

聚酯材料微胶囊的制备及其对降解的影响

来水利, 陈峰, 张婷, 王克玲

(陕西科技大学化工学院教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以 PBS 为壳材, 通过对己二酸和十八醇 2 种芯材的微胶囊化, 得到 2 种不同芯材的微胶囊。用扫描电子显微镜观测了微胶囊的表面形貌, 偏光显微镜观测了在芯材参与下 PBS 的结晶状态, 红外光谱表征了微胶囊芯材与壳材的化学组成, 并采用 X 射线衍射对微胶囊壳材的结晶度进行了分析。将 2 种微胶囊添加到基材 PBS 当中, 考察了其对于基材降解的影响。

关键词:微胶囊; PBS; 结晶度; 降解促进

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)07-0054-03

Preparation of polyester material microcapsules and its effect on the biodegradability

LAI Shui-li, CHEN Feng, ZHANG Ting, WANG Ke-ling

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry of the Ministry of Education, School of Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: With biodegradable poly (butylene succinate) (PBS) as shell material, two kinds of microcapsules wrapped adipic acid and octadecyl alcohol are prepared. Scanning electron microscopic is used to observe the surface of the microcapsules, and polarized light microscope is used to observe the crystallized state of PBS and core material. FT-IR is used to determine structure of the microcapsules and X-ray diffraction meter is used to analysis the crystallinity of shell material. The microcapsules are embedded in PBS film, and its effect on PBS biodegradation is also discussed.

Key words: microcapsule; poly (butylene succinate); crystallinity; acceleration degradation

目前超过半数以上的高分子材料在使用后被废弃, 并且长时间不能降解, 对环境造成了破坏, 因而越来越多的研究者投入到生物降解材料的研究中^[1]。生物降解聚酯受到广泛关注, 其中聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 由于具有良好的力学和热学性能、相对较低的成本, 被认为是一种有前途的生物降解材料。对于如何使 PBS 更好更快地降解已有大量研究^[2-5], 但用微胶囊包覆可以使 PBS 降解的物质, 添加到降解材料中去, 在适宜的环境下可以加速材料的降解, 这种方法却不多见。笔者用 PBS 分别包覆己二酸和十八醇, 制成微胶囊粉末, 添加到基材 PBS 中去, 以提高降解材料 PBS 的降解速率。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

三氯甲烷、己二酸、十八醇、阿拉伯树胶、DBS (十二烷基苯磺酸钠), 均为分析纯。BK-POL 偏光显微镜, 重庆奥特光学仪器有限公司; EQUINOX 55 红外光谱分析仪, 德国布鲁克公司; HITACHI S-570 扫描电子显微镜; FD-1 冷冻干燥机, 北京博医康实

验仪器有限公司; m16525 X 射线衍射仪, 北京市中西远大科技公司; WRT-2P 热重分析仪, 北京鸿泰顺达科技有限公司。

1.2 微胶囊的制备

将 0.3 g 纯化后的 PBS 溶解到氯仿中, 然后将己二酸倒入氯仿中制成悬浊液。在 250 mL 三口瓶中倒入 100 mL 去离子水、阿拉伯树胶和 DBS 按一定比例倒入去离子水中充分溶解搅拌。将氯仿悬浊液倒入三口瓶中, 反应装置密封, 缓慢升温 40~50℃, 冷凝回收蒸汽。保持温度 4 h。随着氯仿的蒸发回收, PBS 逐渐固化形成微胶囊, 然后洗涤、干燥, 得到固体颗粒状固态小颗粒。制备 PBS-十八醇微胶囊的制备步骤与制备 PBS-己二酸微胶囊的相同。

1.3 壳材结晶状态观测

物理包覆法过程中有一部分芯材参与到壳材的结晶过程中, 这将直接改变微胶囊的热稳定性以及其对降解的影响。模拟了壳材固化结晶的过程: 将 0.3 g PBS 溶解到 10 mL 氯仿中, 然后将 0.05 g 己二酸 (十八醇) 加入到氯仿中, 充分搅拌, 将得到的氯仿溶液倒入到培养皿中, 再将其放入到在温度设定在

收稿日期: 2009-04-07

基金项目: 陕西省咸阳市科技计划项目 (K06012-8)

