

溶剂挥发法制备萃取剂微胶囊*

杨伟伟 骆广生** 伍方昱 龚行楚

(清华大学化学工程联合国家重点实验室 北京 100084)

摘 要 萃取剂微胶囊的制备是利用微囊化方法将萃取剂包覆起来,解决传统液液萃取中的两相相分散、相混合、相分离以及溶剂的损失和设备结构复杂等问题.用简单易控制的溶剂挥发法成功制备了聚砜及聚苯乙烯材料包覆的多种萃取剂(如磷酸三丁酯,2-乙基己基磷酸,三辛胺和 Aliquat 336)微胶囊,并考察了壁材和分散剂的选择对不同萃取剂进行包覆的影响,同时研究了搅拌速度和膜溶液组成对微胶囊的形态、萃取剂包覆量的影响.结果表明,(1)用聚砜作壁材可以包覆磷酸三丁酯、2-乙基己基磷酸,而用聚苯乙烯可以包覆三辛胺、Aliquat 336;(2)对于不同的 O/W 乳液体系,只有选择合适的分散剂,才能得到理想球形状、分散性好的微胶囊;(3)增大搅拌速度可以降低液滴尺度,从而减小微胶囊粒径;(4)膜溶液组成的影响则表现在两个方面,一是膜溶液的粘度和两相界面张力是除搅拌速度外微胶囊粒径的决定因素,二是膜溶液中壁材与萃取剂的比例优化时,才能得到萃取剂包覆量高的微胶囊.

关键词 溶剂挥发, 微胶囊, 萃取

21 世纪的分离科学面临众多的机遇和挑战,能源、资源、环境、生物以及材料等领域为分离科学提出了全新的要求,发展新一代分离技术成为化学工程学科的热点之一.与众多“成熟”技术一样,萃取分离技术也受到新的挑战,主要体现在界面张力大小对混合和分相影响很大,两相的夹带导致二次污染、操作相比不能太大或太小、两相物性有相对高的要求和设备设计和放大相对困难等.然而萃取技术的优点又使其地位不可替代,因此,充分利用萃取技术的优势,结合材料科学的最新成果,发展基于溶剂萃取的新型分离技术成为研究的热点.

20 世纪 70 年代,溶剂固定化技术已经引起了众多研究者的关注,先后出现浸渍树脂、支撑液膜萃取等技术,人们进行了大量的研究,并取得了相当的成果^[1,2].至 20 世纪 90 年代,微胶囊技术得到迅速发展,将微胶囊技术与萃取技术相结合的溶剂微胶囊技术,引起了国内外众多研究者的关注,并得到了迅速发展.萃取剂微胶囊不仅具有萃淋树脂的优点,避免乳化和分相问题,而且在萃取剂包覆量和防止萃取剂流失等方面具有优势^[3].

目前,萃取剂微胶囊的制备主要有 3 大类方法,即相分离法、物理机械法(如溶剂挥发法^[4]、喷

雾干燥法)和聚合反应法(包括原位聚合、界面聚合等方法)^[5-8].在大多数文献中,溶剂微胶囊的制备方法都采用聚合方法^[9-12],然而,聚合法制备微胶囊也有一些无法克服的缺点,比如有些聚合反应耗时很长,聚合反应速度比较慢,同时,其反应设备比较复杂,所需材料等制备成本高,特别是在萃取剂微胶囊的制备过程中存在萃取剂损失量大的问题.如果要将萃取剂微胶囊的制备实现工业化,则更简单、更方便进行控制的制备方法将是急需研究的.

本文用简单易控的搅拌法与溶剂挥发相转移法制备萃取剂微胶囊,研究了不同萃取剂的包覆体系.用聚砜(PSF)和聚苯乙烯(PS)包覆了磷酸三丁酯、三辛胺、Aliquat 336 和 2-乙基己基磷酸几种常用萃取剂.并对萃取剂微胶囊制备过程中的控制条件和微胶囊的形态进行了研究.

1 实验

二氯甲烷、正庚烷、磷酸三丁酯(TBP)、三辛胺(TOA)、Aliquat 336、正辛醇、明胶(Gelatine)、聚乙烯醇(PVA)均为分析纯.2-乙基己基磷酸(D2EHPA)萃取剂采用煤油为稀释剂,其组成为 25 vol% D2EHPA + 75 vol% 煤油.聚砜(PSF,粘度 0.56)从 BoXiong Chemical Industry 购得.

