

聚脲硫黄微胶囊的制备与表征

李 杰¹, 刘红研¹, 汪树军¹, 古正举², 游 龙¹

(1. 中国石油大学 重质油加工国家重点实验室, 北京 102249; 2. 达州市科学技术局, 四川 达州 636250)

摘要:以升华硫为芯材、聚脲为壳材, 采用界面聚合法制备聚脲硫黄微胶囊, 研究反应时间和乙二胺(EDA)/甲苯二异氰酸酯(TDI)摩尔比对微胶囊产量的影响以及微胶囊包覆率的影响因素。结果表明:反应时间和 EDA/TDI 摩尔比对微胶囊产量的影响较小, 最佳的反应时间为 2 h, EDA/TDI 摩尔比为 1.5; 当明胶质量分数为 0.03、乳化剂 OP-10 用量为 0.5 g、水油相比为 1.2、搅拌速率为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 微胶囊的包覆率较高。扫描电子显微镜分析表明, 聚脲硫黄微胶囊的形态规则, 热稳定性较好。

关键词:界面聚合; 微胶囊; 硫黄

中图分类号: TQ330.38⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2011)11-0681-06

硫黄是一种重要的化工原料, 广泛应用于农业、医药、橡胶、火药、建材、火柴和制糖等众多领域。近年来, 国外大公司都在超前开展硫黄深加工方面的研究, 开发自己的核心技术, 提高硫黄产品的附加值。英国、德国、法国和美国等都建立了专用硫黄的生产基地。在国内, 专用硫黄在国民经济中也占有特殊地位, 具有需求量大、价格远比普通硫黄高的特点。随着含硫原油和天然气加工量的增大, 我国硫黄产量越来越大, 因此, 综合利用硫黄资源、开发新的硫黄产品、提高硫黄产品的经济效益已迫在眉睫。

将微胶囊技术应用于硫黄领域, 可以开发出硫黄微胶囊产品。硫黄微胶囊是在普通硫黄表面包覆一层高分子或小分子膜。硫黄微胶囊可作为一种新型的橡胶硫化剂, 防止普通硫黄用量很大时在混炼胶冷却后部分硫黄结晶在胶料表面析出造成的“喷霜”^[1-2], 还可解决不溶性硫黄生产中的问题, 如成本高、能耗大、设备腐蚀严重、操作危险、产品稳定性差、很容易解聚还原成普通的可溶性硫黄等。

目前, 德国公司已制备出用于橡胶硫化的硫黄微胶囊产品^[3-4]。美国公司也开发出硫黄微胶囊产品, 该产品主要用于制备一种橡胶自修复材料混合物^[5]。此外, 北京橡胶工业研究设计院提

出了表面包覆硫黄的研究构想^[6], 并且采用溶胶-凝胶法对硫黄进行包覆, 测试了其加入橡胶中的实际应用性能^[7]。

本工作以升华硫为芯材、聚脲为壳材, 采用界面聚合法制备聚脲硫黄微胶囊, 研究反应时间和乙二胺(EDA)/甲苯二异氰酸酯(TDI)摩尔比对微胶囊产量的影响以及微胶囊包覆率的影响因素, 并对该微胶囊进行表征。

1 实验

1.1 主要原材料

升华硫, 化学纯, 天津市赢达稀贵化学试剂厂产品; 明胶(生化试剂)、EDA(分析纯)和 TDI(分析纯), 天津市福晨化学试剂厂产品; 乳化剂(牌号 OP-10)和二氯甲烷(分析纯), 北京化工厂产品。

1.2 试验设备和仪器

SHZ-D 型循环水式真空泵和 ZNHW 型电热套, 河南巩义市英峪予华仪器有限责任公司产品; T-200 型电子天平, 江苏常熟市双杰测试仪器厂产品; FM200 型实验室高速剪切分散乳化机, 上海弗鲁克流体机械制造有限公司产品; WG2003 型台式干燥箱, 重庆实验室设备一分厂产品; 傅里叶转换红外光谱仪(FTIR), 美国 PE 公司产品; Quanta 200F 型扫描电子显微镜(SEM), 美国飞利浦公司产品; 热重(TG)分析仪/204F4 型差示扫描量热(DSC)仪, 德国耐驰公司产品。

