

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.002

聚醚硅油微胶囊的制备与性能研究^{*}

任水云, 黄红军, 万红敬, 胡建伟, 钟辉

(军械工程学院基础部理化教研室, 石家庄 050003)

摘要:以聚脲甲醛为囊壁, 聚醚硅油为囊芯, 采用原位聚合法制备了粒径均匀、致密性良好的新型聚脲甲醛 (PUF) 包覆聚醚硅油微胶囊。考察了不同种类乳化剂及不同搅拌速率对 PUF 包覆聚醚硅油微胶囊合成工艺的影响。采用傅立叶变换红外光谱及扫描电子显微镜等对聚醚硅油微胶囊试样进行表征。结果表明, 实验成功地合成了 PUF 包覆聚醚硅油微胶囊, 所制备的聚醚硅油微胶囊包覆率高达 90%, 载药率约为 16.7%, 囊芯结构良好, 表面形貌光滑, 平均粒径为 250 μm , 在室温密闭环境下可保存 72 h 以上。

关键词:微胶囊; 聚醚硅油; 聚脲甲醛; 乳化剂

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0006-04

Preparation and Properties of Polyether Silicone Oil Microcapsules

Ren Shuiyun, Huang Hongjun, Wan Hongjing, Hu Jianwei, Zhong Hui

(Department of Basic Physical and Chemical, Department of Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract : With polyurea formaldehyde as capsule material, polyether silicone oil as capsule core, novel polyurea formaldehyde (PUF) coating polyether silicone oil microcapsules with uniform particle size, good compactness were prepared successfully as capsule by in situ polymerization method. Effects of different kinds of emulsifier and different agitating rate on the microcapsules. The microcapsules samples were characterized by using fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The experimental results show that the synthesized polyurea formaldehyde coating polyether silicone oil microcapsules prepared successfully, encapsulated rate of the microcapsule reaches as high as 90%, drug loading rate is about 16.7%, the capsule core structure is good, smooth surface morphology is smooth, average particle size is 250 μm , the microcapsules at room temperature in a closed environment can be preserved for 72 hours.

Keywords : microcapsule ; polyether silicone oil ; polyurea formaldehyde ; emulsifier

硅油在化妆品、洗发用品、机械制造等关键领域, 具有极其广泛的应用^[1]。微胶囊技术是利用天然或合成高分子材料把固体、液体或气体包覆成具有核壳结构微粒的一种技术^[2], 其被广泛应用于农药、食品、化妆品、建筑等领域^[3-4]。目前关于硅油微胶囊化的报道并不多, 庞宏波等^[5]采用细乳液技术成功制备出以二氧化硅为壳层的硅油微胶囊, 将此硅油微胶囊与丙烯酸乳液和颜基料混合配制成水性抗覆冰涂料, 能够长期降低覆冰性能。艾秋实等^[6-7]先后采用“两步法”与“一步法”, 以聚脲甲醛为囊材、乙烯基硅油为囊芯, 利用原位聚合法制备出具有自修复功能的乙烯基硅油微胶囊。聚醚硅油作为有机改性硅油的产物, 相比于硅油, 具有湿润性良好、表现张力低、生理惰性等独特优点^[8]。

笔者以聚醚硅油为囊芯、聚脲甲醛为囊壁^[9-10], 采用原位聚合法成功地制备出粒径均匀的表面包覆

聚脲甲醛的聚醚硅油微胶囊, 通过有机溶剂萃取法考察了聚醚硅油微胶囊的载药率, 并研究了不同种类乳化剂及搅拌速率对聚脲甲醛包覆聚醚硅油微胶囊合成工艺的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、阿拉伯明胶、间苯二酚、十二烷基磺酸钠 (SDS): 分析纯, 天津博迪化工股份有限公司;

尿素、聚乙烯醇 (PVA1750)、无水乙醇: 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司;

氯化铵、甲醛: 分析纯, 张家口市化学试剂厂;

聚醚硅油 (L580): 工业级, 石家庄中蓝科技有

^{*} 国家自然科学基金项目 (51103178)

联系人: 黄红军, 主要从事新型功能材料研究

收稿日期: 2014-11-12

限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet 6700 型, 美国 PE 公司;

