

脲醛树脂包覆双环戊二烯微胶囊的制备

赵 民 刘小辰 刘 力*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘 要:以双环戊二烯为芯材,脲醛树脂为壁材,采用原位聚合法制备了脲醛树脂微胶囊。通过扫描电子显微镜(SEM)、热失重分析(TGA)、光学显微镜(OM)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等对微胶囊进行了测试和表征。结果表明,所制备的微胶囊平均粒径为150 μm ,脲醛树脂囊壁的厚度为10 μm ,微胶囊分解温度为150 $^{\circ}\text{C}$,囊芯质量分数可达65%左右,且囊壁有良好的密封性。

关键词:微胶囊;脲醛树脂;双环戊二烯

中图分类号: TB383

引 言

微胶囊技术最初应用于无碳复写纸上,随后在诸如食品、医药、涂料、粘合剂、建筑等领域都得到了广泛的应用。近年来可用于复合材料自修复的微胶囊逐渐成为研究的热点,此类微胶囊不但能对修复剂起到隔离保护作用,而且能够及时感知微裂纹,释放修复剂修复基体损伤^[1]。

自修复系统包含自修复微胶囊、催化剂以及树脂机体。在自修复微胶囊合成材料的选择方面,由于脲醛树脂(UF)具有适当的力学强度和耐热性^[2-4],而二聚环戊二烯(DCPD)黏度较低,在微裂纹或热的作用下可通过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^[5],因此目前的研究多以脲醛树脂作为微胶囊的囊壁,DCPD为囊芯。李海燕^[6]采用KH-550和KH-560对脲醛树脂微胶囊囊壁进行改性,以增进微胶囊和基体的相容性,同时采用六氯化钨作为主催化剂,苯乙炔为助催化剂,得出当微胶囊的质量分数为10%时,环氧树脂样条的最大修复率为38%,平均修复率为28.3%。Brown等^[7]采用一步法制备脲醛树脂包覆双环戊二烯的微胶囊,得到胶囊的粒径为200 μm 左右,囊壁厚度约150 nm。然而目前对制备

脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的影响因素还没有较为系统的报道。

本文以脲醛树脂为囊壁,双环戊二烯为囊芯,通过原位聚合法系统研究了制备脲醛树脂微胶囊的主要影响因素,并得到了包括温度、pH值和转速等的合成微胶囊的最佳条件。

1 实验部分

1.1 实验原料

乙烯-马来酸酐共聚物(EMA),美国 Sigma-Aldrich 公司;双环戊二烯(DCPD),98%,阿拉丁试剂公司;尿素、三乙醇胺,分析纯,甲醛,37%,北京化学试剂厂。

1.2 微胶囊的制备

首先将尿素、甲醛和去离子水按一定比例混合、溶解,用体积分数为10%的三乙醇胺水溶液将pH调至8左右,升温至70 $^{\circ}\text{C}$,水浴加热1 h,得到无色透明略黏稠的脲醛树脂预聚体;然后乳化,将一定质量的DCPD加入体积分数为5%的EMA水溶液中,在500 r/min的搅拌速率下持续搅拌1.5 h,得到DCPD乳液;最后,将脲醛树脂预聚体加入到乳液中,再加入适量的氯化铵和间苯二酚,将体系的pH值调节至3.5~4.0,随后将体系的温度分别缓慢升至55 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、65 $^{\circ}\text{C}$,反应3 h后停止,过滤,用无水乙醇洗涤3遍,干燥,得到由脲醛树脂外壳包覆双环戊二烯囊芯的微胶囊。

1.3 测试与表征

1.3.1 光学显微镜(OM)分析

采用重庆光学仪器厂的XSJ22型光学显微镜对

收稿日期:2013-05-07

第一作者:女,1988年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: liul@mail.buct.edu.cn

微胶囊壁厚及尺寸进行观察和分析。技术指标:最大放大倍数400倍,二维分辨率不低于10 μm。

1.3.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用日本日立公司的S4800型扫描电子显微镜观察微胶囊的表面形貌及囊壁厚度。