1.3 试样制备

硫黄微胶囊的制备步骤如下:①制备含有分散剂的水溶液,再加入乳化剂,加热搅拌,制备出水相;②将硫黄和 TDI 倒入烧杯中,搅拌 2 min,制备出油相;③将油相缓慢加入水相中,用高速剪切乳化机剪切乳化形成悬浮液,将悬浮液移至四口烧瓶中;④连通冷凝回流水装置,用恒压滴液漏斗向四口烧瓶中滴加含有 EDA 的水溶液,控制滴加速度,搅拌速率为 $150 \sim 800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,温度控制在 40°C ,反应若干小时;⑤降至室温,抽滤、水洗、放入烘箱中干燥,即可得到聚脲硫黄微胶囊粗产品。

1.4 测试分析

包覆率是指被包覆严密的微胶囊占微胶囊粗产品的比例。硫黄可被二氯甲烷浸取,而包覆的硫黄基本不能溶出,因此可采用二氯甲烷淋洗微胶囊产品测定包覆率^[8]。包覆率(E)计算公式如下:

$$E = \frac{M_w}{M_s} \times 100\%$$

式中 M_s ——硫黄微胶囊粗产品的质量;

M_w ——二氯甲烷淋洗硫黄微胶囊粗产品后产品的质量。

采用 SEM 对硫黄微胶囊产品的外观形貌进行观察,样品表面喷金;采用 FTIR 测定聚脲壳材和微胶囊的红外光谱;采用 TG 分析仪/DSC 仪对硫黄微胶囊进行热分析,测试条件为:温度 室温 $\sim 800^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气气氛。

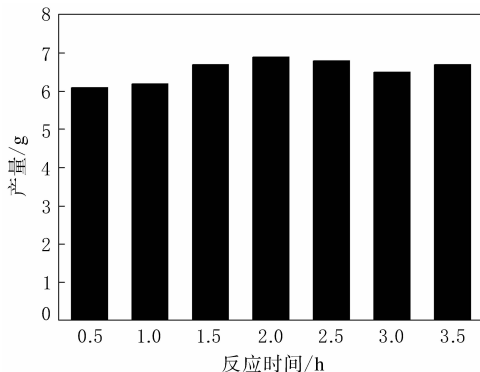
2 结果与讨论

2.1 反应时间和单体比对微胶囊产量的影响

反应时间对微胶囊产量的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,反应时间为 2 h 时微胶囊产量最大。总体而言,反应时间对微胶囊产量的影响不大。这是由于单体 TDI 反应活性很大,EDA 在水中扩散速度很快,二者在硫黄表面快速反应,生成的聚脲粒子沉积在硫黄表面,从而包覆硫黄。考虑到能耗和成本,后续试验选取的反应时间为 2 h。

