

# 密胺树脂微球微胶囊的制备及应用研究进展

牟绍艳, 路遥

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

**摘要:**概述了密胺树脂(MF)微球微胶囊的研究近况,重点介绍了密胺树脂微球微胶囊的制备与改性方法、应用领域。总结了目前存在的主要问题,对未来的发展方向进行展望。

**关键词:**密胺树脂;微球;微胶囊;制备方法;应用进展

中图分类号:TQ320.62

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)02-0017-04

## Preparation and application of melamine formaldehyde microspheres and microcapsules

MOU Shao-yan, LU Yao

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Recent research situation of melamine formaldehyde microspheres and microcapsules is reviewed, Not only the methods of preparation and modification but also the fields of application are emphatically introduced in this paper. The main problems at present is summarized, the direction of future development is proposed.

**Key words:** melamine formaldehyde resin; microsphere; microcapsule; preparation method; application progress

微球一般是指直径在纳米级或微米级,形状为球形或其他几何体的材料。微囊通常是指中间存在微腔的微球,且微腔内包埋了某种特殊物质。微球和微囊由于特殊的尺寸和结构,在纺织、农业等领域起到了特殊而关键的作用<sup>[1-2]</sup>。随着高分子技术的发展及应用领域的拓展,高分子微球微囊材料的研究引起人们极大的兴趣。密胺树脂微球微胶囊由于具备良好的物理、化学性能及机械性能,近年来在国内外引起广泛关注。

密胺树脂由三聚氰胺和甲醛发生缩合反应制得,是氨基树脂的一种。国外对其研究起步早,但产品多为专利控制。国内的产品品种较为单一,树脂性能不佳,限制了其进一步应用。微球微胶囊技术的发展,有效拓展了其应用领域。本文中通过介绍近5年来密胺树脂微球微胶囊的研究概况,综述了制备、改性方法及应用领域,对目前存在的限制因素进行分析,并对发展前景进行展望。

## 1 制备与改性

### 1.1 制备方法

微球微胶囊的制备方法主要有机械法、物理法、物理化学法和化学法。在密胺树脂微球微胶囊的制备中应用最多的是原位乳液聚合法,简称原位聚合。该法主要包括3步:被包覆物的表面处理、包覆预聚

物的合成及复合乳液的制备。原位聚合法成球容易,操作简单,产率高,囊壁厚度及包覆量易于控制。近年来利用该法制备密胺树脂微胶囊被广泛采用。其他常用到的制备方法有分散聚合法、乳胶粒自组装技术、软模板法、界面聚合与原位聚合相结合的方法等。

### 1.2 改性方法

MF树脂具有良好性能,由于光学性能好、耐高温、原料来源广等优势得到广泛应用,但树脂存在毒性、脆性较大等不足,限制了其进一步的发展。因此,需要对树脂进行改性。改性的目的主要是:降低其游离甲醛的含量,进一步提高韧性、抗压强度、包裹率、耐热性等。

改性的方法主要有物理法和化学法。物理法有共混、吸附改性等。化学法有共聚、添加化学改性剂改性的方法等。其中,化学改性剂可以选用带有刚性基团的化合物,提高树脂热稳定性;选用有机硅等增加树脂韧性;氯化铵的加入与热处理可以有效降低MF微胶囊游离甲醛的含量<sup>[3]</sup>。其他常用的甲醛捕捉剂有尿素、硫脲、淀粉、聚乙烯醇、低级醇等,主要通过和游离甲醛发生化学反应而降低其含量。

MF微球微胶囊制备及改性技术自20世纪70年代发展以来,多为专利所控制,其中日本在该领域的研究起步最早,并针对树脂微囊存在的问题,致力于脱除树脂中游离甲醛、树脂改性、包裹不同类型

收稿日期:2010-10-29

基金项目:国家“863”课题(2006AA09Z318)资助

作者简介:牟绍艳(1987-),女,硕士生,主要从事高分子微球微胶囊研究;路遥(1960-),男,副研究员,主要从事能源与环境方面的研究,通讯联系人,010-82543567, yaolupaper@126.com。