1.3.3 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)分析

采用德国布鲁克公司的TENSOR 27型傅立叶红外光谱表征微胶囊的化学结构。KBr压片,扫描范围4000~400 cm⁻¹,扫描速率10 cm⁻¹/s,误差范围4 cm⁻¹。

1.3.4 微胶囊平均粒径的测量

将制备的微胶囊先在水乙醇溶液中利用水浴超声分散,再用滴管将分散液滴于载玻片表面,待乙醇挥发后,将样品放于观察台上,利用光学显微镜测量并记录200个微胶囊的粒径尺寸,从而得到微胶囊的平均粒径及分布情况。

1.3.5 微胶囊囊芯质量分数的测定

囊芯含量是指被包覆的囊芯质量与微胶囊总体质量之比,可以通过元素分析法测定。先将微胶囊进行充分研磨,将研磨后的粉末进行元素分析测试,得到研磨物中C、N元素的质量分数 w_C 、 w_N 。根据公式(1)、(2)

$$w_{UF} = 4.003w_N \quad (1)$$

$$w_{DCPD} = 1.101w_C - 2.301w_N \quad (2)$$

计算得到脲醛树脂囊壁和双环戊二烯囊芯的质量分数,再通过公式(3)计算得到微胶囊囊芯的质量分数。

$$w_{\text{囊芯}} = \frac{w_{DCPD}}{(w_{DCPD} + w_{UF})} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 微胶囊的表面形貌、囊壁厚度及密封性

图1为脲醛树脂包覆双环戊二烯所得到的微胶囊的SEM照片,图1(a)、(b)为微胶囊整体形貌的扫描电镜照片,(c)、(d)为破碎的微胶囊囊壁的扫描电镜照片。从(a)中可以看出微胶囊粒径在150 μm左右;(b)反映出3个微胶囊的整体形貌,可以明显看出微胶囊的形状均为规则的球体,表面也非常均匀,粒径基本保持在100 μm左右;(c)显示了微胶囊囊壁的内表面,可以看出微胶囊囊壁内表面十分光滑、均匀;从(d)中可以看出微胶囊囊壁是由一个个脲醛树脂小颗粒构成的,囊壁厚度为10 μm左右。实验中利用扫描电子显微镜测量了一组微胶囊囊壁的厚度,得到平均囊壁的厚度为5~10 μm。

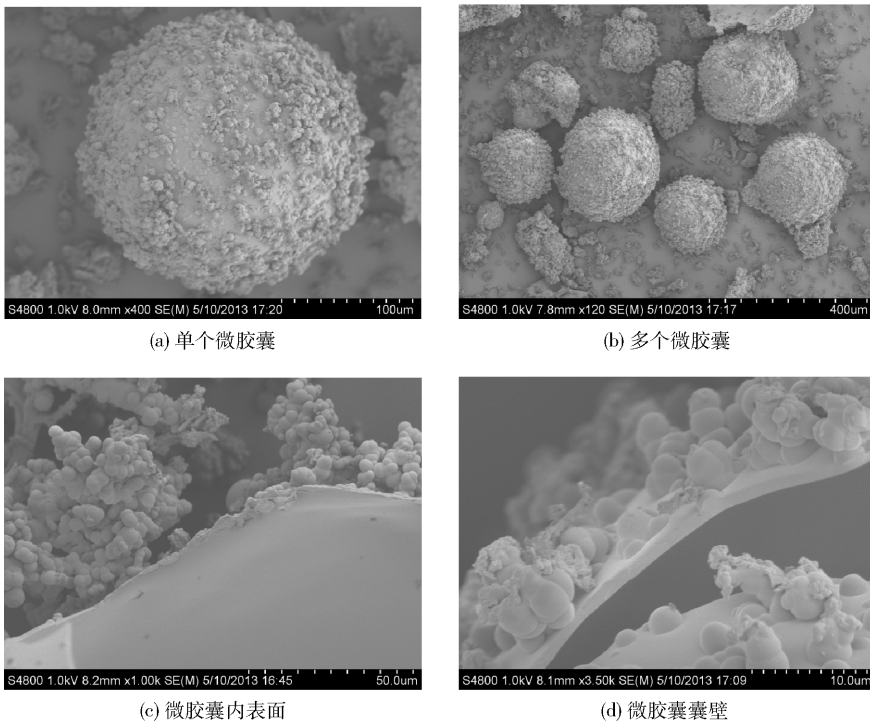
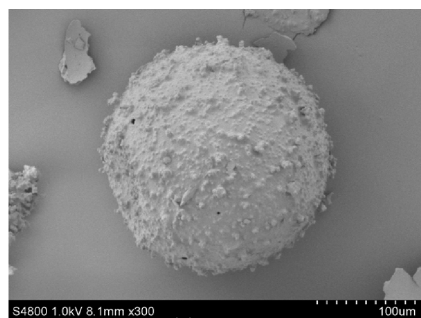