TDI 为双官能度单体分子,EDA 为四官能度单体分子,理论上讲,当 TDI/EDA 摩尔比为 1

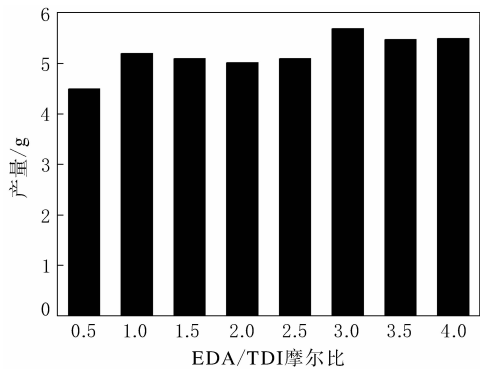


反应温度为 40°C ;硫黄、TDI 和 EDA 用量分别为 2, 5 和 6 g。

图 1 反应时间对微胶囊产量的影响

时,体系就能反应生成体型高分子。

EDA/TDI 摩尔比对微胶囊产量的影响如图 2 所示。



硫黄用量为 2 g, TDI 用量为 3.5 g, 反应时间为 2 h。

图 2 EDA/TDI 摩尔比对微胶囊产量的影响

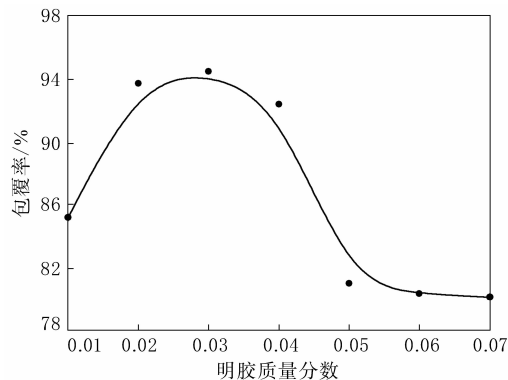
从图 2 可以看出,EDA/TDI 摩尔比为 0.5 时微胶囊产量最小。当 EDA/TDI 摩尔比大于 1 时,微胶囊产量基本不变,试验结果与理论分析基本吻合。考虑到参与反应后 EDA 衍生物仲胺上氢的反应活性大幅度降低,同时,EDA 具有一定的挥发性以及异氰酸酯与水发生反应,后续试验选取的 EDA/TDI 摩尔比为 1.5。

2.2 微胶囊包覆率的影响因素

2.2.1 明胶质量分数

高分子物质往往具有增稠作用,是能够很好地保持悬浮液稳定的分散剂。本试验采用明胶作为体系的分散剂,研究明胶质量分数对微胶囊包覆率的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着明胶质量分数的增大,微胶囊的包覆率先增大后减小。这是由于明胶作



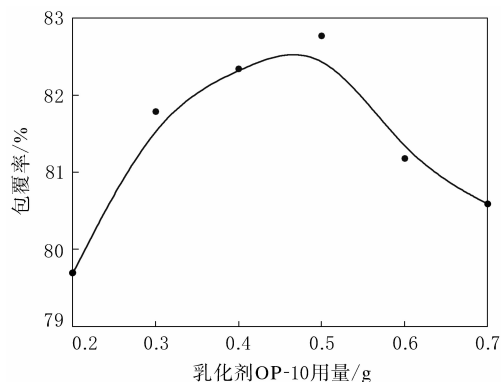
搅拌速率为 $550 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 乳化剂 OP-10 用量为 0.2 g ,
水油相比为 1。

图 3 明胶质量分数对微胶囊包覆率的影响

为分散剂时在硫黄表面形成吸附膜,使界面粘度增大,阻止了硫黄颗粒的聚结,使体系更加稳定。但当明胶质量分数大于 0.03 时,微胶囊的包覆率减小。这是由于过量的明胶分子之间有吸附架桥作用,造成絮凝现象,使悬浮体系变得不稳定。

2.2.2 乳化剂用量

为了保持硫黄悬浮液稳定,需要加入一定量的表面活性剂,以减小界面张力,使硫黄颗粒相互碰撞时不易聚结。本试验采用 OP-10 作为乳化剂,其用量对微胶囊包覆率的影响结果如图 4 所示。



搅拌速率为 $550 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 明胶质量分数为 0.02, 水油相比为 1。

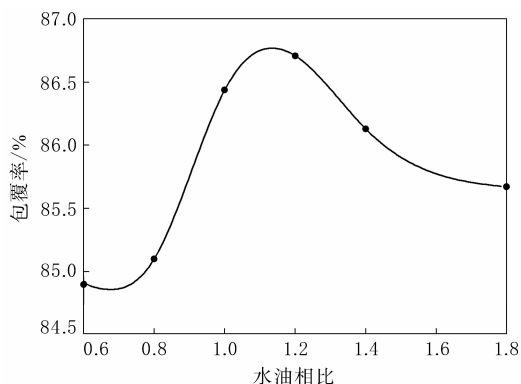
图 4 乳化剂 OP-10 用量对微胶囊包覆率的影响

从图 4 可以看出,随着乳化剂 OP-10 用量的增大,微胶囊的包覆率先增大后减小。这是由于乳化剂可以在油-水界面吸附形成具有一定强度的界面膜,对硫黄有保护作用,有利于制备出粒度均一、表面形貌较好、包覆率高的微胶囊。但是当乳化剂 OP-10 用量大于 0.5 g 时包覆率有所减

