

Introduction to Self-repairing Micro-capsule Technology

Shiyi GUO

Shanghai Electric Power Plant Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Shanghai 201600

Abstract

In this paper, the kinds and preparation methods of self-repairing microcapsules are introduced, and the current technologies are prospected.

Key Words

Self-repairing Materials, Microcapsules

DOI:10.18686/xdhg.v1i2.416

自修复微胶囊技术概论

郭士义

上海电气电站环保工程有限公司, 上海, 201600

摘 要

本文着重介绍了自修复微胶囊的种类、制备方法, 对现有的技术展望。

关键词

自修复材料; 微胶囊

1. 研究背景

微胶囊技术指的是利用相关的成膜材料或相关的聚合物将固体、液体或者气体包含起来, 形成直径为几百纳米到上千微米的微小容器的一种技术^[1]。其中, 在微胶囊体系中, 被包裹的固体、液体或者气体称为芯材, 用相关的成膜材料或相关的聚合物包裹芯材的物质称为壁材。微胶囊的结构如图 1 所示。由于微胶囊具有能控制芯材的释放, 增强稳定性, 隔离组分等功能, 在固化剂, 化妆品, 农药, 食品等方面得到了广泛的应用。

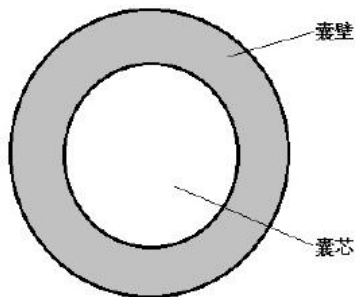


图 1 微胶囊的结构

对聚合物或者相关的单体进行微胶囊化, 主要考虑的是以下几个方面的原因:

- (1) 将芯材包裹起来, 控制其释放速率或者释放时间; Dickinson 等^[2]将 Butan-1-ol 香精包裹起来, 其目的是为了控制 Butan-1-ol 香精的释放时间。
- (2) 改进芯材的流动性, 方便使用, 存储, 运输等; Jeong-Sook 等^[3]将相变材料作为芯材包裹起来, 其目的是为了提提高相变材料的存储。
- (3) 将芯材包裹起来能避免芯材与外部环境的反应; Ghanem and Ghaly 等^[4]将酶包裹起来, 其目的是为了提提高酶的稳定性和活性。
- (4) 提高被包裹材料的感官性质; Peniche 等^[5]将鲨鱼肝油包裹起来, 其目的是为了防防止不良气味。

2. 微胶囊种类

微胶囊的分类方法有很多^[6]: 从壁材组成上看, 可以分为无机膜和有机膜微胶囊; 从壁材结构上看, 可以

分为单层膜和多层膜微胶囊;从芯材上看,微胶囊可以分为单核和多核微胶囊。

从结构上来说,微胶囊可以划分为下面五种类型,如图2所示。各类型的特点如下:

- (1) 单核结构: 芯材被一个连续的膜所包围住。这是微胶囊最简单的形式。
- (2) 双壁或多壁结构: 这种微胶囊有两层壁材,即在原来单核微胶囊的基础上,再包裹多一层壁材。额外添加了多一层壁材的目的是为了提高微胶囊的稳定性和渗透性^[7]。
- (3) 多核结构: 微胶囊包含两个或者多个核,导致这种结构的主要原因是乳液的形成过程的不一样^[8]。
- (4) 微球: 将粒子包埋起来,但却不具有独特的膜的结构,被称为微球或微粒^[9]。

不规则或者非球形微胶囊: 这种微胶囊的形状为非球形,在工业上应用地最多。

自修复微胶囊系统一般由两部分组成: 自修复组分和复合材料组分,自修复组分主要包括包裹催化剂或者是修复剂的微胶囊,复合材料组分主要包括基体和增强

相。

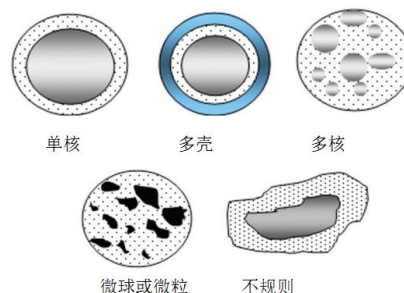


图2 不同类型的微胶囊

按照微胶囊包裹的芯材的不同,可以将微胶囊分为两大类: (1) 包裹修复剂的微胶囊。对于该类微胶囊,如果修复剂是聚合物,自修复微胶囊系统包括微胶囊和基体;如果修复剂是单体,自修复微胶囊系统包括微胶囊、基体和催化剂。(2) 包裹催化剂的微胶囊。