光学显微镜: Leica DMI3000 型, 德国 Fraunhofer 研究所;

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-2800B 型, 北京中科科仪公司;

集热式恒温磁力加热搅拌器: DF-101S 型, 中国昆山国晶电子有限公司。

1.3 聚醚硅油微胶囊的制备

用去离子水配制一定质量分数的乳化剂溶液, 向该乳化剂溶液中加入 6 g 尿素和 0.35 g 间苯二酚, 搅拌溶解; 用 0.5 mol/L 稀盐酸调节 pH 至 3.0 ~ 4.0, 在 1000 r/min 搅拌速度下加入 12 g 聚醚硅油, 20 ~ 30 °C, 恒温分散 30 min; 待分散稳定后加入 30 g 氯化铵水溶液 (质量分数为 0.5%); 边缓慢搅拌边加入 12 g 甲醛溶液 (质量分数为 37%), 50 °C 恒温反应 1.5 h, 65 °C 继续反应 0.5 h; 反应结束后分别用二甲苯、无水乙醇及蒸馏水清洗产物, 干燥后即得到微胶囊产物。

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 取一定量微胶囊产物研磨, 制得 KBr 压片, 波长扫描范围 400 ~ 4000 cm^{-1} 。

断面形貌分析: 采用光学显微镜和 SEM 对微胶囊表面形貌进行观察。

囊芯结构的验证: 压片法, 将一定数量的聚醚硅油微胶囊置于两个洁净玻璃片中间, 对其施加外力进行挤压观察是否有油性液体渗出。

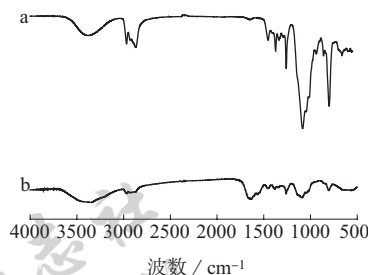
粒径分析: 在光学显微镜下对微胶囊粒径进行观察测量, 测量一定数量的微胶囊的粒径, 通过统计分析计算获得其平均粒径。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

聚醚硅油和聚脲甲醛包覆聚醚硅油微胶囊的 FTIR 谱图如图 1 所示。从图 1 曲线 a 可以看出, 谱图中 3340 cm^{-1} 处吸收峰为聚醚硅油中氨基、羟基和亚氨基的 N—H 伸缩振动产生, 在 1260 cm^{-1} 处吸收峰为由 Si—CH₃ 的对称弯曲振动产生, 1000 ~ 1100 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—O—C、C—O 和 Si—O—Si 吸收峰的叠加产生的, 760 ~ 825 cm^{-1} 处为环氧基和硅氧烷吸收峰的叠加产生, 由此说明聚醚硅油具有羟基、氨基、醚基和硅氧烷的结构特征。从图

1 曲线 b 可以看出, 聚脲甲醛包覆聚醚硅油微胶囊的 FTIR 谱图中 3400 cm^{-1} 处吸收峰可能是—OH 和—NH 的伸缩振动, 1660 cm^{-1} 处吸收峰为酰胺基中的—CH—伸缩振动, 在 1550 cm^{-1} 处出现是酰胺基中的 C=O 伸缩振动吸收峰, 这些特征峰可初步推断微胶囊的壁材成分为聚脲甲醛。同时, 曲线 b 中 1000 ~ 1100 cm^{-1} 处出现了聚醚硅油的特征峰, 由此可以确定制备的微胶囊壁材为聚脲甲醛, 芯材为聚醚硅油, 进一步证明利用上述方法可以成功制备出表面包覆聚脲甲醛的聚醚硅油微胶囊。



a—聚醚硅油; b—聚脲甲醛包覆聚醚硅油微胶囊

图 1 聚醚硅油和聚脲甲醛包覆聚醚硅油微胶囊的 FTIR 谱图

2.2 乳化剂的选择

在保持其它工艺参数不变的条件下, 分别采取不同种类的乳化剂进行聚醚硅油微胶囊的合成实验, 最终确定最佳乳化剂。表 1 列出几种常用乳化剂对聚醚硅油微胶囊合成效果的影响。

