

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.027

功能性聚氨酯微胶囊研究进展

蔡玉海¹,汪信¹,石磊²,李萍²

(1. 南京理工大学,南京 210014; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:介绍了微胶囊的种类及功能作用,并重点阐述了聚氨酯芳香型微胶囊、相变型微胶囊、基因工程细胞型微胶囊、油气输送减阻剂型微胶囊和热敏记忆材料用热响应型微胶囊的制备方法与性能,并展望了聚氨酯微胶囊的应用前景。

关键词:聚氨酯;微胶囊;制造;应用

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0115-04

Research Progress of Functional Polyurethane Microcapsule

Cai Yuhai¹, Wang Xin¹, Shi Lei², Li Ping²

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014, China; 2. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: The types and functional role of the microcapsules were introduced, and the preparation and performance of the polyurethane aromatic microcapsules, the microcapsules of the phase-change type, cell-type microcapsules used in genetic engineering, oil vapor transport drag reducing microcapsules and thermal response type microcapsules used in the thermal memory material were described in detail. The future prospects for the application of polyurethane microcapsules was outlooked.

Keywords: polyurethane; microcapsules; preparation; application

微胶囊是指利用天然或合成高分子材料为壁材(皮材)将包容物(芯材)包覆其中,形成直径从几 μm 至几百 μm ,乃至上千 μm 的核壳结构的微小容器,芯材可以是液体或气体,包覆后其性能基本不变,然后逐渐或通过外部刺激,使芯材泄漏发挥其作用,包覆物即壁材可以是天然高分子材料,如明胶、阿拉伯胶、虫胶、紫胶、淀粉、糊精、蜡、松脂、海藻酸钠等,也可用合成高分子材料,如甲基纤维素、乙基纤维素、缩甲基纤维素、聚乙烯、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚乙烯醇、聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、环氧(EP)、聚氨酯(PUR)等。微胶囊的功能作用如下:可将液体和气体变成干燥的固体粉末;可使一些易挥发物变得难以挥发;可提高物质的稳定性,使其不受氧化和热分解等因素的作用;可掩味;可隔离活性成分;可起到控制释放等作用。微胶囊的制备方法有物理法(如喷雾干燥法、喷雾冷冻法、空气悬浮法、真空蒸发沉积法、复凝聚法和多孔离心法等),物理化学法(如水相分离法、油相分离法、囊心交换法、挤压法、锐孔法和粉末床法等)和化学法(如界面聚合法、原位聚合法、分子包裹法和辐射包裹法等)。制备工艺过程分为四个阶段:一是芯材在介质中分散;二是加入成膜材料(壁材);三是壁材沉积;四是壁壳膜固化^[1-2]。微胶囊技术始于 20 世纪 30 年代,1953 年 B.R.Green 发明了凝聚微胶囊的方法,美国 NCR 公司利用微胶囊技术首次将制得的隐色染料微胶囊用于无碳

复写纸,推动了微胶囊技术发展^[3]。在制备微胶囊时,采用天然高分子材料作壁材,其耐热性较差,不易操作,采用 EP 作壁材,由于多元胺类物质活性大,会导致芯材发生反应,影响微胶囊质量,若采用氨基树脂作壁材,又会出现甲醛污染问题。经过长期研用,认为 PUR 微胶囊可克服上述缺陷。

目前应用价值较高的 PUR 微胶囊有芳香型微胶囊、相变型微胶囊、基因工程细胞型微胶囊、油气输送减阻剂型微胶囊、热敏记忆材料用热响应型微胶囊和阻燃剂微胶囊等,笔者对其研究进展状况进行了综述。

1 芳香型 PUR 微胶囊

不同的香型适合于不同的季节,如夏季人们偏好凉爽型的柠檬、薄荷等。此外香型的选择还存在性别、年龄、地域等差异,故微胶囊的香型也应多种多样,以满足各种要求^[4]。

香精本身的挥发性性能、沸点高低随香型而不同,这些因素会影响到微胶囊的留香时间,对于挥发性较强的香精,应调整工艺,加强微胶囊囊壁的密封性,以确保留香时间较长。香精是多组分混合物,若其中的某些组分分子小、挥发性大,则易于从高聚物皮材的微孔中扩散出去,使得经一段时间后微胶囊所发出的香气类型发生改变,即头香和尾香有一定差异。因此对香精进行包覆时,应首先了解香精的某些性能,

