

聚脲甲醛包覆双环戊二烯微胶囊的热稳定性研究

吕 玲 袁 莉 梁国正

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要 采用原位聚合法, 以聚脲甲醛为壁材、以双环戊二烯(DCPD)为囊芯合成聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊。采用傅立叶变换红外光谱对其化学结构进行表征, 利用热失重分析法和差示扫描量热法表征微胶囊的热稳定性。研究表明, 聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊在温度低于 50℃时具有很好的热稳定性并能保持微胶囊的完整性, 适合于制备低温或室温成型自修复复合材料。

关键词 聚脲甲醛 双环戊二烯 微胶囊 热稳定性 自修复

随着微胶囊技术的发展, 微胶囊的应用领域已经越来越广泛。最近几年, 微胶囊在聚合物基复合材料自修复中的应用成为备受材料修复研究者关注的对象。这种用于聚合物基复合材料自修复的微胶囊一般是以聚合物为壁材、以低粘度的单体或低聚物为囊芯。用于自修复的微胶囊必须具有适当的力学强度和耐热性, 这样既可保证其在复合材料成型过程中保持完整, 又能使其在微裂纹或热的作用下破裂释放出囊芯。被释放出的低粘度的囊芯通过微裂纹的虹吸作用流至裂纹面, 与预先埋置在聚合物基体中的催化剂或固化剂接触发生聚合反应, 愈合裂纹面, 从而达到修复材料的目的^[1]。

聚脲甲醛包覆双环戊二烯(DCPD)微胶囊已成功地用于聚合物基复合材料的自修复^[2~5], 取得了显著的效果。但是关于聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的热稳定性研究未见报道。因此, 笔者对聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的热稳定性进行研究, 以了解聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的应用条件, 扩展其在复合材料自修复中的应用领域。

1 实验部分

1.1 原材料

甲醛水溶液: 甲醛的质量分数为 37%, 分析纯, 天津市化学试剂六厂;

尿素: 化学纯, 西安化学试剂厂;

DCPD: 分析纯, 上海树脂厂;

间苯二酚: 分析纯, 天津市博迪化工有限公司;

正辛醇: 化学纯, 天津市博迪化工有限公司;

三乙醇胺: 分析纯, 天津市化学试剂六厂;

十二烷基苯磺酸钠(DBS): 化学纯, 天津市博迪化工有限公司。

1.2 仪器与设备

光学显微镜: XSZ-7G 型, 北京泰克仪器有限

公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: WQF-310 型, 北京瑞比特仪器公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: 2910 型, 美国 TA 公司;

热失重分析 (TGA) 仪: Q50 型, 美国 TA 公司。

1.3 微胶囊的合成

将 12.4 g 尿素和 24.8 g 甲醛水溶液加入三口烧瓶中, 搅拌溶解后, 用三乙醇胺调节溶液的 pH 值至 8~9, 在 60~70℃反应 1 h, 得到粘稠透明的脲甲醛预聚体。向预聚体中加入含有一定比例表面活性剂 DBS 的水溶液。在搅拌条件下, 再将含少量间苯二酚的 20g DCPD 加入上述预聚体溶液中, 加入 1~2 滴正辛醇消泡剂, 乳化一定时间形成稳定的水包油(O/W)乳液。然后用稀硫酸调节乳液的 pH 值至 3~4, 缓慢升温至 55~60℃, 2~3 h 结束反应。将含有微胶囊的悬浮液经洗涤、过滤、干燥后得到微胶囊。其平均粒径为 80.12 μm, 平均壁厚为 10.50 μm。

1.4 结构表征与性能测试

(1) 化学结构表征

分别将未经热处理和经 50、100、120、140、160、180℃处理 2 h 的微胶囊与溴化钾研磨, 经压机成型制成溴化剂压片后进行 FTIR 分析。

(2) 形貌表征

分别取 1~2 滴微胶囊的水溶液滴至载玻片上, 室温干燥后, 利用光学显微镜分别对未经热处理和经 50、100、120、140、160、180℃处理 2 h 的微胶囊进行观察并拍照。

(3) TGA 分析

在 N₂ 氛围中,以 10℃/min 的速率从 30℃升至 500℃,进行 TGA 分析。

(4) DSC 分析

升温速率为 10℃/min,样品池 N₂ 流速为 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的化学结构

图 1 是未经热处理及不同温度下热处理 2 h 后的聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的 FTIR 谱图。为便于比较热处理后微胶囊的化学结构,图 1 同时给出了聚脲甲醛壁材的 FTIR 谱图。表 1 给出了图 1 中的特征峰所对应的官能团种类。结合图 1 与表 1 可以看出,聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊经 50、100、120、140、160、180℃热处理 2 h 后,其 FTIR 谱图中已经不存在 C—C, —CH— 等的特征吸收峰,与聚脲甲醛壁材的 FTIR 谱图极其相似,这说明微胶囊在 50℃以上热处理 2 h 后,其囊芯 DCPD 已全部消失。这主要是因为 在 受 热 过 程 中,DCPD 的 挥 发 使 微 胶 囊 壁 材 胀 破,从 而 导 致 DCPD 溢 出,因 此 微 胶 囊 在 高 温 时 的 稳 定 性 变 差。