表 1 乳化剂种类对聚醚硅油微胶囊合成的影响

乳化剂种类	产物状态与是否存在微胶囊
PVA1750	大量白色微胶囊产出
SDS	凝聚, 无微胶囊产出
SDBS	凝聚白色粘稠物, 大量微胶囊产出
吐温 80	凝聚, 无微胶囊产出
阿拉伯明胶	凝聚白色粘稠物, 无微胶囊

从表 1 可以看出, 只有 PVA1750 和 SDBS 对聚醚硅油微胶囊的合成有作用。SDS、吐温 80 及阿拉伯明胶对水溶液与聚醚硅油的混合相保护不够好, 因此在乳化时造成了尿素水溶液与聚醚硅油产生了分离, 未能形成原位聚合所需求的乳化液结构, 无法制得微胶囊。当 SDBS 作为乳化剂时, 虽然容易合成大量微胶囊, 但 SDBS 分子链属于“直线型”, 分散的液滴粒径较宽, 从而产生的微胶囊粒径较大。而 PVA1750 作为乳化剂时, 其对水溶液与聚醚硅油混合油相的保护比较好, 且 PVA1750 的分子链属于“交联型”, 在体相中, 更易于相互缔合形成胶束, 分散的液滴粒径较小, 能够合成粒径较小的微胶囊, 因此实验最后采用 PVA1750 作为乳化剂。

2.3 搅拌速率的确定

实验研究了 600~1400 r/min 不同搅拌速率对聚醚硅油微胶囊合成的影响。结果表明,当搅拌速率为 1000 r/min (偏差约为 100) 时,能够成功地制备出聚醚硅油微胶囊;而当搅拌速率大于或小于 1000 r/min 时,聚脲甲醛会出现团聚现象。因为醚键在强酸条件下易断裂,使得乳化过程形成的分散相液滴处于一种亚稳定状态,当受到不同于乳化时的剪切力时,极易造成破乳。因此如果试验所采用搅拌速率偏大或偏小时,会使得分散相液滴破乳,最终聚脲甲醛不能成功包覆聚醚硅油。综上所述,试验选择在 1000 r/min 搅拌速率条件下制备聚醚硅油微胶囊。

2.4 微胶囊表面形貌与粒径分布的测定

(1) 微胶囊微观形貌与平均粒径的测定。

将干燥后的微胶囊产品置于载玻片上,在光学显微镜下放大 100 倍进行观察如图 2 所示,微胶囊粒径均一,约为 250 μm ,无团聚现象。

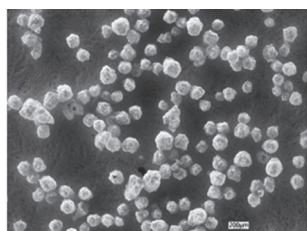


图2 聚醚硅油微胶囊光学显微镜图(放大100倍)

对微胶囊产品进行制样,通过 SEM 观察微胶囊表面形貌如图 3 所示,微胶囊表面具有良好的致密性和包覆性。

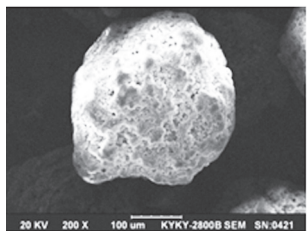


图3 微胶囊 SEM 照片(200倍)

(2) 微胶囊囊芯结构验证、载药率及包覆率的测定。

称取 10 g 聚醚硅油微胶囊置于两片干净玻璃片中间,通过挤压可以观察到有油相挤出,证明聚脲甲醛中含有聚醚硅油。

微胶囊的囊芯含量采用萃取法确定,实验中使用四氯化碳为萃取溶剂。用研钵将一定质量的样品在室温下研磨,收集之后,用四氯化碳洗涤数次,在室温下干燥后收集。载药率按式(1)计算:

$$W=(m_1-m_2)/m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: W ——载药率, %;

m_1 ——完整微胶囊样品的质量, g;

m_2 ——洗涤之后残留壁材的质量, g。

实验制备的聚醚硅油微胶囊载药率约为 16.7%。

通过洗涤干燥的方法收集实验中制备的所有聚醚硅油微胶囊,利用上述载药率,计算得出聚脲甲醛对聚醚硅油的包覆率如式(2)所示。

$$F=(M \times W)/m \times 100\% \quad (2)$$

式中: F ——包覆率;

