

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАПСУЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.Н. Карандаева, Е.В. Денькова, К.С. Павлов, Н.К. Смянова, Н.А. Шалина, А.В. Шевченко

Федеральное государственное унитарное предприятие «18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны Российской Федерации, пр. Свободный, 4, Москва, Российская Федерация, 111123

E-mail: kartakon@mail.ru

Рассмотрены вопросы практического применения сканирующей электронной микроскопии и ИК-Фурье спектроскопии для исследования капсулированных полимерных материалов с заданным комплексом свойств. Использование установки ионной резки SEMPRep2 впервые позволило получить точные прецизионные срезы и изучить внутреннюю структуру полимерных волокон и мембран, окрашенных методом крейзинга, а также особенности размещения пигментов в виде микрокристаллов и капсул в крейзованных материалах. Проведен дисперсионный анализ полимерных микрокапсул. Гistogramмы численного распределения частиц по фракциям и результаты статистического распределения дисперсионного анализа показали, что предоставленные полисульфоновые микрокапсулы полидисперсные. Фотополимеризуемые микрокапсулы имеют бимодальное распределение.

Ключевые слова: капсулированные полимерные материалы, крейзинг полимерных волокон и мембран, фотополимеризуемые микрокапсулы, сканирующая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия

INSTRUMENTAL METHODS FOR THE STUDY OF ENCAPSULATED POLYMER MATERIALS

O.N. Karandaeva, E.V. Denkova, K.S. Pavlov, N.K. Smeyanova, N.A. Shalina, A.V. Shevchenko

Federal State Unitary Enterprise «18 Central Research Institute» of the Ministry of Defense of the Russian Federation, Svobodny avenue, 4, Moscow, Russian Federation, 111123

E-mail: kartakon@mail.ru

The issues of practical application of scanning electron microscopy and IR-Fourier spectrometry for the study of encapsulated polymer materials with a given set of properties are considered. The use of the SEMPRep2 ion-cutting machine for the first time made it possible to obtain precise precision cuts and to study the internal structure of polymer fibers and membranes paint-coated by the crazing method, as well as the placement of pigments in the form of microcrystals and capsules in crazed materials. Dispersion analysis of polymer microcapsules. The histograms of the numerical particles distribution by fractions and the results of the statistical distribution of dispersion analysis showed that the provided polysulfone microcapsules are polydisperse. Photopolymerizable microcapsules have a bimodal distribution.

Keywords: encapsulated polymer materials, crazing of polymer fibers and membranes, photopolymerizable microcapsules, scanning electron microscopy, IR-Fourier spectrometry

Для цитирования:

Карандаева О.Н., Денькова Е.В., Павлов К.С., Смянова Н.К., Шалина Н.А., Шевченко А.В. Инструментальные методы исследования капсулированных полимерных материалов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 66–72. DOI: 10.6060/rcj.2025691.13.

For citation:

Karandaeva O.N., Denkova E.V., Pavlov K.S., Smeyanova N.K., Shalina N.A., Shevchenko A.V. Instrumental methods for the study of encapsulated polymer materials. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 66–72. DOI: 10.6060/rcj.2025691.13.

ВВЕДЕНИЕ

Капсулированные полимерные материалы (КПМ) - это комбинированные полимерные системы, содержащие в виде капсул (микрокапсул) введенное в них целевое вещество, которое обеспечивает заданный комплекс свойств. Целевое вещество может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии, либо представлять композицию (смесь) химических ингредиентов. Благодаря этому, КПМ находят широкое применение в различных отраслях науки и техники, в медицине, промышленности и быту.

В зависимости от методов получения КПМ условно подразделяют на следующие основные типы:

- полученные путем структурного капсулирования целевого вещества способами крейзинга (делокализованного и локализованного) и «лакового» капсулирования в полимерном материале;
- изготовленные с использованием микрокапсул, содержащих целевые вещества как внутри ядра, так и в полимерной оболочке.