材料的研究中。21 世纪开始,随着密胺树脂微球的应用范围越来越广,美国、中国、韩国等也开始重视相关专利的申请与保护。

## 2 应用研究

### 2.1 制备中空微囊

模板法是制备聚合物中空微球的常用方法。MF 乳胶粒表面带有正电荷,可以吸附负电荷电解质,在酸性条件下 MF 微球分解为低聚物,通过聚电解质层微孔渗透出来,离心即得聚电解质微囊<sup>[4]</sup>。此外,还可以制备无机纳米空心微球。以 MF 微球为模板制得均一的  $Y_2O_3$  空心微球,在药物运载等领域有潜在应用<sup>[5]</sup>。

利用层层沉积、自组装的方法,也可以制得 MF 与其他聚合物复合的中空微球。利用该法制备的密胺树脂-聚苯乙烯(MF-PS)复合微球<sup>[6]</sup>在药物输送领域等有较好应用前景。

### 2.2 相变储热微胶囊

相变材料(PCM)是指具有热能储存和调节控制功能的物质。由于其储能密度大等优点,被用于太阳能利用、建筑节能、纤维调温等领域。近年来,微胶囊包裹相变储能材料得到广泛研究,囊壁为相变材料提供了焓变场所,并起到密封作用,改善了相变材料的加工性能<sup>[7]</sup>。密胺树脂是一种优良的微胶囊壁材,具有较高的拉伸强度和压缩强度、较强的耐酸碱性及良好的密封性。

用 MF 树脂包覆,制备相变微胶囊材料的芯材

有多种,正烷烃、芳香烃类等研究最多。石蜡是包含直链烷烃、异构烷烃、环烷烃的混合物,是一种综合性能优异的 PCM。使用石蜡与驼脂为芯材,可以制备出可用于纺织业中具有保暖功效的 PCM<sup>[8]</sup>;通过在石蜡芯材中添加聚合物纳米粒子而降低 PCM 的热传导性,可以有效提高微胶囊材料的热稳定性<sup>[9]</sup>。醇类由于升温时氢键能的释放,也可被用于研究制备相变材料。

除了芯材的多样化发展,探索最佳包覆条件、提高材料性能也是近来研究热点之一。Sgraja 等<sup>[10]</sup>通过研究发现,调节搅拌速率可以控制包覆壳厚。控制 MF 预聚物的反应条件,也可以优化产物。如采用向甲醛水溶液中分 3 次添加三聚氰胺反应,同时控制搅拌速度,可以将产物游离甲醛含量控制在  $67.1 \text{ mg/kg}$ <sup>[11]</sup>;调节反应原料 M/F 浓度比为 1:8,芯材与臂浓度比为 2,可以得到六羟甲基化三聚氰胺树脂包覆的 PCM,该材料热稳定性可达  $100^\circ\text{C}$ ,化学稳定性也得到提高了<sup>[12]</sup>;用间苯二酚对 MF 进行改性并使用阴离子型乳化剂,也可以改善其热性能,并提高包覆率到 92% 左右<sup>[13]</sup>。

### 2.3 自修复材料微胶囊

聚合物复合材料的自修复是指产生裂纹后,通过材料内部化学物质的释放使裂纹愈合,达到愈合裂纹和防止裂纹产生的目的。自修复过程通过含有愈合剂的微胶囊与聚合物基体中具有催化活性的化学物质催化反应完成。在目前的研究中,脲醛树脂及密胺树脂微胶囊是最常用的囊体材料。

(上接第 16 页)

- [18] Zhao X S, Lu G Q. VOC Removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon [J]. *Energy Fuels*, 1998, 12: 1051 - 1054.
- [19] Wu T M, Wu G R, Kao H M, *et al.* Using mesoporous silica MCM-41 for in-line enrichment of atmospheric volatile organic compounds [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1105: 168 - 175.
- [20] Serrano D P, Calleja G, Botas J A, *et al.* Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 7010 - 7018.
- [21] Kosuge K, Kubo S, Kikukawa N, *et al.* Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance [J]. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3095 - 3102.
- [22] 金炜阳, 王月娟, 王雪俐, 等. 分子筛 SBA-15 对有机气体的吸附-脱附性能 [J]. *工业催化*, 17(11): 12 - 17.
- [23] 黄海风, 褚翔, 卢哈锋, 等. 两种介孔分子筛动态吸附 VOCs 的研究 [J]. *中国环境科学*, 2010, 30(4): 442 - 447.
- [24] Lee J W, Shim W G, Moon H. Adsorption equilibrium and kinetics

for capillary condensation of trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48 [J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2004, 73: 109 - 119.

