

# 聚氨酯/硅油微胶囊的制备及其性能表征

徐鲁杰<sup>1</sup>, 罗浩<sup>2</sup>, 于旒<sup>2\*</sup>, 崔进<sup>2</sup>

(1. 海军驻某地区军代室, 河南 洛阳 471000;

2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471000)

**摘要:**采用界面聚合法制备出一种以苯甲基硅油为囊芯、以聚氨酯为囊壳材料、粒径分布在 0.8~1.5 μm、表面光滑圆润、数均分子量( $M_n$ )为 718、重均分子量( $M_w$ )为 3 018 的可控释放硅油的聚氨酯/硅油(PU-PSO)微胶囊。该微胶囊中 N 元素均匀分布在囊壳处, Si 元素在整个微胶囊中都有分布;通过热重表征显示微胶囊中硅油在连续释放 7 d 后热解温度为 350℃, 30 d 后硅油会完全释放, 热解温度降至 290℃;同时该研究制备的 PU-PSO 微胶囊具有较低的聚合度, 可以有效提高其饱和和吸油率, 后期有望在灌注液体型多孔涂层(SLIPS)中应用。

**关键词:**硅油; 聚氨酯; 微胶囊; 界面聚合; 海洋防污

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S1-0210-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.042

## Preparation and characterization of polyurethane/silicone fluid microcapsules

XU Lu-jie<sup>1</sup>, LUO Hao<sup>2</sup>, YU Ni<sup>2\*</sup>, CUI Jin<sup>2</sup>

(1. The Office of the Navy's Military Representative in an Area, Luoyang 471000, China;

2. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471000, China)

**Abstract:** An interfacial polymerization method is employed to prepare a kind of polyurethane/silicone fluid (PU-PSO) microcapsules by using benzyl silicone oil as the core and polyurethane as the shell material. PU-PSO microcapsules, from which silicone fluid can be release controllably, have a particle size distribution of 0.8–1.5 μm, a smooth and round surface, a number-average molecular weight ( $M_n$ ) of 718 Daltons, and an average molecular weight of 3 018 Daltons. N elements in the microcapsules distribute evenly in the shell, and Si elements distribute in the whole microcapsule. It is shown through thermogravimetric characterization that the pyrolysis temperature of silicone fluid in the microcapsules is 350℃ after it has been released continuously for 7 days. Silicone fluid has been thoroughly released from the microcapsules after 30 days, while the pyrolysis temperature drops to 290℃ after 30 days. PU-PSO microcapsules prepared has a low polymerization degree, which helps to improve their saturation oil absorption rate. PU-PSO microcapsules are expected to be applied as a functional filler for controlled release of silicone oil in slide coatings or other low surface energy coatings.

**Key words:** silicone fluid; polyurethane; microcapsules; interfacial polymerization; marine antifouling

海洋生物污损是指藤壶、贻贝、大型藻类等在水下设施表面的附着,给海洋开发和利用带来严重影响,制约着海洋经济的发展<sup>[1-2]</sup>。涂装防污涂料是公认的最经济有效的方法,特别是“双碳”政策的提出促进了绿色防污策略如仿生防污涂料的发展,灌注液体型多孔涂层(SLIPS, Slippery Liquid-Infused Porous Surface)通过将润滑液灌注到涂层中使其缓慢释放,在表面形成低表面能液体层阻隔外界物质的附着<sup>[3-4]</sup>。硅油是室温下保持液体状态的聚硅氧烷,具有润滑性、耐热性、疏水性、生理惰性、电绝缘性、耐候性和低表面张力等特点,是常见的润滑剂<sup>[5]</sup>、脱模剂<sup>[6]</sup>、介电油<sup>[7]</sup>、热传递油<sup>[8]</sup>、疏水剂<sup>[9]</sup>、