На сегодняшний день разработка новых материалов с заданным комплексом свойств проводится весьма интенсивно, что определяет высокую динамику развития данного направления. Для исследования таких материалов используются различные современные инструментальные методы. В данной работе представлены результаты исследования методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ИК-Фурье спектроскопии ряда КПМ, разработанных авторами [1, 2] и описанных в патенте RU 2641138 С2.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на сканирующих электронных микроскопах Tescan Vega2 LMU и Mira3 LMN (Чехия). Микроскопы оснащены детекторами вторичных (SE) и отраженных (BSE) электронов, которые позволяют получать изображения с использованием топографического и композиционного контрастов и детекторами для энергодисперсионного микроанализа (EDS). Автоэмиссионный катод с полевой эмиссией Шоттки микроскопа Mira3 обеспечивает получение изображения высокого разрешения и контраста, с низким уровнем шумов.

При проведении пробоподготовки для выполнения наклонного среза, очистки и полировки поверхности образцов использовалась установка ионного травления SEMPrep2 компании Technoorg

Linda, для напыления на поверхность образцов углерода или золота – автоматическая напылительная установка.

Для получения инфракрасных (ИК) спектров образцов использовали фурье-спектрометр ФТ 801, совмещенный с широкодиапазонным ИК-микроскопом МИКРАН 3, и содержащий приставку НПВО-А-УФ (нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным элементом и встроенным оптико-электронным УФ-блоком) производства НПФ «Симекс» (Россия), а также мобильный ИК-Фурье-спектрометр Optosky Photonics (Китай).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов защитных волокон и полимерных мембран, окрашенных методом крейзинга

Крейзинг полимеров – это процесс образования в объеме и на поверхности деформируемого полимерного материала системы поперечных микротрещин с характерной пористой структурой. При этом, в полости формируемых крейзов, микропустоты (поры) чередуются с анизотропными фибриллярными микротяжами, соединяющими стенки трещин, которые образованы упруго деформированным монолитным полимером [3, 4]. Принципиальная новизна заключается в реализации возможности проведения прямого исследования структуры крейзованного полимерного материала методом СЭМ. Метод ИК-Фурье спектроскопии позволяет получить данные о химическом составе КПМ и повысить достоверность их идентификации.

Метод крейзинга обеспечивает возможность вводить в структуру волокон и мембран различные водорастворимые красители и органорастворимые пигменты, которые традиционными способами формования ввести не удастся [3]. Захваченные крейзами пигменты удерживаются в поверхностном слое волокна, а содержащая их адсорбционно-активная среда удаляется из пор по мере возрастания степени растяжения материала. При этом осуществляется процесс капсулирования красящей добавки в порах, ориентационная вытяжка волокна и его структурное упрочнение. Поры крейзованных мембран при погружении в раствор заполняются специальным веществом, на поверхность дополнительно наносится изолирующее покрытие, пигмент капсулируется внутри. В результате и полимер, и пигмент оказываются взаимно диспергированными до наноразмерного уровня и, поскольку система порв крейзованном полимере взаимосвязана, образуют высокодисперсную, очень од

нородную смесь. Полимерная мембрана такого типа является наиболее удобным носителем для получения модифицированных материалов с заданным комплексом свойств [1, 3].

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения крейзованных полимерных волокон и мембран. Использование установки ионной резки позволило получить прецизионные срезы под углами 30, 45, 90° без разрушения материалов и изучить внутреннюю нативную структуру полимерных волокон и мембран, окрашенных методом крейзинга, а также особенности размещения в них пигментов в виде микрокристаллов и капсул размером 0,5-1 мкм и 7-14 нм. Анализ микрофотографий дает наглядное представление о характере распределения введенного в крейзы специального вещества. На рис. 2 показаны ИК-спектры крейзованного волокна и результаты поиска по библиотеке Симекс. Спектры показывают, что тип волокна соответствует широко изученному полиэтилентерефталату (фактор совпадения $n = 70\%$). Однако, различия в значениях волновых чисел волокна отмечены для колебаний $1700-3000 \text{ см}^{-1}$. Органорастворимый пигмент вносит важные различия в ИК диапазонах исследуемого волокна из полиэтилентерефталата.