(1) 包裹修复剂的微胶囊修复机理

包裹修复剂的微胶囊修复机理如图3所示。将包裹修复剂的微胶囊埋植进入基体中, (a) 当基体受损出现裂纹时; (b) 裂纹延伸到微胶囊, 壁材破裂, 释放出修复剂, 修复剂通过虹吸作用进入到裂纹面; (c) 修复剂和催化剂接触发生修复反应修复裂纹^[9]。

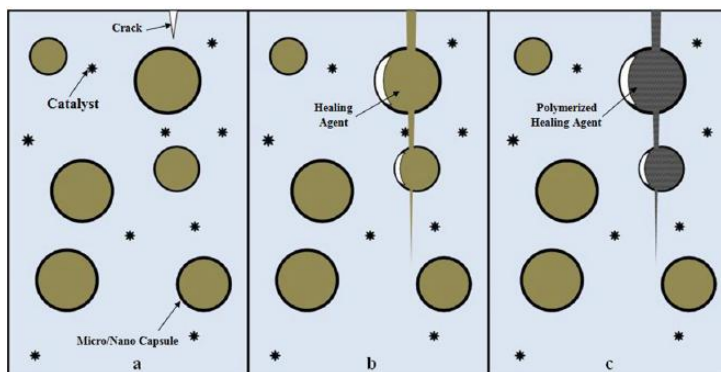


图3 包裹修复剂的微胶囊修复机理图

(2) 包裹催化剂的微胶囊修复机理

包裹催化剂的微胶囊修复机理如图4所示。(a) 将包裹催化剂的微胶囊埋植进入基体中, (b) 当基体受损出现裂纹时; 裂纹延伸到微胶囊, 壁材破裂, 释放出催化剂, 催化剂通过虹吸作用进入到裂纹面; (c) 裂缝被聚合的 PDMS 覆盖实现自修复^[10]。

3.微胶囊应用领域

环氧树脂由于其结构中存在羟基、环氧基、醚基等

极性基团, 具有良好的粘结性能、化学稳定性等, 广泛用作涂料, 胶黏剂和复合材料的树脂基体。线性的环氧树脂和固化剂混合在一起才能发生交联固化反应, 因此, 平时保存时需要把线性的环氧树脂和固化剂组分开放置, 放置两者之间发生交联固化发生而导致固化剂失效。

近年来, 环氧树脂潜伏性固化剂成为国内外的研究热点^[11]。潜伏性固化剂指的是将该固化剂加入到环氧树脂中组成单组份体系, 在常温常压下存储具有一定的稳

定性, 当在光照、加热、加压等外力作用下, 释放出芯材并且能够迅速地发生固化反应的固化剂。和双组份的环氧树脂固化体系相比, 单组份环氧树脂潜伏性固化剂体系具有防止环境污染、工艺操作简单等优点。

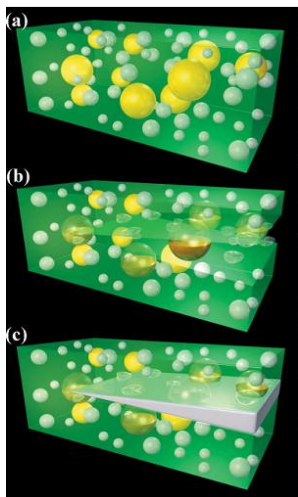


图4 包裹催化剂的微胶囊修复机理图

制备潜伏性固化剂的主要方法是通过把双组份中的一种组份固化剂进行微胶囊化处理^[12], 然后再把包裹该固化剂的微胶囊和环氧树脂混合在一起, 制成单体系粘合剂, 并且在室温环境下可以稳定存储, 在使用时, 只需要加热、光照或者研磨使用便可。

洪宗国等^[28]把三氟化硼-乙醚作为芯材, 通过熔融喷雾的方法制备了该微胶囊。然后再将该微胶囊和E-44环氧树脂, 丙酮混合在一起, 形成单组份体系, 通过微胶囊化的技术可以让三氟化硼-乙醚和环氧树脂稳定共存, 而在壁材的熔融温度下释放出芯材而快速固化, 从而达到固化作用的效果。

