

# 缓释型微胶囊化紫外线吸收剂的制备及性能研究

张林<sup>1</sup>, 施江杨<sup>1</sup>, 陈伟峰<sup>1</sup>, 张玲<sup>2</sup>, 杭祖圣<sup>2</sup>

(1. 扬州市产品质量监督检验所, 江苏扬州 225111; 2. 南京工程学院, 江苏南京 211167)

**摘要:** 利用原位聚合法, 以三聚氰胺甲醛(MF)树脂为壁材对苯并三氮唑(芯材)进行微胶囊化, 制备了一种具备缓释性能的新型紫外线吸收剂。采用 SEM、XRD、HPLC 等手段研究了其微观结构和缓释等宏观性能与制备工艺之间的关系, 通过与 LDPE 共混制样后评价其抗紫外性能。结果表明: 当三聚氰胺甲醛比为 1:3, 聚合温度控制在 50~60℃, 聚合反应时间为 2 h, 芯材、壁材质量比为 2.5, 马来酸酐共聚物作为分散剂, 可以得到包覆率最高且具备缓释性能的微胶囊化紫外线吸收剂, 其抗紫外性能优于未包覆的苯并三氮唑。

**关键词:** 抗紫外线剂; 微胶囊; 三聚氰胺甲醛树脂

**中图分类号:** TQ314

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)06-0124-04

## Preparation and properties of a controlled-release microencapsulated ultraviolet stabilizer

ZHANG Lin<sup>1</sup>, SHI Jiang-yang<sup>1</sup>, CHEN Wei-feng<sup>1</sup>, ZHANG Ling<sup>2</sup>, HANG Zu-sheng<sup>2</sup>

(1. Yangzhou Institute of Supervision & Inspection on Product Quality, Yangzhou 225111, China;

2. Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

**Abstract:** A novel ultraviolet stabilizer with control-released property is prepared by microencapsulated benzotriazole coated with melamine-formaldehyde (MF) resin which is prepared through *in situ* polymerization. The relationship of micro-structures and control-released property with preparation process are studied by SEM, XRD, HPLC, et al. The results show that a control-released micro-encapsulated ultraviolet stabilizer with maximum coating rate can be obtained under the following conditions: 1:3 ratio of melamine and formaldehyde, 50-60°C of polymerization temperature, 2 hours of reaction time, 2.5 of the ratio of core and shell and a maleic anhydride copolymer as dispersant. The ultraviolet resistant performance of the obtained ultraviolet stabilizer is better than the one which was not coated with benzotriazole.

**Key words:** ultraviolet stabilizer; microcapsules; melamine formaldehyde resin

苯并三氮唑类紫外线吸收剂与聚合物相容性和稳定性均较好, 因此被广泛地应用于各种合成材料制品中<sup>[1-2]</sup>。近年的研究表明, 该类稳定剂与受阻胺(HALS)的光稳定剂具有协同作用, 能够有效地提高产品的质量, 降低成本, 因此, 受到了国内外的重视<sup>[3-5]</sup>。然而, 苯并三氮唑类紫外线吸收剂的分子质量较小, 在高分子材料的加工过程中容易因为表面迁移、表面挥发而后引起损失, 进而降低了在高分子材料里面的浓度, 使得保护作用减弱。为了改善上述缺陷, 人们研究了许多方法<sup>[6-7]</sup>, 如在苯并三氮唑的分子中引入可聚合基团, 聚合成带苯并三氮唑的高分子化合物。这种高分子化合物既可以吸收紫外线, 又可以防止在高分子材料里的迁移和挥发等问题, 并且有更好的相容性, 这就制成了一种新型的紫外线吸收剂, 但该技术带来了成本过高等问题<sup>[8-10]</sup>。

微胶囊化技术具有保护芯材和控制芯材的释放

作用, 广泛应用于无碳复印纸、黏合剂、化妆品、杀虫剂、药物载体和制药工业等领域<sup>[11-14]</sup>。三聚氰胺甲醛树脂(MF)具有固化后无色透明、耐沸水、耐高温的特点, 且原料来源广泛, 价格低廉, 适合作为微胶囊的壁材。经过 MF 树脂包覆的微胶囊具有广泛的应用前景<sup>[15-18]</sup>。笔者借鉴微胶囊技术在纤维、农药处理中的应用<sup>[19-20]</sup>, 以农用聚乙烯薄膜用的苯并三氮唑类紫外线吸收剂为研究对象, 采用三聚氰胺甲醛树脂对苯并三氮唑进行表面包覆, 制备了具有“缓释”性能的新型抗紫外线剂, 并对其微观结构和抗紫外性能进行了评价。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与原料