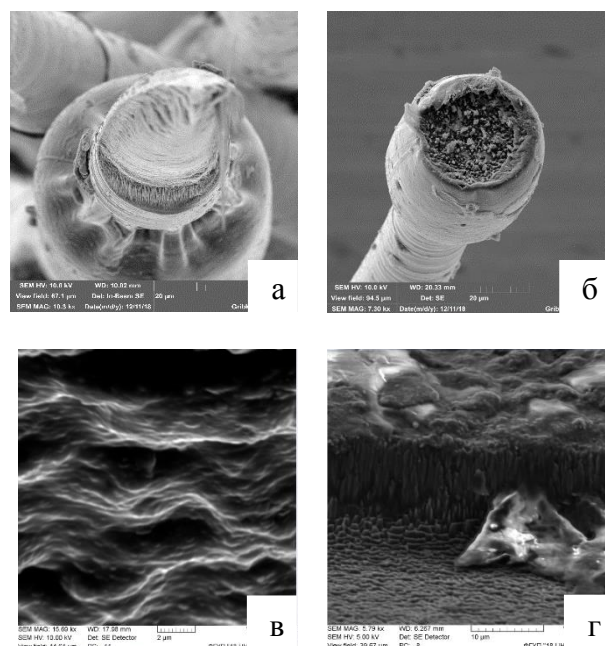


Рис. 1. СЭМ-изображение крейзованных полимерных волокон и мембраны:

а – участок вытянутого волокна после коллапса крейзов; б – форма и распределение микрокристаллов органорастворимого пигмента при сечении утолщенной части волокна под углом 90°; в – структура поверхности крейзованной мембраны; г – структура окрашенной мембраны после ионной резки под углом 90°

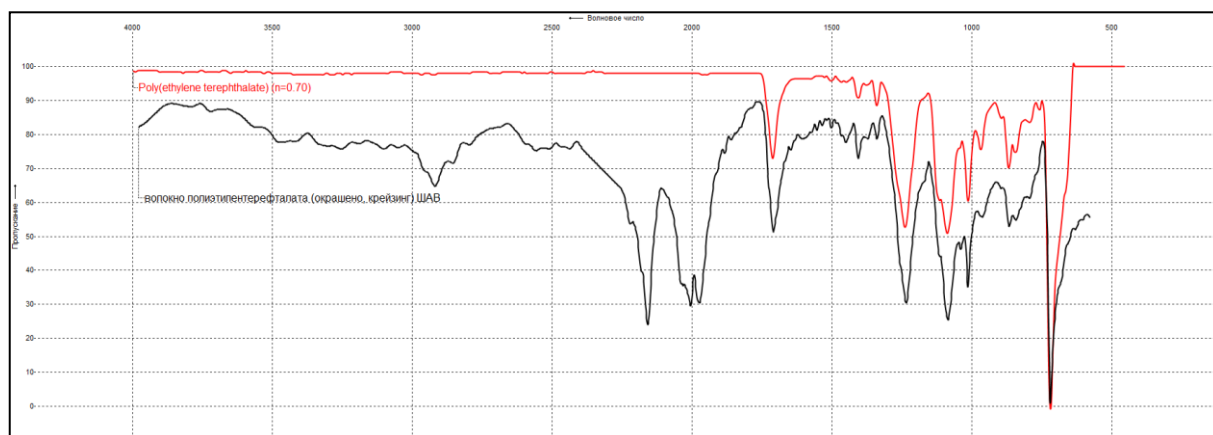


Рис. 2. ИК-спектр крейзованного полимерного волокна и результаты поиска по библиотеке

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОКАПСУЛ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕЛЕВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Существует множество различных технологических методов получения изделий с заданными свойствами. Среди них следует особо выделить группу методов, относящихся к технологии микрокапсулирования химических веществ (ингредиентов). Микрокапсулирование – это процесс заключения мелких частиц вещества в тонкую оболочку пленкообразующего материала с целью со-

здания композитных частиц, из которых целевой компонент высвобождается при определенных условиях и с контролируемой скоростью [5, 6]. В результате проведения микрокапсулирования получают продукт в виде отдельных микрокапсул размером от долей микрона до сотен микрон. Такие микрокапсулы, содержащие целевое вещество, используют для введения в изделия с целью придания заданных свойств. Капсулируемое вещество, называемое активным или основным веществом, обра-

зует ядра микрокапсул, а капсулирующий материал составляет материал оболочек. Оболочки выполняют функцию разобщения частиц основного вещества друг от друга и от внешней среды до момента использования микрокапсул. В большинстве случаев при активации проводится их разрушение путем оказания внешнего физико-механического или термического воздействия, которое приводит к высвобождению активного вещества.