联系人:蔡玉海,研究员,主要从事聚氨酯及其改性研究

收稿日期:2013-02-09

特别是用于纺织品的芳香整理时,应考虑到整理加工工艺中的温度要求,所选用的香精要有一定的热稳定性,此外,更重要的是被包覆的香精不能与预聚物、扩链剂、乳化剂等组分发生反应,反应体系 pH 值应对香精的性能无多大影响^[5]。

芳香型 PUR 微胶囊克服了明胶-阿拉伯树胶、脲醛树脂、密胺树脂微胶囊存在的甲醛问题,同时还克服了 EP 微胶囊制备中变味、变色问题。

张永波等^[6]采用界面聚合法制备 PUR 芳香微胶囊,油水质比以 1:10 为宜,水相溶液中加入一定量的聚电解质海藻酸钠,可以起到稳定微胶囊乳液、减小粒径的作用。交联剂的加入可以改善囊壁的致密性。织物经 PUR 芳香微胶囊乳液整理,暴露在正常使用条件下半年,每克织物仍可保留 0.2 mg 香精。

李克兢等^[7]通过对微胶囊试剂的芯材、壁材和制备方法的研究和选择,提出了用纯中药萃取液及天然香精混合溶液作为芯材, PUR 作为壁材的新型微胶囊制备方法。这种微胶囊试剂应用于纯棉内衣上,经实验具有无毒、持久、耐洗、适合处理的良好效果。在这一基础上,还研究和发明了服装后处理方法,即喷雾熨烫法。用这种方法处理的纯棉内衣手感较好、穿着舒适,抗菌和芳香性保持长久,耐洗涤性超过 35 次以上,且无毒环保。

2 相变型 PUR 微胶囊

相变材料是指在相变过程中能吸收和释放大量相变潜热的材料,因而广泛地应用于能量储存和温度控制领域。将相变材料应用于纺织品,利用相变过程中相变材料能够使温度保持恒定的特点,可使纺织品不仅具有保暖的功能,而且可保持人体与服装间微小空间内的温度基本恒定,使人体处于舒适的温度范围,在极端环境条件下满足人体舒适性的需要,从而成为智能调温纺织品。将相变材料添加到纺织品中所用的方法通常有纺丝法和织物后整理法两种,但无论是纺丝法还是后整理法,都不宜将相变材料直接施于纺织品,通常先将相变材料微胶囊化,然后将相变微胶囊嵌入纤维或织物中^[8-9]。

研制调温纺织品的核心技术是相变材料的研制及其微胶囊的制备。颜超等^[10]以相变储能石蜡为芯材,以 PUR 为壁材,合成了相变温度和相变焓分别为 23.80℃和 70.31 J/g 的相变微胶囊,并用于整理蚕丝织物,获得了具有调温功能的真丝绸。经 PUR 型相变微胶囊整理后的真丝绸,其相变温度和相变焓分别为 24.28℃和 1.82 J/g。当温度从 21℃上升到 29℃过程中,经微胶囊整理后的真丝绸所需时间是普通真丝绸的 2 倍左右,具有明显的调温功能。

3 基因工程细胞型 PUR 微胶囊

微胶囊作为药物释放的载体材料,具有延缓药物释放、

掩蔽药物的刺激性、增加药物稳定性、提高药效和减少副作用、降低毒性及实现药物的靶向释放等特点^[11]。微胶囊作为基因工程细胞的载体材料,包裹细胞后植入人体,可以起到免疫隔离的作用,解决了免疫排斥的问题。细胞分泌的活性物质能够通过微胶囊的膜孔,扩散释放到人体环境中,以调节机体的生理功能和治疗疾病。1964 年,Chang^[12]首次提出了“人工细胞”的概念,即用具有良好生物相容性的半透膜包裹基因工程细胞、组织细胞等,该膜允许小分子营养物质、代谢产物和分泌物通过,而阻止大分子物质包括免疫活性细胞和抗体通过。从而保护微囊化细胞不受机体免疫系统的攻击,达到免疫隔离的目的。因为 PUR 类材料的微相分离结构使其具有比其它高分子材料好的性能,具有优异的生物相容性、耐疲劳性、耐磨性、高弹性和高强度,能耐体内大多数水解酶,因而被广泛用于生物医学材料等领域^[13-14]。