传统的涂料主要是将颜料分散在分子化合物中形成着色涂料, 但却存在颜料分散性不好, 耐光性差等问题。而采用微胶囊化技术可以比较有效地解决这些问题。通过微胶囊化技术, 把颜料粒子保护起来, 使其在室温环境下抵抗环境影响的能力加强, 从而进一步地提高了涂料的质量和品质。一般来说, 微胶囊的壁材为无色透明的, 不影响颜料的色泽。通过实践证明, 微胶囊化颜料粒子后, 颜料的分散性、耐热性、化学稳定性、耐光性等方面有了显著的提高。

Nixon 等^[13]通过相分离的方法, 制备了以偶氮染料甲苯胺红为芯材、聚乙烯吡咯烷酮为壁材的微胶囊。涂料胶囊化后, 其耐光性能大大地提高。

近年来, 研究人员开发了一种热敏性变色涂料, 将

这种变色涂料涂在衣服后, 衣服会根据外界温度变化而颜色发生相应的变化, 深受年轻一代的欢迎。热敏性变色染料指得是, 当温度升高时, 染料从一种颜色变化为另外一种颜色, 当温度下降后, 染料重新变回原来的颜色。

一般来说, 变色涂料要应用于染色或者印花等方面, 必须要把其制备成微胶囊化的形式, 其主要原因有以下两个方面: (1) 变色染料对于纤维的附着力差, 比较容易脱落, 一般需要把它制成微胶囊, 依靠微胶囊的粘合剂作用固定在纤维上; (2) 一般只有封闭的微胶囊才能维持稳定的变色效应; (3) 染料微胶囊化后可以降低成本, 相应地提高染料的利用效率; (4) 使用后残余的微胶囊染料更容易分离, 这有利于废水的净化, 可以起到保护环境的作用。

Max 等^[14]将制备出来的变色涂料微胶囊印在织物上, 该织物的颜色会随着外界温度的改变而颜色发生变化。

相变材料 (PCM) 指的是在相变过程中, 材料能够吸收和释放大量的相变潜热, 目前, 广泛应用于能量存储和温度控制等领域。微胶囊相变材料 (MCPCM) 指的是以相变材料为芯材而制备出来的微胶囊。微胶囊相变材料具有以下优点: (1) 可以提高传统的 PCM 的稳定性。 (2) 强化传统的 PCM 的传热性能。 (3) 改善传统的 PCM 的加工性能等。目前, 一般采用直链烷烃、脂肪酸类、结晶水合盐、聚乙二醇等作为芯材。

一般来说, 微胶囊相变材料主要应用在以下几个方面: (1) 能量利用和热交换领域; 将微胶囊相变材料埋植进入天花板, 墙板等建筑材料中, 在白天能够存储太阳能, 到了夜间能够释放出热量保持室温的温度。 (2) 温度控制领域; 将微胶囊相变材料埋植到某些基质中并包裹某些电子器件或航空飞机中的一些设备, 可以起到恒温的作用, 从而提高了这些电子元件的使用寿命和使用性能。 (3) 冷却循环液; 将石蜡相变材料微胶囊化后, 悬浮在水中, 再通过泵进行循环输送, 其导热能力是单纯水的三倍多。

4. 微胶囊制备方法

目前, 制备微胶囊的方法主要分为三大类: 化学法、物理法、物理化学法。

4.1 化学法

比较常见的化学法主要有界面聚合法、原位聚合法等。化学法的主要机理是利用单体小分子发生聚合反应或者是预聚体发生扩链反应等来制得壁材, 从而将芯材包裹起来。

(1) 界面聚合法

界面聚合法的聚合过程主要发生在两界面之间, 其制备微胶囊的主要步骤如下:

(1) 将芯材分散在 A 单体和溶剂中, 再缓慢

加入到连续相 (一般为水和乳化剂混合溶液) 中, 乳化一段时间后, 形成 O/W 或者 W/O 体系。

(2) 再加入第二个聚合反应单体 B 或者反应单体 B 的溶液。溶液反应一段时间后, 形成微胶囊。

(3) 再将溶液静止、过滤、干燥得到微胶囊粉末。

其制备流程如图 5 和图 6 所示。

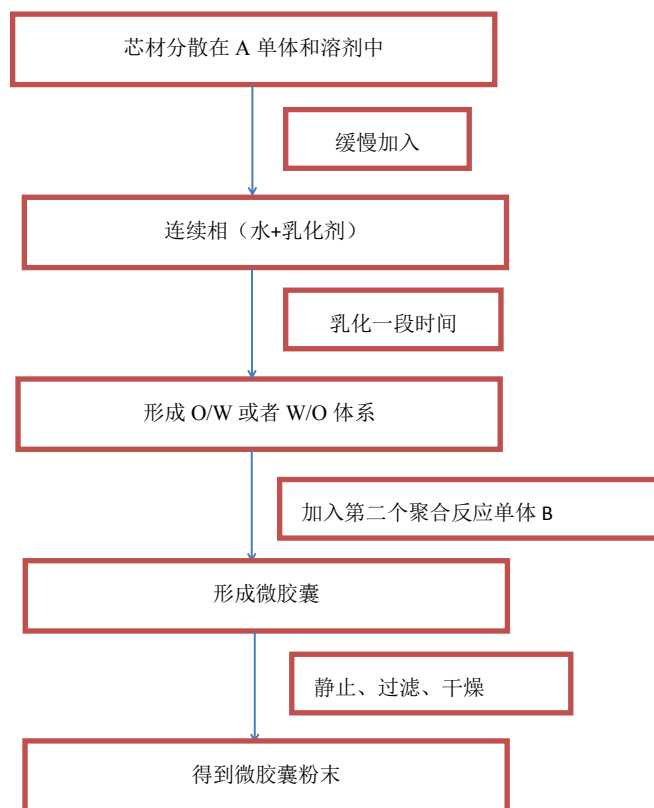


图 5 界面聚合法制备微胶囊流程

史富娟等通过界面聚合的方法制备了以玫瑰香精为芯材, 聚乙烯醇为壁材的微胶囊。其制备方法主要如下: 将玫瑰香精加入到溶剂中, 再加入适量的乳化剂 SPAN-80 和加入聚乙烯醇溶液, 乳化一段时间后, 再加入盐酸和戊二醛, 制得微胶囊。抽滤、洗涤、干燥后得到微胶囊粉末。

董利敏等通过界面聚合的方法制备了以橄榄油为芯材, 聚氨酯为壁材的微胶囊。其制备方法主要如下: 将橄榄油, TDI, 乳化剂均匀混合后缓慢加入到水中, 搅拌一段时间后, 加入 PEG 和催化剂, 在 10℃ 下搅拌 30min, 再升温到 70℃, 加入乙二醇扩链剂反应 1h, 制

备微胶囊。

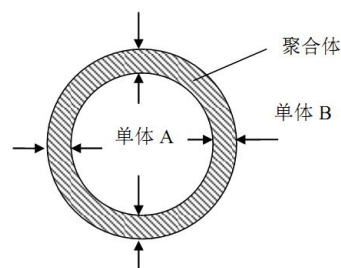


图 6 界面聚合法制备微胶囊

(2) 原位聚合法

原位聚合法其制备微胶囊的主要步骤如下：反应单体和催化剂加入到连续相中，然后再加入芯材作为分散相，经过剧烈搅拌使单体较好地分散在溶液中，经过加热单体交联形成微胶囊。原位聚合法的制备原理图如图 7 所示，其具体过程为：（1）单体先发生预聚；（2）预聚体聚合；（3）预聚体聚合物的尺寸不断增大，沉积在芯材物质的表面形成微胶囊。故原位聚合法有两个必要条件：（1）单体可溶；（2）聚合物不可溶。