На рис. 3 представлен внешний вид полимерных микрокапсул, содержащих водный электролит – насыщенный раствор кристаллогидрата хлорида магния. Электронно-микроскопические изображения получены с помощью микроскопа без напыления дополнительного электропроводящего покрытия. Такие микрокапсулы могут использоваться для создания резервных химических источников тока (ХИТ). Такого типа ХИТ описан в патенте USA 3653972 А. В патентованном ХИТ используются микрокапсулы, имеющие широкое распределение размеров от 300 до 3000 мкм. В описании приводятся ссылки на технические решения, которые не позволяют получать микрокапсулы меньших размеров с более узким распределением по диаметрам. Таким образом, изготовленное изделие будет иметь большую толщину (до нескольких миллиметров) и представлять собой достаточно громоздкое устройство.

В процессе проведенных исследований разработан способ получения микрокапсул с водным электролитом, имеющих максимальный диаметр отдельных частиц не более 50 мкм, а средний определяется в интервале от 20 до 30 мкм. Микрокапсулы получены двух типов – поликарбонатные и полисульфоновые и имеют губчатую структуру. Форма микрокапсул близка к сферической, и, в основной массе, они не образуют агрегатов. Гистограммы распределения по фракциям полимерных микрокапсул и дифференциальные кривые численного и объемного распределения по размерам полимерных микрокапсул с водным электролитом представлены на рис. 4, 5.

Для получения микрокапсул был выбран $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который содержит 53% стехиометрической воды и имеет температурный диапазон дегидратации от 117 до 150 °С. Поскольку хлорид магния образует концентрированные водные растворы, это позволяет использовать его для микрокапсулирования по методике двойного эмульгирования. Выбранная методика реализует метод, основанный на получении вторичных эмульсий типа «вода/масло/вода» с упариванием органического растворителя через водную дисперсионную среду.

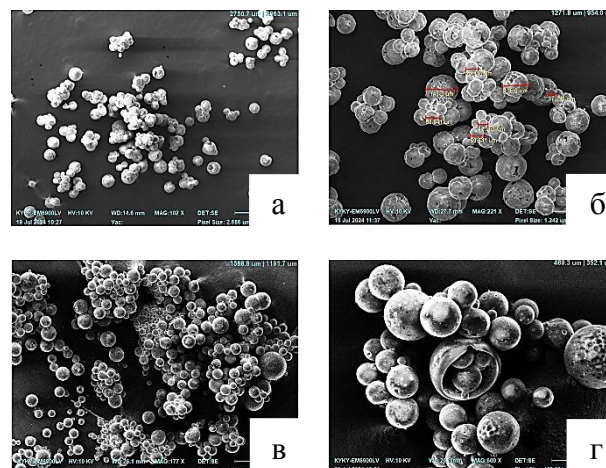


Рис. 3 СЭМ-изображение полимерных микрокапсул с водным электролитом: а, б – поликарбонатные микрокапсулы при увеличении 100х и 200х; в, г – полисульфоновые микрокапсулы при увеличении 200х и 600х

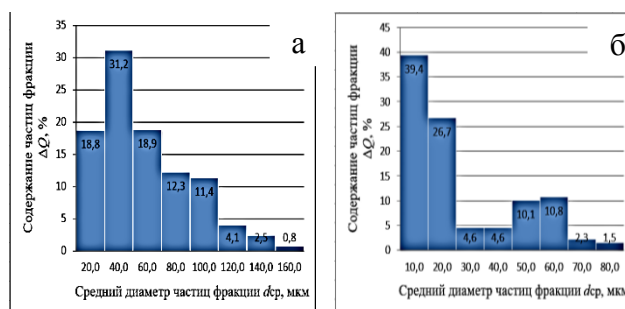


Рис. 4 Гистограмма распределения по фракциям полимерных микрокапсул с водным электролитом: а – поликарбонатные микрокапсулы; б – полисульфоновые микрокапсулы