三聚氰胺、甲醛、无水碳酸钠、乙酸、聚乙烯醇(PVA1750)、苯并三氮唑、月桂基硫酸钠、司班 60, 均为分析纯, 马来酸酐共聚物(ZL-01)为自制。

## 1.2 样品的制备

在装有搅拌子的烧杯中加入一定量的三聚氰胺、甲醛以及无水碳酸钠,以一定的速度搅拌均匀,升温至指定温度 50℃,至溶液呈无色时取出,加入 PVA、乳化剂和苯并三氮唑,并用乙酸调节 pH 至 4~5,升温至 60℃,当溶液变浑浊时,多次取样到光学显微镜下观察,当观察到大小均匀的微球时,反应结束。将反应物进行离心,将离心出的微球放入烘箱烘干,研磨成粉。

## 1.3 性能测试

采用  $MnO_2$  粉末分散法研究了 3 种分散剂的分散力;样品形貌分析采用日本电子 JEOL 公司生产的 JVM-6360 型扫描电子显微镜;FTIR 光谱由 Bruker Vector22 型红外光谱仪分析测定(KBr 压片法);热重分析由 Mettler-Toledo 公司生产的 TGA/SDTA851e 完成;利用伍丰 LC-600 高效液相色谱仪分析了样品在乙醇浸出后苯并三氮唑的浓度,从而评价样品的缓释性能;通过转矩流变仪将样品与 PE 共混后,采用注塑机制成样条,并进行自然条件下的老化,研究其抗紫外性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分散剂的选择

在 MF 微球包覆苯并三氮唑的过程中,必须加入分散剂以保证苯并三氮唑在体系中均匀分散,防止团聚。通过分散力的大小选择了自制的马来酸酐基共聚物(ZL-01)作为分散剂,分散力测试的结果如表 1 所示。

表 1 分散性能测定

名称	司班 60	月桂基硫酸钠	马来酸酐基共聚物(ZL-01)
分散力/mg	34.766	52.164	104.328

### 2.2 形貌及粒度分析

不同芯材壁材质量比样品的 SEM 照片如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出, MF 微球粒径分布均匀,微球的粒径较小,约为 500~800 nm,微球球形度良好,统计 100 个微球粒径得其粒径分散系数  $\delta = 6.05\%$ ,单分散性良好。从图 1 中可以看出,随着苯并三氮唑加入量的增加,微胶囊的粒径明显增加,初步说明苯并三氮唑被包覆到三聚氰胺甲醛树脂微球中。微球团聚现象较包覆前明显减少,且微胶囊具有良好的分散性,但在微球表面出现的片状颗粒,可能是部分苯并三氮唑未被包覆的缘故。此外,由图 1 中还可以看出,当芯材和壁材的质量比小