* 2003-12-31 收稿,2004-02-27 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20176022);** 通讯联系人

将待包覆的萃取剂和微胶囊的壁材按一定配比溶于二氯甲烷,形成均相有机溶液.水相为含有不同种类和不同浓度分散剂的水溶液.在相比(体积比 1:10)、搅拌速度 720 r/min 条件下将有机相分散到连续的水相中,制得水包油分散体系.在常温常压条件下进行二氯甲烷溶剂挥发,溶剂挥发时间为 3 h.待微胶囊壁材固化成膜后,离心分离出萃取剂微胶囊,并用去离子水多次洗涤,去除分散剂.洗涤后的微胶囊浸泡于去离子水中待用.

微胶囊的测量方法是用显微镜拍取微胶囊照片,同时拍下标尺.根据标尺测量微胶囊的粒径,并统计得到平均直径.用扫描电镜观察其表面结构.

萃取剂包覆量的测量是将含有萃取剂的微胶囊 20℃、-0.09 MPa 干燥后,称重;再用正庚烷萃取出芯材内的萃取剂后,离心得微胶囊壳,干燥后称重,两次重量差为微胶囊包覆萃取剂的量.

仪器采用显微镜为上海光学仪器厂双目生物显微镜 XSP-8C;数码相机为 Nikon E995.

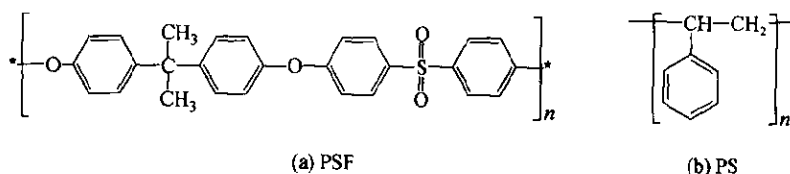


Fig. 1 Structural formula of PSF and PS

2.2 分散剂的影响

在溶剂挥发相转移制备微胶囊过程中,分散剂起着十分重要的作用.因为必须先搅拌分散液滴,而后进行溶剂挥发,这个过程时间比较长,因此液滴的分散稳定性很重要,它决定了微胶囊的大小和均匀性.为了保证液滴的分散性,就要在水相中添加分散剂.分散剂可以吸附在有机液滴表面,并且能增加连续相的粘度,这些都有利于防止微胶囊的聚并.

在实验中,我们尝试在不加分散剂,而只使用表面活性剂的乳液体系制备微胶囊.结果是所制得的微胶囊严重团聚成块状,无法得到形态较好的萃取剂微胶囊.

一种分散剂并不是对所有的乳化体系都有效,因此在萃取剂微胶囊的制备过程中,针对不同的包覆体系选择合适的分散剂也就变得十分重要.在制备过程中,尝试了 PVA、明胶等多种分散剂,结果显示,对于不同的体系,分散剂对微胶囊球形状、单分散性的好坏起到关键性影响,如

2 结果与讨论

2.1 壁材的选择

萃取剂的包覆比起生物中酶、药品的包覆具有更大的难度,因为有机溶剂一般会对包覆的膜材料产生腐蚀、溶胀,因此,在壁材的选择上更具难度.

本文选择了聚砜和聚苯乙烯作为研究对象(图 1).它们都是热塑性树脂,化学稳定性好,能较好地耐酸、碱和脂肪烃溶剂,并具有良好的耐热性、耐寒性和高温抗蠕变性.其应用范围很广,也是制膜常用材料.实验中,我们对各种萃取剂进行壁材选择试验,结果发现,用聚砜膜可以很好地对中性萃取剂 TBP 和酸性萃取剂 D2EHPA 实现包覆,所得微胶囊稳定性好,而对季铵盐类的 Aliquat 336 和 TOA 进行包覆时,聚砜膜发生比较严重的溶胀现象,微胶囊机械强度很差,而用聚苯乙烯可以对 Aliquat 336 和 TOA 进行包覆,所得微胶囊强度足够,稳定性也好.

