

聚[2-(甲基丙烯酰氧)乙基三甲基氯化铵]/阿拉伯胶 复凝聚法十二醇微胶囊的制备*

孔祥正** 廉 洁 朱晓丽 顾相伶 张志国

(济南大学化学化工学院 济南 250022)

摘 要 将聚[2-(甲基丙烯酰氧)乙基三甲基氯化铵](PMTc)和阿拉伯胶(GA)在一定条件下进行了复凝聚,并对影响复凝聚实验的壁材配比、壁材浓度、离子强度等因素进行了考察.实验结果表明,PMTc与GA配比为1/3.22,壁材总浓度为4%时复凝聚效率最高.体系中不同浓度的氯化钠的存在会对复凝聚起到不同程度的抑制作用.在实验确定的最佳复凝聚条件下以有机小分子化合物十二醇作为芯材进行了包覆,制备了不同壁芯比例的微胶囊.对微胶囊的包覆率及载药量进行了测量,并对它们的释放行为进行了考察.包覆有十二醇的复合微胶囊大小一般在几微米.随着壁材与芯材比例的增大,胶囊载药量逐渐降低,微胶囊释放十二醇的速率明显变小,但包覆率却无明显变化规律.

关键词 聚[2-(甲基丙烯酰氧)乙基三甲基氯化铵],阿拉伯胶,复凝聚,微胶囊

在对农林业虫害灾难的防治上,农药起到了举足轻重的作用.但由于使用不当及农药自身存在的一些问题,由农药的施用而引起的负面影响已经引起人们的极大关注.可持续发展战略正在改变世界农药工业的结构,它通过各种法规来限制高毒、高残留农药品种的生产和使用,同时也给对环境友善的农药提供了新的机会.目前,人们正在积极探索防虫害新药剂,而利用昆虫激素来防治虫害是近几十年来迅速发展的一项新技术.昆虫激素杀虫剂因具有无残留毒物,不污染环境,对人畜及其他生物比较安全,对虫害具有选择性,使用微量即能发挥作用等优点而被誉为第三代杀虫剂.但是昆虫激素类农药若直接施用自然界中也存在易分解,残效期短,田间药效维持时间短,易受环境影响等问题.而利用包覆技术将昆虫激素包覆在高分子材料中制成微胶囊缓释剂,可以在很大程度上解决上述问题^[1,2].

在微胶囊的众多制备方法中,复凝聚法是较常使用的,它是利用两种带相反电荷的高分子材料作包囊材料(又称壁材、囊皮),将芯材分散在形成壁材物质的水溶液中,在一定条件下相反电荷的高分子材料相互作用,形成复合物后溶解度降低,自溶液中凝聚析出而成胶囊^[3].

在复凝聚法制备微胶囊实验中,人们目前研究最多的两种高分子材料是明胶和阿拉伯

胶^[4~8].此外,也有采用天然高分子壳聚糖、海藻酸钠等为壁材的^[9,10].近年来,人们开始逐步将人工合成的聚电解质作为壁材应用到复凝聚领域中,它们或与天然高分子相互作用,或人工合成的高分子间相互作用引起复凝聚的发生.这在很大程度上扩大了复凝聚的范围,促进了复凝聚技术的进步.

聚[2-(甲基丙烯酰氧)乙基三甲基氯化铵](PMTc)是一种性能优良的新型阳离子高分子絮凝剂,其结构式为 $[-CH_2-C(CH_3)(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_3)-]_n-Cl^-$.

PMTc作为一种高分子絮凝剂,其絮凝作用是吸附电中和-吸桥架桥的混凝机理,即首先利用正离子的电中和作用来降低 ζ 电位,使絮凝体系中的荷电胶体离子处于脱稳状态,当脱稳状态一旦出现,即刻发生吸桥架桥作用,使胶体颗粒迅速增大而发生絮凝^[11].