表面活性剂颗粒<sup>[10]</sup>、纤维处理剂<sup>[11]</sup>和硅脂<sup>[12]</sup>等,也被作为低表面能涂层<sup>[13]</sup>或污损释放型涂层<sup>[14]</sup>的填充液应用于海洋防污领域<sup>[15]</sup>,但硅油在树脂基体中的直接灌注存在释放速率过快且不稳定的劣势,不能在海洋环境中实现长效防污。

为了实现硅油在涂层中的可控释放,人们尝试了多种不同的方式,其中较理想的方法是制备含液微胶囊添加到基体中。微胶囊概念被 Green 和 Scleicher 在 20 世纪 50 年代首次提出后,应用于无碳复写纸的制备<sup>[16]</sup>。随着科学技术的发展和对微胶囊研究的不断深入,人们开始尝试在微胶囊中添加不同功能的芯材,如食品添加剂<sup>[17]</sup>、调味料<sup>[18]</sup>、

收稿日期:2023-01-05;修回日期:2023-04-15

作者简介:徐鲁杰(1982-),男,硕士,工程师,研究方向为海洋防污涂层;于旒(1993-),女,硕士,工程师,研究方向为船用材料,通讯联系人, yu-ni0908zhu@163.com。

海洋防污剂和自修复助剂等作为囊芯,实现微胶囊的功能化,并成功应用于生物医药、海洋防污<sup>[19]</sup>、食品<sup>[20]</sup>、建筑<sup>[21]</sup>和化妆品<sup>[22]</sup>等领域。如Li等<sup>[23]</sup>采用微乳液的方法制备了以聚脲醛为壳、二甲基硅油和辣椒素混合物为芯的防污微胶囊,在降低硅油释放速率的同时,通过二甲基硅油和辣椒素的释放及协同作用,实现良好的防污能力、机械性能和阻尼性能<sup>[24]</sup>。

基于对SLIPS涂层和防污微胶囊的研究,本文以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10)、聚乙烯醇1788为原料制备聚氨酯(PU)微胶囊壳,以苯基甲基硅油(PSO)为囊芯,以1,4-丁二醇(BDO)为扩链剂,在高速搅拌下通过水相和油相的界面聚合制备了具有硅油释放能力和热稳定性的聚氨酯/硅油(PU-PSO)微胶囊材料,并对其结构、形貌、粒径大小和热稳定性等进行了研究,该微胶囊可作为功能填料,用于长效海洋防污涂层等领域。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料

NP-10,工业纯,江苏嘉丰化学股份有限公司生产;聚乙烯醇1788、乙酸乙酯,工业纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;TDI,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司生产;BDO,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;PSO,工业纯,日本信越化学工业株式会社生产;氮气,高纯,哈尔滨黎明气体有限责任公司生产。

### 1.2 仪器

DZF-6090型真空干燥箱;BSA224S-CW型分析天平;IKA RCT Basic型磁力加热搅拌器;EUROSTAR 20数显型顶置式电子搅拌器;Spectrum-100型傅里叶变换红外光谱;BME型高剪切乳化机;Q50热重分析仪;WJL-6XX干湿两用激光粒度分析仪;JSM-IT300LV扫描电子显微镜;TECNIG20透射电子显微镜;PL-GPC50凝胶渗透色谱分析仪。

## 2 实验方法

### 2.1 PU-PSO微胶囊的制备

PU-PSO微胶囊制备过程如图1所示。首先配制水相体系,称取4g的NP-10液体、2g的聚乙烯醇1788,倒入194g蒸馏水中,在25℃恒温水浴搅拌均匀,得到水相体系。然后,称取10g的TDI溶于

20g乙酸乙酯中,加入PSO,搅拌均匀得到油相。最后将油相倒入水相中,使用高剪切乳化机10000 r/min乳化5 min,得到的混合溶液转移到三口烧瓶中,持续搅拌,在搅拌过程中加入5g的BDO,升温至60℃,反应3 h,得到微胶囊悬浮液。将得到的微胶囊悬浮液自然冷却至室温后,进行抽滤,洗涤,干燥,即得PU-PSO微胶囊粉末。