- [25] Shim W G, Lee J W, Moon H. Heterogeneous adsorption characteristics of volatile organic compounds (VOCs) on MCM-48 [J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41: 3693 - 3719.
- [26] Basaldella E I, Vazquez P G, Firpo N F. Synthesis of Ag/SBA-15 as adsorbent for propane/propylene separation [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, 158(2): 1081 - 1088.
- [27] Grande C A, Firpo N, Basaldella E, *et al.* Propane/propene separation by SBA-15 and 1T-complexed Ag-SBA-15 [J]. *Adsorption*, 2005, 11: 775 - 780.
- [28] Wu C G, Bein T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host [J]. *Science*, 1994, 264: 1757 - 1759.
- [29] 李惠云, 华伟明, 何其戈, 等. KIT-1 介孔分子筛的化学修饰及吸附性能 [J]. *无机化学学报*, 2007, 23(6): 1093 - 1098.
- [30] Zhao X S, Lu G Q. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 1556 - 1561. ■

利用 MF 树脂微胶囊包覆修复剂可以修复环氧树脂材料。聚硫醇是环氧树脂的常用固化剂, 具有高活性, 但不与 MF 树脂反应。以聚硫醇为芯材合成的修复胶囊反应最适条件为: 在 50℃ 下, 反应 40 ~ 60 min, pH 调至 2.9 ~ 3.2, 囊芯与壳材质量比为 2.3<sup>[14]</sup>。用 MF 包覆环氧物/聚硫醇得到的修复胶囊, 埋入环氧树脂基体中, 由于包覆剂流动性好、固化快、修补可混性好, 微胶囊稳定性和持久性较好, 因此修复效果良好<sup>[15]</sup>。在包覆环氧物、硫醇和叔胺的 MF 微胶囊的研究及应用中指出, 环氧预聚物的低黏度、硫醇的高活性及催化剂强碱性确保了修复效果, 应用前景良好<sup>[16]</sup>。以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为芯材, 得到的环氧树脂修复微胶囊具有独特的优良性能。GMA 为双功能团物质, 作为修复剂主要有两大优势: 其一为简化了修复方式并通过溶剂效应与化学反应拓展了理论应用; 其二为环氧基的开环反应和双键的亲核加成反应增强了修复效果<sup>[17]</sup>。此外, 用 MF 包覆润滑油微胶囊埋入环氧树脂基体, 可降低摩擦系数和磨损速率, 提高树脂耐磨性<sup>[18]</sup>。

二环戊二烯也常用于环氧树脂或其他功能性树脂的修复工作中。通过控制搅拌速率等因素, 可以得到平均直径为 10.7 ~ 16.0 μm 的微囊, 其机械强度取决于尺寸, 较大的微球相对容易破裂<sup>[19]</sup>。用 MF 包覆苯乙烯可以用于修复聚苯乙烯树脂。研究发现, 使用苯乙烯-马来酸钠作乳化剂, 转速为 7 000 r/min, 核壳比为 1.5 时, 可以得到覆盖率为 60% 的产物<sup>[20]</sup>。

#### 2.4 微胶囊化电子墨水

电子墨水是近年来备受关注的一种新型显示技术, 其基本组成是电泳显示液。稳定分散在其中的电泳颗粒由于带电可以在外电场的作用下发生电泳, 从而实现显示。电泳颗粒是包覆无机或有机颜料粒子和染料溶液的微囊。常用的无机颗粒二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)具有良好的光学性能和电性能, 但其密度大、易团聚, 与有机溶剂亲和性差。常用的改性手段是使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆并制备 MF 树脂微胶囊, PMMA 的作用是改善 TiO<sub>2</sub> 的表面性能, 并控制分散稳定性。反应过程中乳化剂的选择极为重要。经研究发现, PMMA 改性二氧化钛时选用十二烷基苯磺酸钠, MF 包覆时选用聚氨基苯磺酸作乳化剂较为理想<sup>[21]</sup>。

Kim 等<sup>[22]</sup>通过研究采用三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF)作胶囊壳材料。因为密胺树脂较脲醛

树脂(UF)而言, 虽然透明、机械强度和化学性能较好, 但由于三聚氰胺交联点多, 导致 MF 树脂脆性较大。MUF 树脂可以有效解决 MF 脆性大的问题, 并可以降低成本, 但其游离甲醛含量较高。