张志斌等^[15]在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的反应瓶中加入计量的甲苯二异氰酸酯(TDI)/异佛尔酮二异氰酸酯/六亚甲基二异氰酸酯、聚乙二醇和一定量的丙酮,搅拌下缓慢升温到 60℃,反应 2~3 h,即得 PUR 预聚物的丙酮溶液。将上述 PUR 预聚物丙酮溶液降温到 50℃,加入计量的二羟甲基丙酸,扩链反应 2~3 h,再降温到 30℃,滴加入三乙胺,中和反应 15 min,加入一定量蒸馏水,搅拌分散溶解 30 min,加热到 60℃蒸出丙酮,即得 PUR 水溶液。合成出的球形 PUR 微胶囊,其直径为 2 mm 左右,球内有直径为 50~500 μm 的空腔,有利于裹入细胞。微胶囊的膜上有密集的孔隙,允许小分子营养物质、代谢产物和分泌物通过,并可以阻止大分子物质包括免疫活性细胞和抗体通过膜孔。

张志斌等^[16]用凝聚相分离法合成不降解 PUR 微胶囊并进行了研究,他们用注射器吸取一定量的 PUR 水溶液,通过针头所形成的水溶性 PUR 液滴,由于重力作用滴落到轻微搅动的氯化钙溶液中凝结固化形成 PUR 微胶囊。调节滴加的速度和离液面的高度,可以调节微胶囊粒径的大小。研究表明,所合成出的球形 PUR 微胶囊基本上是不降解的,其直径为 2.5 mm 左右,球内有直径为 50~60 μm 的空腔,有利于裹入细胞;微胶囊的膜上有密集的孔隙,膜孔径约为 20~120 nm,该膜孔为纳米级,允许小分子营养物质、代谢产物和分泌物通过,并可以阻止大分子物质包括免疫活性细胞和抗体通过膜孔。

4 油气输送用 PUR 包覆 α-烯烃微胶囊

工业上的管道运输是世界上铁路、公路、航空等五大运输方案之一,工业意义上的管道运输主要体现在油品和天然气的输送。管道运输减阻技术是制约管道建设成本、管道运营成本,乃至整个管道安全性的关键因素之一,国内外目前均采用添加油品减阻剂解决上述问题^[17]。

王耀林等^[18]研制的油品减阻剂一般分为表面活性剂类减阻剂和高分子聚合物类减阻剂两大类,其中高分子聚合物类的聚 α -烯烃减阻剂起主导地位。由于基团之间强大的范德华作用力和柔性长链的相互纠缠,常温下聚 α -烯烃不具有结晶性,处于黏弹态,无法直接注入油品中使用。目前国内所采用的分散技术主要方法为:将其低温玻璃化粉碎,低温超冷分散到加有隔离剂的有机分散剂中,配成有效含量为25%的悬乳液。但是由于未能有效地解决隔离剂这一分散技术的核心难题,制成的聚 α -烯烃颗粒悬乳液在储存过程中极易出现聚结,从而导致现场注入应用时无法使用。同时有效含量仅为25%的减阻剂悬乳液增加了运输成本。因此聚 α -烯烃黏弹性聚合物分散技术中防黏结可长期稳定储存隔离体的研究,构成了国内外油田化学品研究的热点^[19]。

董桂霖等^[20]将聚 α -烯烃颗粒分散于加入表面活性剂的丙三醇水溶液中,使得颗粒表面被丙三醇水溶液包围,再加入TDI,此时作为油相的TDI与溶于水相的丙三醇就在颗粒表面发生聚合反应,从而生成以PUR为壁材的聚 α -烯烃微胶囊。制备的PUR为壁材的聚 α -烯烃微胶囊具有良好的表现形貌性状、较快的释放速度,且不影响原有减阻效果,并具有优良的耐热性和抗压性。同时聚 α -烯烃微胶囊在常温下以粉末状固体形式储存,具有现场使用时直接分散到注入溶剂中形成油品减阻剂的特点,解决了工业应用中的分散技术难题。