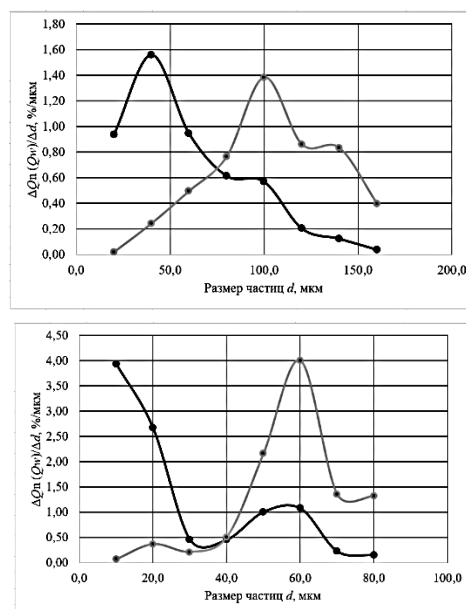


Рис. 5 Дифференциальные кривые численного распределения (черная) и объемного распределения (серая) по размерам полимерных микрокапсул с водным электролитом: а – поликарбонатные микрокапсулы; б – полисульфоновые микрокапсулы

На рис. 6 представлены результаты ИК-спектроскопии изготовленных микрокапсул, которые подтверждают, что капсулирующий материал полученных микрочастиц – полисульфон. Магний-

содержащее соединение образует ядро полисульфоновых микрокапсул и не определяется. Присутствия других примесей в исследуемых объектах обнаружено не было.

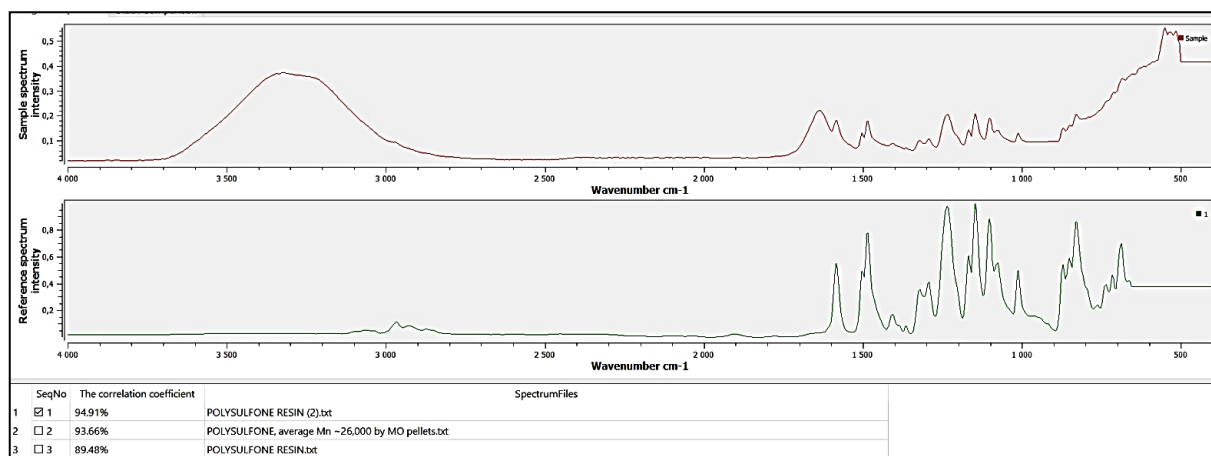


Рис. 6. ИК-спектры полимерных полисульфоновых микрокапсул с водным раствором $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (спектры получены на ИК-Фурье-спектрометре Optosky Photonics (верхний – исследуемый образец; нижний – результат поиска по библиотеке Bruker))

С помощью фурье-спектрометра ФТ 801 и встроенного в него ИК-микроскопа МИКРАН 3 получены оптические изображения поликарбонатных и полисульфоновых микрокапсул (рис. 7), а также ИК-спектры полисульфоновых микрокапсул (рис. 8). Анализ приведенных изображений позволяет получить наглядное представление о внешнем виде микрокапсул и их форме. Полученные ИК-спектры практически идентичны представленным на рис. 6.