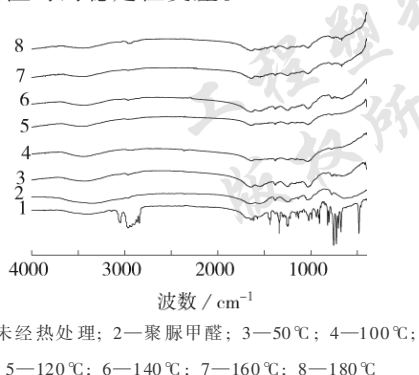


图 1 聚脲甲醛、未经热处理及不同温度下热处理 2 h 后微胶囊的 FTIR 谱图

表 1 FTIR 吸收峰对应的官能团种类

波数/cm ⁻¹	基团及其振动形式	材料
3000 ~3100	C—C 的伸缩振动	DCPD
2800 ~2974	—C—H 的伸缩振动	
3421	—N—H 的伸缩振动	聚脲甲醛
1628	C=O 的伸缩振动	
1593 ~1623	—N—H, C—N 的弯曲振动	

2.2 聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的表面形貌

图 2 是未经热处理及不同温度下热处理 2 h 后的微胶囊光学显微镜照片。从图 2 可以看出,微胶囊经 50℃热处理 2 h 后,球形的微胶囊已经出现变

形。随着温度的升高,微胶囊变形程度加大,并出现破裂。这说明微胶囊的热稳定温度低于 50℃,该分析结果与化学结构分析的结果一致。

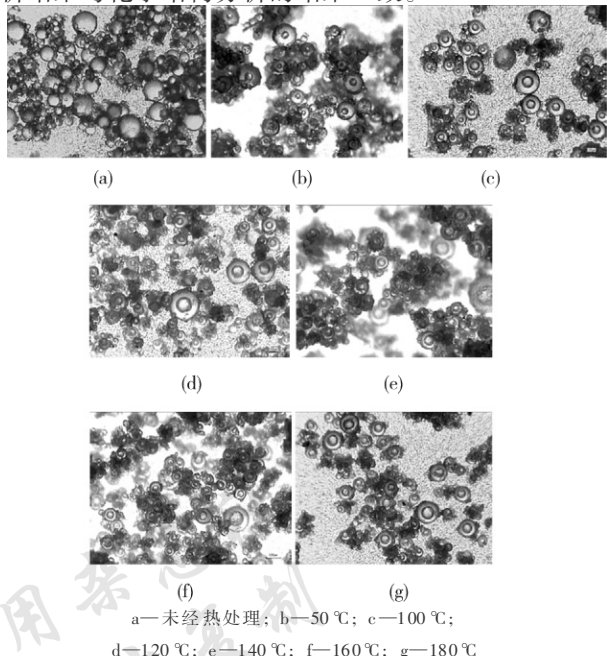


图 2 未经热处理及不同温度下热处理 2 h 的微胶囊光学显微镜照片(40 倍)

2.3 聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的热稳定性

图 3 是聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的 TGA 曲线。从图 3 可以看出,微胶囊在 50℃左右有明显的失重,这主要是由水和囊芯 DCPD 的挥发引起的。在 200 ~305℃的失重是由于聚脲甲醛的热分解造成的^[6]。

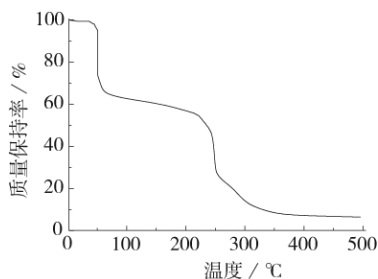


图 3 聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的 TGA 曲线

图 4 是聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的 DSC 曲线。从图 4 可看出,DSC 曲线上呈现 4 个明显的吸热峰,在 110℃以前的吸热峰是由于水的汽化和 DCPD 熔化及挥发引起的,200℃以后的 3 个吸热峰是由于聚脲甲醛的热分解引起的。

因此,结合聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的 TGA 和 DSC 分析,聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊最好在低于 50℃温度下储存,考虑到 DCPD 的凝固点较低,

