

[补充信息]

界面聚合法制备十二醇相变微胶囊的工艺及性能

刘炎昌^{1,2}, 娄鸿飞³, 刘东志^{1,2}, 李巍^{1,2}, 周雪琴^{1,2}✉

- 1 天津大学化工学院, 天津 300354
- 2 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072
- 3 中国人民解放军陆军炮兵防空兵学院, 南京 210007

[Supplementary Information]

Preparation and Properties of Dodecanol Microcapsules by Interfacial Polymerization

LIU Yanchang^{1,2}, LOU Hongfei³, LIU Dongzhi^{1,2}, LI Wei^{1,2}, ZHOU Xueqin^{1,2}✉

- 1 School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China
- 2 Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China
- 3 PLA Army Academy of Artillery and Air Defense, Nanjing 210007, China

实验试剂与仪器

试剂: 37%甲醛溶液、氢氧化钠均为 AR, 福晨(天津)化学试剂有限公司; 阿拉伯胶、冰乙酸、氯化铵均为 AR, 尿素为 GR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 三乙醇胺, GR, 天津市光复精细化工研究所; 十二醇, GR, 天津市元立化工有限公司; 盐酸, AR, 利安隆博华(天津)医药化学有限公司; 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、三乙烯四胺均为 AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)均为 AR, 日本东京化成工业株式会社; 1,3-丙二胺, AR, 上海麦克林生化科技有限公司。

仪器: 电子天平, SQP 型, 德国赛多利斯公司; 数显电动搅拌仪(DW-3 型)、电子智能控温仪(ZNHW 型)、真空干燥箱(DZF6020 型)均产自巩义予华仪器有限责任公司; 扫描电子显微镜, S4800 型, 日本日立公司; 光学显微镜, CX-31 型, 日本奥林巴斯公司; 紫外分光光度计, Cary 5000 型, 美国安捷伦科技有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪, Nicokt 380 型, 美国赛默飞世尔科技公司; 差示扫描量热仪(Q20 型)、热重分析仪(TGA-Q500 型)均产自美国 TA 公司。

界面聚合法制备相变微胶囊

将 3.00 g HDI 加入到 12.00 g 十二醇中, 室温搅拌均匀后加入到 50 mL 3% (质量分数) 的阿拉伯胶溶液中, 5 000 r/min 乳化 20 min, 降低转速至 300 r/min; 将 3.00 g 1,3-丙二胺溶于 10 mL 去离子水中, 用稀 HCl 溶液调节 1,3-丙二胺水溶液的 pH 值为 9.0; 用滴液漏斗将 1,3-丙二胺水溶液缓慢滴入到乳液中, 反应 1 h, 用三乙烯四胺水溶液调节体系 pH 值为 7.0~7.5, 升温至 60 °C 反应 1 h, 用稀盐酸溶液调节体系 pH 值为 7.0, 反应 20 min 后停止加热, 温水洗涤、抽滤、烘干得界面聚合法制备的相变微胶囊产品。

原位聚合法制备相变微胶囊

将 12.85 g 37%的甲醛溶液、5.00 g 尿素、25.00 mL 蒸馏水依次加入到 250 mL 三口瓶中，搅拌溶解，用三乙醇胺调节 pH 值为 8.0~8.5，升温至 70 °C，300 r/min 机械搅拌 1 h，恢复至室温用 50 mL 容量瓶定容备用；将 10.00 g 十二醇加入到 50 mL 3%（质量分数）的阿拉伯胶溶液中，升温至 70 °C，2 000 r/min 乳化 30 min，降低搅拌速度至 300 r/min，将 50 mL 新鲜配制的脲醛树脂预聚液用滴液漏斗控制在 30 min 内滴入乳液中，搅拌 30 min，在 1 h 内用 10%（质量分数）醋酸溶液缓慢降低体系 pH 值为 4.0~4.5，加入 3 mL 10%（质量分数）氯化铵溶液，反应 2.5 h 使体系 pH 值缓慢降低至 2.5~3.0，用稀盐酸调节体系 pH 值至 2.0~2.5，反应 30 min，用 10%（质量分数）氢氧化钠溶液调节 pH 值为 7.0，反应 30 min 后停止反应，恢复室温抽滤、洗涤、烘干得原位聚合法制备的相变微胶囊产品。