于 2.5 的时候,微球颗粒呈圆球状,随着芯材与跟壁材质量比的增加,颗粒球形规整度下降。

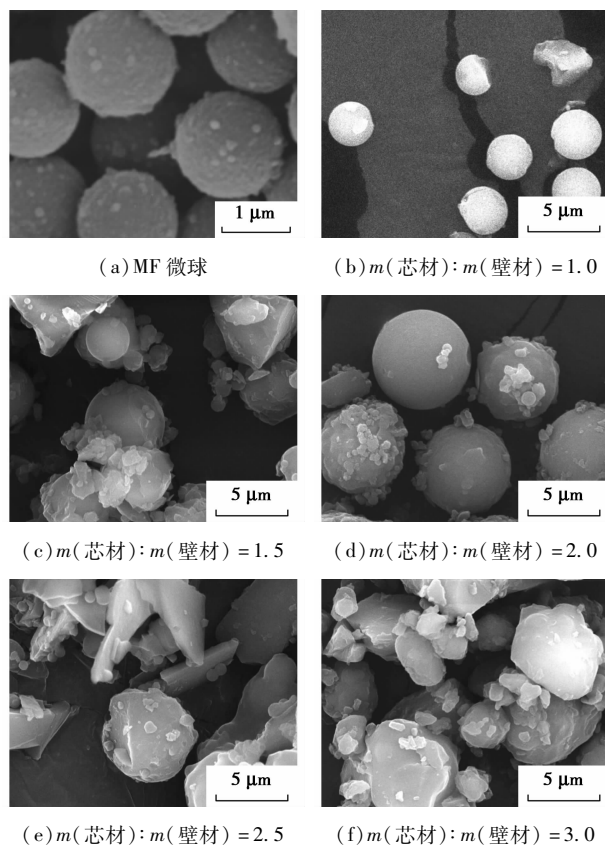


图 1 不同芯材壁材比样品的 SEM 照片

表 2 微球的中位径分布表

样品	中位径数值/ $\mu m$
MF 微球	8.26
$m(\text{芯材}):m(\text{壁材}) = 1.0$	14.60
$m(\text{芯材}):m(\text{壁材}) = 1.5$	15.85
$m(\text{芯材}):m(\text{壁材}) = 2.5$	21.90
$m(\text{芯材}):m(\text{壁材}) = 3.0$	12.90

激光粒度分析的试验结果验证了 SEM 图的分析结果,如表 2 所示。由表 2 可以看出,包覆后粒子粒径明显增大,进一步间接说明苯并三氮唑被成功地包覆进 MF 微球中。

### 2.3 微观结构分析

#### 2.3.1 样品热性能分析

采用 DSC 和 TG 分别对 MF 微球与微胶囊样品进行热性能分析,结果如图 2 和图 3 所示。

由图 2 可以看出,包覆后吸热峰的峰面积明显增加,这是因为苯并三氮唑的熔点为 98.5℃,包覆后因熔融滞后,而其在熔融的过程发生吸热,进一步说明苯并三氮唑被包覆进了 MF 微球中。

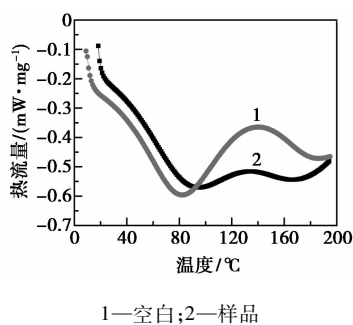


图 2 MF 微球和微胶囊样品的 DSC 谱图

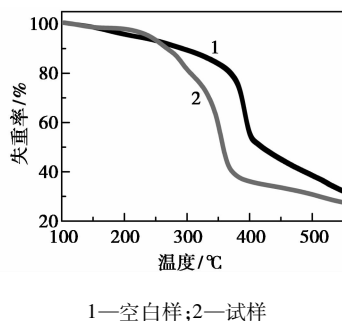


图 3 MF 微球和微胶囊的 TG 谱图

在 TG 中均采用 20°C/min 的升温速率,由图 3 可以看出,包覆后的微胶囊在 TG 谱图上在 230 ~ 330°C 相较未包覆的微球增加了 1 个陡峭的失重峰,且失重速率大于未包覆的 MF 微球,也说明了 MF 树脂微球中包覆了苯并三氮唑。

### 2.3.2 样品的 FTIR 分析

MF 微球和微胶囊样品 [ $m(\text{芯材}):m(\text{壁材}) = 2.5:1$ ] 的红外光谱图如图 4 所示。

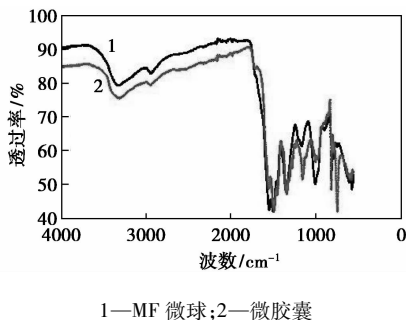


图 4 MF 微球和微胶囊样品的红外光谱图

由图 4 中可以看出,包覆前后的样品的 FTIR 基本一致,3 400、1 560、1 450、1 370、1 050、813  $\text{cm}^{-1}$  等特征峰都属于三聚氰胺甲醛树脂,未观察到苯并三氮唑的特征吸收峰,因此,可以认为苯并三氮唑被包覆进了 MF 微球中。

### 2.4 缓释性能分析

HPLC 对不同芯材壁材质量比下微胶囊缓释性能的测定结果如图 5 所示。图 5(a) 是质量浓度为

g/L 的苯并三氮唑乙醇溶液的基准信号曲线。由图 5 可以看出,不同芯材壁材质量比的微胶囊样品,苯并三氮唑的出峰位置一致,随着乙醇溶液浸泡时间的增加,苯并三氮唑在溶液中的质量浓度也相应增加,说明微胶囊具有缓释性能。随着芯材壁材质量比的增加,苯并三氮唑的质量浓度先增加后减少。