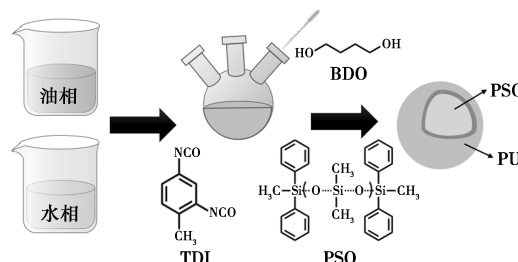


图1 PU-PSO胶囊的合成示意图

### 2.2 结构表征与性能测试

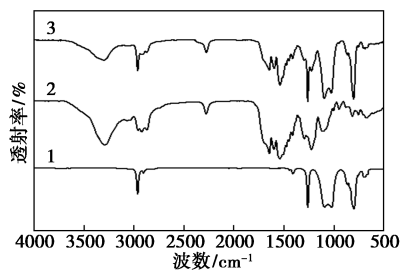
采用KBr压片法进行红外光谱测试,光谱范围为4000~500  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为4  $\text{cm}^{-1}$ ;采用湿法进行粒径分析;通过SEM和TEM对PU-PSO微胶囊进行表面形貌观察和元素分析;以四氢呋喃为流动相,在流速为1 mL/min、试样质量浓度为3 mg/mL、每次进样100  $\mu\text{L}$ 、测试温度为25℃条件下,采用凝胶渗透色谱分析仪对材料的分子量及洗脱时间进行分析;在升温速率为10℃/min、温度范围为25~800℃和氮气保护下,采用热重分析仪对材料的热稳定性进行测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外光谱分析

PU、PSO和PU-PSO微胶囊的红外谱图如图2所示。从PSO红外光谱可以看出,在1021、1094  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰为O—Si—O的伸缩振动峰,1250  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为C—O的伸缩振动,对应甲基硅油的特征吸收峰<sup>[25]</sup>。从PU的红外光谱曲线可以看出,3300  $\text{cm}^{-1}$ 处为N—H的伸缩振动峰,1500~1600  $\text{cm}^{-1}$ 处的多重峰为苯环特征峰,1690  $\text{cm}^{-1}$ 的特征峰为C=O,证明了PU的成功聚合。从PU-PSO红外曲线可以看出,1021、1094与1250  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为甲基硅油的特征峰,在3300、1500~1600和1690  $\text{cm}^{-1}$ 出现的吸收峰对应PU的特征峰,证明了PU-PSO中PU和PSO的同时存在<sup>[26]</sup>。此外,在PU-PSO和PU的红外谱图中可

以清晰观察到,在  $2\ 270\ \text{cm}^{-1}$  处属于 NCO 的特征峰,该特征峰的存在说明 PU 和 PU-PSO 结构中仍有未反应的 NCO 基团<sup>[27]</sup>。



1—PSO;2—PU;3—PU-PSO

图 2 PU、PSO 和 PU-PSO 的红外谱图

### 3.2 形貌分析

PU 与 PU-PSO 微胶囊的 SEM 形貌如图 3 所示。从图 3(a)和图 3(b)可以看出,制备的 PU 微胶囊为表面有不同纹理且大小相对较均匀的颗粒,粒径在  $1\ \mu\text{m}$  左右,但存在明显的坍塌和团聚;从图 3(c)和图 3(d)可以看出,在 PU 中添加硅油后,微胶囊的形状呈现更加饱满的球形,粒径为  $0.8\sim 1.5\ \mu\text{m}$ ,表面更加光滑圆润,塌陷消失,但团聚和粘连现象仍然存在,这主要是由 PU 结构的交联引起的。与 PU 相比,PU-PSO 微胶囊表面的不规则纹理被掩盖,表面变得更加光滑,可能是由于硅油的包覆使 PU 微胶囊内部被支撑,同时部分硅油从内部释放到表面,导致微胶囊之间的粘连增加,但这种粘连并不是化学交联,添加到涂层中会自动分离,不会引起涂层性能的下降。