PMTc以其电荷度可控,电荷分布均匀,分子量高,适用范围宽,成本低而备受瞩目,广泛应用于各种工业和生活废水的处理,特别适宜对来自污水厂和化学、石油或造纸厂的工业废水中有机污泥的处理.它还是生物污泥脱水中最有用的助剂.在废水的处理中,PMTc具有投药量少,产污泥量少,处理效率高等优点,中国市场需求日趋加大^[12].近年也有许多使用MTC作为单体进行共聚

* 2007-12-18 收稿,2008-01-10 修稿.国家自然科学基金(基金号 20574031)和山东省自然科学基金(基金号 Z2004B05)资助项目;

** 通讯联系人,E-mail: xzkong@ujn.edu.cn

合制备其他功能材料的报道^[13~15]。方道斌等^[16]将 MTC 的聚合物应用于阴离子染料的脱色,并对其脱色机理进行了探讨。张书香等^[17]用醋酸乙烯酯/PMTC 阳离子无皂乳液改性水泥砂浆,与普通的水泥砂浆相比,该阳离子无皂乳液改性砂浆的抗折强度提高 77%。但是,将 PMTC 作为一种壁材应用到微胶囊的制备领域的研究,就目前而言,还鲜见报道。

本文以 PMTC/GA 作为壁材,以昆虫激素模拟物十二醇为芯材来制备微胶囊,是我们水分散体系环保型生态灭虫剂研究工作的一部分。文中研究了 PMTC 和 GA 这两种带相反电荷的高分子材料的复凝聚行为,探讨了壁芯材配比、壁材总浓度、离子强度等因素对复凝聚的影响,并在此基础上制出了载十二醇微胶囊。

1 实验部分

1.1 试剂

阿拉伯树胶粉(GA),生化试剂,天津广成化学试剂有限公司;2-(甲基丙烯酰氧)乙基三甲基氯化铵(MTC),烟台开发区星火科技有限公司;偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA),分析纯,北京化工研究院;1-十二醇,分析纯,天津博迪化工有限公司;盐酸,分析纯,淄博临淄天德精细化工研究所;氢氧化钠,分析纯,山东省化工研究院;去离子水,自制。

1.2 PMTC 的合成与表征

将 78% 的 MTC 置于四口烧瓶中,加适量蒸馏水稀释至约 35%,通 N_2 15 min,加入引发剂 AIBA,继续通 N_2 10 min,置于 70 °C 恒温水浴中反应 6 h,即得 MTC 的聚合物 PMTC 的水溶液。取适量该溶液加水配成 1.5 mg/mL 的溶液,用注射器配合 GPC 水系过滤头膜过滤后,以硝酸钠水溶液为流动相,用美国 Waters GPC 在 35 °C 下测 PMTC 的分子量(2414 Refractive Index Detector, Ultrahydrogel 120,250,500 3 根柱子串联使用)。

1.3 PMTC/GA 复凝聚及其实验条件探索

为了探讨 PMTC 和 GA 的最佳复凝聚条件,通过各种方法交叉表征,对 PMTC 和 GA 及其复凝聚过程中的某些参数进行了跟踪检测。首先使用 zeta (ζ) 电位法对 PMTC 溶液在不同 pH 值下的 ζ 电位进行了表征。配制浓度为 0.5% 的 PMTC 溶液,分别加入不同量的 1 mol/L NaOH 和 1 mol/L HCl 溶液,以调节 PMTC 溶液至不同的 pH 值,用

英国 Malvern 公司的 Nano-ZS 型粒径仪测量每个 pH 值下该溶液的 ζ 电位。同样的方法测量浓度为 0.5% 的 GA 溶液在不同 pH 值下的 ζ 电位。由此可以帮助了解在不同 pH 值下 PMTC 和 GA 带有多少电荷,由此判断两者复凝聚时的最佳 pH 值。

使用上面的 PMTC 溶液和 GA 水溶液,将后者逐滴加入到一定量的 PMTC 溶液中。用瑞士 Metrohm 公司 712 Conductometer 对滴加过程中溶液电导率的变化进行跟踪测试,同时对该溶液用 Metrohm 公司 662 Photometer (使用波长为 500 nm 单色光)对滴加过程中溶液透光率的变化进行跟踪测试,以了解达到最佳凝聚时 PMTC 和 GA 的相对量。