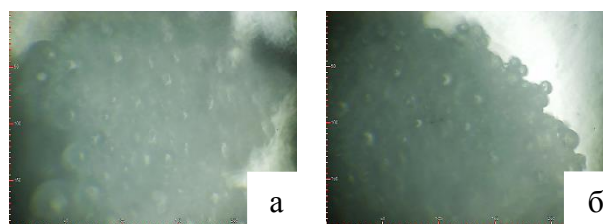


Рис. 7. Изображение полимерных микрокапсул с водным электролитом, полученное на ИК-микроскопе МИКРАН 3: а, б – поликарбонатные и полисульфоновые микрокапсулы (соответственно) при увеличении 15х

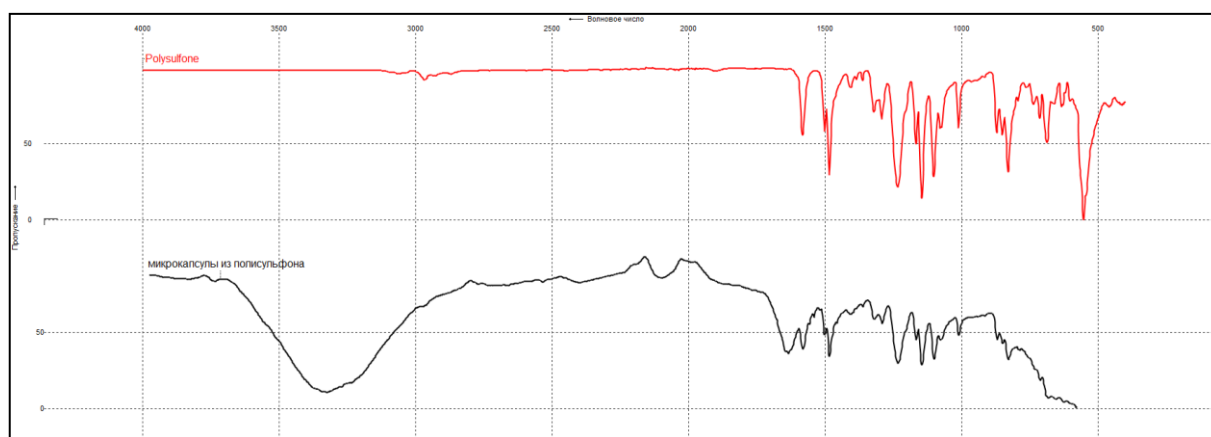


Рис. 8. ИК-спектры полимерных полисульфоновых микрокапсул с водным раствором $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (спектры получены на фурье-спектрометре ФТ 801 (верхний – результат поиска по библиотеке Симекс; нижний – исследуемый образец))

Изготовленные микрокапсулы отличаются высокой способностью удерживать водный электролит при хранении. Микрокапсулы данного типа содержат не менее 50% водного электролита. Водоудержание их является практически неограни-

ченным. Наблюдение в течение 10 лет процесса водоудержания образца микрокапсул полностью это подтвердило.

На рис. 9 представлен внешний вид полимерных микрокапсул, содержащих жидкую УФ-

полимеризуемую олигомерную композицию на основе эфиров акриловой и метакриловой кислоты. СЭМ-изображения получены с помощью микроскопа Tescan с напылением золота и углерода. Такие микрокапсулы могут использоваться в системах для создания средств фотолитографии, бесчерепанной фотографии, полиграфии и др. Следует отметить, что такие микрокапсулы перед напылением необходимо стабилизировать УФ-облучением ($\lambda = 254$ нм) для перевода в твердое состояние жидкой УФ-полимеризуемой композиции. Микрокапсулы получены путем эмульгирования капсулируемой фотополимеризуемой композиции в водном растворе аммонийной соли сополимера бутилакрилата и метакриловой кислоты, с последующим введением в эмульсию водного раствора меламинкарбомидоформальдегидной смолы, формированием на поверхности образованных жидких капель пространственностных оболочек (метод полимеризации «in situ»). Методика микрокапсулирования приведена в патентном источнике USA 4444699 А.