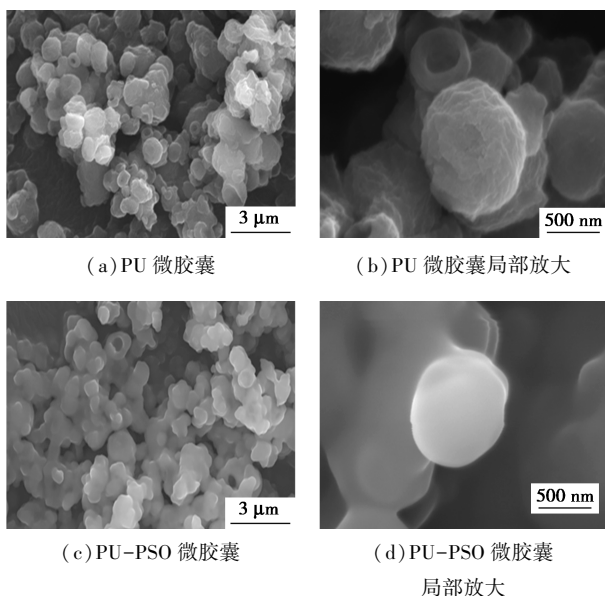


图 3 PU 微胶囊和 PU-PSO 微胶囊的 SEM 图

PU 微胶囊的透射电镜暗场图如图 4(a)所示。可以看到未包覆硅油的微胶囊内部处于空心状态,微球的壁厚大小一致(约  $200\ \text{nm}$ )。对包覆硅油的微胶囊 PU-PSO 进行透射电镜分析,结果如图 4(b)所示,从暗场图中可以看出,内部空心的微胶囊被硅油占满,在制备微胶囊的过程中,通过高速搅拌实现了对硅油的包覆。为了进一步验证 PU 对硅油的包覆,利用 EDS 能谱分析了 PU-PSO 微胶囊中氮元素和硅元素的元素分布,如图 4(c)和图 4(d)所示。从图中可以看出,在 PU 微胶囊的内部和囊壳上都有硅元素存在,说明界面聚合后硅油被成功包覆在 PU 微胶囊内部,且随着时间的推移,部分硅油通过 PU 壳从微胶囊内部缓慢释放出来,与图 3(d)中 PU-PSO 微胶囊表面光滑圆润的结果相统一。

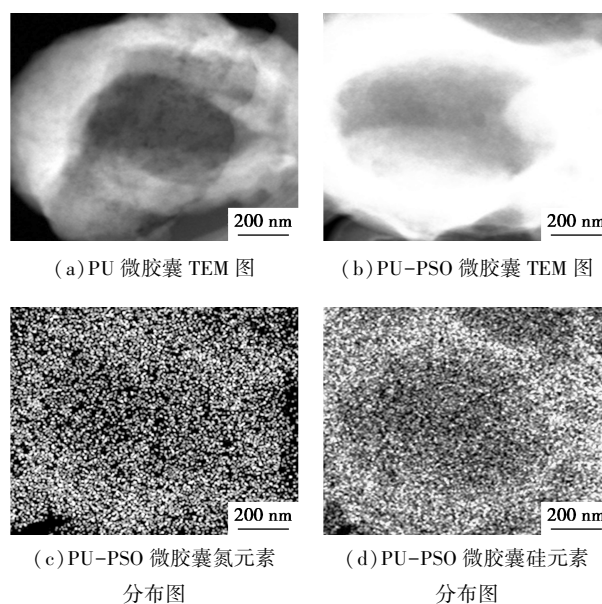
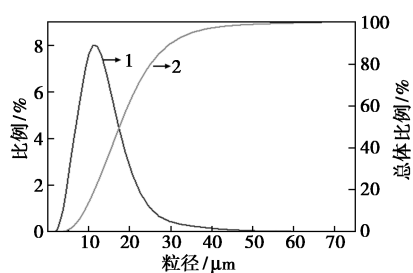