小,这是由于过量的乳化剂会形成胶束,使颗粒之间发生聚结,从而导致包覆率下降。

2.2.3 水油相比

水油相比对微胶囊包覆率的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着水油相比的增大,微胶囊的包覆率先增大后减小,当水油相比为 1.2 时微胶囊的包覆效果最好。这是由于水油相比较低时,悬浮体系不稳定,密度大的硫黄可能发生沉降,致使部分硫黄没有被包覆;而当水油相比过高时,悬浮体系变得更粘稠,颗粒之间容易发生聚集。



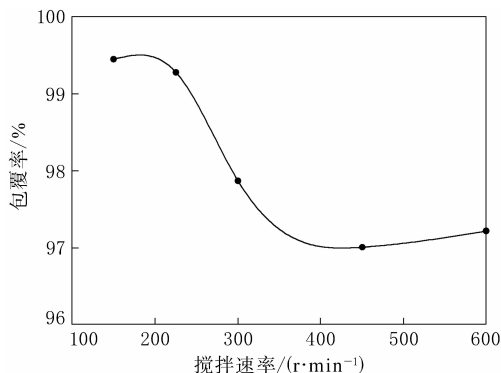
搅拌速率为 $550 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 明胶质量分数为 0.03,
乳化剂 OP-10 用量为 0.2 g 。

图 5 水油相比对微胶囊包覆率的影响

2.2.4 搅拌速率

为了保持在反应中形成稳定的连续相,防止产生的聚合物出现结块现象,反应需要保持一定的搅拌速率,以使反应物受热均匀,壳材有效地包覆芯材,从而得到均匀单一的颗粒状微胶囊。

搅拌速率对微胶囊包覆率的影响如图 6 所示。



明胶质量分数为 0.03, 乳化剂 OP-10 用量为 0.2 g , 水油相比为 1。

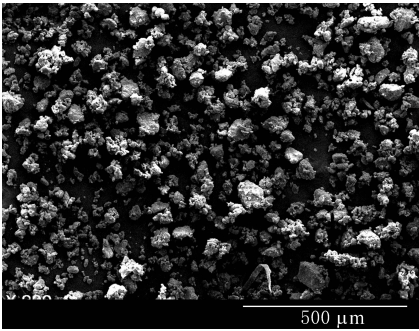
图 6 搅拌速率对微胶囊包覆率的影响

从图6可以看出,随着搅拌速率的增大,微胶囊的包覆率呈下降趋势。这是由于强烈的搅拌会改变反应的发生位置,甚至改变过程的性质,生成的聚脲粒子沉积在水中而没有沉积在硫黄表面形成微胶囊。

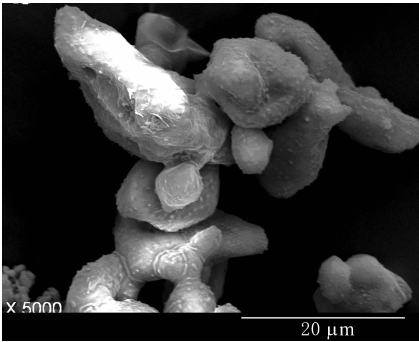
2.3 聚脲硫黄微胶囊的表征

2.3.1 SEM分析

硫黄颗粒和聚脲硫黄微胶囊的SEM照片分别如图7和8所示。



(a)放大200倍



(b)放大5000倍

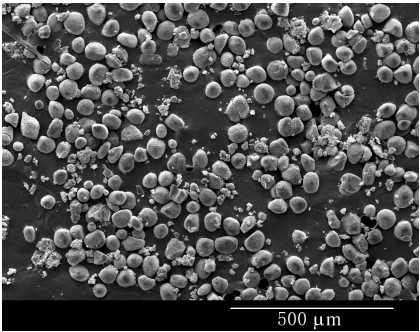
图7 硫黄颗粒的SEM照片

从图7和8可以看出,硫黄颗粒粒径分布不均匀,形态不规则,颗粒之间有粘结。对比硫黄颗粒,聚脲硫黄微胶囊粒径分布均匀,大部分呈规则的球形,表面光滑,颗粒之间不粘连,包覆十分致密。