M ——收集的微胶囊样品总质量, g;

m ——实验所加入聚醚硅油的总量, g;

经计算,聚脲甲醛对聚醚硅油的包覆率可达 90%。

3 结论

采用尿素和甲醛为囊壁材原料,聚醚硅油为囊芯,利用原位聚合法首次成功地合成聚脲甲醛包覆聚醚硅油微胶囊。实验中用聚乙烯醇作为乳化剂有利于聚脲甲醛包覆聚醚硅油微胶囊的合成。通过实验与分析,初步确定了实验中比较适宜的搅拌速率为 1000 r/min,通过以上条件制得的微胶囊具有表面形貌良好,包覆率可达 90%,载药率约为 16.7%,且在密闭环境中可保存 72 h。该研究对聚醚硅油微胶囊化进行了首次尝试,为拓展聚醚硅油的应用做出了一定贡献。

参考文献

- [1] 齐帆,李美江. 硅油制备工艺与应用[J]. 化工生产与技术,2009,16(6):37-39.
Qi Fan, Li Meijiang. Silicone oil preparation technology and application[J]. Chemical Production and Technology, 2009, 16(6):37-39.
- [2] 蔡玉海,汪信,石磊,等. 功能性聚氨酯微胶囊研究进展[J]. 工程塑料应用,2013,40(4):115-118.
Cai Yuhai, Wang Xin, Shi Lei, et al. Research progress of functional polyurethane microcapsule[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 40(4):115-118.
- [3] 刘婷,但卫华,但年华,等. 微胶囊的制备及其表征方法[J]. 材料导报,2013,27(21):81-84.
Liu Ting, Dan Weihua, Dan Nianhua, et al. Preparation technology and characterization of microcapsule[J]. Materials Review, 2013, 27(21):81-84.
- [4] 李元杰,律微波,孟宪铎. 微胶囊自修复聚合物材料的研究进展[J]. 工程塑料应用,2005,33(1):68-70.

- Li Yuanjie, Lyu Weibo, Meng Xianduo. Research progress of micro capsule self-healing polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(1):68-70.
- [5] 庞宏波. 硅油微胶囊及其水性防覆冰涂料的制备与性能研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- Pang Hongbo. Preparation and properties of silicone oil microcapsules and its based waterborne anti-icing coatings[D]. Shanghai:Fudan University, 2011.
- [6] 艾秋实, 张秋禹, 邢瑞英, 等. 一步法制备聚脲甲醛包覆反应性乙烯基硅油微胶囊 [J]. 中国胶粘剂, 2010(4):13-17.
- Ai Qiushi, Zhang Qiuyu, Xing Ruiying, et al. Direct in-situ polymerization for preparing microcapsules based on reactive ethylene silicone oil encapsulated by poly(urea-formaldehyde)[J]. Chinese Adhesive, 2010(4):13-17.
- [7] 邢瑞英, 张秋禹, 艾秋实, 等. 反应性乙烯基硅油 / 聚脲甲醛自修复微胶囊的制备 [J]. 材料导报, 2009, 23(10):87-89.
- Xing Ruiying, Zhang Qiuyu, Ai Qiushi, et al. Preparation and properties research of self-healing microcapsules of reactive ethylene silicone oil / poly(urea-formaldehyde)[J]. Materials Review, 2009, 23(10):87-89.
- [8] 滑海涛. 阿维菌素微囊悬浮剂的制备及贮存物理稳定性研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2010.
- Hua Haitao. Preparation of abamectin capsule suspensions and research of the physical storage stability[D]. Beijing:Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2010.
- [9] 刘方方. 水溶性芯材的微胶囊化研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- Liu Fangfang. The research of water-soluble drug microencapsulation[D]. Beijing:China Academy of Sciences University, 2013.
- [10] 郝志显, 李铮, 林瑞, 等. 尿素甲醛聚合反应中的沉淀现象 [J]. 化学学报, 2009, 67(6):575-580.
- Hao Zhixian, Li Zheng, Lin Rui, et al. Precipitation phenomenon in the urea / formaldehyde polycondensation[J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(6):575-580.

