

芳烃油缓释微胶囊的制备及缓释性能研究

阎鑫*, 惠小艳, 高强, 闫从祥, 艾涛, 赵鹏, 王振军

(长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

摘要:以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为壁材, 利用溶剂挥发法制备芳烃油缓释微胶囊。考察了工艺参数对微胶囊粒径大小和表面形貌的影响。结果表明, 选择明胶-十二烷基硫酸钠 (SDS) 作为复合表面活性剂, 芯壁材质量比为 1:1, 剪切速率为 700 r/min 时, 所制备微胶囊大小均匀, 平均粒径在 60 μm 左右, 表面光滑, 包覆较好。通过热挥发失重实验研究了微胶囊的缓释性能。结果表明, 205℃ 加热 4 h, 芳烃油微胶囊挥发率只有 31.8%, 远低于芳烃油的挥发率 58.4%。表明微胶囊能够明显减缓芳烃油释放速率, 为芳烃油缓释微胶囊在沥青中的应用提供可行性。

关键词:缓释微胶囊; 芳烃油; 粒径; 溶剂挥发法

中图分类号: U414

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0127-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.029

Preparation of slow release microcapsule for aromatic oil and its performance study

YAN Xin*, HUI Xiao-yan, GAO Qiang, YAN Cong-xiang, AI Tao, ZHAO Peng, WANG Zhen-jun

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Polymethyl methacrylate (PMMA) is used as shell material to prepare aromatic oil slow release microcapsules by solvent evaporation method. The effects of preparation parameters on the particle size and surface topography of microcapsules are investigated. The results show that the prepared microcapsules have good coating performance, smooth surface and uniform sizes with average particle size being about 60 μm when the gelatin-sodium dodecyl sulfate (SDS) is used as composite surfactant, the mass ratio of core material to shell material is 1:1 and the shear speed is 700 r·min⁻¹. The thermal stability of the microcapsules is studied by thermogravimetric experiments. The results indicate that the evaporation rate of aromatic oil microcapsules is only 31.8% when it is heated for 4 h at 205℃, far lower than 58.4%-the evaporation rate of aromatic oil. It proves that these microcapsules can significantly slow down the release rate of aromatic oil, which provides the feasibility for the application of aromatic oil controlled release microcapsules in asphalt.

Key words: slow release microcapsule; aromatic oil; particle size; solvent evaporation method

道路沥青在使用过程中会发生光氧老化、热老化等老化反应而变得脆硬^[1-2]。通过改变沥青的生产工艺与利用添加剂可以改善沥青的抗老化性能^[3-4]。研究人员发现在沥青老化过程中, 受热后沥青中的轻质油份不断挥发或骨料吸收使轻质组分质量分数减少^[5], 使沥青变硬、变脆, 降低粘结性。如果及时补充沥青组分中的轻质组分, 可大大减缓沥青材料的老化速率。基于此, Majid Zargar 等^[6]采用微胶囊自愈合技术来延缓沥青老化问题。但这个技术是基于沥青已经出现严重老化而产生的修补, 实际应用效果值得商榷。通过对微胶囊的研究发现, 微胶囊释放包覆物的方式有 2 种: 一是囊壁破裂后快速释放^[7-8], 其次也可以通过囊壁的微孔进行缓慢释放^[9-11]。研究制备沥青再生剂在沥青老化过程中缓慢释放, 以补充沥青中原有轻质组分的损失, 从而大大减缓沥青老化的进程, 为沥青抗老化提供新的思路。

笔者选择与沥青轻质组分最为接近的芳烃油为芯材, PMMA 为壁材, 利用溶剂挥发法制备芳烃油

缓释微胶囊。考察不同乳化剂、芯壁材质量比、剪切速率对制备芳烃油缓释微胶囊的影响, 得到芳烃油缓释微胶囊的最佳制备工艺参数。并利用光学显微镜、扫描电子显微镜 (SEM) 观察微胶囊的整体分布情况和表面形貌结构。通过热挥发失重实验研究微胶囊的热稳定性。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

试剂: 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、明胶、芳烃油、二氯甲烷、十二烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 等化学试剂均为国产分析纯。

仪器: HJ-6A 多头磁力加热搅拌器; AM90L-H 数显电动搅拌器; HH-S4 型数显电热恒温水浴锅。

1.2 微胶囊的制备

利用溶剂挥发法制备芳烃油缓释微胶囊, 以芳烃油为芯材, PMMA 为壁材。具体过程为: 称取 2 g PMMA 溶解于 20 mL 二氯甲烷中, 搅拌直至溶解完全。随后称取 2 g 芳烃油, 加入到上述溶液中搅拌