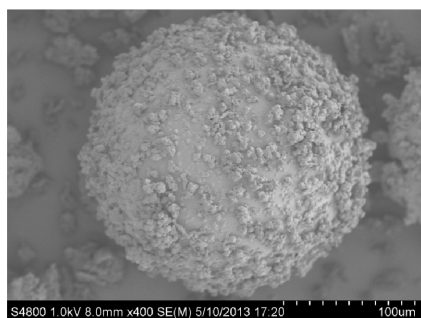
图1 微胶囊的表面形貌及壁厚

Fig. 1 SEM micrographs of self-healing microcapsules showing the wall thickness

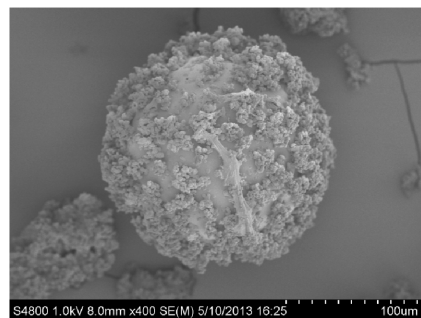
图2所示为不同温度下制备的微胶囊SEM照片,(a)、(b)、(c)对应的温度分别为55、60、65℃。可以看出(a)中囊壁表面最为光滑,但胶囊整体不规整,这是由于乳化过程所致,与包覆过程无关;与(a)相比,(b)中微胶囊囊壁表面相对粗糙,表面密布着脲醛树脂的细小颗粒;(c)中微胶囊囊壁表面最为粗糙,胶囊表面有很多较大的脲醛树脂颗粒。(a)、(b)、(c)中微胶囊表面的光滑程度之所以不同,是由于不同的反应温度所致,反应温度越高,脲醛树脂聚合越快,析出的树脂颗粒越大,囊壁表面就越粗糙^[7-8]。因此,选择60℃为较合适的反应温度。



(a) 55℃



(b) 60℃



(c) 65℃

图2 不同温度下制备的微胶囊

Fig. 2 Microcapsules prepared at different temperatures

2.2 微胶囊的粒径大小、粒径分布及囊芯含量

在囊壁厚度基本保持不变的情况下,微胶囊粒径大小将会影响修复剂的含量,进而影响聚合物基

体的修复效果^[9-10]。

微胶囊的粒径大小及分布主要取决于乳化阶段形成的微胶囊囊芯液滴的尺度。实验过程中采用机械搅拌的方式对双环戊二烯进行乳化,在500 r/min的搅拌速率下,乳化90 min。由于采用机械搅拌的方法,因此微胶囊的粒径大小很难十分均一,分布范围也相对较大。经统计得到微胶囊粒径分布曲线如图3所示,可以看出微胶囊的平均粒径在150 µm左右,粒径分布范围从5 µm至300 µm。采用研磨萃取称量的方法进行反复测量,得到囊芯的质量分数为65%。

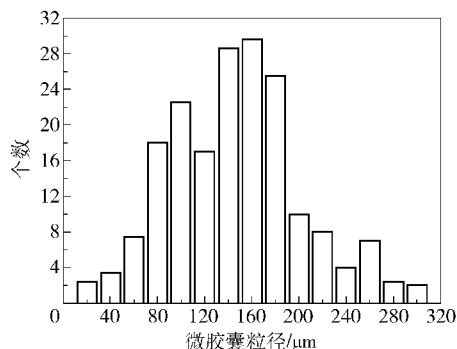


图3 自愈微胶囊粒径分布

Fig. 3 Microcapsule size distributions

2.3 微胶囊的化学结构

图4是双环戊二烯、微胶囊、脲醛树脂预聚体的红外光谱图。其中曲线a为囊芯双环戊二烯的红外吸收曲线,曲线上 1246 cm^{-1} 和 2951 cm^{-1} 两处吸收峰分别为C—N伸缩振动吸收峰和饱和碳的C—H伸缩振动吸收峰。