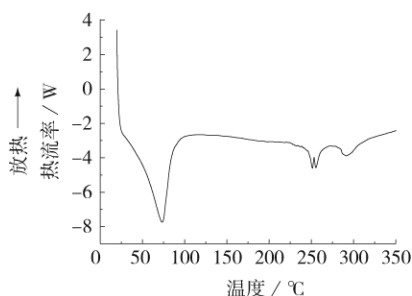


图 4 聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊的 DSC 曲线

将微胶囊在低温下储存更加有利于微胶囊的热稳定性。

3 结论

对于平均粒径为 80.12 μm 、平均壁厚为 10.5 μm 的聚脲甲醛包覆 DCPD 微胶囊,其在低于 50 $^{\circ}\text{C}$ 时具有很好的热稳定性。微胶囊在高温下的热稳定性变差是由于囊芯 DCPD 在高温下的挥发性大,其体积膨胀导致壁材胀破所致。聚脲甲醛包覆 DCPD

的微胶囊适合于制备低温或室温成型自修复复合材料。

参考文献

- 1 White S R, Scottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 2001, 409: 794
- 2 Brown E N, Kessler M R, Sottos N R, et al. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *J Microencapsulation*, 2003, 20(6): 719
- 3 Brown E N, Sottos N R, White S R. Fracture testing of a self-healing polymer composite. *Experimental Mechanics*, 2002, 42(4): 372
- 4 Kessler M R, White S R. Self-activated healing of delamination damage in woven composites. *Composites: Part A*, 2003, 34(8): 743
- 5 Brown E N, White S R, Sottos N R. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite. *J Mater Sci*, 2004, 39(5): 1703
- 6 Camino G, Operti L, Trossarelli L. Mechanism of thermal degradation of urea-formaldehyde polycondensates. *Polym Degrad Stab*, 1983, 5(3): 161

RESEARCH ON THERMAL STABILITY OF DICYCLPENTADIENE MICROCAPSULES COATED WITH POLY(UREA-FORMALDEHYDE)

Lü Ling, Yuan Li, Liang Guozheng

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT Dicyclopentadiene (DCPD) microcapsules coated with poly(urea-formaldehyde) were prepared by in-situ polymerization technology. The chemical structures and the thermal stability of microcapsules were analyzed by using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) respectively. The results indicated that the microcapsules had good stability and kept intact state when the temperature was below 50 $^{\circ}\text{C}$. They were qualified for preparing self-healing composites fabricated at low or room temperature.

KEYWORDS poly(urea-formaldehyde), dicyclopentadiene, microcapsules, thermal stability, self-healing

热塑性聚酰亚胺规模化技术通过鉴定

常州市广成新型塑料有限公司和南京工业大学联合研发的“热塑性聚酰亚胺及其规模化生产技术”近日在南京通过专家鉴定。专家认为该技术填补了国内空白,产品性能先进,使我国成为继美国、日本之后第三个可以生产这种材料的国家。据介绍,热塑性聚酰亚胺是聚合物中综合性能优异的特种工程塑料之一。它是电子、核工业、航空航天等高新技术产业发展的支柱性关键材料之一,全球年需求量现已超过 2 万 t。过去我国使用的热塑性聚酰亚胺主要依赖进口,价格非常昂贵。

据悉,常州市广成新型塑料有限公司已与南京工业大学合作成立了技术开发中心,建成了热塑性聚酰亚胺规模化生产线,产量达到 200 t/a,已开发和试制出 17 个牌号。(赵)

旭化成首次转让非光气法 PC 工艺

日本旭化成近日向俄罗斯塔坦斯坦卡赞有机合成公司转让其聚碳酸酯(PC)非光气法生产工艺。这是该工艺工业化应用后第一次转让,计划建设的 6.5 万 t/a PC 装置将于

2007 年 11 月投产。

该工艺首次工业化应用在中国台湾省,采用该工艺的 PC 装置年生产能力为 6 万 t,由中国台湾省的奇美-旭公司(旭化成与奇美合资企业)于 2002 年在台南投产。奇美-旭公司计划于 2007 年投运第二套 6 万 t/a PC 装置。目前全球 PC 生产装置约 90% 采用光气法工艺。而光气有剧毒,且使用的甲基氯化物溶剂有较强腐蚀性,其替代工艺路线开发是大势所趋。

在旭化成工艺中,二氧化碳与环氧乙烷反应生成碳酸乙酯,碳酸乙酯再通过甲醇转化为 PC 单体(称为碳酸二甲酯,DMC)和单乙二醇,反应产率可达到 99%。在第三步中,DMC 用苯酚反酯化为碳酸二苯酯(DPC)和甲醇,采用具有专利的双塔式反应蒸馏工艺。最后,PC 树脂由 DPC 与双酚 A 进行缩合反应生成。整个工艺过程具有生产效率高的优点,所有中间产物可回收循环利用(在初次进料后),因此无需处理废物或废水。与常规光气法路线相比,使用旭化成工艺的工业装置投资费用预期可降低 30% 以上。(钱伯章)