原位聚合法制备微胶囊的研究进展

宋云飞[1,2] 娄鸿飞[3] 吕绪良[3] 周雪琴[1,2*] 李 巍[1,2]

(1.天津大学化学工程学院,天津 300072;2.天津化学化工协同创新中心,天津 300072;
3.解放军理工大学野战工程学院电磁环境效应与光电工程重点实验室,南京 210007)

摘 要 微胶囊由于优良的性能而受到研究者的广泛关注,常用的制备方法有界面聚合法和原位聚合法等。其中原位聚合法是一种重要的微胶囊制备方法,具有成本低、适合工业化生产等优点。主要介绍了原位聚合法制备微胶囊的原理,以及制备过程中壁材原料、乳化剂、乳化速度等相关因素对制备效果的影响,重点阐述了近年来原位聚合法在制备相变材料微胶囊、阻燃剂微胶囊和自修复材料微胶囊等方面的研究现状。最后指出了原位聚合法在制备微胶囊研究中存在的问题,也对该领域未来的研究方向提出了建议。

关键词 原位聚合法,微胶囊,应用

Advances in preparation of microcapsule by in-situ polymerization

Song Yunfei[1,2] Lou Hongfei[3] Lv Xuliang[3] Zhou Xueqin[1,2] Li Wei[1,2]

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072;
2.Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072;
3.National Key Laboratory on Electromagnetic Environmental Effects and Electro-optical Engineering, PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007)

Abstract Microcapsules have attracted considerable attention because of its excellent properties. Interfacial polymerization and in-situ polymerization methods are widely used for the preparation of microcapsules. In-situ polymerization is one of the most important methods to prepare microcapsules with the advantages of low cost and suitable for industrial production. The principle of in-situ polymerization, and its influence factors, such as raw material of the wall, emulsifier, stirring rate and so on were introduced. In addition, the application of in-situ polymerization in phase change microcapsule, flame retardant microcapsule and self healing microcapsule were summarized. Finally, the existing problems of method were pointed out and the potential development directions were proposed.

Key words in-situ polymerization, microcapsule, application

微胶囊技术是一种使用高分子成膜材料对液体或固体进行包覆,使其形成具有核壳构造的微小粒子[1-3]。由于微胶囊技术在改变材料状态以提高其使用性能、保护隔离特殊功能材料以及控制芯材释放等方面具有显著作用,因而在建筑节能、医药卫生、军事伪装等领域得到了普遍使用[4-5]。到目前为止,微胶囊的制备方法多达几百种,从原理上可分为化学法、物理法和物理化学法 3 大类。其中化学法以原位聚合法和界面聚合法较为常用[6-8]。笔者主要介绍了一种目前应用最广泛的微胶囊制备方法,即原位聚合法。此方法具有操作易于掌握、反应易于控制、成本低、适合工业化生产等一系列优点。通过该方法制备的微胶囊在形貌、致密性、化学稳定性和热稳定性以及使用寿命等方面都取得了良好的效果,因此在相变材料微胶囊、阻燃剂微胶囊和自修复材料微胶囊等领域得到了广泛应用。

1 原位聚合法制备微胶囊的原理

原位聚合法是化学反应法制备微胶囊中一种常用的方法,是指在微胶囊化体系中,可溶解的单体通过聚合反应生成不溶性的高分子聚合物,并对芯材进行包覆的过程。其特点是发生聚合反应的单体及引发剂全部溶于分散相或连续相中。图 1(a)和图 1(b)是壁材为水溶性单体的聚合过程,单体从体系的连续相中移向连续相-分散相界面处,在界面处发生聚合反应并形成微胶囊;图 1(c)是壁材为油溶性

基金项目:总装实验室开放基金(9140C950205150C95394);中国博士后基金资助项目"温致变色材料耐紫外老化性能研究"(2017T100800)
作者简介:宋云飞(1991-),男,硕士生,主要从事微胶囊材料的研究。联系人:周雪琴(1974-),女,副教授,主要从事精细化工产品的研究。