图 2(a)为 7 g 聚砜和 9 mL 的 TBP 溶于 90 mL 二氯甲烷作为分散相,连续相是 0.1 wt% PVA 水溶液,此时可以得到较理想的球状的聚砜包覆 TBP 微胶囊.而同样用 PVA 作分散剂,却得不到理想的聚砜包覆 D2EHPA 的微胶囊,如图 2(b)所示,分散相为 3 g 聚砜和 2 g 的 25 vol% D2EHPA 和 75 vol% 煤油溶于 50 mL 二氯甲烷,连续相为 0.5 wt% PVA 的水溶液,此时分散剂 PVA 起不到很好的稳定作用,微胶囊团聚比较厉害,图中也可看出,此时的微胶囊球形状较差.与图 2(b)同样的体系和配比,把分散剂换成明胶,此时微胶囊外形就改善很多,如图 2(c)所示.事实上,我们制备所得微胶囊,图 2(a)和(c)中的微胶囊均匀性和分散性均较好,可以方便地用于萃取,而图 2(b)中的微胶囊基本聚成大的团块.可见选用合适的分散剂对制得球状、分散性好的微胶囊是十分关键的.经过实验筛选,得出了待包覆的 4 种萃取剂所适用的分散剂,具体如表 1 所示.

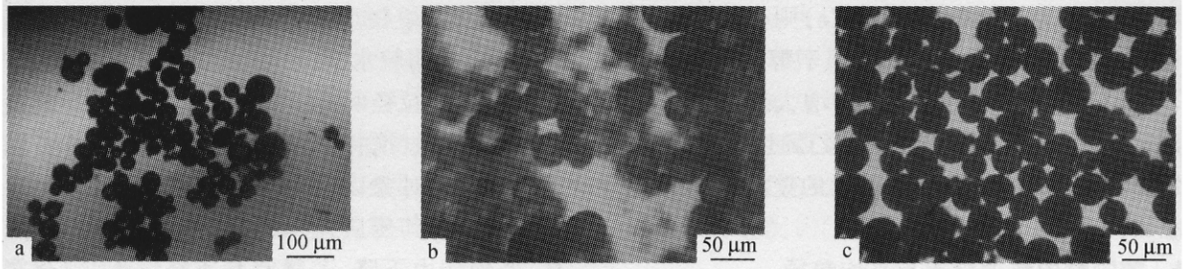


Fig. 2 Micrograph of extractant microcapsules

a) Oil phase PSF:CH₂Cl₂:TBP = 7 g:90 mL:9 mL, water phase 0.1 wt% PVA; b) Oil phase PSF:CH₂Cl₂:D2EHPA = 3 g:50 mL:2 g, water phase 0.5 wt% PVA; c) Oil phase PSF:CH₂Cl₂:D2EHPA = 3 g:50 mL:2 g, water phase 0.5 wt% gelatine

Table 1 The list of the selective dispersant agents

Extractant	Polymer material	Dispersant agent
TBP	PSF	PVA
25 vol% D2EHPA + 75 vol% kerosene	PSF	Gelatine
40 vol% Aliquat 336 + 60% <i>n</i> -Octyl alcohol	PS	Gelatine
TOA	PS	Gelatine

2.3 微胶囊结构

为了得到微胶囊的结构和形态,对于不同体系的微胶囊进行了扫描电镜观察,图3为这些微胶囊的SEM图.从图3可以看到,同样是溶剂挥发相转移的方法,所得的微胶囊表现出不同的外表形态.如图3(a)所示聚砜包覆TBP的微胶囊,其表面相对比较致密光滑.而图3(b)和图3(c)分别是聚砜包覆25 vol% D2EHPA + 75 vol% 煤油和聚苯乙烯包覆TOA的微胶囊,它们表面都有很多规则的坑,表现出一种“高尔夫球状”的特殊形状,

这极大地增大了其比表面积,有利于萃取.这些坑的形成应该是因为在这两个体系中微胶囊形成过程中,由于萃取剂的影响,膜材料固化比较慢,当未完全固化的微胶囊壁相互碰撞时,就在表面上留下了凹痕.从图中还可以看到两种微胶囊表面坑的深度明显不同,对于出现这种表面结构及凹痕的深度存在异同的原因进行分析,可以初步认为这主要是由于萃取剂的影响所造成的,由于萃取剂的不同,其与膜溶剂相互作用能力不同,从而在很大程度上影响到膜溶液的性质,如表面张力、粘度等,溶剂挥发过程中若膜固化很慢,此时微胶囊间的碰撞将在表面留下痕迹,而萃取剂的不同对膜表面的张力、粘度具有很大影响,使得凹痕的深浅出现不同.这方面的研究将在后面专门进行系统的机理研究.图3(d)表明微胶囊不但分布比