分散均匀后作为油相;按照 $m(\text{SDS}) : m(\text{明胶}) : m(\text{水}) = 1 : 2 : 200$ 配置含有 2 种乳化剂的水溶液作为水相。在 700 r/min 转速搅拌下将油相滴加到 200 mL 水相中,乳化 30 min 。然后在 40°C 下敞口搅拌,让二氯甲烷慢慢挥发。溶剂挥发时间为 3 h 。待微胶囊壁材固化成膜后,离心分离出芳烃油微胶囊,用去离子水洗涤数次,所得产物置于干燥器中 50°C 放置 4 h ,得到芳烃油缓释微胶囊。其工艺流程如图 1 所示。

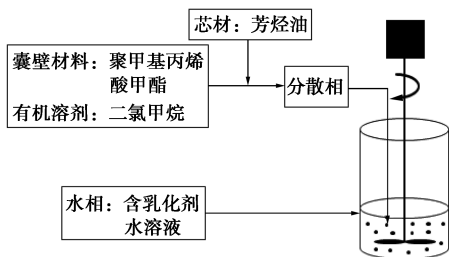


图 1 乳化-溶剂挥发法制备微胶囊过程

1.3 测试与表征

微胶囊的表面形貌采用光学-摄影显微镜(OM,莱卡 DM2500 型光学显微镜)与扫描电子显微镜(SEM,日立 S-4800 扫描电子显微镜)进行表征。

1.4 微胶囊挥发率实验的测定

微胶囊挥发率实验参照文献[11]中所述的方法,精密称取一定质量的芳烃油和以最佳工艺制备的包覆有芳烃油的微胶囊样品于小烧杯中,分别放入 125 、 145 、 165 、 185 、 205°C 的烘箱中加热 4 h ,取样称质量;同一温度 205°C ,每隔 1 h 取样称质量,分别检测芳烃油和芳烃油微胶囊的挥发率:

$$V_1/\% = [(m_0 - m_1)/m_0] \times 100$$

$$V_2/\% = [(m_2 - m_3)/m_4] \times 100$$

式中: V_1 为芳烃油挥发率/ $\%$; m_0 为芳烃油初始质量; m_1 为芳烃油剩余质量; V_2 为芳烃油微胶囊挥发率/ $\%$; m_2 为芳烃油微胶囊初始质量; m_3 为芳烃油微胶囊剩余质量; m_4 为初始微胶囊所含芳烃油质量。

2 结果与讨论

2.1 工艺条件的确定

2.1.1 分散介质对微胶囊形貌的影响

溶剂挥发法制备微胶囊过程中,油相在水相中的乳化对微胶囊的大小和均匀度有重要影响。因此,选择合适的水相乳化剂是成功包裹的关键^[12]。在保持其他反应条件不变的情况下,保持剪切速率为 700 r/min 。选择明胶、明胶-OP-10 复合相、明

胶-SDS 复合相 3 种不同的表面活性剂作为分散相,其中表面活性剂与水相的质量比分别为: $m(\text{明胶}) : m(\text{水}) = 2 : 200$; $m(\text{OP-10}) : m(\text{明胶}) : m(\text{水}) = 1 : 2 : 200$; $m(\text{SDS}) : m(\text{明胶}) : m(\text{水}) = 1 : 2 : 200$; 用不同乳化剂制备的微胶囊形貌如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,采用明胶作分散相时得到的微胶囊可以成功包裹,但粒度大小不均匀,胶囊之间有明显粘连,这主要是由于单使用明胶,表面活性不强,分散能力差。而由图 2(b)可以看出,用明胶-OP-10 复合相乳化剂作为分散相制备的胶囊严重团聚,且大小不均一。由图 2(c)可以看出,采用明胶-SDS 复合相为乳化剂得到的微胶囊表面光滑,没有明显的缺陷和团聚现象,且粒度很均匀,粒径约在 $30 \sim 90 \mu\text{m}$ 之间,平均粒径为 $60 \mu\text{m}$ 。结果表明:以明胶-SDS 复合相为乳化剂时能够使其均匀分散,液滴呈规则的球体,乳状液在溶剂挥发过程中保持相对稳定。这是因为 SDS 与明胶间形成的复合相具有很高的表面活性^[13],有助于液体芳烃油乳滴均匀分散到连续相中。