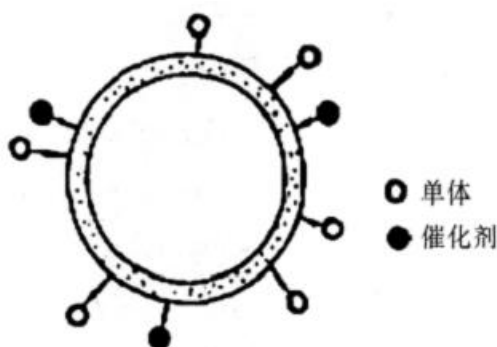


图 7 原位聚合法制备微胶囊原理图

为了保证芯材能够以小液滴的形式稳定地分散在溶液中，一般要控制体系的 PH 值，搅拌速率、聚合温度、反应时间等。

4.2 物理法

制备微胶囊的物理方法主要包括：喷雾干燥法、空气悬浮法、溶剂蒸发法、真空蒸发沉淀法、超临界流体法等。目前应用比较多的是喷雾干燥法和溶剂蒸发法。

4.3 喷雾干燥法

喷雾干燥的工作原理主要是在热流体流过干燥器时，使水分或溶剂蒸发而得到粉状的产品。其流程图如图 8 所示。喷雾干燥制备微胶囊其具体制备工艺如图 9 所示。

Rocha 等通过喷雾干燥的方法制备了以改性淀粉为芯材，番茄红素为壁材的微胶囊。并将微胶囊加入到蛋糕配料中，来考察微胶囊的相关性能。

Dong Xun Li 等采用喷雾干燥法制备了以丁苯甲酸和乙醇为芯材，明胶为壁材的微胶囊，提高乙醇在明胶中的含量从而提高异丁苯甲酸的水溶性。

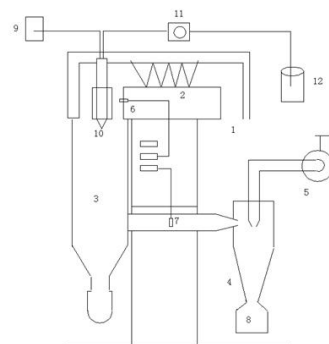


图 8 喷雾干燥器流程图

1-进料口、2-加热器、3-干燥室、4-旋风分离器、5-离心风机、6-入口温度测量点、7-出口温度测量点、8-收集器、9-风机、10-喷嘴、11-进料泵、12-物料盛器

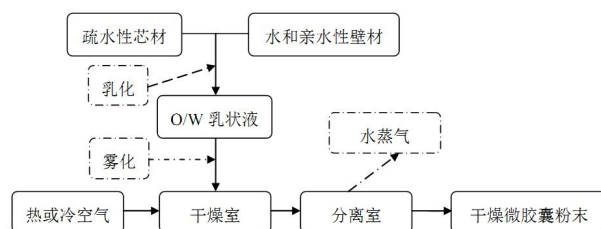


图 9 喷雾干燥法制备工艺

4.4 溶剂蒸发法

溶剂蒸发法的主要方法如下：（1）将壳材料和芯材料混合成液滴的状态后，再分散到介质中；（2）随后，挥发性的分散介质被快速蒸发或者萃取，形成壁材；（3）最后，通过加热、萃取等方法将微胶囊壳中的溶剂去除。其原理图如图 10 所示。采用溶剂蒸发法制备的微胶囊，相比于界面聚合法和原位聚合法有如下的优势：（1）不需要调节 pH 和加热或者冷却。（2）不需要特殊的反应试剂。（3）设备相对简单，成本较低。因此，溶剂蒸发法比较适合大规模的连续生产，但其包埋效果不够理想。