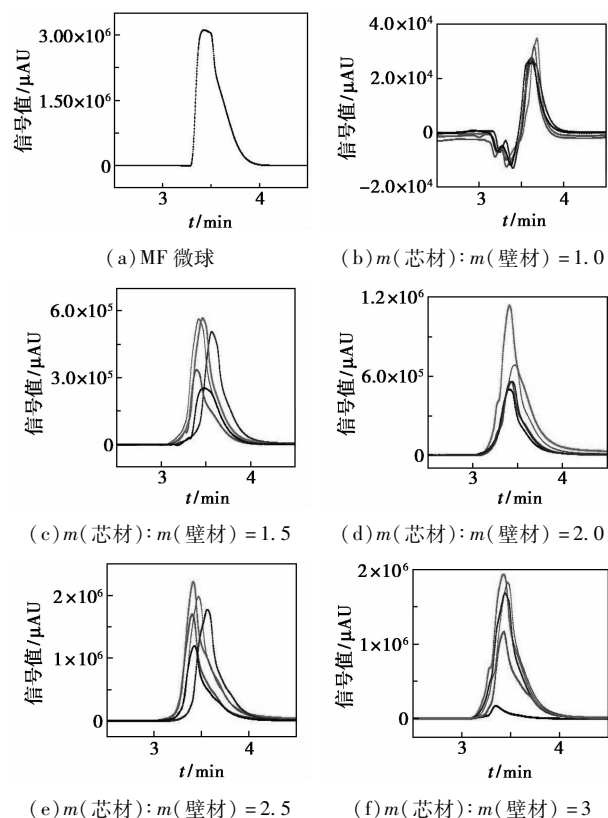
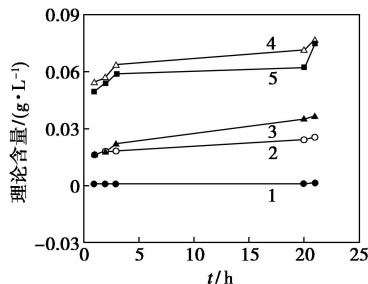


图 5 微胶囊缓释性能的 HPLC 测试结果

将纵坐标的数值进行换算后按照缓释时间和质量浓度作图,得到图 6。由图 6 可以看出,当芯材壁材质量比为 2.5 时,出峰的位置最高,说明此时微胶囊的包覆量最大。



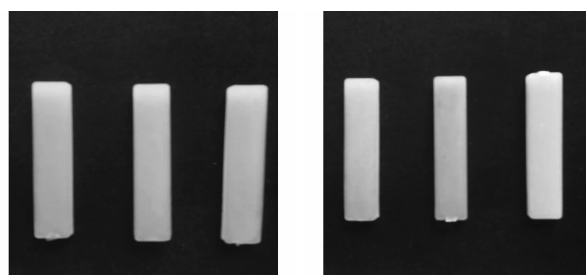
1—芯材与壁材质量比为 1;2—芯材与壁材质量比为 1.5;  
3—芯材与壁材质量比为 2;4—芯材与壁材质量比为 2.5;  
5—芯材与壁材质量比为 3

图 6 芯材壁材质量比对微胶囊缓释性能的影响

### 2.5 紫外老化性能评价

将通过转矩流变仪共混后的物料用注塑机制成

样条,并在自然条件下进行老化试验,老化前后的样条照片如图7所示。



(a) 老化实验前

(b) 紫外老化实验后

从左到右依次是:苯并三氮唑 + LDPE;纯 LDPE;微胶囊 + LDPE

图7 紫外老化试验前后对比图

由图7可以看出,纯的 LDPE 样条颜色变化明显,呈灰褐色,而加了苯并三氮唑的 LDPE 样条颜色略有加深,加了微胶囊样品的 LDPE 样条颜色与未添加前基本一致,说明微胶囊样品的紫外吸收性能得到了提高。

### 3 结语

采用微胶囊的手段改性紫外线吸收剂,选择的壁材既可以吸收紫外线,又可以防止在高分子材料里的迁移和挥发等问题,并且有更好的相容性,获得了一种新型的紫外线吸收剂,得到了一种紫外线吸收剂的改性新方法。通过 DSC、TG、FTIR 等测试证明,苯并三氮唑能够包覆进 MF 树脂微球中;通过缓释性能的测试说明微胶囊样品具有缓释性能;通过老化试验说明,MF 树脂包覆后提高了苯并三氮唑的抗紫外老化性能。