作者简介: 来水利 (1965-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事环境友好高分子材料的研究, 029-33578596, laisl@sust.edu.cn。

40℃的培养箱中制膜,待氯仿挥发后,取出2种溶剂膜。在偏光显微镜下观测溶剂膜的结晶状态。

1.4 包覆率测定

将一次制备的全部己二酸微胶囊用乙醇洗涤3次,收集洗液并且蒸发乙醇溶剂,待乙醇溶剂全部挥发后,收集残留的固体(未包覆己二酸),称重。再将一次制备的全部十八醇微胶囊用丙酮洗涤3次,收集洗液并且蒸发丙酮溶剂,待丙酮溶剂全部挥发后,收集残留的固体(未包覆十八醇),称重。计算包覆率 = (芯材料质量 - 未包覆材料质量) / 芯材料质量 × 100%。

1.5 降解实验

将微胶囊按0%、1%、5%、10%的质量分数(以基材质量为100%)与基材PBS用混炼机混炼制膜。将4种比例的膜分别剪成相同大小的2块。用堆肥制成统一浓度的堆肥培养液,分别等量放入14个锥形瓶中。将上面剪好的膜材放入到锥形瓶中并做好标记。将锥形瓶放入到摇床中进行降解实验。

2 结果与讨论

2.1 工艺优化

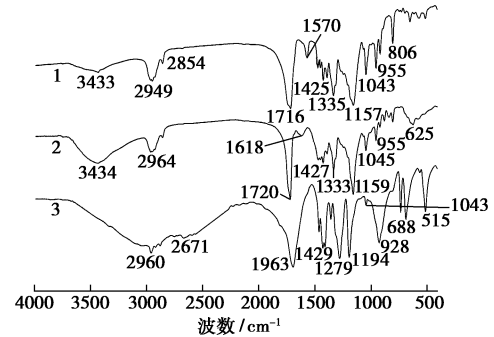
在经过一系列探讨实验后,确定工艺条件为:保持有机相占水相的10%(m/V)、PBS占有机相的3%(m/V),壳材与芯材投料比为1:3;阿拉伯树胶和DBS质量比为1:3,乳化剂总量占整个体系的2%(m/V),搅拌速度600 r/min,水浴温度40℃。

由于十八醇可以溶于三氯甲烷,可以与分散相很好的结合,而已二酸则会有相对较多的部分从分散相扩散到连续相中,导致包覆率的降低,所以微胶囊PBS-己二酸和PBS-十八醇的包覆率分别为40.0%和51.3%(3个平行样平均值),己二酸微胶囊的包覆效率明显低于十八醇微胶囊。

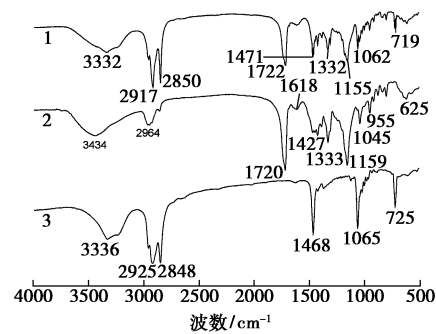
2.2 微胶囊的结构表征

对得到的微胶囊固体粉末用氯仿洗涤,静置后取剩余固体,再用氯仿洗涤2次得到芯材,洗液干燥,得到壳材PBS,分别将芯材、壳材和微胶囊测试红外光谱(见图1)。壳材中 3434 cm^{-1} 处是由于PBS中的羟基之间发生氢键作用,成为多聚体,形成宽而强的峰;在微胶囊谱图中 3434 cm^{-1} 峰减弱,同时己二酸中羧基中的羟基发生分子内缔合,形成宽而散的峰在谱图中 2671 cm^{-1} 处体现,此峰在微胶囊中消失。可以认为,在微胶囊的制备过程中,己二酸中的羧基与PBS中的羟基部分发生氢键作用,微胶囊中的羰基特征吸收峰,相比与PBS来说宽化。