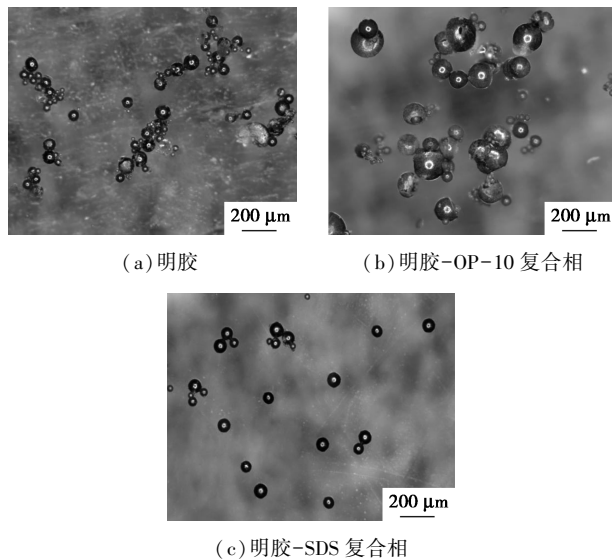


图 2 不同乳化剂下所制得微胶囊的光学显微镜照片

2.1.2 芯材/壁材质量比对微胶囊形貌的影响

在微囊化过程中,芯材与壁材的质量比是影响微胶囊包覆的重要因素^[14]。以明胶-SDS 复合相为乳化剂,选择芯壁质量比分别为 $2 : 1$ 、 $1 : 1$ 、 $1 : 2$ 制备芳烃油微胶囊,其形貌图如图 3 所示。从图 3(a)可以看出,当芯壁质量比为 $2 : 1$ 时,得到的微胶囊出现严重的粘连现象,这主要是由于多余的没有被包裹的芳烃油裹覆在微胶囊的表面导致的团聚现象。由图 3(b)可以看出,芳烃油被完整包覆,且分散均匀,

没有明显的团聚现象。从图 3(c) 中可以观察到许多空壳胶囊,表明当增大壁材用量时,由于没有足够的芯材被壁材包覆,从而造成空壳现象。结果表明:当芯壁质量比为 1:1,芳烃油可以被 PMMA 完整包覆,且分散均匀。

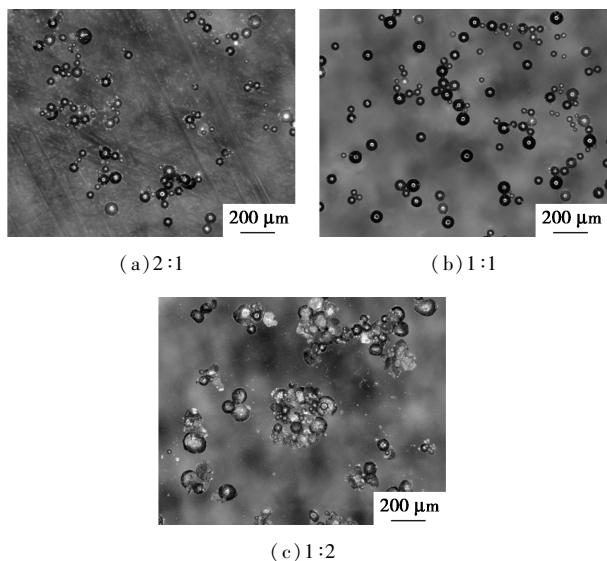


图 3 不同芯材/壁材质量比下所制得微胶囊的光学显微镜照片

2.1.3 剪切速率对微胶囊形貌的影响

溶有芯材和壁材的有机相在水相中乳化时需要借助外力分散,乳化剂在乳化过程中的主要作用为乳化稳定作用。在乳化分散过程所借助的外力一般为高速剪切或高速搅拌,采用高剪切乳化机进行乳化,选择剪切时间为 30 min。剪切速率对微胶囊完整包覆和粒径大小都有非常重要的影响^[15-16]。在