单体的聚合过程,单体在油溶性溶剂中溶解且乳化后,通过自由基聚合产生的聚合物在连续相-分散相界面上沉淀并形成胶囊壁。

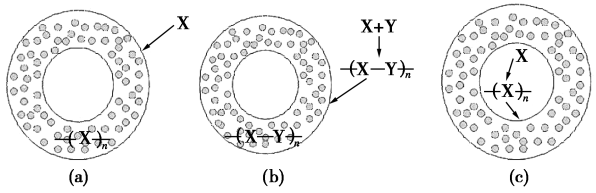

图 1　原位聚合法制备微胶囊原理示意图
[反应剂:X,Y;聚合产物:$(X-Y)_n$ 或 $(X)_n$]

2　原位聚合法制备微胶囊的影响因素

原位聚合法制备微胶囊的影响因素主要有壁材原料以及芯壁比、乳化剂的种类和用量、乳化速度等。

2.1　壁材原料以及芯壁比的影响

壁材原料以及芯壁比主要影响微胶囊的壁厚和包封率,从而影响微胶囊的致密性和热稳定性。微胶囊材料的壁材应该具有比较好的致密性和热稳定性,以保证在外力作用下可以长时间维持其完整度,避免芯材的泄漏。原位聚合法制备微胶囊所用的壁材主要有脲醛树脂(UF)和密胺树脂(MF),它们致密性好且热性质稳定。

Yin 等[9]成功制备了密胺树脂包裹十六醇相变微胶囊,探讨了芯壁比对微胶囊形貌和芯材载量的影响,结果表明当芯壁比为 2∶1时,制备的微胶囊外表光滑,芯材载量最高;当芯壁比为 1∶1时,制备的微胶囊表面粗糙,团聚严重。蔡力锋等[10]采用脲醛树脂对热敏玫红变色复配物进行微胶囊化包覆,研究表明尿素与甲醛的物质的量比对微胶囊的形貌、粒径及分布有影响,且当变色复配物与脲醛预聚体配比为 1∶2时,微胶囊的包裹率以及芯材载量最高。铁迪等[11]以三聚氰胺改性的脲醛树脂为壁材制备石蜡微胶囊,发现囊芯、囊壁投料比不仅会影响微胶囊的形貌和粒径分布,也会对微胶囊的包封率产生影响,且随着石蜡的增加,微胶囊的包覆率先增大后减小,当芯壁比为 1.6∶1时,微胶囊的包覆率最高。

2.2　乳化剂的种类及用量的影响

乳化剂是原位聚合法制备微胶囊过程中一个非常重要的影响因素,对芯材体系的稳定性和微胶囊的形成起着重要作用,且会对微胶囊的粒径和形貌产生影响。元以中等[12]制备了以密胺树脂为壁材的热致变色材料微胶囊,探讨了该体系中不同乳化剂黄原胶、吐温 80 和十二烷基磺酸钠及用量对微胶囊的成囊效果和化学稳定性的影响,表明当乳化剂采用质量分数为 1%的黄原胶时,制备的微胶囊成囊效果好且化学稳定性高。Zang 等[13]用聚苯乙烯-丙烯酸树脂包覆聚乙烯蜡复合粒子,研究了乳化剂 TX-100 的用量对微胶囊的形貌、粒径和壁厚的影响,研究发现,当 TX-100 的用量为 1.0g 和 1.6g 时,得到了包覆完全,具有明显的核-壳结构的球形微胶囊,且 TX-100 的用量为 1.6g 时制得的微胶囊的粒径和壁厚比 TX-100 的用量为 1.0g 时的大。

2.3　乳化速度的影响

乳化过程中乳化速度会影响微胶囊的形成、粒径以及形貌,因此微胶囊制备过程中应控制适当的乳化速度。Li 等[14]用密胺树脂包覆环氧树脂,研究表明在乳化过程中乳化速度是影响微胶囊的粒径大小和分布最重要的因素。Shi 等[15]在研究乳化过程中乳化速度对微胶囊粒径的影响时,发现乳化速度对微胶囊的包封率也有重要影响。在接下来的研究中,Ma 等[16]发现乳化速度不仅影响微胶囊的粒径和包封率,而且还影响收率,且随着乳化速度的加大,微胶囊的收率先增加后减少。