此外,我们也采用称重法检测不同条件下的凝聚率或壁材利用率。称重法考察壁材利用率时,由于部分凝聚层会不可避免的附着在反应器内壁,若直接收集凝聚层计算壁材利用率,可能会有较大误差,所以我们选择检测复凝聚后清液中的未发生复凝聚的壁材的含量,计算壁材利用率。为避免清液分离时引入悬浮于水相的凝结物,要对其进行过滤以期将凝结物和未凝结物分离。为此进一步做了 PMTC 溶液和 GA 溶液滤纸透过率实验。分别配制 1% ~ 3% 的 GA 和 PMTC 水溶液,取一定质量的溶液常压过滤,滤液烘干后,测定滤液中聚合物量。结果表明两种聚合物透过率能在 95% 以上,最高近 98%。

1.4 其它因素对复凝聚的影响

影响复凝聚的因素很多。我们在确定复凝聚 pH 及两种壁材相对量后,对壁材浓度、凝聚温度及外加盐对复凝聚的影响进行了探索。

考察壁材浓度对复凝聚的影响时,保持 PMTC 和 GA 质量比为 1/3.22,在 30 °C、400 r/min 的搅拌速度下,改变壁材总浓度(1% ~ 13%)进行复凝聚。用称重法确定复凝聚率。

考察盐对复凝聚的影响时,仍保持 PMTC 和 GA 质量比为 1/3.22 及上述实验条件,但恒定壁材总浓度为 4%,分别加入不同质量的氯化钠,进行复凝聚。用称重法确定复凝聚率。

考察反应温度对复凝聚的影响时,恒定以上实验条件,从 10 °C 至 70 °C 改变反应温度,进行复凝聚。用称重法确定复凝聚率。

最后考察了滴加顺序对复凝聚的影响。即在保持以上条件的前提下,分别将 PMTC 溶液加入到 GA 溶液和将 GA 溶液加入到 PMTC 溶液中,检

测两种条件下壁材复凝聚率,进行比较.

1.5 微胶囊的制备与表征

固定 PMTC 与 GA 质量比为 1/3.22,在壁材总浓度分别为 4%和 5%两种条件下,壁芯比(PMTC + GA 与十二醇的质量比)从 8/1 变化到 12/1,另外加入壁材和十二醇总质量 1%的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂,在 400 r/min 下将 PMTC 溶液加入 GA 水溶液中,在 30℃下复凝聚 4 h.

定义包覆在微胶囊中十二醇与体系中加入十二醇的质量比为包覆率 E ,而单位质量复合微胶囊中含有的十二醇量定义为微胶囊的载药量 L ,对两参数进行了测试^[18].准确称取质量 m_1 的该样品,加入一定质量(m_2)的乙醇,超声分散后,用气相色谱仪测定乙醇中十二醇的浓度 c ,载药量 L 按下式计算:

$$\text{载药量 } L(\%) = \frac{m_2 c}{m_1} \times 100$$

$$\text{包覆率 } E(\%) = \frac{m_2 cmw}{(m_1 - m_c)m_0} \times 100$$

其中, m 为反应时加入壁材总量; w 为壁材利用率(份数); m_0 为反应时加入十二醇的总量.

此外,我们亦对微胶囊中十二醇的释放行为进行了检测.称取一定质量的干态样品置于上海一恒公司 LHS-100CL 型恒温恒湿箱中,在 35℃及 50%相对湿度下考察了不同时间时微胶囊中十二醇的含量.用日本 Olympus BX51 型光学显微镜观察微胶囊的形态,用丹东百特仪器有限公司 BT-9300H 型激光粒度分布仪测定微胶囊的粒径及其分布.

2 结果与讨论

2.1 PMTC 的合成与表征

以聚丙烯酸钠为标准物质,对 PMTC 的相对分子量进行了测试,发现其分子量很小(< 1000),但每次合成出的 PMTC 的 GPC 曲线的出峰时间和峰型都基本相同(如图 1).这就说明相同实验条件下合成的 PMTC 分子量及其分布有较好的重复性,这样便不会因每次合成时 PMTC 的组分变化而对后面的包覆实验造成影响.