2015 年前 4 个月我国吹塑机出口增速良好

据中国海关统计, 2015 年 4 月我国出口吹塑机 824 台, 同比增长 13.7%, 环比增长 171.9%, 出口金额 1 213 万美元, 同比减少 18.4%, 环比增长 11.5%; 1~4 月, 我国累计出口吹塑机 3 515 台, 同比增长 23.9%, 出口金额 6 604 万美元, 同比增长 24.3%。2015 年前 4 个月, 我国吹塑机出口保持了良好的发展增速。

(聚风塑料)

2015 年雅氏展览会新闻日——阿博格公司介绍了新产品

5 月 19 日在 2015 年雅氏展览会新闻日上, 阿博格中国区总经理佟朝介绍了即将展示的新产品: (1) 两台 freeformer (无模成型技术) 展示电子产品及化妆品包装工业中功能部件的工业增材制造。(2) 注塑机系列, ALLROUNDER 搭载最新技术, 应用于包装和医疗技术行业。

两台 freeformer 都将生产高度复杂的零部件。第二供料单元将使用可通过水浴轻松去除的特殊水溶性支撑材料。将生产两种形状的喷射盖, 手机外壳以及齿轮挡板。

以包装行业为例, 仅用 3.2 s 就可以生产 4 个 200 mL 的人造黄油桶。薄壁产品由混合动力 ALLROUNDER 570 H 的“包装”版生产。包装机器为高性能应用完整解决方案, 已被优化以满足几乎所有领域中包装行业的高要求。

也为医疗部门推出了创新产品: 可预填充的注射器筒, 由创新材料环烯烃聚合物制成。这种创新材料是透明的, 并且阻隔性能与玻璃相似, 但更不易破碎并且生产成本低廉。在后续步骤中, 这种注射器筒可提前填充、装配、包装以供使用。这种注射器筒由具有 1 000 kN 的锁模力的电动 ALLROUNDER 470E 生产。阿博格 MULTILIFT SELECT 机械手系统用于移除此部件。

还介绍了另外 5 台 ALLROUNDER 机器。

(1) 包装版混合动力 ALLROUNDER 570H ;

(2) 液压双组分 ALLROUNDER 470S ;

(3) 液压双组分 ALLROUNDER 420C ;

(4) 液压三组分 ALLROUNDER 520S ;

(5) 可以使用 64 型腔模具生产液态硅橡胶密封部件的液压 ALLROUNDER 370s。

(代芳)

以色列化工即将发布阻燃剂系统性评估方法(SAFR™)

作为阻燃剂生产商和溴生产商, 以色列化工(ICL-IP)在 2015 中国国际橡塑展上发布一款新开发的阻燃剂科学评估工具。该工具适用于所有的阻燃剂产品, 根据应用途径对其可持续发展性进行评估。这款工具被命名为 SAFR™, 意为阻燃剂的系统性评估(Systematic Assessment for Flame Retardants)。

SAFR™采用了最新的科学数据, 并根据实际用途来评估每一种阻燃剂产品, 以期能使最具可持续性和最有效的产品得到最广泛的应用。它基于现有的被广泛认可的危害标准, 并根据阻燃剂的实际使用来评估产品生命周期内暴露于人类和(或)环境的可能性。SAFR™对阻燃剂提供了严格的评估标准, 从而使用户可以选择最具可持续性价值的产品。以色列化工正在使用 SAFR™工具审查现有的阻燃剂产品, 已经完成了超过 70% 的工作, 而且今后以色列化工还将进行定期复审, 这也是 SAFR™所要求的。SAFR™对于阻燃剂产品的评估可能会产生 4 种结果: “推荐使用”, “可以接受”, “不推荐使用”和“危害程度不可接受”。评级在“推荐使用”和“不推荐使用”之间的产品都是适合使用的, 但评估工具会为评级为“不推荐使用”的产品用户提供其它评级为“推荐使用”或“可以使用”的替代产品。运用这套工具, 阻燃剂用户可以获得更多的信息, 以便在采购环节选择最有效及最具可持续性价值的产品。

(代芳)