3　原位聚合法在微胶囊制备中的应用

3.1　制备相变材料微胶囊

相变材料广泛应用在建筑节能、军事伪装等领域[17-18]。然而相变材料在相变前后存在体积的变化及液体的渗透等缺点,所以利用微胶囊技术将具有合适相变温度的相变材料包裹到微胶囊内部制备成微胶囊相变材料成为近年来研究的热点[19-20]。

Konuklu 等[21]采用原位聚合法成功制备了以密胺树脂、脲醛树脂和三聚氰胺-尿素-甲醛树脂 3 种原料为壁材的相变微胶囊,探讨了反应条件和壁材种类对微胶囊相变潜热和热稳定性的影响。研究结果表明,当乳化温度为 50～70℃、乳化时间为 120min 时,制备的微胶囊的相变潜热较高,且以三聚氰胺-尿素-甲醛树脂为壁材制备的微胶囊的相变潜热更高,热稳定性更好。徐箐等[22]采用原位聚合法制备以密胺树脂为壁材的固液复配石蜡微胶囊,制备的相变微胶囊致密性和分散性良好,可应用于除湿系统中。

由于相变微胶囊在物理力学性能、耐热性能等方面常存在不足,使用寿命较短。目前,很多研究人员采用多种方法对相变微胶囊进行改性,制备出使用效果更优的相变储能微胶囊。

Huang 等[23]以羟甲基纤维素对脲醛树脂壁材进行改性，研究发现，经过羟甲基纤维素改性后的微胶囊具有更高的热稳定性和相变焓。张秋香等[24]制备了以纳米 SiO_2 改性的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物为壁材的石蜡微胶囊，并深入研究了纳米 SiO_2 改性剂对石蜡微胶囊的影响。研究表明，纳米 SiO_2 改性剂的加入能够提高微胶囊的使用寿命和热稳定性。李军等[25]以掺杂碳纳米管的密胺树脂为壁材制备石蜡相变微胶囊。研究表明，碳纳米管的加入可显著提高微胶囊的导热系数，且添加碳纳米管后微胶囊的热稳定性和导热性能较未添加碳纳米管的微胶囊有了明显提高。

3.2 制备阻燃剂微胶囊

阻燃剂微胶囊能够增加阻燃剂的耐水性、稳定性以及相容性，同时壁材与芯材的协同阻燃作用会明显提高复合材料的阻燃性能[26-27]，受得了科研人员的广泛关注。胡权等[28]采用原位聚合法以密胺树脂为壁材制备阻燃剂微胶囊化次磷酸铝，制备的微胶囊直径分布均匀，其耐热性和阻燃效率得到很大提高。Wu 等[29]制备了以环氧树脂 E-44 为壁材的聚磷酸铵微胶囊，并将其用于阻燃 PP 基体中。研究结果表明，聚磷酸铵微胶囊相对于未包覆的聚磷酸铵有更好的耐水性，并在 PP 基体中表现出良好的相容性，聚磷酸铵微胶囊材料也具有更好的热稳定性。

为了制备出阻燃效果更好的微胶囊，科研人员采取多种方法对阻燃剂微胶囊进行改性。Wang 等[30]以硼酸锌改性密胺树脂为壁材制得双层聚磷酸铵微胶囊，将微胶囊添加到橡胶基体中，有效提高了复合材料的阻燃性及稳定性能。Zheng 等[31]以异氰酸酯对壁材进行改性，得到微胶囊聚磷酸铵。通过水接触角测试、热重分析得出，微胶囊聚磷酸铵的疏水性和热稳定性都得到明显改善；将微胶囊聚磷酸铵应用到聚氨酯中，其阻燃性能得到明显提高。马千等[32]用乙二醇和 1,4-丁二醇对密胺树脂包覆红磷阻燃剂进行了化学改性，并对改性前后红磷阻燃剂微胶囊的磷化氢释放情况进行了比较。结果表明，改性剂改变了红磷阻燃剂微胶囊的热分解途径，具有抑制红磷阻燃剂微胶囊分解的作用，改性后红磷阻燃剂的磷化氢释放量从 24.03mg/L 降低到 8.05mg/L。