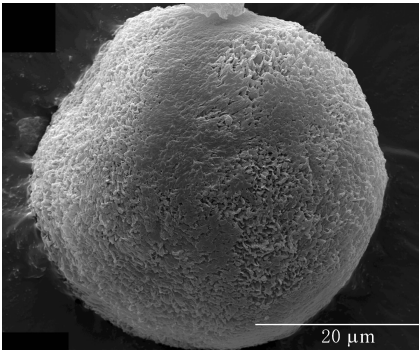
2.3.2 FTIR分析

不含硫黄的聚脲的FTIR谱如图9所示。从图9可以看出,3 316 cm⁻¹处对应伯胺的N—H及其氢键缔合伸缩振动吸收;2 278 cm⁻¹处对应残留异氰酸酯—NCO的伸缩振动吸收;1 642和1 549 cm⁻¹处对应苯环的C=C伸缩振动吸收;1 592 cm⁻¹处对应伯胺的N—H面外弯曲振动吸收。

包覆硫黄的聚脲微胶囊的FTIR谱如图10



(a)放大200倍



(b)放大5000倍

微胶囊制备条件:搅拌速率 350 r·min⁻¹,明胶质量分数 0.03,乳化剂 OP-10 用量 0.2 g,水油相比 1。

图8 聚脲硫黄微胶囊的SEM照片

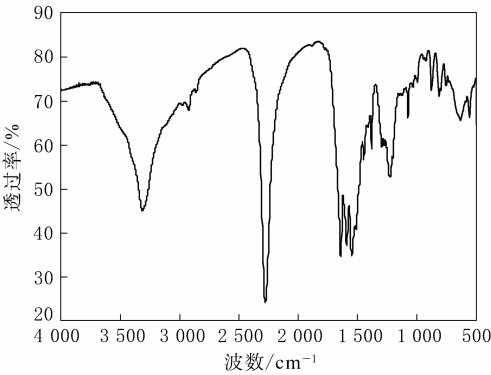
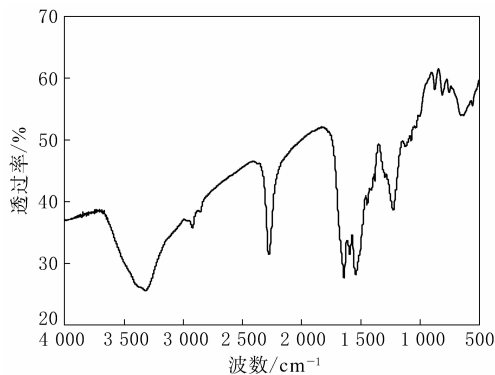


图9 聚脲的FTIR谱

所示。从图10可以看出,3 319 cm⁻¹处对应伯胺的N—H及其氢键缔合伸缩振动吸收;2 277 cm⁻¹处对应残留异氰酸酯—NCO的伸缩振动吸收;1 642和1 545 cm⁻¹处对应苯环的C=C伸缩振动吸收;1 448 cm⁻¹处对应苯环的骨架振动吸收;1 594 cm⁻¹处对应伯胺的N—H面外弯曲振动吸收。分析可见,硫黄微胶囊的红外特征吸收与壳材的红外特征吸收相似,这说明聚脲硫黄微胶囊的制备是成功的。异氰酸酯由于累积双键



注同图 8。

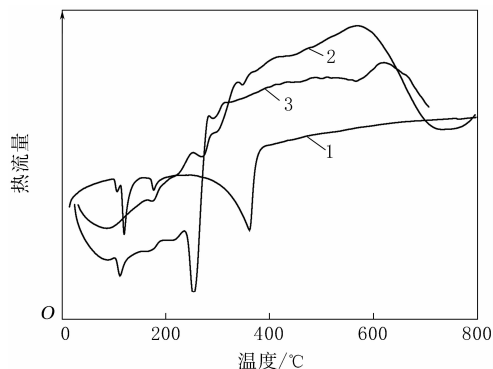
图 10 聚脲硫黄微胶囊的 FTIR 谱

的能量非常高,即使其含量很低,反映到红外光谱上其吸收峰也是很高的。与聚脲的红外光谱相比,微胶囊的异氰酸酯吸收峰大幅度降低,这从侧面证明聚脲硫黄微胶囊中硫黄的含量很高。