2.2 壁材对比对复凝聚的影响

首先使用了 zeta 电位方法对复凝聚用两高分子溶液的 ζ 电位进行了测试. PMTC 为季铵盐正离子聚合物,在不同 pH 值下所带电荷量不同.只有当 PMTC 和 GA 在同一 pH 下带有相反电荷时

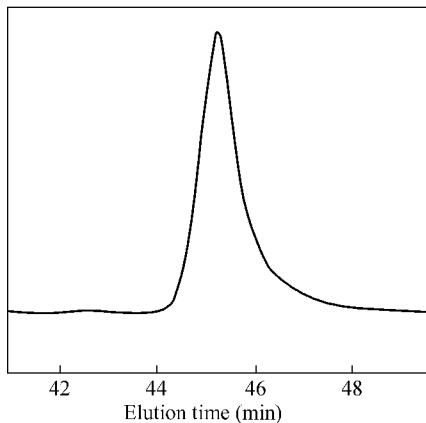


Fig. 1 GPC curve of PMTC

才有望发生复凝聚.原则上说在相同条件下发生复凝聚的两高分子带电量越高且电荷量越接近,壁材利用率就越高.为此,实验中分别测定了 0.5 wt%的 PMTC 和 GA 水溶液在不同 pH 值下的 zeta 电位,结果见图 2.

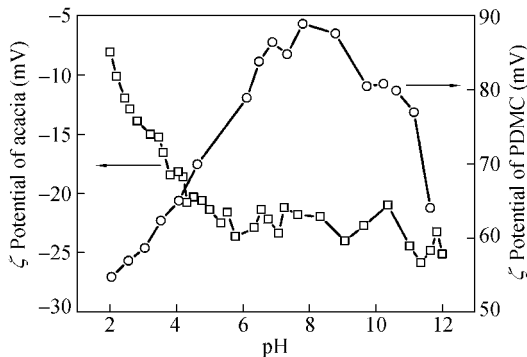


Fig. 2 Zeta potentials of 0.5 wt% PMTC and of 0.5 wt% acacia aqueous solutions at different pH

从图 2 可以看出, pH 在 2~12 的实验范围内 PMTC 皆带正电,GA 一直带负电.这表明二者可以在很宽的 pH 范围内发生复凝聚.但在不同 pH 时二者荷电量发生变化,如 pH = 9 时 GA 在溶液中的 zeta 电位为 -23, PMTC 为 +88;在 pH = 6 时,GA zeta 电位为 -23, PMTC 为 +78;而在 pH = 3 时,GA zeta 电位为 -14, PMTC 为 +59.因此不同 pH 下二者可产生最大复凝聚时两壁材比当有所不同.

因为溶液的电导率可以反映出溶液中离子的浓度及带电情况,而向 PMTC 溶液中逐渐滴加 GA 溶液时,随着复凝聚的进行,溶液中壁材离子浓度及种类的不断变化必然会引起溶液电导率的变化.在复凝聚滴定终点的前后,溶液电导率变化的趋势或变化程度是不同的.据此,我们在将一种壁

材逐渐滴加到另一种壁材溶液的复凝聚过程中测其电导率变化,从而确定壁材的最佳配比.图 3 是将 GA 溶液加入到 PMTC 溶液中时溶液的电导率的变化曲线.

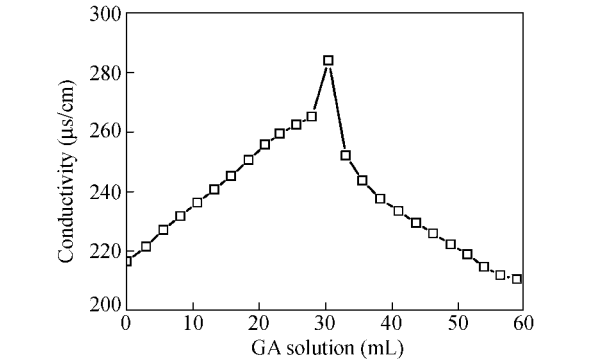


图 3 Conductivity evolutions during complex coacervation by adding 0.5% of acacia solution into 18 mL of 0.2% PMTC solution