生成絮状物时间的测定

取 2 mL 十二醇于试管中，分别于 25 °C、40 °C、60 °C 的恒温水浴中保温，向其中滴加 3 滴异氰酸酯，开始计时，当十二醇与异氰酸酯界面处出现白色絮状物时停止计时，所记录时间即生成絮状物的时间；分别取 2 mL 十二醇、2 mL 1,3-丙二胺于试管中，分别调节 pH 值为 5~11，在 25 °C 恒温水浴中保温，滴加 3 滴 HDI，观察界面并记录生成絮状物的时间。

微胶囊的形貌表征及粒径测定

直接取反应液在光学显微镜(OM)下观察；在样品台的导电胶上涂布微胶囊粉末，对样品进行喷金处理，在扫描电镜(SEM)下观测微胶囊形貌，用 Nano Measurer 软件统计粒径分布及大小。

囊芯含量的测定

将干燥后的微胶囊试样放置在电子天平上，称量其初始质量 M_0 。将样品在研钵内研磨破碎后，置于 50 mL 的丙酮溶剂中超声 30 min，然后抽滤、收集滤饼，将滤饼在烘箱中充分干燥，称量其质量为 M_c 。按式(S1)计算微胶囊的囊芯含量(C_c)。

$$C_c = (1 - M_c/M_0) * 100\% \quad (S1)$$

致密性的测定

标准曲线的建立：精确称取适量十二醇，加入甲醇溶液，分别稀释成 0.5 mg/mL、1 mg/mL、2 mg/mL、4 mg/mL、6 mg/mL、8 mg/mL、10 mg/mL、15 mg/mL、20 mg/mL、30 mg/mL 的溶液，采用紫外分光光度计测定各浓度溶液在 500 nm 处的吸光度，得标准工作曲线(图 S1)，在浓度范围 0.5~30 mg/mL 时线性方程为 $y=0.001\ 07x+0.020\ 99$ ， $R^2=0.997\ 64$ 。

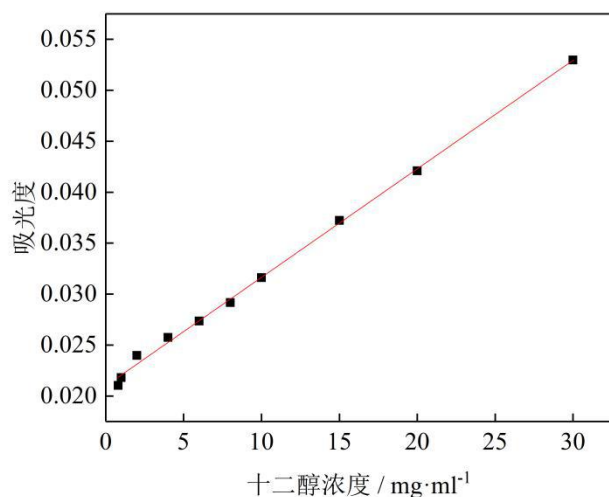


图 S1 十二醇吸光光度法标准工作曲线

Fig.S1 Standard working curve of dodecanol by absorptiometry

甲醇中渗透率的测定：准确称取 0.5 g 完全干燥的微胶囊加入到 50 mL 容量瓶中并用甲醇定容，静置，每隔一定时间取 2 mL 溶液，利用紫外分光光度计测定其在 500 nm 处的吸光度，每次测完后将溶液倒回容量瓶，如此反复。将测得的吸光度带入标准曲线方程，得到十二醇的浓度值，进而可以得出一定时间内十二醇的累积释放量，绘制出渗透率-时间曲线，渗透率越低，其致密性越好。

微胶囊的相变行为测定

取少量十二醇和微胶囊，在 N_2 保护下以 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率在 $0\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内用差示扫描量热仪进行测试。

微胶囊的热重分析

分别取十二醇、壁材、微胶囊装入氧化铝坩埚，在 N_2 气氛下，以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ，气体流速 $20\text{ mL}/\text{min}$ ，用热重分析仪进行热重分析。