### 参考文献

- [1] 王晶晶. 防紫外线织物的研究进展[J]. 科技信息, 2008, 25: 381 - 382.
- [2] 赵志成, 刘连利. CeO<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合粉体的制备及抗紫外线性能的研究[J]. 渤海大学学报: 自然科学版, 2009, 30(4): 317 - 321.
- [3] 李宇, 李宗石. 苯并三氮唑类紫外线吸收剂的现状及发展趋势

- [J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(5): 5 - 7.
- [4] 王红梅, 郭振宇, 丁著明. 苯并三氮唑类紫外线吸收剂的研究和发展趋势[J]. 塑料助剂, 2010, (1): 10 - 16.
- [5] 薛恩鹏. 苯并三氮唑类光稳定剂的开发与应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2005.
- [6] 焦家俊, 倪礼忠, 高志豪. 二元羧酸二(苯并三氮唑基)苯酯类化合物: 中国, 101434583A[P]. 2009 - 05 - 20.
- [7] Miura Tautomu. Benzotriazole derivatives and polymers for UV absorbers; JP, 9205291[P]. 1992 - 01 - 09.
- [8] 徐俊伟, 黄建, 邓爱斌. 具有烯基酯式结构的苯并三氮唑类化合物及其制备方法: 中国, 1727338A[P]. 2006 - 02 - 01.
- [9] Tanimoto Shigeo. Synthesis of 2-[4-(2H-benzotriazol-2-yl)-3-hydroxy-phenoxy]-4, 6-(diakloxy diaryloxy)-1, 3, 5-triazines and their uses as ultraviolet light-absorbers agent; JP, 126427[P]. 2007 - 05 - 24.
- [10] 徐社阳, 陈鸣才. 一种含硫的苯并三氮唑类化合物及其二制备方法: 中国, 1850809A[P]. 2006 - 10 - 25.
- [11] 杭祖圣, 陈西如, 谈玲华, 等. 三聚氰胺甲醛树脂壁微胶囊的研究进展[J]. 微纳电子技术, 2010, (5): 308 - 314.
- [12] 袁文辉, 刘都树, 李莉. 微胶囊相变材料的制备与表征[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2007, 35(7): 46 - 51.
- [13] Palanikkumaran M, Gupta K K, Agrawal A K, et al. Highly stable hexa-methylol-melamine micro-capsules containing n-octadecane prepared by in situ encapsulation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(5): 2997 - 3002.
- [14] 吕建平, 吴强, 霍保钧. 蜜胺树脂/硼酸锌双层包覆微胶囊化红磷的制备及其在阻燃聚烯烃中的应用[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(4): 507 - 511.
- [15] 张翼, 毕永慧, 于婷, 等. 微胶囊间苯二酚双磷酸二苯酯的制备[J]. 化工进展, 2009, 28(4): 665 - 668.
- [16] Sawada K, Urakawa H. Preparation of photosensitive color-producing microcapsules utilizing in situ polymerization method[J]. Dyes and Pigments, 2005, 65(1): 45 - 49.
- [17] 金玲, 裴广玲, 赵国, 等. 光致变色微胶囊的制备与性能[J]. 化学研究, 2009, 20(1): 15 - 19.
- [18] Yuan L, Liang G Z, Xie J Q, et al. Synthesis and characterization of microencapsulated dicyclopentadiene with melamine-formaldehyde resins[J]. Colloid Polym Sci, 2007, 285(7): 781 - 791.
- [19] Wang H P, Yuan Y C, Rong M Z, et al. Microencapsulation of styrene with melamine-formaldehyde resin[J]. Colloid Polym Sci, 2009, 287(9): 1089 - 1097.
- [20] 袁青梅, 杨红卫, 张发广, 等. 原位聚合法制备鱼藤酮微胶囊[J]. 应用化学, 2006, 23(4): 382 - 385. ■

## 赢创新加坡油品添加剂工厂扩大产能

2015年赢创工业集团在裕廊岛的油品添加剂工厂经过两年的施工建设完成扩建并投入生产。该工厂的生产力实现翻番,成为赢创在全球最大的油品添加剂生产基地。赢创其他的油品添加剂工厂位于美国、加拿大、法国和德国。此

次提高产能,旨在满足顾客对更多、更高质量的润滑油的需求。在亚太其他地区,赢创还在中国上海和日本筑波设有油品添加剂技术研发中心。赢创的目标是通过在本地提供个性化的解决方案以提高客户的竞争力和创新能力。(施嘉)