从图 3 曲线可以看出,随着 GA 溶液的滴入,溶液电导率逐渐增大,达到一最大值后溶液电导率逐渐减小.由于加入 GA 溶液之前,系统中的电解质全是 PMTC. PMTC 阳离子聚电解质在溶液中的运动能力受到大分子的牵制,电导率不是很高.在滴加 GA 溶液的过程中,PMTC 正离子与 GA 负离子结合形成絮凝物,该过程实际上是 PMTC 聚合物电解质上的氯离子与 GA 分子链上的带负电荷的羧酸根离子的置换反应.而对 GA 而言,也可视为其羧基上的反离子质子或金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)与 PMTC 上的带正电荷的季铵盐发生的置换反应.因此只要 PMTC 和 GA 之间反应没有终止,如图所示,加入 GA 必然导致体系的电导率上升.当加入的 GA 不再有 PMTC 与之发生作用时,由于 GA 溶液电导率小于 PMTC 溶液,PMTC 被稀释,体系电导率开始下降.因此,图中电导率最大值处当对应于加入的 GA 与 PMTC 能够恰好发生完全作用时两者的配比,由图 3 可见,电导率最大值处 GA/PMTC 的比例大约为 1/4.2.

复凝聚过程中发生明显变化的另一特征是其透光率(图 4). PMTC 和 GA 都溶于水,低浓度下皆为均质透明溶液.当将 GA 溶液加入 PMTC 溶液中时,由于凝聚而会使体系变得混浊,从而使其透光率下降.

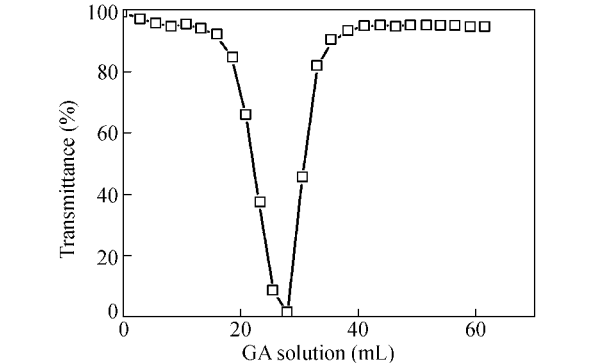


图 4 Transmittance evolutions during complex coacervation by adding 0.5% of acacia solution into 18 mL of 0.2% PMTC solution

由图 4 可以看出,随着 GA 溶液的滴入,溶液透光率先减小,经一最小值后又迅速上升.体系透光率达最小值之前,加入的 PMTC 与 GA 发生复凝聚,导致溶液浑浊而透光率减小.越过最小值后,复凝聚不再产生,GA 的继续加入对形成的凝聚物逐渐稀释,因此随着 GA 溶液的滴入,溶液透光率又逐渐增大.

图中最小值当对应于加入的 GA 刚好于溶液中的 PMTC 发生最大凝聚点.由图可以看出,溶液透光率达到最小值时加入的 GA 溶液为 28 mL. 根据 PMTC 的量和两溶液的浓度可以得知此最小值处 PMTC/GA 质量比为 1/3.9. 此值当为在该条件下两者发生复凝聚的最佳配比.

采用称重法系将复凝聚物静置一段时间,待分层后用滤纸过滤,测试透过滤纸的未凝聚的聚合物.由此计算复凝聚产率或壁材利用率.表 1 中给出了壁材 PMTC 和 GA 不同配比时得到的壁材利用率.

Table 1 Coacervation yield at different PMTC/acacia weight ratios									
PMTC/GA	1/4.95	1/4.46	1/4.07	1/3.97	1/3.46	1/3.22	1/3.19	1/2.98	1/2.48
Coacervation yield (%)	56.29	69.03	79.82	82.75	85.68	89.02	88.44	88.83	70.24

从表 1 可以看出,当 PMTC/GA 质量比为 1/3.22 时,壁材利用率最高,复凝聚进行的程度最大.以上诸方法中,电导率法为 1/4.2,透光率法为 1/3.9,而称重法所得的结果是 1/3.22. 这几种

方法的结果虽基本吻合但也存在着些差异.由于各种测量方法的原理及仪器精密度不同,所测参数各异,所得结果必有所不同.考虑到 PMTC 的溶液和 GA 溶液 pH 都在 5 左右.为了避免调节 pH 带来其它影响,在复凝聚实验中对两壁材溶液未

进行 pH 调节. 此外实验表明 PMTC/GA 在 1/3.2 至 1/3.4 之间壁材利用率都在 90% 左右. 此后实验将 PMTC/GA 固定在 1/3.22.