十八醇微胶囊兼有壳材PBS的特征吸收峰和十八醇的特征吸收峰,说明此微胶囊在包覆过程中,大部分为物理包覆,不发生化学作用。



1—己二酸微胶囊;2—壳材PBS;3—芯材己二酸
(a)己二酸微胶囊

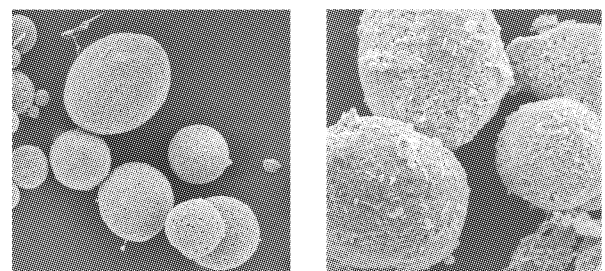


1—十八醇微胶囊;2—壳材PBS;3—芯材十八醇
(b)十八醇微胶囊

图1 微胶囊红外光谱图

2.3 微胶囊表面形貌

由于壳材PBS在三氯甲烷挥发过程中逐步固化,结晶而形成壳材,在制备中会有部分的芯材参与到壳材形成过程,因此与化学法相比,本文制备出的微球表面是粗糙的。在固化过程中,分子链相互缠绕并夹杂着芯材,又是呈现多孔的表面。图2为2种微胶囊的扫描电镜照片,十八醇和PBS都溶于三氯甲烷,相比己二酸微胶囊来说,二者共混的更为充分,更多的长碳十八醇参与到了PBS的固化过程,使得十八醇微胶囊的表面更为不平整。



(a)己二酸微胶囊

(b)十八醇微胶囊

图2 微胶囊扫描电镜照片(放大1000倍)

2.4 芯材对壳材结晶状态的影响

模拟了壳材成膜后溶剂膜的球晶生长状况(虽然这种模拟与微胶囊壳材真实的结晶情形会有偏差),如图 3 所示。在没有芯材参与的情况下,纯 PBS 球晶尺寸较大;在己二酸作用下,PBS 球晶变小

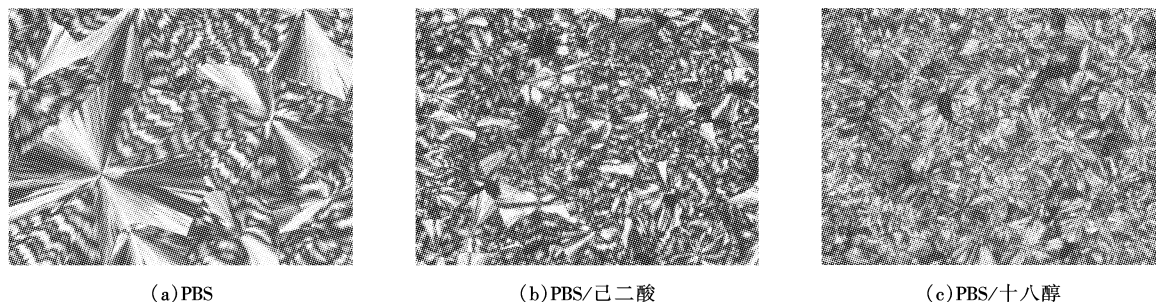


图 3 壳材溶剂膜偏光显微镜照片(放大 1 000 倍)

图 4 为 PBS 和 2 种微胶囊的 X 射线衍射曲线。经分析,PBS、己二酸微胶囊和十八醇微胶囊的结晶度依次减小,这主要由于同种物质随着球晶尺寸的减小,球晶和球晶之间的非晶部分会逐渐减小,从而使得结晶度越大。