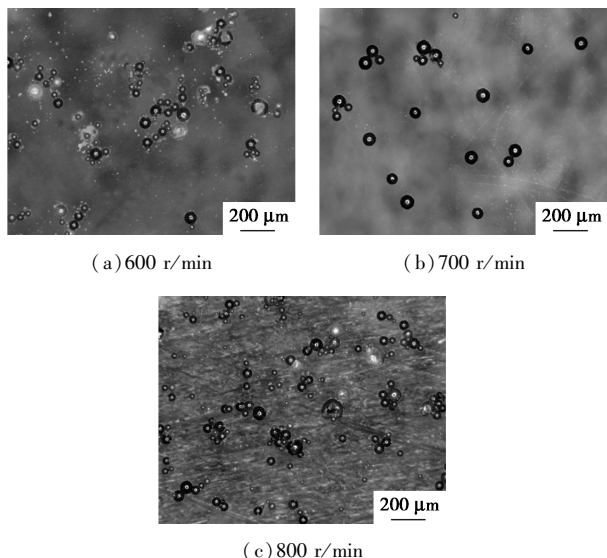


图 4 不同剪切速率下所制得微胶囊的光学显微镜照片

明胶与 SDS 复合相位乳化剂、芯壁质量比为 1:1,剪切 30 min 的条件下,不同剪切速率制得芳烃油微胶囊的光学显微照片如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,出现许多未包覆芳烃油的空壳微胶囊,这主要是由于较慢的剪切速率使得油相与水相乳液不能保持稳定均匀的分散,导致壁材没有很好的包覆芯材,造成空壳现象。从图 4(b) 中可以看出,得到的芳烃油微胶囊包覆完整、分散均匀,且微胶囊平均粒径在 60 μm 左右。从图 4(c) 中可以看出,空壳现象再次出现,其原因在于过快的剪切速率又会使得油相与水相乳液的稳定性遭到破坏,导致部分芯材没有被完整包覆。结果表明:当剪切速率为 700 r/min,制备的芳烃油微胶囊包覆完整,分散均匀,过慢或过快的剪切速率都会产生空壳现象,导致芳烃油包覆不完整,有严重的粘连现象。

2.2 微胶囊的形貌及粒径分析

在明胶与 SDS 复合相乳化剂、芯壁质量比为 1:1,剪切速率为 700 r/min 时,制备的微胶囊扫描电镜图如图 5 所示。从图 5(a)、图 5(b) 中可以看出,微胶囊粒度较均匀,微胶囊的粒径分布在 30 ~ 80 μm ,平均粒径在 60 μm 左右,这和光学显微镜得到的结果是一致的。从图 5(c) 中可以看出,芳烃油微胶囊表面有很多不规则的小坑,这有效地增大了微胶囊的表面积^[18],有利于其在沥青拌合过程中芯材芳烃油的缓慢释放。从图 5(d) 中可以看出,微胶囊的壁厚约在 2 μm 左右。

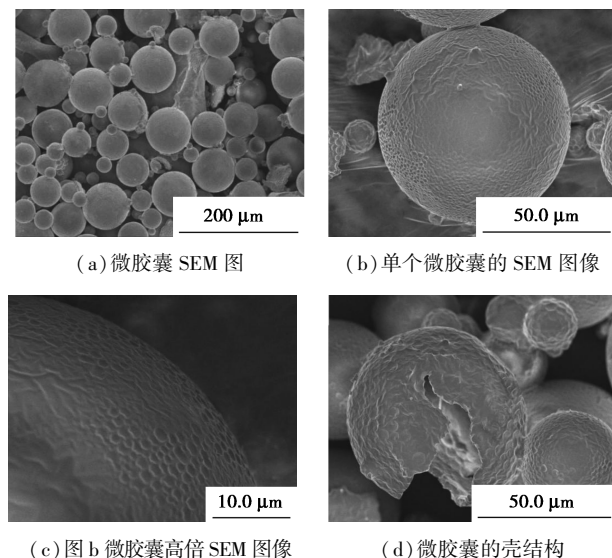
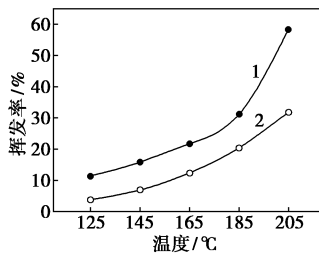


图 5 微胶囊扫描电镜图及粒径分析

2.3 芳烃油微胶囊缓释性能

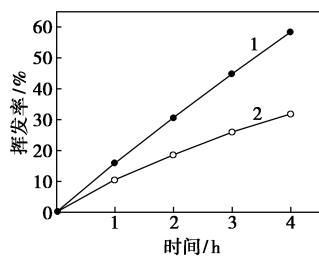
芳烃油和芳烃油微胶囊在不同温度下的质量挥发率曲线如图 6 所示。当加热温度为 125、145、