图 4 PU 微胶囊和 PU-PSO 微胶囊的 TEM 和 EDS 图像

### 3.3 粒径分析

采用激光粒度分析仪对 PU-PSO 微胶囊的粒径分布进行分析,结果如图 5 所示。从图中可以看出,制备的 PU-PSO 微胶囊粒径分布在  $5\sim 30\ \mu\text{m}$ ,其中数量最多的部分集中在  $10\ \mu\text{m}$ ,这与 TEM 图像显示的微胶囊的粒径分布存在明显差别,可能与 PU-PSO 的制备过程有关,样品制备过程中采用水相与油相高速搅拌界面聚合法形成微胶囊核,然后利用扩链剂促进微胶囊粒径的生长,该过程容易带来不同微胶囊颗粒之间的聚合而形成团聚。

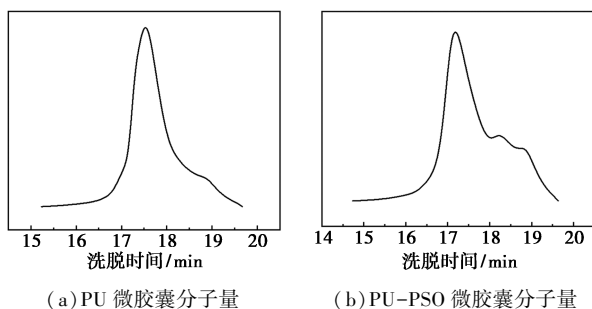


1—不同粒径微胶囊占总体的比例;  
2—不同粒径微胶囊占整体的分布趋势

图5 PU-PSO微胶囊的粒径分布

### 3.4 凝胶渗透色谱分析

对PU微胶囊和PU-PSO微胶囊进行凝胶渗透色谱(GPC)的测定和分析,其谱图如图6所示。从图6(a)中可以观察到,大组分的PU率先在17 min洗脱出来,在19 min还存在微弱洗脱峰,这可能是因为微胶囊中仍存在部分未反应完全的残余组分,与红外光谱结果相对应。从图6(b)中可以看出,相较于图6(a),在18 min新增添了洗脱流出峰,相较于PU分子量,PSO分子量较小,因此流出时间相对滞后,证明了PSO的存在。从GPC图谱的流出时间也说明了PU微胶囊中硅油的成功包覆。通过GPC分析得到的具体数据结果见表1。可以看出PU微胶囊和PU-PSO微胶囊的平均分子量都较低,说明界面聚合法得到的微胶囊的聚合度相对较低,较低的聚合度有利于聚合物微球的膨胀,可以包覆更多的硅油;PU-PSO微胶囊的 $M_n$ 稍小于PU微胶囊,分别为718和728,说明硅油的引入会使聚合物的聚合度略降低,PU-PSO微胶囊的 $M_w$ 高于PU微胶囊,分别为3018和2857,引入硅油后 $M_w$ 的提高有利于提高微胶囊的机械强度和韧性;PDI分别为3.92445和4.20334,PU-PSO微胶囊的PDI略微增大,说明溶胀导致了更宽的分子量分布情况。



(a)PU微胶囊分子量

(b)PU-PSO微胶囊分子量

图6 PU和PU-PSO微胶囊的GPC谱图

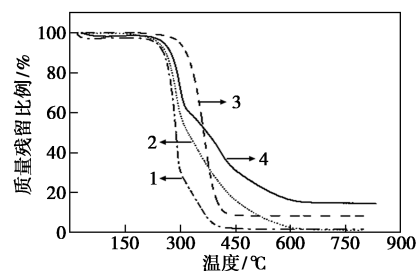
表1 GPC中PU和PU-PSO微胶囊的分子量

样品	$M_p$	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_v$	PDI
PU	773	728	2857	12980	2191	3.92445
PU-PSO	741	718	3018	14913	2260	4.20334