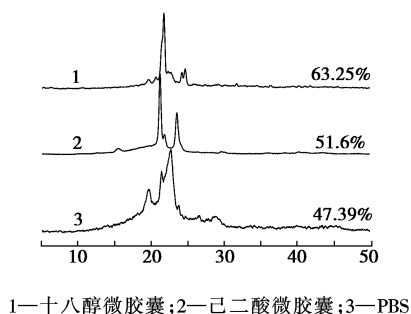


图 4 X-射线衍射谱图

2 种微胶囊的热重分析如图 5 所示,可看出和纯 PBS 相比微胶囊的热稳定性均有下降,以十八醇微胶囊下降的最为明显,这有利于微胶囊的提前释放引发基材的降解。

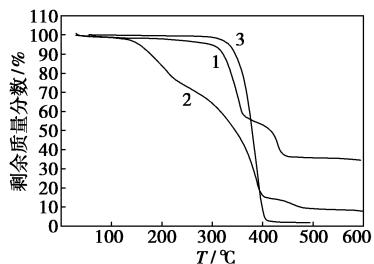


图 5 TG 曲线

2.5 微胶囊对基材的降解影响

分别将己二酸和十八醇微胶囊添加到基材 PBS

了很多;而含有十八醇的 PBS 球晶尺寸是最小的。这主要由于十八醇溶于三氯甲烷后,相比于己二酸能够更好地与 PBS 共混,并且参与到 PBS 的结晶过程,长碳链的十八醇插入到 PBS 分子链中间,减小了 PBS 结晶的自由度,球晶尺寸趋于减小。

中,考察其对基材降解的影响,如图 6 所示。2 种微胶囊对基材的降解都有促进作用,而且随着微胶囊的添加量的增加,降解速度也随之增加。其中十八醇微胶囊添加量为 10% 的,降解速度最快。另外,添加己二酸微胶囊的基材在前 10d 降解效果较好,降解量占总降解量的大部分,而添加十八醇微胶囊的基材,呈现出较为均匀的降解速度,后期仍有较好的降解效果。

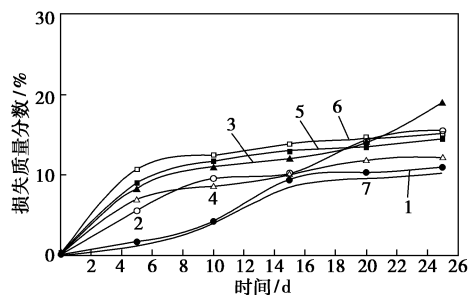


图 6 微胶囊对基材降解的影响

3 结语

用 PBS 分别包覆己二酸和十八醇,制成微胶囊粉末添加到基材 PBS 中去,可提高降解材料 PBS 的降解速率。2 种微胶囊对于基材的降解都有促进作用,添加己二酸微胶囊基材前期降解速度较快;而添加十八醇微胶囊基材表现为较均匀的降解速度,且其最终的降解总量要大于己二酸微胶囊。微球热稳定性较纯 PBS 都有所下降。

(下转第 58 页)

74.3%, 熔点 204 ~ 205℃)。

1.2.2 6-胍基己酸(5)的合成

将 69.5 g (0.5 mol) S-甲基异硫脲硫酸盐、126 mL (4 mol/L, 0.504 mol) NaOH 溶液加至 500 mL 三口烧瓶中, 0℃ 搅拌下, 滴入含 66 g (0.504 mol) 4 的水溶液 80 mL, 加毕, 0℃ 搅拌 1 h, 缓慢升至室温搅拌过夜。抽滤, 滤饼依次经水和乙醇洗涤, 常压红外干燥, 得 74.8 g 白色粉末 5, 收率 86.4%, 熔点 > 290℃ (分解) [文献 [4] 收率 51.9%, 熔点 281 ~ 300℃ (分解)]。

1.2.3 6-胍基己酸盐(1)的合成

将 35 g (0.202 mol) 5 加入到 75 mL (3 mol/L, 0.225 mol) 稀盐酸中, 60℃ 搅拌反应 0.5 h, 热抽滤, 滤液冷却后静置析晶, 过滤, 滤饼用乙醇重结晶, 常压红外干燥, 得 38.7 g 白色晶体 1, 收率 91.2%, 熔点 165 ~ 167℃ (文献 [7] 收率 90%)。以 2 计总收率 70.4%。质谱 (m/z): 174 ($M + 1$)⁺。¹H-NMR 符合结构特征。

2 讨论

本文改进了 6-氨基己酸和 6-胍基己酸的合成工艺。文献 [3] 用盐酸水解己内酰胺, 由于己内酰胺水解开环是可逆反应, 生成的 6-氨基己酸分子间和分子内会发生缩合, 使收率降低, 而本文改用氢氧化钠水解己内酰胺生成 6-氨基己酸钠, 避免了缩合反