5 记录型 PUR 微胶囊

5.1 热敏记录材料用热响应性 PUR 微胶囊

日本富士胶片公司发现在采用发色材料重氮盐和偶合剂制备光影定型热敏记录材料时,若以固体结晶颗粒进行混合涂布,会产生大量烟雾,这是上述两种发色材料在室温下接触发生偶合反应的缘故。将重氮盐包在热响应PUR微胶囊中,将偶合剂置于微胶囊外可有效地解决上述问题,这是热敏记录材料制造工艺上的又一大技术创新^[21]。

5.2 热敏记录材料显色剂用 PUR 微胶囊

岳春波等^[22]就特殊用热敏记录材料的保存性能方面,选用TDI和多次甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)以及PAPI与改性二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)的混合物对显色剂进行微胶囊化,与染料微胶囊进行混合使用,以在不影响其显色性能的基础上对其在高温高湿中的保存性能进行改进。

研究结果表明,对显色剂进行微胶囊包裹,一方面提高了热敏记录材料的显色温度,另一方面降低了其在使用过程中显色剂在其它溶剂中的溶解,提高了显色剂的稳定性。不同的壁材对显色剂的影响不同,TDI由于其较高的反应活性和反应后形成刚性较大的分子,其在微胶囊形成的过程中与PAPI有很大的不同,TDI形成的显色温度范围较小,而PAPI

形成的微胶囊显色温度较高,而且其显色温度范围较宽。

6 阻燃剂 PUR 微胶囊

近年来研究人员采用PUR为皮材包覆阻燃剂的研究取得了长足进步。S. Giraud等^[23]分别以聚酯/PUR和聚醚/PUR为囊壳,包覆磷酸氢二铵(DAHP),经过实验对比,发现DAHP和聚酯/PUR囊壳能形成膨胀阻燃结构,而且能较好地抑制PUR燃烧时产生的CO₂和烟量。

D. Saihi等^[24]利用表面活性剂聚氧乙烯基二油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯的甲苯溶液作为油相1,DAHP水溶液作为水相,把MDI、催化剂二月桂酸二丁基锡溶入油相1作为油相2。通过界面聚合法制得DAHP阻燃PUR微胶囊,该微胶囊在燃烧实验中显示出了膨胀阻燃效应。

阻燃剂的微胶囊化技术可以改变阻燃剂的外观及状态,降低阻燃剂的水溶性,提高阻燃剂的热裂解温度,增加阻燃剂与材料的相容性,增强阻燃剂的稳定性、安全性,增强阻燃剂的阻燃或抑烟效果。此外,阻燃剂经微胶囊化后,还可屏蔽阻燃剂的刺激气味,减少阻燃剂中有毒成分在材料加工过程中的释放,以适应不同要求的材料加工。利用微胶囊化技术对阻燃剂进行改性,已经被证明是一项具有高度实用性的先进技术。随着我国对防火阻燃领域的日益重视,国内对阻燃微胶囊化的研究也得到了较快的发展^[25]。

目前虽然已有一些微胶囊阻燃剂产品出现,但产品质量还有待于进一步提高。在如何降低制备成本、提高覆盖率等方面还需要进一步研究。另外为了提高阻燃效果、扩大应用领域,在囊壳材料的选择和开发、制备方法和工艺的探索等方面,还需要做大量的研究工作。

7 结语

随着功能性聚氨酯微胶囊在许多领域展示出其独特优越的性能,越来越多的研究者将目光投向了它的应用价值和发展空间。然而目前微胶囊技术还不是很成熟,还有许多的技术问题需要人们去完善和解决。

在选择制备方法时应根据其应用领域和芯材进行选择。原位聚合法和界面聚合法制备的微胶囊囊壁成膜性好,致密性好,化学稳定性好,但制备工艺较为复杂;喷雾干燥法和喷雾冷凝法制备的微胶囊致密性差,粒径相对较大,但制备工艺简单,缓释性能好,适用于制备药物及食品添加剂等;油相分离法制备工艺简单,在医药领域应用十分广泛,特别是在水溶性或亲水性固体材料微胶囊方面,已成功实现商品化。随着各项技术的发展,微胶囊技术势必会渗入各个领域,提供更多的新型产品,而这些更是需要新一代的研究者来攻克和解决。

参考文献

- [1] 张永波,等. 天津工业大学学报,2001,20(3):13-18.