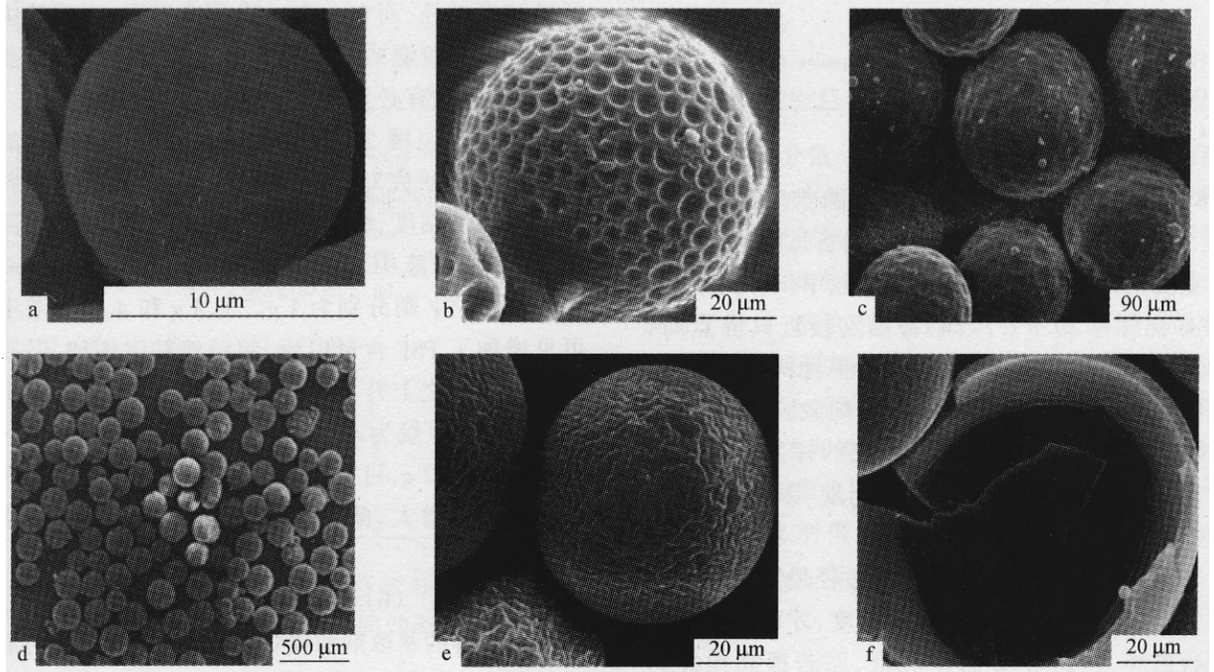


Fig. 3 SEM photos of extractant microcapsules

a) PSF: CH₂Cl₂:TBP = 0.3 g:15 mL:2 mL; b) PSF:CH₂Cl₂:25 vol% D2EHPA = 2 g:25 mL:1 g; c) PS:CH₂Cl₂:TOA = 4 g:25 mL:1 g; d) PS:CH₂Cl₂:TOA = 4 g:25 mL:1 g; e) PS:CH₂Cl₂:Aliquat 336 = 3 g:25 mL:1 g; f) PS:CH₂Cl₂:Aliquat 336 = 3 g:25 mL:1 g

较均匀,而且分散性较好.图 3(e)则是聚苯乙烯包覆 40 vol% Aliquat 336 + 60% 正辛醇的微胶囊照片,其表面有很多的褶皱,同样增大了其比表面积.图 3(f)可以清楚地看出聚苯乙烯包覆 40 vol% Aliquat 336 + 60% 正辛醇微胶囊的壁结构与内部空腔结构.

2.4 微胶囊的粒度分布与平均粒径

萃取剂微胶囊的粒径是影响萃取过程的重要因素,为求得微胶囊的平均粒径,利用所得微胶囊显微照片,测得微胶囊的粒径,并对其粒径分布进行了统计.如图 4 所示,油相为 4 g 的 PSF 和 2 g 的 25 vol% D2EHPA + 75 vol% kerosene 溶于 50 mL 的二氯甲烷中,水相为 0.5 wt% 明胶水溶液,搅拌速度为 720 r/min 时制得的微胶囊的粒度分布图.对粒度分布求均值则可求得微胶囊的平均粒径.