#### 2.5 微胶囊包覆阻燃剂

红磷具有良好的抑烟、低毒、高效的阻燃效果, 是一种优良的阻燃剂。但在实际应用中存在一些弊端, 限制了其工业生产与应用。主要缺点有: 在空气中易氧化变质, 易吸潮、易自燃, 与高分子材料相容性差, 且长期储存会释放剧毒的磷化氢气体等。用 MF 树脂对其进行包覆而制得的微胶囊化阻燃剂, 可以有效解决以上问题。国外对此的研究较早, 已广泛应用于塑料、纺织、涂料等阻燃材料中。近年来微胶囊红磷阻燃剂在国内也引起人们极大的关注, 并随之出现了多项相关专利。未来的发展方向可能是胶囊粒度、白度、优化包覆及应用实验等方面, 向多功能化、超细化、白度化、复配等方向发展<sup>[23]</sup>。

研究发现, 以过硫酸钾(KPS)为催化剂, 可以制备出具有高热稳定性的 MF 包覆微胶囊红磷, 运用于聚丙烯材料的阻燃工艺中。通过测试对比添加 KPS 与不添加 KPS 实验得到的产物样品, 发现 KPS 的加入有助于提高 MF 预聚物的反应活性, 缩短反应时间, 提高包覆效率<sup>[24]</sup>。反应中可以添加蒙脱土(MMT)作稳定剂, 通过胶囊尺寸分析得出蒙脱土起到了表面活性剂的作用, 与十二烷基磺酸钠(SDS)类似。此外, 加入 MMT 合成的胶囊, 与 SDS 作乳化剂得到的胶囊相比, 吸水性更低, 燃点更高, 性能更好<sup>[25]</sup>。

#### 2.6 其他 MF 树脂包覆微胶囊

MF 树脂微胶囊也可用于包覆感光材料、有机颜料、农药、聚苯胺类电流变材料等。包覆后可以改善表面性能, 实现粒子的均匀分散, 并起到保护的作用。

Sawada 等<sup>[26]</sup>通过包覆溶解在二异丙基萘中的无色化合物和光产酸剂, 制备出尺寸均一的感光生色微胶囊。在紫外光照射的条件下光产酸剂生成酸, 使无色化合物变色, 同时对 MF 囊壁无破坏作用。为提高电流变流体聚苯胺的机械性能和减少流变测试时的电流短路, 除了传统方法即在聚苯胺合成时调整 pH, 用 MF 微胶囊包覆是一个新颖有效的方法, 可以降低聚苯胺微球间的电传导<sup>[27]</sup>。此外, MF 包覆土壤杀虫剂可以起到缓释的作用, 从而减轻毒性, 延长药效, 减少环境污染, 提高农药稳定性。

### 3 结语

近年来,对 MF 微球微胶囊的研究较多,且许多 MF 树脂微胶囊包覆产品目前已经实现产业化。但是树脂中存在游离甲醛的问题,一直没有得到有效解决,因此导致树脂使用安全性还存在质疑。只要解决了这个问题, MF 树脂微球微胶囊就有用于食品加工、生物医药等领域的希望。其次,微球微胶囊制备的均一性、对物质进行包覆的包覆率等,也需要进一步研究和提高。此外,在某些使用环境较为苛刻的领域,还需要对 MF 微球微囊进行改性,从而进一步提高耐热性、抗压性、表面光滑度等性能。总之, MF 树脂微球微胶囊值得进一步研究,以得到更广泛的应用。