注: $M_p$ 为最高位峰的分子量; $M_z$ 为Z均分子量; $M_v$ 为黏均分子量; $M_n$ 为数均分子量; $M_w$ 为重均分子量;PDI为聚合物多分散指数。

### 3.5 微胶囊热稳定性分析

为考察PU与PU-PSO的热稳定性和包覆情况,对其进行了热重分析,结果如图7所示。从PSO的热重曲线可以看出,PSO质量从300℃开始急速下降,说明PSO开始热解成小分子,当温度达到800℃时,PSO的剩余质量比为20%,热解残余物为 $\text{SiO}_2$ ;从PU的热重曲线可以看出,在约290℃质量急速下降,说明PU在该温度下开始热解成小分子,当温度达到450℃时,PU的剩余质量为0,说明PU被完全热解;PU-PSO分别在制备后的第7和30 d测试其热重,从图中可以看出,PU-PSO放置7 d时,其热分解温度为350℃,明显高于PSO和PU,可能是由于PU囊壳层与PSO相结合提高了微胶囊材料在高温下的热稳定性,当温度达到450℃时,PU囊壳层全部热解,最后只剩余了10%的PSO的热解残余物 $\text{SiO}_2$ ;对于放置了30 d后的PU-PSO微胶囊,其热解温度为290℃,与PU相近,说明硅油已被释放,且从最后的剩余质量也可以看出,放置30 d的PU-PSO热解后质量为0,说明硅油已完全释放。



1—PU;2—PU-PSO(30 d);3—PU-PSO(7 d);4—PSO

图7 PU、PSO与PU-PSO的热重分析

## 4 结论

(1)采用简单的界面聚合法成功制备了以PSO为囊芯、PU为囊层材料的PU-PSO微胶囊,粒径在0.8~1.5 μm之间,且该微胶囊具有缓慢释放PSO的能力,有望在后续的研究中作为功能填料,应用于SLIPS涂层、FRC涂层等。

(2) 所设计合成的微胶囊的  $M_w$  在 2 800~3 100 之间, 分子量相对适中, 且 PU-PSO 微胶囊  $M_w$  的提高有利于提高材料的机械强度和韧性, 适合后续填料的应用;  $M_n$  相对较低, 说明材料的聚合度较低, 有利于微胶囊的溶胀, 并提高材料的饱和吸油率。