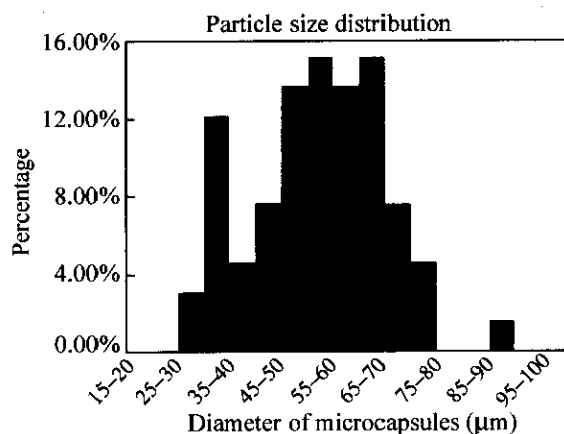


Fig. 4 Particle size distribution of microcapsules

Oil phase PSF:CH₂Cl₂:(25 vol% D2EHPA + 75 vol% kerosene) = 4 g:50 mL:2 g

2.5 温度和搅拌速度

温度和搅拌速度是微胶囊制备过程中两个非常重要的外界条件.由于使用二氯甲烷作为溶剂,其沸点只有 39.8℃,当制备温度接近其沸点时,溶液将出现剧烈沸腾现象.此时膜材料成片状、团状瞬间固化析出,无法得到萃取剂微胶囊.而当温度较低(低于常温)时,二氯甲烷的挥发速度相对较慢,这会增长微胶囊的制备周期.因此,实验中均采用常温操作.

而搅拌速度是对微胶囊的粒径最直接的影响因素.只有搅拌速度达到一定程度,才可以对油相进行破碎,从而形成 O/W 乳液.而若提高搅拌速度,还可以降低乳液液滴的直径,从而减小微胶囊的粒径,如图 5 所示,制备微胶囊的膜溶液均为

1 g TOA 和 4 g PS 溶于 25 mL 的二氯甲烷,连续相为 0.5 wt% 明胶水溶液,增大搅拌速度,则制得的微胶囊平均粒径明显下降.因此,萃取剂微胶囊的大小可以通过搅拌速度来有效地控制,这要根据萃取分离的对象以及分离要求来确定,因为当微胶囊较小时其传质速率较高,但填充柱的压降提高,处理能力下降.若微胶囊直径增大,则会有利于减小压降,提高处理能力,但传质速率会下降.

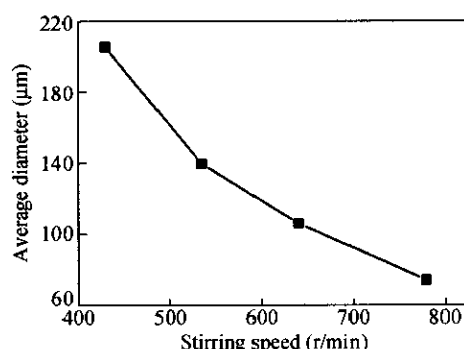


Fig. 5 Influence of the stirring speed

Oil phase: 1 g TOA + 4 g PS in 50 mL dichloromethane

2.6 膜溶液组成对微胶囊粒径及萃取剂包覆量的影响

为了使微胶囊有比较好的萃取效果,控制好其粒径和萃取剂的包覆量是至关重要的两个方面.对微胶囊的粒径最直观的影响因素是搅拌速度,增大搅拌速度将可以降低液滴的直径,从而降低微胶囊粒径.而在一定的搅拌速度下,膜溶液组成也会对微胶囊的粒径和萃取剂包覆量产生明显的影响,因此有必要对其进行研究.

以 PSF 包覆 25 vol% D2EHPA + 75 vol% 煤油的微胶囊为研究对象.图 6 中横坐标为制备微胶囊的膜溶液粘度,纵坐标为微胶囊平均粒径.如图 6(a)中,膜溶液中二氯甲烷与萃取剂均为 50 mL 和 2 g,而 PSF 则分别为 1 g、2 g、3 g 和 4 g,从图中可见增加了 PSF 含量以后,膜溶液粘度增加,微胶囊的粒径随之上升.而图 6(b)则是固定膜溶液中 PSF 与二氯甲烷为 4 g 和 50 mL,萃取剂则分别为 5 g、4 g、3 g 和 2 g,可见随着萃取剂用量的减少,膜溶液的粘度增大,此时所得微胶囊粒径也随之增大.