### 参考文献

- [1] 马光辉, 苏志国. 高分子微球材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] Rama Dubey, Shami T C, Bhasker Rao K U. Microencapsulation technology and applications[J]. Defence Science Journal, 2009, 59(1): 82-95.
- [3] Li Wei, Wang Jianping, Wang Xuechen, et al. Effects of ammonium chloride and heat treatment on residual formaldehyde contents of melamine-formaldehyde microcapsules[J]. Colloid Polym Sci, 2007(285): 1691-1697.
- [4] Stijn F M van Dongen, Hans Peter M de Hoog, Ruud J R W Peters, et al. biohybrid polymer capsules[J]. Chem Rev, 2009(109): 6212-6274.
- [5] Jia Guang, You Hongpeng, Song Yanhua, et al. Facile synthesis and luminescence of uniform  $Y_2O_3$  hollow spheres by a sacrificial template route[J]. Inorg Chem, 2010(49): 7721-7725.
- [6] He Xiaodong, Ge Xuewu, Wang Mozhen, et al. The preparation of comosite microsphere with hollow core/porous shell structure by self-assembling of latex particles at emulsion droplet interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006(299): 791-796.
- [7] 金晓明, 刘素燕, 薛平. 氨基系微胶囊包覆相变材料的研究进展[J]. 当代化工, 2010, 39(1): 66-70.
- [8] Elham Fallahi, Mohammad Barmar, Mohammad Haghghat Kish. Preparation of phase-change material microcapsules with paraffin or camel fat cores; Application to fabrics[J]. Iranian Polymer Journal, 2010, 19(4): 277-286.
- [9] Fabien Salaun, Eric Devaux, Serge Bourbigot, et al. Polymer nanoparticles to decrease thermal conductivity of phase change materials[J]. Thermochimica Acta, 2008(477): 25-31.
- [10] Sgraja Martin, Blomer Jan, Bertling Jurgen, et al. In situ encapsulation of tetradecane droplets in oil-in-water emulsions using amino resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008(110): 2366-2373.
- [11] Li Wei, Zhang Xingxiang, Wang Xuechen, et al. Preparation and characterization of microencapsulated phase change material with low remnant formaldehyde content[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007(106): 437-442.
- [12] Palanikkumaran M, Kishor K Gupta, Ashwini K Agrawal, et al. Highly stable hexamethylolmelamine microcapsules containing *n*-octadecane prepared by in situ encapsulation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009(114): 2997-3002.
- [13] Zhang Huanzhi, Wang Xiaodong. Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on *n*-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2009(332): 129-138.
- [14] Yan Chaoyuan, Min Zhirong, Ming Qiuzhang. Preparation and characterization of microencapsulated polythiol[J]. Polymer, 2008(49): 2531-2541.
- [15] Yan Chaoyuan, Min Zhirong, Ming Qiuzhang, et al. Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant[J]. Macromolecules, 2008(41): 5197-5202.
- [16] Yan Chaoyuan, Min Zhirong, Ming Qiuzhang, et al. Study of factors related to performance improvement of self-healing epoxy based on dual encapsulated healant[J]. Polymer, 2009(50): 5771-5781.
- [17] Ling Mingmeng, Yan Chaoyuan, Min Zhirong, et al. A dual mechanism single-component self-healing strategy for polymers[J]. J Mater Chem, 2010(20): 6030-6038.
- [18] Qing Bingguo, Kin Taklau, Bing Fazheng, et al. Imparting ultra-low friction and wear rate to epoxy by the incorporation of microencapsulated lubricant[J]. Macromol Mater Eng, 2009(294): 20-24.
- [19] Hu Jianfeng, Chen Huanqin, Zhang Zhibing. Mechanical properties of melamine formaldehyde microcapsules for self-Healing materials[J]. Mater Chem Phys, 2009(118): 63-70.
- [20] Wang Haiping, Yuan Yanchao, Rong Minzhi, et al. Microencapsulation of styrene with melamine-formaldehyde resin[J]. Colloid Polym Sci, 2009(287): 1089-1097.
- [21] Park B J, Lee J Y, Sung J H, et al. Microcapsules containing electrophoretic suspension of  $TiO_2$  modified with poly(methyl methacrylate)[J]. Current Applied Physics, 2006(6): 632-635.
- [22] Kim K S, Lee J Y, Park B J, et al. Synthesis and characteristics of microcapsules containing electrophoretic particle suspensions[J]. Colloid Polym Sci, 2006(284): 813-816.
- [23] 舒均杰, 易思红. 微胶囊红磷阻燃剂的研究进展[J]. 无机盐工业, 2009, 41(1): 5-7.
- [24] 蒋文俊, 李哲璽, 张春祥, 等. 微胶囊红磷的制备及在 PP 中的阻燃应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(5): 1329-1335.
- [25] Wang Haitao, Meng Xiangfu, Wen Bin, et al. A simple route for the preparation of red phosphorus microcapsules with fine particle distribution[J]. Materials Letters, 2008(62): 3745-3747.
- [26] Sawada K, Urakawa H. Preparation of photosensitive color-producing microcapsules utilizing in situ polymerization method[J]. Dyes and Pigments, 2006(65): 45-49.
- [27] Fang Feifei, Lee Bomi, Choi Hyong Jin. Electrorheologically intelligent polyaniline and its composites[J]. Macromolecular Research, 2010, 18(2): 99-112. ■