2.3.3 热分析

硫黄、聚脲和微胶囊的 DSC 曲线如图 11 所示。

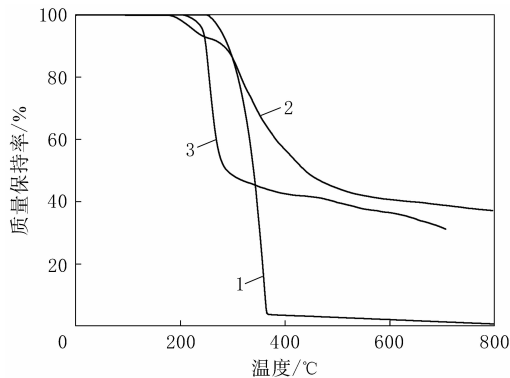
从图 11 可以看出:硫黄在 115 °C 时出现吸热峰,这是因为硫黄融化吸热;在 362 °C 时出现吸热峰,这是因为硫黄汽化。聚脲在 300 °C 附近出现小的吸热峰,这是因为聚脲的部分分解;在 600 °C 以后出现吸热峰,这是因为聚脲的进一步分解。微胶囊在 115 °C 时出现吸热峰,这是因为微胶囊中硫黄的融化;在 260 °C 时出现吸热峰,这是因为聚脲壳材的部分分解。以上结果证明聚脲硫黄微胶囊的制备是成功的。



1—硫黄;2—聚脲;3—微胶囊。其余注同图 8。

图 11 硫黄、聚脲和微胶囊的 DSC 曲线

硫黄、聚脲和微胶囊的 TG 曲线如图 12 所示。从图 12 可以看出:硫黄从 230 °C 开始质量减小,到 360 °C 时质量损失率达到 96%。聚脲从



注同图 11。

图 12 硫黄、聚脲和微胶囊的 TG 曲线

200 °C 开始质量减小,到 500 °C 时质量损失率为 56%,在 500~800 °C 之间质量减小变得缓慢,质量损失率为 7%。微胶囊从 200 °C 开始质量减小,在 230~290 °C 之间质量损失率达到 52%,在 300~700 °C 之间质量减小变得缓慢,质量损失率为 17%。可以看出,当温度为 200~300 °C 时,微胶囊的质量减小过程与硫黄相似;当温度为 300~700 °C 时,微胶囊的质量减小过程与聚脲相似。

3 结论

(1)反应时间和单体摩尔比对微胶囊产量的影响较小,最佳反应时间为 2 h,EDA/TDI 摩尔比为 1.5。

(2)包覆率随着明胶质量分数、乳化剂 OP-10 用量和水油相比的增大而先增大后减小,随着搅拌速率的增大而呈减小趋势。当明胶质量分数为 0.03、乳化剂 OP-10 用量为 0.5 g、水油相比为 1.2、搅拌速率为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,微胶囊的包覆率较高。

(3)聚脲硫黄微胶囊粒径分布均匀,大部分呈规则的球形,表面光滑,包覆严密,热稳定性较好。

参考文献:

- [1] 王永昌. 橡胶喷霜的成因及防止[J]. 特种橡胶制品, 1996, 17 (6): 12-18.
- [2] 侯永振. 橡胶制品喷霜的原因分析及预防措施[J]. 橡塑资源利用, 2007(1): 18-21.
- [3] 莫妮卡·约布曼, 格拉尔德·拉弗勒, 约瑟夫·萨加拉, 等. 用于橡胶生产的微胶囊及其制备方法[P]. 中国: CN 1681580A, 2005-10-12.

- [4] 莫尼卡·乔布曼,格拉克德·拉弗勒,弗雷尔·亨泽尔,等. 微胶囊化橡胶添加剂及其制备方法[P]. 中国: CN 101263192A, 2008-09-10.
- [5] Gobinath T, Hunt J O, Fracik W P, et al. Self-healing Materials and Use thereof for Extending the Lifespan of a Tire[P]. USA: USP 2008/0173382A1, 2008-07-24.
- [6] 李和平, 岳敏. 不溶性硫黄的研究现状及微胶囊硫黄的研究

构想[J]. 橡胶工业, 2008, 55(1): 59-63.