对图 6(a)、(b)两图进行比较,这两图中溶剂二氯甲烷溶解的萃取剂和膜材料比例不同,则当所形成的膜溶液粘度相同时,制得的微胶囊粒径并不相同,例如图 6(a)中从横坐标粘度 10 mPa·s 处读得此

时微胶囊粒径约 $55 \mu\text{m}$, 而从图 6(b) 横坐标粘度 $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 处读得的微胶囊粒径为约 $38 \mu\text{m}$, 差别比较明显. 这是因为当 PSF 与萃取剂溶于二氯甲烷中的比例不同时, 虽然形成的膜溶液粘度相同, 但它们与连续相水溶液的界面张力差别还是比较大的(表 2). 因此, 膜溶液配比对微胶囊的粒径的影响与其粘度和界面张力两方面有关.

从表 2 还可以看出, 膜材料 PSF 与萃取剂比例为 3:2(wt) 时, 其包覆量最大, 单纯增加膜溶液中 PSF 比例或单纯增加萃取剂含量, 不一定可以提高萃取剂包覆量. 而是两者比例合适时, 其包覆量最大. 经过优化实验, 得到 4 种萃取剂分别包覆量最大时的配比(表 3).

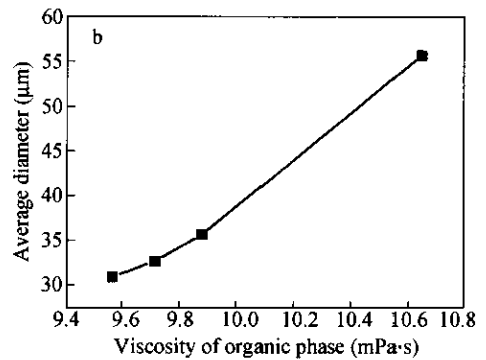
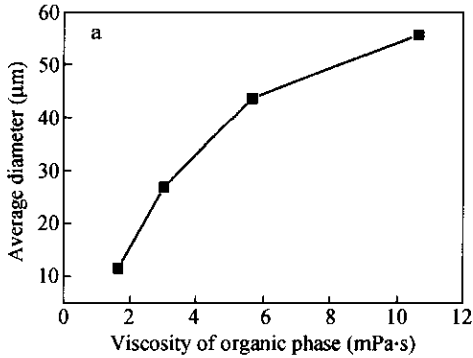


Fig. 6 Average diameter of PSF microcapsules containing 25 vol% D2EHPA + 75 vol% kerosene

a) Oil phase: 2 g extractant + 1 g, 2 g, 3 g and 4 g PSF respectively in 50 ml dichloromethane; b) Oil phase: 4 g PSF + 5 g, 4 g, 3 g and 2 g extractant respectively in 50 mL dichloromethane

Table 2 Influence of the composition of dispersed phase on encapsulation efficiency

No	Mixture ratio PSF:CH ₂ Cl ₂ : 25 vol% D2EHPA + 75 vol% kerosene	Viscosity of dispersed phase(mPa·s)	Interfacial tension (N·m) ⁻¹	Stirring speed (r/min)	Average diameter (μm)	Encapsulation efficiency (dried microcapsules)(%)
1	1 g:50 mL:2 g	1.652	0.017	720	11.5	26.1
2	2 g:50 mL:2 g	3.040	0.050	720	26.9	45.3
3	3 g:50 mL:2 g	5.662	0.101	720	43.6	59.8
4	4 g:50 mL:2 g	10.648	0.048	720	55.6	59.1
5	4 g:50 mL:3 g	9.880	0.023	720	35.7	36.5
6	4 g:50 mL:4 g	9.713	0.049	720	32.7	32.5
7	4 g:50 mL:5 g	9.566	0.061	720	30.9	45.4

Table 3 The optimal encapsulation efficiency of the microcapsules

Extractant	Shell material	Mixture ratio shell material: CH ₂ Cl ₂ :extractant	Encapsulation efficiency(dried microcapsules)(%)
25 vol% D2EHPA + 75 vol% kerosene 40 vol%	TBP	0.3 g:15 mL:3 mL	47.0
	PSF	3 g:50 mL:2 g	59.8
Aliquat336 + 60% <i>n</i> -Octyl alcohol	PS	1 g:25 mL:1 g	75.4
TOA	PS	2 g:25 mL:1 g	37.0