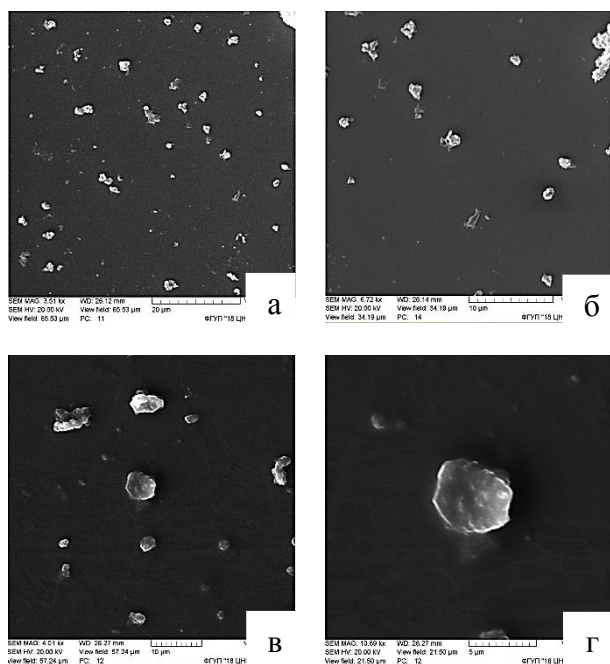


Рис. 9. СЭМ-изображение полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией: а, б – общий вид микрокапсул при увеличении 3500х и 6700х (напыление Au); в, г – единичные микрокапсулы при увеличении 4000х и 10700х (напыление С)

Анализируя представленные СЭМ-изображения можно сделать вывод о форме, размерах и степени агрегирования полученных микрокапсул. Они имеют неидеальную сферическую форму, иногда слабо агрегированы, их средний размер составляет 2-5 мкм. Из приведенных снимков видно, что наиболее четкую картину дает метод контрастирования углеродным напылением. Гистограмма

распределения по фракциям полимерных микрокапсул (рис. 10) и дифференциальные кривые распределения по размерам полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией (рис. 11) определили бимодальное распределение.

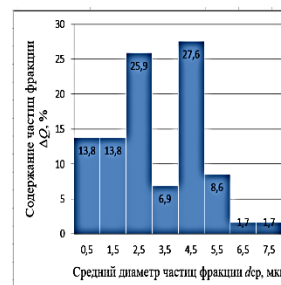


Рис. 10. Гистограмма распределения по фракциям полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией

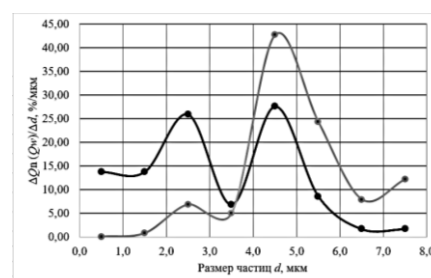


Рис. 11. Дифференциальные кривые численного распределения (черная) и объемного распределения (серая) по размерам полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией

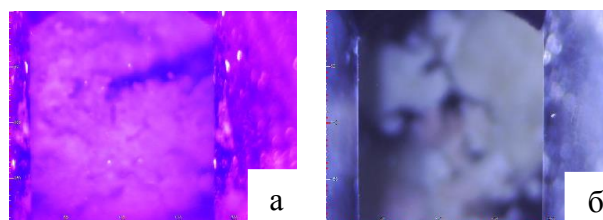


Рис. 12. Изображение полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией, полученное на фурье-спектрометре ФТ 801 с приставкой НПВО-А-УФ: а – микрокапсулы в процессе УФ-засветки ($\tau = 3$ мин, $\lambda = 405$ нм); б – микрокапсулы после УФ-засветки

С помощью фурье-спектрометра ФТ 801 и приставки НПВО-А-УФ получены изображения полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией (рис. 12), а также ИК-спектры данных микрокапсул до и после УФ-засветки (рис. 13). Полученные ИК-спектры практически идентичны спектру, представленному в библиотеке. Однако наблюдаются небольшие различия в диапазонах $3000-3500$ и $700-1000$ см^{-1} для спектра микрокапсул с фотополимеризуемой композицией до УФ-засветки.

В таблице показаны результаты статистического распределения дисперсионного анализа полимерных микрокапсул. Все образцы, полидисперсны.