图4中曲线b为脲醛树脂预聚体的红外吸收曲线, 3367 cm^{-1} 处吸收峰的峰型较宽而且强,这是由于分子之间氢键的相互作用使得N—H和O—H重叠在一起,它们的伸缩振动引起了该吸收峰的形成。在 2967 cm^{-1} 、 1672 cm^{-1} 、 1558 cm^{-1} 处分别为饱和碳的C—H伸缩振动吸收峰、C=C伸缩振动吸收峰和C=N—H变角振动吸收峰。另外,在 1000 cm^{-1} 处的强吸收峰为C—O伸缩振动峰,该峰是由羟甲基化时产生的伯醇引起的,这说明脲醛树脂预聚体中存在较高含量的羟甲基,进而证明缩聚物是线形的。

图4中曲线c是将微胶囊与溴化钾混合后压片得到的红外吸收曲线。可以明显看到 $1150\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ 处没有强吸收峰,说明交联链中没有醚键,在 3353 cm^{-1} 处和 1000 cm^{-1} 处依然分别存在N—H、

O—H 重叠的伸缩振动吸收峰和伯醇的 C—O 伸缩振动的吸收峰。对比曲线 b, 3353 cm^{-1} 处峰型变得较为尖锐, 1000 cm^{-1} 处吸收峰明显减弱, 说明此时 O—H 的含量已经很少。除此之外, 3082 cm^{-1} 处、1685 cm^{-1} 左右、1559 cm^{-1} 处分别对应饱和 C—H 伸缩振动的吸收峰, 吸收峰是 C=C 伸缩振动吸收峰和 C=N—H 变角振动吸收峰。

树脂囊壁的分解温度时, 脲醛树脂囊壁开始进一步分解, 350 $^{\circ}\text{C}$ ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ 这一段的失重是由于脲醛树脂囊壁的分解造成的。微胶囊的 DTA 曲线有两个明显吸收峰, 第一个是由于囊壁破裂, 囊芯双环戊二烯迅速释放造成的, 另一个则是由于囊壁的分解造成的。

由此, 从微胶囊的热性能曲线可以总结出: 一是囊芯双环戊二烯被成功包覆在微胶囊内部; 二是超过 150 $^{\circ}\text{C}$ 脲醛树脂囊壁就开始破裂, 释放囊芯。因此在对微胶囊的加工和使用过程中, 温度应低于 150 $^{\circ}\text{C}$, 否则在出现裂纹或损伤前, 微胶囊已经破裂, 将无法达到自愈合的目的。

3 结论

(1) 采用脲醛树脂为囊壁, 双环戊二烯为囊芯, 在搅拌速度 500 r/min 、pH 为 3.5 ~ 4.0、温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下可制备出自愈合微胶囊。胶囊呈规则球形, 平均粒径为 150 μm , 囊壁厚度约 10 μm 。

(2) 脲醛树脂囊壁的分解温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 囊芯质量分数可达到 65% 左右。

参考文献:

[1] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites [J]. *Nature*, 2001, 409: 794-817.

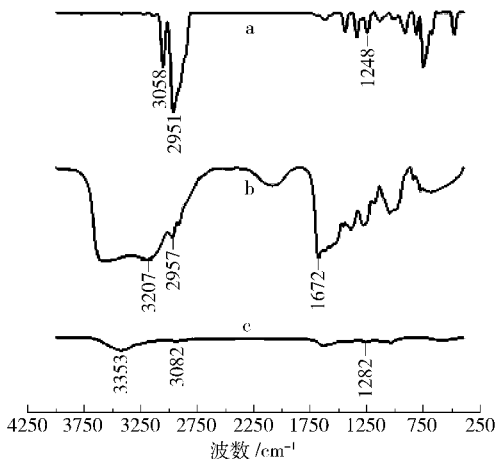
[2] Zhang H Z, Wang X D. Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on *n*-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2009, 332: 129-138.