- [7] 岳敏, 李和平. 表面包覆微胶囊硫黄的制备和应用研究[J]. 橡胶工业, 2008, 55(11): 669-675.
- [8] Hawlader M N A, Uddin M S, Khin M M. Microencapsulated PCM Thermal-Energy Storage System[J]. Appl. Energ., 2003, 74(1/2): 195-202.

收稿日期: 2011-05-14

Preparation and Characterization of Polyurea Microcapsules Filled with Sulfur

LI Jie¹, LIU Hong-yan¹, WANG Shu-jun¹, GU Zheng-ju², YOU Long¹

(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Dazhou Bureau of Science and Technology, Dazhou 636250, China)

Abstract: Using sublimed sulfur as core material and polyurea as shell material, the polyurea microcapsules filled with sulfur were prepared by interfacial polymerization, and the effect of reaction time, molar ratio of ethylenediamine(EDA) and toluene-2, 4-diisocyanate(TDI) on the microcapsule production, and influential factors of microcapsule coating rate were investigated. The results showed that, the reaction time and EDA/TDI molar ratio had little effect on the microcapsule production. The optimal reaction time was 2 h, and the optimal molar ratio of EDA/TDI was 1.5. The microcapsule coating rate was optimized when the mass fraction of gelatin was 0.03, addition level of emulsifier OP-10 was 0.5 g, mass ratio of water phase and oil phase was 1.2, and stirring speed was $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. The microcapsules were in regular form shown in SEM, and the thermal stability was good.

Key words: interfacial polymerization; microcapsule; sulfur

胶粉-橡胶复组合物的乳混或溶混制备方法

中图分类号: TQ330.1⁺1 文献标志码: D

由陈汇宏等申请的专利(公开号 CN 101792546A, 公开日期 2010-08-04)“胶粉-橡胶复组合物的乳混或溶混制备方法”, 提出一种胶粉-橡胶复组合物的乳混或溶混制备方法, 即首先将胶粉或携有粉末辅料的胶粉或其含水浆料或其含软化油物料与橡胶乳液或溶液或尚未干燥的凝固态湿橡胶相混合, 得到胶粉-橡胶复合物中间产物, 然后经脱液处理, 得到固态的胶粉-橡胶复合物产品。该技术方案比现时橡胶制品业用胶粉捏炼进高弹性胶团的处理工艺明显节能, 比湿橡胶干燥过程效率显著提高, 提供的胶粉-橡胶复合物产品能使橡胶产业链的上、中、下游得以紧密衔接, 实现整个产业链的节能、减排、增效。

(本刊编辑部 马 晓)

一种橡胶沥青及其制备方法

中图分类号: TQ321.3 文献标志码: D

由周其强申请的专利(公开号 CN 101792608A, 公开日期 2010-08-04)“一种橡胶沥青及其制备方法”, 涉及的橡胶沥青组成为基质沥青/胶粉改性剂质量比为 $4/(1 \sim 4)$, 胶粉改性剂组成为废轮胎胶粉/己二醇质量比为 $(94 \sim 96)/(6 \sim 4)$ 。橡胶沥青的制备方法为: 将己二醇按比例掺入废轮胎胶粉中, 拌和润湿得胶粉改性剂; 将基质沥青置于反应釜, 加热至 $90 \sim 170^\circ\text{C}$; 按比例向反应釜内加入胶粉改性剂; 在搅拌状态下升温至 $190 \sim 210^\circ\text{C}$, 得橡胶沥青。该橡胶沥青 5°C 下的延伸度为 $13 \sim 19 \text{ cm}$, 25°C 下的针入度为 $68 \sim 75$, 软化点为 $53 \sim 90^\circ\text{C}$, 后工段混合料的油石比可由 $8 \sim 10$ 降低为 $6 \sim 8$, 可用于公路施工混合料的生产 and 屋面隧道防水防漏工程。

(本刊编辑部 马 晓)