(3) PU-PSO 微胶囊在室温下放置 7 d 后的热解温度为 350℃, 远高于 PU 的热解温度, 说明硅油的引入提高了材料的热稳定性。

### 参考文献

- [1] Eduok U, Faye O, Szpunar J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 124-63.
- [2] 孙宝库, 范会生, 潘学龙, 等. 基于丙烯酸酯树脂的无铜自抛光防污涂料研制 [J]. *表面技术*, 2022, 51(1): 280-286.
- [3] 杨宗澄, 贺小燕, 白秀琴, 等. 灌注液体型防污表面研究进展 [J]. *表面技术*, 2021, 50(8): 122-136.
- [4] Jin H, Tian L, Bing W, *et al.* Bioinspired marine antifouling coatings: Status, prospects, and future [J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 124: 100889.
- [5] 杜晓丹, 陈鸿波, 杨昭鹏. 药物注射润滑用免溶剂硅油的生物学安全性评价 [J]. *药物分析杂志*, 2017, 37(9): 1710-1715.
- [6] 孙义明, 马腾飞, 李鹏程, 等. 水性混凝土脱模剂用硅油的改性及其乳化性能 [J]. *合成树脂及塑料*, 2017, 34(1): 16-19.
- [7] Luo B, Wang X, Sun H, *et al.* Dielectric, ferroelectric, and thermodynamic properties of silicone oil modified PVDF films for energy storage application [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(24): 243901.
- [8] Ram M K, Myers J R P D, Jotshi C, *et al.* Microencapsulated dimethyl terephthalate phase change material for heat transfer fluid performance enhancement [J]. *International Journal of Energy Research*, 2017, 41(2): 252-262.
- [9] Darracq G, Couvert A, Couriol C, *et al.* Silicone oil: An effective absorbent for the removal of hydrophobic volatile organic compounds [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85(3): 309-313.
- [10] Mestri R S, Pratap A P, Panchal K H, *et al.* Synthesis of cleavable silicone surfactant for water-repellent application [J]. *Chemical Papers*, 2020, 74(5): 1407-1416.
- [11] Zhong J, Li H, Yu J, *et al.* Effects of natural fiber surface modification on mechanical properties of poly(lactic acid)(PLA)/sweet sorghum fiber composites [J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2011, 50(15): 1583-1589.
- [12] Li J, Yin H, Zhai C, *et al.* Synthesis of polyphenylmethylsiloxanes and their enhancement on tribological properties of titanium complex grease [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(10): 47168.
- [13] Chen T L, Lin Y P, Chien C H, *et al.* Fabrication of frog-skin-inspired slippery antibiofouling coatings through degradable block copolymer wrinkling [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(42): 2104173.
- [14] Xue J, Wang L, Fan Y, *et al.* Mechanically enhanced self-stratified acrylic/silicone antifouling coatings [J]. *Coatings*, 2022, 12(2): 232.
- [15] 李磊, 刘晓玲, 曹磊, 等. 仿生协同防污涂层的制备及性能 [J]. *表面技术*, 2021, 50(6): 161-168.
- [16] 赵永金, 吴海燕. 微胶囊技术应用进展 [J]. *兵团教育学院学报*, 2000, 10(3): 42-44.
- [17] 布威佐合热·艾科热木, 王德萍, 敬思群, 等. 羊肉风味料微胶囊制备工艺优化 [J]. *中国调味品*, 2022, 47(3): 121-125.
- [18] 李军杰, 熊善柏, 刘茹. 鱼油的微胶囊化及其影响因素 [J]. *中国油脂*, 2015, 40(6): 19-23.
- [19] 毛田野, 陆刚, 余红伟, 等. 聚乙二醇-氧化亚铜微胶囊防污涂层的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(9): 8-13.
- [20] 卢艳慧, 李迎秋. 微胶囊技术的研究进展及在食品行业中的应用 [J]. *中国调味品*, 2021, 46(3): 171-174.
- [21] 聂瑞, 王飞腾, 陈丽红. 建筑用相变微胶囊/硅藻土复合材料的制备及性能研究 [J]. *合成材料老化与应用*, 2021, 50(4): 97-98, 113.
- [22] 高合意, 李晋文, 陈正珍. 化妆品中微胶囊技术的应用 [J]. *生物技术世界*, 2015, (2): 184, 186.
- [23] Li Y, Wang G, Guo Z, *et al.* Preparation of microcapsules coating and the study of their bionic anti-fouling performance [J]. *Materials*, 2020, 13(7): 1669.
- [24] Shi X, Song Y, Cai Z, *et al.* The influence of microcapsules with a partially filled structure on the damping properties of an epoxy resin [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(14): 12119-12125.
- [25] Sun N, Xiao Z G. Improvement of the thermostability of silicone oil/polystyrene microcapsules by embedding  $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  nanocomposites as outer shell [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(18): 10800-10813.
- [26] Mu B, Li X, Yang B, *et al.* Tribological behaviors of polyurethane composites containing self-lubricating microcapsules and reinforced by short carbon fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(43): 45331.
- [27] 史笑雨. 聚氨酯微胶囊的制备及其阻尼性能的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015. ■