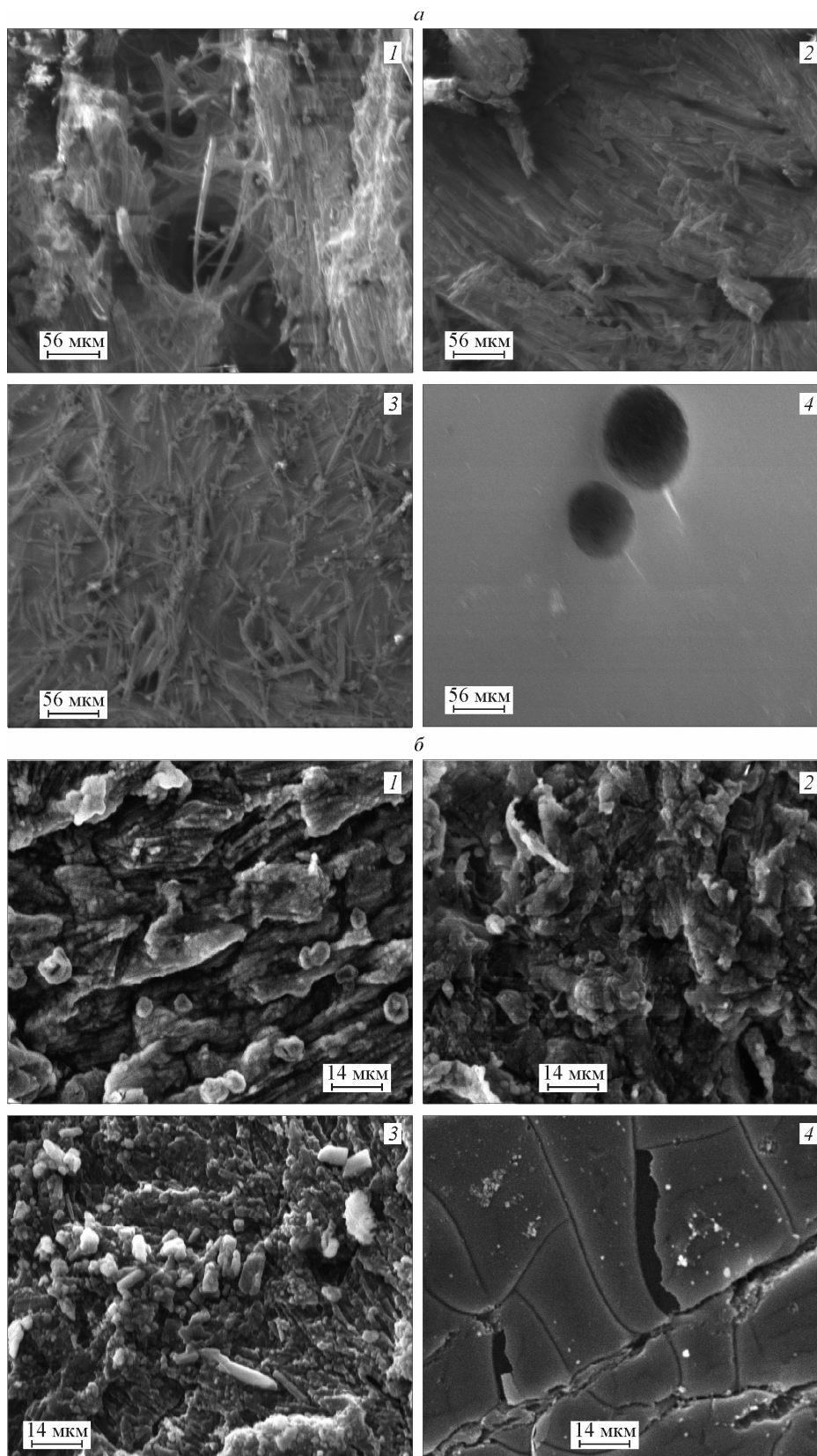


Рис. 2. СЭМ-фотографии МК, содержащих ДБ18К6 (1 — с добавкой полярного растворителя, 2 — с добавкой неполярного растворителя, 3 — без добавки растворителя) и 18К6 — (4). Увеличение $\times 500$, скол — *а* и $\times 2000$, поверхность — *б*