- Zhang Yongbo, et al. Journal of Tianjin University, 2001, 20(3): 13-18.
- [2] 宋健. 微胶囊化技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- Song Jian. Microencapsulation technology and applications [M]. Beijing: Chemical industrial press, 2001.
- [3] 许戈文. 化学与粘合, 1991, 12(4): 239-241.
- Xu Gewen. Chemistry and Adherence, 1991, 12(4): 239-241.
- [4] 胡心怡, 等. 纺织学报, 2009(7): 93-95.
- Hu Xinyi, et al. Journal of Textile Research, 2009(7): 93-95.
- [5] 邹黎明. 中国纺织大学学报, 1998(1): 1-4.
- Zou Liming. China Textile University Journal, 1998(1): 1-4.
- [6] 张永波, 等. 纺织学报, 2003, 24(6): 9-10.
- Zhang Yongbo, et al. Textile Journal, 2003, 24(6): 9-10.
- [7] 李克兢, 等. 上海纺织科技, 2006, 34(8): 48-50.
- Li Kejing, et al. Shanghai Textile Technology, 2006, 34(8): 48-50.
- [8] 李棉或, 等. 能源技术, 2007, 28(1): 4-9.
- Li Mianhuo, et al. Energy Technology, 2007, 28(1): 4-9.
- [9] 石海峰, 等. 纺织学报, 2001, 22(5): 63-64.
- Shi Haifeng, et al. Textile Journal, 2001, 22(5): 63-64.
- [10] 颜超, 等. 蚕业科学, 2009, 35(3): 588-593.
- Yan Chao, et al. Science of Sericulture, 2009, 35(3): 588-593.
- [11] 宋健, 等. 微胶囊化技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- Song Jian, et al. Microencapsulation technology and applications [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2001.
- [12] 肖秀斌, 等. 中国临床康复, 2004, 8(20): 3 953-3 955.
- Xiao Xiubin, et al. China Clinical Rehabilitation, 2004, 8(20): 3 953-3 955.
- [13] 李洁华, 等. 生物医学工程学杂志, 2002, 19(2): 315-319.
- Li Jiehua, et al. Journal of Biological Medical Science and Engineering, 2002, 19(2): 315-319.
- [14] 林思聪. 高分子通报, 1997(1): 1-14.
- Lin Sicong. Polymer Bulletin, 1997(1): 1-14.
- [15] 张志斌, 等. 世界科学研究与发展, 2007, 29(2): 86-89.
- Zhang Zhibin, et al. World Science Research and Development, 2007, 29(2): 86-89.
- [16] 张志斌, 等. 西南交通大学学报, 2008, 43(1): 131-135.
- Zhang Zhibin, et al. Journal of South West Traffic University, 2008, 43(1): 131-135.
- [17] 胡通年. 油气储运, 1997, 16(6): 11-14.
- Hu Tongnian. Oil / Gas Storage and Transportation, 1997, 16(6): 11-14.
- [18] 王耀林, 等. 油田化学, 1990, 7(1): 98-106.
- Wang Yaolin, et al. Oil Field Chemistry, 1990, 7(1): 98-106.
- [19] 宋昭峥, 等. 油气田地工程, 2000, 19(6): 7-9.
- Song Zhaozheng, et al. Oil / Gas Field Engineering, 2000, 19(6): 7-9.
- [20] 董桂霖, 等. 材料工程, 2010(7): 6-13.
- Dong Guilin, et al. Material Engineering, 2010(7): 6-13.
- [21] 吴国光. 天津造纸, 2004, 26(2): 32-36.
- Wu Guoguang. Tianjin Paper, 2004, 26(2): 32-36.
- [22] 岳春波, 等. 影像技术, 2008(2): 15-18.
- Yue Chunbo, et al. Imaging Technology, 2008(2): 15-18.
- [23] Giraud S, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88: 106-113.
- [24] Saihi D, et al. Reactive & Functional Polymers, 2006, 66: 1 118-1 125.
- [25] 石磊, 等. 化工进展, 2008, 27(7): 1 001-1 006.
- Shi Lei, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(7): 1 001-1 006.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5 000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编: 250031

联系电话: 0531-85878223 85878057