综上所述, 溶剂挥发相转移法制备萃取剂微胶囊时, 壁材、分散剂类型对不同的萃取剂微胶囊

的均匀性和分散性起着关键作用. 选择合适的壁材与分散剂, 才能得到分散性、球形较好的萃取剂微胶囊; 萃取剂微胶囊的表面结构随着壁材、分散剂、包覆的萃取剂的不同而表现出很大的差异, 这是由于壁材、萃取剂与分散剂会改变膜溶液的粘度、两相界面张力以及二氯甲烷挥发的速率, 从而造成微胶囊壁材固化情况不同. 膜溶液的粘度与两相界面张力和搅拌速度是影响微胶囊粒径的决定因素. 溶剂挥发相转移法简单可控, 用它可以制得多种萃取剂微胶囊. 用此方法包覆了 TBP、TOA、D2EHPA、Aliquat 336 多种萃取剂.

REFERENCES

- 1 Wang Y, Wang C Y, Warshawsky A, Berkowitz B. *Separation Science and Technology*, 2003, 38(1): 149 ~ 163
- 2 Li Huachang(李华昌), Zhou Chunshan(周春山), Fu Bin(符斌). *Nonferrous Metals(有色金属)*. 2001, 53(1): 70 ~ 73
- 3 Yang Weiwei(杨伟伟), Luo Guangsheng(骆广生), Gong Xingchu(龚行楚), Wang Jiading(汪家鼎). *Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)*, 2004, 23(1): 24 ~ 27
- 4 Fan Xinghe(范星河), Xie Xiaofeng(谢晓峰), Yasuo Hatate. *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2002, 18(3): 169 ~ 171
- 5 Song Jian(宋健), Chen Lei(陈磊), Li Xiaojun(李效军). *Technology and Applications of Microencapsulation(微胶囊化技术及应用)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001, 15 ~ 17
- 6 Thimma R T, Tammishetti S. *Journal of Microencapsulation*, 2003, 20(2): 203 ~ 211
- 7 Squillante E, Morshed G, Bagchi S. *Journal of Microencapsulation*, 2003, 20(2): 153 ~ 168
- 8 Kiyoyama S, Shiomori K, Kawano Y. *Journal of Microencapsulation*, 2003, 20(4): 497 ~ 509
- 9 Hong K, Park S. *Reactive & Functional Polymers*, 1999, 42: 193 ~ 200
- 10 Fan Xinghe(范星河), Xie Xiaofeng(谢晓峰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 395 ~ 398
- 11 Zhang Kai(张凯), Lei Yi(雷毅), Wang Yuguang(王宇光), Jiang Luxia(江璐霞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 341 ~ 344
- 12 Hirech K, Payan S. *Powder Technology*, 2003, 130: 324 ~ 330

PREPARATION OF EXTRACTANT MICROCAPSULES BY SOLVENT EVAPORATION METHOD

YANG Weiwei, LUO Guangsheng, WU Fangyu, GONG Xingchu

(*State Key Lab of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract To encapsulate extractants by method of microencapsulation can solve the problems of phase dispersion, phase mixing, phase separation, the leakage of extractant, as well as complicated structure of equipment in the extraction process. In the present work polysulfone and polystyrene as polymer materials were used to encapsulate the extractants such as TBP, D2EHPA, TOA, Aliquat 336 *etc* by means of solvent evaporation. The influence of shell materials, dispersants, stirring speed and composition of the organic phase has been investigated. The experimental results showed that TBP and D2EHPA were successfully encapsulated with polysulfone as the shell material while for the preparation of TOA and Aliquat 336 the shell material of polystyrene should be applied. The spherical shape and monodispersity of the microcapsules were related to the dispersion agent used in the O/W system. The mean diameter of the microcapsules decreased greatly with an increase of the stirring speed. Besides the stirring speed, the viscosity of polymer solution and the interfacial tension of working systems are the major factors that influence the size of the microcapsules. An optimal encapsulation efficiency of the microcapsules was reached when the content ratio of the shell material to the extractant in the polymer solution was optimized.

Key words Solvent evaporation, Microcapsule, Extraction