165、185、205℃ 时,芳烃油的累计挥发率分别为 11.32%、15.85%、21.04%、31.06%、58.36%;而在相同温度下芳烃油微胶囊的累计挥发率分别为 3.72%、6.91%、12.34%、20.38%、31.84%。结果表明,芳烃油和芳烃油微胶囊均有挥发,但在相同温度下,芳烃油的质量挥发率均明显高于芳烃油微胶囊的质量挥发率。说明芳烃油经过微胶囊包覆后,可有效延缓芳烃油的挥发速率。205℃ 温度下芳烃油和芳烃油微胶囊在不同加热时间下的质量挥发率曲线图如图 7 所示。在温度为 205℃,加热时间分别为 1、2、3、4 h 时,芳烃油累计挥发率分别为 15.86%、30.56%、44.76%、58.36%;而芳烃油微胶囊的累计挥发率分别为 10.52%、18.64%、25.98%、31.84%。因此,随着加热时间延长,芳烃油和芳烃油微胶囊都有部分芳烃油挥发,但二者的质量挥发率不同,特别是在 205℃ 加热 4 h 条件下,芳烃油的质量挥发率为 58.4%,而芳烃油微胶囊的质量挥发率只有 31.8%。实验结果表明,芳烃油微胶囊化可以明显降低芳烃油的挥发速率,有利于芳烃油持续长久地发挥其作用。



1—芳烃油;2—芳烃油微胶囊

图 6 不同温度下微胶囊化对芳烃油挥发率的影响



1—芳烃油;2—芳烃油微胶囊

图 7 205℃ 不同时间下微胶囊化对芳烃油挥发率的影响

3 结论

以 PMMA 为壁材,芳烃油为芯材,利用溶剂挥发法制备芳烃油微胶囊的最佳工艺条件为:选择明胶-SDS 复合相为乳化剂,剪切速率为 700 r/min,芯

材/壁材质量比为 1:1,此时,所制得的微胶囊呈球形,表面光滑,分散性较好,包覆率较高。光学显微镜和扫描电镜均显示微胶囊平均粒径大小在 60 μm 左右;挥发性实验研究显示,205℃ 加热 4 h,芳烃油微胶囊挥发率只有 31.8%,远低于芳烃油的挥发率 58.4%,表明微胶囊能够明显减缓芳烃油释放速率,具有良好的缓释特性,为芳烃油缓释微胶囊在减缓沥青老化中的应用提供了可行性。

参考文献

- [1] 魏荣梅,余剑英,吴少鹏,等.紫外光老化对沥青化学族组成和物理性能的影响[J].石油沥青,2006,20(1):6-10.
- [2] 马庆伟,高荣,张娟,等.沥青老化对沥青及沥青混合料性能的影响分析[J].公路交通科技:应用技术版,2012(3):76-78.
- [3] 李宁利,李铁虎,裴建中,等.沥青抗老化研究现状[J].材料导报,2007,21(10):84-86.
- [4] Lesueur D, Teixeira A, Lázaro M M, et al. A simple test method in order to assess the effect of mineral fillers [J]. Construction and Building Materials, 2016, 117(9):182-189.
- [5] 魏晋.沥青路面老化及旧沥青路面厂拌热再生研究[D].南京:东南大学,2015.
- [6] Zargar M, Ahmadinia E, Asli H, et al. Investigation of the possibility of using waste cooking oil as a rejuvenating agent for aged bitumen [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 233-234(10):254-258.
- [7] García A, Schlangen E, Van d V M, et al. Preparation of capsules containing rejuvenators for their use in asphalt concrete [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 90(17):18-21.
- [8] Su J F, Schlangen E, Wang Y Y. Investigation the self-healing mechanism of aged bitumen using microcapsules containing rejuvenator [J]. Construction & Building Materials, 2015, 85(6):49-56.
- [9] Su J F, Schlangen E, Qiu J. Design and construction of microcapsules containing rejuvenator for asphalt [J]. Powder Technology, 2014, 235(2):563-571.
- [10] Su J F, Qiu J, Schlangen E, et al. Investigation the possibility of a new approach of using microcapsules containing waste cooking oil: In situ, rejuvenation for aged bitumen [J]. Construction & Building Materials, 2015, 74(74):83-92.
- [11] 王娣,许晖,汪张贵,等.百里香精油的微胶囊制备及其缓释性能[J].食品科学,2013,34(6):60-63.
- [12] 杨伟伟,骆广生,伍方昱,等.溶剂挥发法制备萃取剂微胶囊[J].高分子学报,2005,1(2):207-212.
- [13] 王登武,王芳,高康能,等.明胶-阿拉伯树脂电子墨水微胶囊界面控制[J].精细化工,2012,29(5):32-35.
- [14] 汪海平.乳化-溶剂挥发法制备液体石蜡微胶囊[J].中国科技论文,2012(12):954-958.
- [15] Yang F, Li C, Xu C, et al. Studies on the normal-to-abnormal emulsion inversion of waxy crude oil-in-water emulsion induced by continuous stirring [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2012, 81(1):64-69.
- [16] Zhang H, Wang Y M, Lü K, et al. Hierarchical fabrication of silica cocoon with hexagonally ordered channel constructed wall via an emulsion-assisted process [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2012, 150(1):90-95. ■