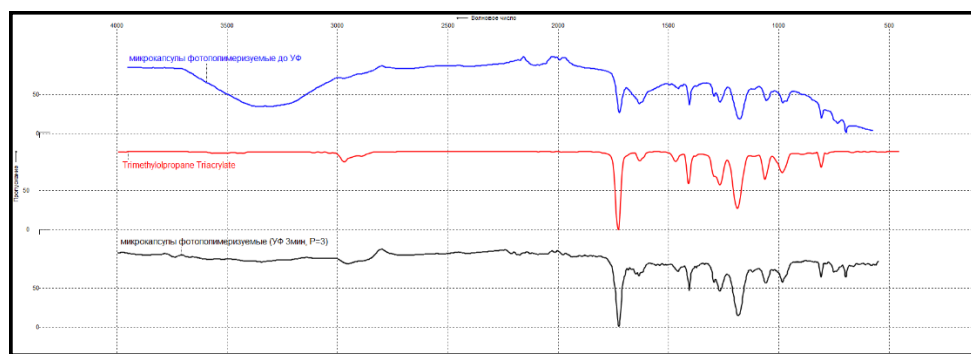


Рис. 13. ИК-спектры полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией, получены на фурье-спектрометре ФТ 801: а – спектр до УФ-засветки (верхний); б – результат поиска по библиотеке Симекс; в – спектр после УФ-засветки (нижний)

Таблица

Статистическое распределение дисперсионного анализа

Микрокапсулы	$\bar{d}_n$	$\bar{d}_w$	Π	K_n	D
поликарбонатные	58,52	104,66	0,56	55	1042
полисульфоновые	26,84	58,37	0,46	74	392
фотополимеризуемые	3,12	5,06	0,62	55	4

Основными характеристиками дисперсных систем являются: полидисперсность (Π), коэффициент вариации (K_n), дисперсность (D), которые рассчитываются по формулам (1), (2), (3).

$$\Pi = \frac{\bar{d}_n}{\bar{d}_w} \quad (1)$$

$$K_n = \frac{\sigma}{\bar{d}_n} \times 100\%, \quad (2)$$

$$\sigma = \left\{ \sum_i f_{mi} (\bar{d}_i - \bar{d}_n)^2 \right\}^{1/2} \quad (3)$$

где $\bar{d}_n$ и $\bar{d}_w$ – среднечисленный и среднеобъемный диаметры системы; σ – стандартное отклонение распределения частиц по размерам, при этом $D = \sigma^2$. Стоит учитывать, что для полидисперсных систем K_n более 10 % или $\Pi \ll 1$, так как для монодисперсных систем $\Pi = 1$.

ВЫВОДЫ

Показаны особенности применения методов СЭМ и ИК-Фурье спектроскопии для исследования капсулированных полимерных материалов, используемых в экстремальных условиях. Выявлены особенности строения исследуемых полимерных крейзованных волокон, мембран и микрокапсул (поликарбонатных, полисульфоновых, фотополимеризуемых). Вариативность целевого вещества или его композиции позволяют создавать КПМ с различными заданными свойствами. Инструментальный контроль на этапе формирования КПМ, а

также на этапе сборки и эксплуатации изделий, содержащих КПМ, в том числе, методами СЭМ и ИК-Фурье спектроскопии, лежит в основе получения эксклюзивных материалов, используемых в экстремальных условиях и удовлетворяющих основным функциональным требованиям.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Shevchenko A.V., Denkova E.V., Karandaeva O.N. Technologies and Materials for Extreme Conditions. 2019. N 14. P. 55–69 (in Russian). DOI: 10.26103/MZ.2019.97.35.007.
2. Karandaeva O.N., Pavlov K.S., Smeyanova N.K., Turovskii S.G., Shevchenko A.V. Technologies and Materials for Extreme Conditions. 2024. V. LXVIII. N 1. P. 46–52 (in Russian). DOI: 10.6060/RCJ.2024681.9.
3. Arzhakova O.V., Arzhakov M.S., Badamshina E.R., Bryuzgina E.B., Bryuzgin E.V. et al. Russian Chemical Reviews. 2022. 91 (12), P. 1–91 (in Russian). DOI: 10.57634/RCR5062.
4. Yarysheva A.Yu., Sitnov N. A., Yarysheva L.M., Bakirov A. V. Polymer Science Series A. 2021. 63(6), P. 422–429 (in Russian). DOI: 10.31857/S2308112021060146.
5. Davydov A.B., Solodovnik V.D. Microcapsulation // Encyclopedia of Polymers; Ed. Board: V.A. Kabanov (editor-in-chief) [et al.] V. 2: L-I. – М.: Soviet Encyclopedia, 1974. P. 247–258. (in Russian).
6. Solodovnik V.D. Microcapsulation. – М.: Chemistry, 1980. – 216 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024