3.3 制备自修复材料微胶囊

自修复材料能够通过微裂纹的自愈合进而提高材料的使用寿命和安全性，广泛应用在实际工程中[33]。而采用原位聚合法制备自修复材料微胶囊由于工艺简单、对多种损伤形式均可修复，受到了科学家的广泛关注。

White 等[34]采用原位聚合法制备了以脲醛树脂为壁材的双环戊二烯微胶囊，并率先实现了自修复材料微胶囊的工业化应用。接下来，Lv 等[35]也采用同样方法制备了以酚醛树脂为壁材的双环戊二烯微胶囊，并分别在混凝土孔隙水溶液和硬化水泥浆体中测试其化学稳定性和触发性能。结果表明，制备的微胶囊在水泥材料中具有良好的化学稳定性、分散性和对裂纹的触发灵敏度，对裂缝可以进行很好的愈合。柴云等[36]通过活性稀释剂 TMPEG 对脲醛树脂自修复微胶囊进行改性。改性后的微胶囊在 250℃的范围内可以保持较好的完整性，具有较高的热稳定性，同时包覆的芯材具备固化活性，可以用于自修复涂料研究。

为了使自修复材料微胶囊有较高的强度和热稳定性，科研人员采取多种方法对微胶囊壁材进行改性。童晓梅等[37]采用硅烷偶联剂对自修复微胶囊的壁材进行改性。与未改性的自修复微胶囊相比，改性自修复微胶囊的热稳定性、综合力学性能和自修复效率都得到很大提高。Ahangari 等[38]以纳米氧化铝颗粒改性脲醛树脂为壁材包裹双环戊二烯制备自修复微胶囊，结果表明，添加纳米氧化铝颗粒的微胶囊比不添加纳米氧化铝颗粒的微胶囊表面更加光滑，且添加纳米氧化铝颗粒的自修复微胶囊的强度和耐热性明显提高。

除了以上应用，原位聚合法还在制备变色材料微胶囊、日用品微胶囊、药物微胶囊等领域有着巨大的应用价值，并且在许多未知领域将有可能发挥极其重要的作用，有着广阔的应用前景。

4 结语与展望

从现有研究来看，原位聚合法技术已日趋成熟，通过该方法制备的微胶囊在形貌、稳定性以及使用寿命等方面都取得了良好的效果，因此在相变材料微胶囊、阻燃剂微胶囊和自修复材料微胶囊等领域得到了广泛应用。然而在实际的应用中仍然存在许多问题：

(1)原位聚合法制备微胶囊的壁材主要是氨基树脂，然而以密胺树脂和脲醛树脂为壁材的微胶囊在使用中会释放出有毒的甲醛，因此会不可避免地威胁人体健康、引起环境污染。

(2)制备的微胶囊的热稳定性以及使用寿命等

方面还存在不足。

(3)由于壁材的利用率较低,因此该方法的实际商业应用较少。

关于原位聚合法制备微胶囊的研究,还有很多工作需要深入开展:

(1)开发具有价廉、安全、环保壁材的复合微胶囊,进一步优化工艺条件、降低成本。

(2)研究微胶囊的长期稳定性和壁材的致密性,提高微胶囊的使用寿命。

(3)针对某种特殊领域的要求,多学科的研究人员之间应加大合作力度,开发出具有更多复合性能的微胶囊。

参考文献

[1] Orive G, Hernández R M, Gascón A R, et al. History, challenges and perspectives of cell microencapsulation[J]. Trends in Biotechnology, 2004, 22(2): 87-92.

[2] Gouin S. Microencapsulation: industrial appraisal of existingtechnologies and trends[J]. Trendsin Food Science & Technology, 2004, 15(7): 330-347.

[3] Gray A, Egan S, Bakalis S, et al. Determination of microcapsule physicochemical, structural, and mechanical properties[J]. Particuology, 2016, 24: 32-43.