应, 有利于正反应, 提高了收率。文献 [4-6] 合成 6-胍基己酸, 由于该反应放热, 温度升高, S-甲基异硫脲硫酸盐会与氢氧化钠反应生成副产物双氰胺和恶臭甲硫醇气体^[8], 污染环境且降低了产物纯度和收率, 本文改在低温 0℃ 下反应, 减少了副反应, 提高了收率。以己内酰胺为起始原料, 目标化合物 6-胍基己酸盐总收率 70.4%。

参考文献

- [1] 邵润轩, 赵平, 林种玉. 甲磺酸加贝酯治疗急性胰腺炎[J]. 中国综合临床, 1999, 15(6): 569 - 570.
- [2] 董聿生, 梁峰, 常建华, 等. 磁性琼脂糖亲和吸附剂的合成与应用[J]. 西北大学学报, 2001, 31(2): 121 - 123.
- [3] 崔焕如. 利用己内酰胺制取氨基己酸[J]. 河北化工, 2003(4): 24 - 25.
- [4] Guentier W, Anna-Maria F, Wieland S. Syntheses and hypoglycemic activities of ethyl esters, and various amides, of *w*-guanidino fatty acids with medium chain length[J]. Hloppe-Seyler's, Z Physiol Chem, 1980, 361(1): 41 - 50.
- [5] Horning E C, Brand E, Brand F C, et al. Organic Synthesis[M]. 北京: 北京科学出版社, 1964: 271 - 272.
- [6] Satoh T, Muramatu M, Ooi Y, et al. Medicinal chemical studies on synthetic proteaseinhibitors. trans-4-guanidinomethylelohexanecarboxylic acid aryl esters[J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(2): 647 - 654.
- [7] 舒平, 戴华诚. 抗胰腺盐药甲磺酸加比沙的合成[J]. 现代应用药学, 1994, 11(1): 30 - 31.
- [8] 钱佐国, 孙明昆, 周曾昊, 等. 合成甲硫醇的一种改进方法[J]. 青岛海洋大学学报, 1995, 25(3): 327 - 330. ■

(上接第 56 页)

参考文献

- [1] Qiu J, Nagaoka H, Zhang M, et al. Degreasing treatment of tofu refuse and mechanical properties of its biodegradable polymer composites[J]. J of Polym Sci and Tech, 2008, 65(5): 342 - 348.
- [2] Jacob J, Ramaswamy M, Mrinal B. Evaluation of compatibility and properties of biodegradable polyester blends[J]. Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry, 2002, 40: 2003 - 2014.
- [3] Ramaswamy M, Mrinal B, Jacob J, et al. Synthesis and characterization of functional aliphatic copolyesters[J]. Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry, 2002, 40: 3232 - 3239.
- [4] Tsukiyama E, Fujimaki T. Biodegradable plastics and polymers[J]. Elsevier: Amsterdam, 1994: 150.
- [5] Wendworth S A, Sharp J H. Kinetic analysis of thermogravimetric data [J]. Anal Chem, 1969(14): 2062. ■

霍尼韦尔推出能源解决方案 帮助流程行业制造商提升能源效率

霍尼韦尔日前推出了新的能源管理解决方案, 该解决方案由一系列现有以及最新的硬件、软件以及相关服务组合而成, 方便用户度身定制, 并能够帮助提升能源效率且降低温室气体排放。该解决方案面向流程行业制造商, 特别是如精炼、石化以及造纸和制浆等高耗能企业。

该解决方案组合中的显著特性是增加的霍尼韦尔新型能源仪表盘, 该仪表盘能够从多种仪表和系统中收集信息, 并针对动态能源目标跟踪能耗, 获取并分析这些数据, 帮助

用户了解关键能源指标以及它们如何影响整体能源消耗。能源仪表盘将于 2009 年第四季度进行销售, 方便用户能够制定具体目标来节省高达 25% 的能耗成本, 以及减少高达 440 万 t/a 的温室气体排放, 并能够针对这些目标进行具体实际运营记录。

欲了解更过关于能源管理解决方案以及霍尼韦尔其他解决方案帮助用户提升商业运营表现, 请访问: www.honeywell.com/ps。(王法)