邢素丽等通过溶剂蒸发法，制备了以 2-乙基-4-甲基咪唑为芯材，聚醚酰亚胺为壁材的微胶囊。该微胶囊形状为球形，平均粒径为 25um。

杨伟伟等通过溶剂蒸发法制备了以多种萃取剂为芯材，聚砜及聚苯乙烯为壁材的微胶囊。解决了萃取分离技术中出现的两相的夹带导致的二次污染等困难。

4.5 物理化学法

物理化学方法包括熔化分散冷凝法、干燥浴法、相

分离法等。

熔化分散冷凝法的主要机理为: 采用蜡之类的材料作为壁材, 当加热时, 蜡开始溶化, 待蜡完全溶化后,

加入芯材均匀分散混合, 再降温, 蜡变为固态, 从而包裹芯材形成微胶囊。

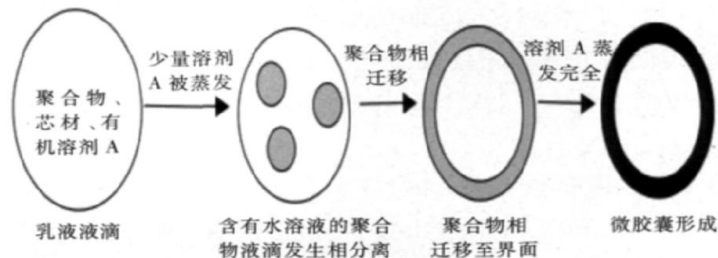


图 10 溶剂蒸发原理示意图

干燥浴法的主要机理为: 把芯材分散到壁材中, 再干燥除去溶剂得到微胶囊。

相分离法的主要机理为: 在芯材和壁材的混合溶液中, 加入相关的试剂、改变温度或者是调节 Ph 值, 使

聚合物的溶解度下降, 从而从溶液中分离出来, 包裹芯材形成微胶囊。可以分为单凝聚法和复合凝聚法。复合凝聚法的囊化过程如图 11 所示。

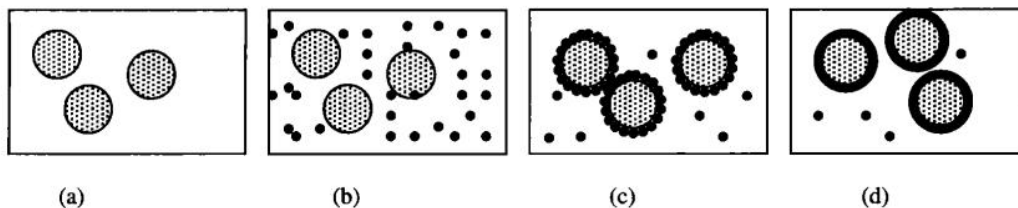


图 11 复凝聚微胶囊化过程

- (a) 芯材在明胶-阿拉伯树胶溶液中分散 (b) 相互分开的微凝聚物从溶液中析出
(c) 微凝聚物在芯材表面上逐渐沉析 (d) 微凝聚物结合形成微胶囊的壁材

5. 结束语

微胶囊自修复材料设计简单、制备方便, 可有效修复裂纹, 延长材料的使用寿命, 但也存在很多亟需解决的问题: (1) 目前, 自修复微胶囊受合成工艺的限制致使芯材的选择十分有限, 需进一步研究优化或开发新的制备工艺以应对上述问题; (2) 在微胶囊的修复机理方面, 未能解答材料裂纹拓展刺穿自修复微胶囊的机理以及微胶囊几何性质对修复效果的影响。目前, 对于微胶囊自修复材料的研究已经日趋成熟, 相信不久以后可以推广使用。

参考文献

- [1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 2-44.
[2] E. Dickinson, J. Evison, J. W. Gramshaw, D. Schwöpe.

Flavor release from a protein-stabilized water-in-oil-in-water emulsion[J]. Food Hydrocolloids, 1994, (8):63-67.

[3] S. Cho, A. Kwon, C. G. Cho. Microcapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system [J]. Colloid Polymer Science, 2002, 280(3):260-266.

[4] A. Ghanem, A. Ghaly. Immobilization of glucose oxidase in chitosan gel beads[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 91(2):861-866.

[5] C. Peniche, W. A. Monal, H. Peniche. Chitosan: An attractive biocompatible polymer for microencapsulation [C]. ACAPULCO, MEXICO: 2nd Iberoamerican Symposium on Chitin (IISIAQ), 2002.

[6] 李志强, 任彦荣. 微胶囊技术及其应用研究进展[J].

化学推进剂与高分子材料, 2004, 2 (6): 19-31.

[7] D. Stark, T. Münch, B. Sonnleitner, I. W. Marison, U. von Stockar. Extractive Bioconversion of 2-Phenylethanol from l-Phenylalanine by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Biotechnology Progress*, 2002, 18(3):514-523.

[8] R. Atkin, P. Davies, J. Hardy, B. Vincent. Preparation of aqueous core/polymer shell microcapsules by internal phase separation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(21):7979-7985.

[9] M. C. Raymond, R. J. Neufeld, D. Poncelet. Encapsulation of brewers yeast in chitosan coated carrageenan microspheres by emulsification/thermal

gelation[J]. *Artif Cells Blood Substitutes Immobilization Biotechnol*, 2004, 32(2):275-291.

[10] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002, 178~184.

[11] 陈连喜. 环氧树脂潜伏性固化剂研究进展[J]. *化工新型材料*. 2004, 32 (7): 29~32.

[12] 洪宗国, 杨政险. 三氟化硼微胶囊热固化环氧树脂胶粘剂研究[J]. *粘接*, 2000, 21(6): 7~10.

[13] Nixon J R. *Microencapsulation* [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1976. 723-745.

[14] Max Donbrow. *Microcapsules and nanoparticles in medicine and pharmacy*[M]. CRC Press, 1992. 687-802.