[3] Yin T, Rong M Z, Zhang M Q, et al. Self-healing epoxy composites - Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 201-212.

[4] 汪海平, 容敏智, 章明秋. 微胶囊填充型自修复聚合物及其复合材料 [J]. *化学进展*, 2010, 22(12): 2397-2407.

Wang H P, Rong M Z, Zhang M Q. Self-healing polymers and polymer-based composites containing microcapsules [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(12): 2397-2407. (in Chinese)

[5] Lewis G, Wellborn B, Jones L, et al. A room-temperature autonomically-healing PMMA bone cement: influence of composition on fatigue crack propagation rate [J].



a—双环戊二烯; b—脲醛树脂预聚体; c—微胶囊
图 4 双环戊二烯、脲醛树脂预聚体和微胶囊的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of DCPD, microcapsule and pre-polymer of UF

2.4 微胶囊的热稳定性

微胶囊的热稳定性对于微胶囊与聚合物基体复合过程的加工温度及自修复复合材料在使用过程中的温度有很大限制。图 5 为微胶囊的 TGA 曲线和 DTA 曲线。从 TGA 曲线可以看出在 100 $^{\circ}\text{C}$ ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 有少量失重, 这是由于少量水和游离甲醛的挥发。当温度超过 150 $^{\circ}\text{C}$ 时, 微胶囊囊壁开始破裂, 被包覆在内的双环戊二烯流出, 并开始分解, 在 350 $^{\circ}\text{C}$ 左右囊芯完全分解。在微胶囊囊芯分解完全并达到脲醛

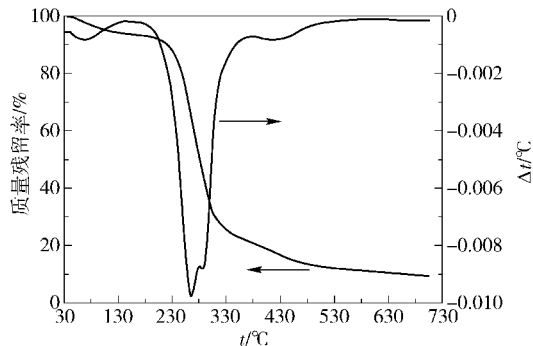


图 5 微胶囊的 TGA 曲线和 DTA 曲线

Fig. 5 TGA and DTA traces for the microcapsule

- Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics, 2009, 7(2): 90–96.
- [6] 李海燕. 脲醛树脂微胶囊表面改性及对环氧树脂的自修复性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010. Li H Y. Urea-formaldehyde resin microcapsules surface modification and self-healing properties of epoxy research [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010. (in Chinese)
- [7] Brown E N, Kessler M R, Sottos N R, et al. In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene [J]. Journal of Microencapsulation, 2003, 20 (6): 719–730.
- [8] Yuan L, Liang G Z, Xie J Q, et al. Preparation and Characterization of Poly (urea-formaldehyde) Microcapsules Filled with Epoxy Resins[J]. Polymer, 2006, 47: 5338–5349.
- [9] Blaiszik B J, Caruso M M, Mcllory D A, et al. Microcapsules Filled with Reactive Solutions for Self-healing Materials[J]. Polymer, 2009, 50: 990–997.
- [10] Rule J D, Sottos N R, White S R. Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers[J]. Polymer, 2007, 48: 3520–3529.

Preparation of microcapsules consisting of dicyclopentadiene wrapped in urea – formaldehyde resin

ZHAO Min LIU XiaoChen LIU Li

(Center of Advanced Elastomer Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Microcapsules have been prepared by in-situ polymerization in which dicyclopentadiene was used as the core material, and urea – formaldehyde resin as the wall material. The microcapsules were characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), optical microscopy (OM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and other techniques. The results show that the mean diameter of the prepared microcapsules is 150 μm , the thickness of the urea – formaldehyde resin wall is 10 μm , the decomposition temperature is 150 $^{\circ}\text{C}$, the core content is about 65% and the wall has good sealing properties.

Key words: microcapsule; urea – formaldehyde; dicyclopentadiene