580, 1160 cm^{-1} , которые могут соответствовать колебаниям свободного тетраэдрического иона SO_4^{2-} , и малоинтенсивные полосы слабосвязанной воды при 3600, 3480 и 1660 cm^{-1} . Таким образом, извлечение металла из водной среды происходит путем включения иона Sc^{3+} в полость макроцикла с образованием комплекса типа хозяин—гость. Ионы SO_4^{2-} и вода остаются во внешней среде, образуя сольватно разделенную ионную пару $2[\text{ДБ18К6} \cdot \text{Sc}](\text{H}_2\text{O})_n \cdot 3\text{SO}_4$.

ИК спектры 18К6 в микрокапсулированной форме оказались менее информативны, что, по-видимому, связано с недостаточным содержанием последнего внутри микрокапсул.

Поскольку пористая структура матрицы может оказывать влияние на состав и соотношение экстрагируемых комплексов, было изучено влияние добавок органических растворителей в процессе синтеза инкапсулированного краун-эфира на морфологию синтезированных материалов. 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. На рис. 2 представлены СЭМ-фотографии микрокапсул, содержащих ДБ18К6 и 18К6. Видно, что при отсутствии двух бензольных колец в формуле краун-эфира формируется плотная однородная структура с гладкой поверхностью и одиночными "холлами" размером 20—30 мкм. Это приводит к изменению экстракционной активности. Так, степень извлечения Sc составляет 75 %, Y — 38 % для ДБ18К6 по сравнению со Sc — 40 %, Y — 3 % в случае 18К6 при экстракции из индивидуальных растворов. Путем локального микрорентгеноспектрального анализа кислорода было установлено, что распределение краун-эфира происходит равномерно по всему объему синтезированного материала. Экстрагент удерживается в "холлах" в виде полимолекулярного адсорбированного слоя, и это его состояние называется "свободным". Судя по литературным данным [8], именно оно отвечает за экстракцию металлов. Кроме этого существует "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 максимальное содержание свободного экстрагента.

ВЫВОДЫ

На основании исследований синтезированных краун-содержащих микрокапсул методом ИК спектроскопии можно сделать вывод, что инкапсулированный краун-эфир находится в твердом состоянии, а процесс экстракции проходит через образование комплекса по типу хозяин—гость.

Привлечение метода СЭМ 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, совместное использование методов ИК спектроскопии и электронной микроскопии позволило наиболее полно охарактеризовать взаимосвязь состава и структуры синтезированных материалов.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 10-03-96039-р_урал_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kiyoyama S., Ueno H., Shiomori K. et al. // J. Chem. Eng. Jpn. – 2001. – 34, N 1. – P. 36.*
2. *Shiomori K. et al. // Sep. Sci Technol. – 2003. – 38, N 16. – P. 4055.*
3. *Kiyoyama S., Shiomori K., Kowano Y., Hatate Y. // J. Microencapsulat. – 2003. – 20, N 4. – P. 497.*
4. *Yoshizawa H., Uemura Y., Kowano Y., Hatate Y. // J. Chem. Eng. Jpn. – 1993. – 26, N 2. – P. 199.*
5. *Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. – М.: Металлургия, 1988.*
6. *Григоров И.Г., Хлебников Н.А., Поляков Е.В. и др. // Сб. тез. II Всерос. конф. по наноматериалам. – Новосибирск, 2007. – С. 293.*
7. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. – М.: Наука, 1991.*
8. *Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б., Кузовов Ю.И. // Укр. хим. журн. – 1990. – 10, Вып. 56. – С. 1042.*