[4] Fanger P O, Højbjerre J, Thomsen J O B. Thermal comfort conditions in the morning and in the evening[J]. International Journal of Biometeorology, 1974, 18(1): 16-22.

[5] Boh B, Šumiga B. Microencapsulation technology and its applications in building construction materials[J]. RMZ-Materials and Geoenvironment, 2008, 55(3): 329-344.

[6] Rabanel J M, Banquy X, Zouaoui H, et al. Progress technology in microencapsulation methods for cell therapy[J]. Biotechnology Progress, 2009, 25(4): 946-963.

[7] 刘晓庚,谢亚桐.微胶囊制备方法的比较[J].粮食与食品工业,2005,12(1):28-31.

[8] Dubey R. Microencapsulation technology and applications[J]. Defence Science Journal, 2009, 59(1): 82-95.

[9] Yin D, Ma L, Geng W, et al. Microencapsulation of *n*-hexadecanol by in situ polymerization of melamine-formaldehyde resin in emulsion stabilized by styrene-maleic anhydride copolymer[J]. International Journal of Energy Research, 2015, 39(5): 661-667.

[10] 蔡力锋,郑炳云,朱晓莹,等.热敏玫红的微胶囊化过程研究[J].化学工程与装备,2015(8):13-15.

[11] 铁迪,夏茹,郝家宝,等.改性脲醛树脂-石蜡相变储能微胶囊的制备及表征[J].功能材料,2015,46(15):15142-15147.

[12] 元以中,孙金煜,李欣岑,等.三聚氰胺甲醛原位聚合制备微胶囊化热致变色材料[J].化工新型材料,2016,44(7):70-72.

[13] Zang Y, Ye M, Han A, et al. Preparation of nano-encapsulated polyethylene wax particles for color toner by in situ emulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(2): 44399.

[14] Li W, Zhu X, Zhao N, et al. Preparation and properties of melamine urea-formaldehyde microcapsules for self-healing of cementitious materials[J]. Materials, 2016, 9(3): 152.

[15] Shi Y, Wu Y, Zhu L, et al. Preparation and properties of phase-change heat-storage UV curable polyurethane acrylate coating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(2).

[16] Ma A, Zhnag Q, Li C, et al. Effects of preparation conditions on the yield and embedding ratio of vinyl silicone oil microcapsules[J]. Materials Science, 2016, 22(2): 295-298.

[17] Tyagi V V, Kaushik S C, Tyagi S K, et al. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(2): 1373.

[18] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.

[19] Delgado M, Lázaro A, Mazo J, et al. Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: materials, heat transfer studies and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(1): 253-273.

[20] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Farid M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 31: 531-542.

[21] Konuklu Y, Unal M, Paksoy H O. Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 120: 536-542.

[22] 徐箐,牛晓峰,张毅,等.用于自内冷溶液除湿的复配石蜡微胶囊的特性[J].过程工程学报,2016,16(5):812-818.

[23] Huang Z, Yu X, Li W, et al. Preparation of urea-formaldehyde paraffin microcapsules modified by carboxymethyl cellulose as a potential phase change material[J]. Journal of Forestry Research, 2015, 26(1): 253-260.

[24] 张秋香,陈建华,陆洪彬,等.纳米二氧化硅改性石蜡微胶囊相变储能材料的研究[J].高分子学报,2015(6):692-698.

[25] 李军,黄际伟,李庆彪.壁材掺杂碳纳米管的相变微胶囊的制备及热性能研究[J].功能材料,2014,45(B12):110-114.

[26] Wang B, Sheng H, Shi Y, et al. Recent advances for microencapsulation of flame retardant[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 113: 96-109.

[27] Tang Q, Wang B, Shi Y, et al. Microencapsulated ammonium polyphosphate with glycidyl methacrylate shell: application to flame retardant epoxy resin[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(16): 5640-5647.

[28] 胡权,刘学清,彭莎,等.微胶囊化次磷酸铝的制备及表征[J].化学与生物工程,2016,33(11):4545-4751.

(下转第 40 页)