2.3 壁材浓度对复凝聚的影响

图 5 为 PMTC/GA 质量比为 1/3.22 时,不同壁材总浓度(MTC、GA 总浓度)下复凝聚中壁材的利用率.

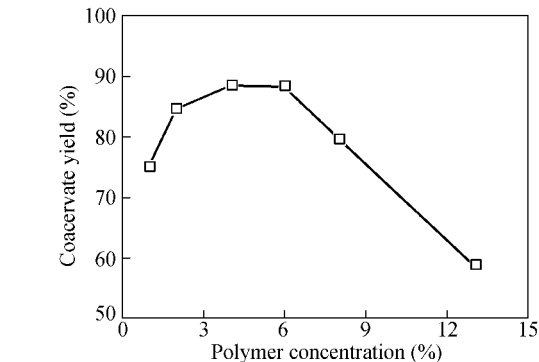


图 5 Effect of wall materials concentration on coacervation yield

从图 5 可以看出,当壁材总浓度为 4% 时,壁材利用率最高,复凝聚进行的程度最大. 这可能是由于体系浓度较低时,复凝聚形成的絮凝物在水中溶解了相当多一部分;复凝聚发生在带有正负两种电荷高分子链之间,这种相互作用在很大程度上依赖于两种复凝聚高分子的自由扩散,而体系浓度较高时,高分子链的扩散必然受到阻碍,因此会抑制复凝聚的发生从而降低壁材的利用率. 因而体系浓度太低和太高都会影响复凝聚的进行.

2.4 其它影响复凝聚的因素

PMTC/GA 比为 1/3.22,壁材总浓度为 4% 时,在体系中加入不同质量的氯化钠,考察了壁材利用率的变化,结果见图 6.

从图 6 可以看出,随着体系中氯化钠质量的增加,壁材利用率逐渐降低. 这是由于无机盐在不同程度上起到抑制复凝聚的作用. 氯化钠的加入提高了体系中氯离子的浓度,PMTC 解离为聚电解质正离子和氯离子的平衡反应受到影响,即平衡离子的优先缔合减少了聚电解质正离子的有效电荷^[19]. 虽然聚电解质高分子链上离子电荷之间的排斥使用使分子链处于伸展状态,但当把小分子电解质加入到聚电解质溶液中时,由于离子电荷的屏蔽效应,使得聚合物链上电荷之间的排斥力降低,分子链大为收缩^[20]. 因此氯化钠的加入不利于反应的进行,复凝聚效率变低.

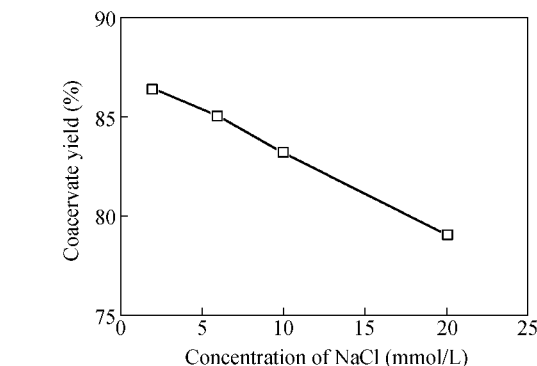


图 6 Effect of NaCl concentration on coacervation yield

图 7 为 PMTC/GA 比为 1/3.22,壁材总浓度为 4%,不同反应温度时复凝聚后壁材的利用情况.

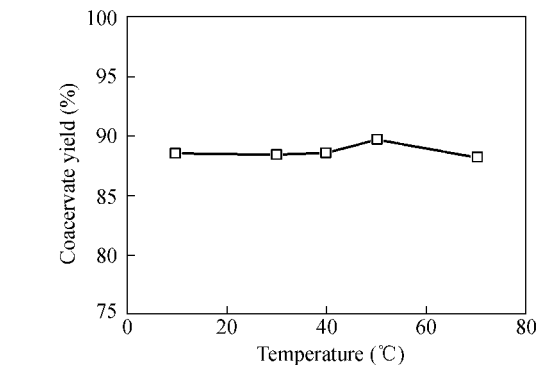


图 7 Effect of temperature on coacervation yield

由图可以看出,复凝聚在 10℃、30℃、40℃、50℃、70℃ 时壁材利用率相差不多,因此反应温度对复凝聚程度影响不是太大. 但由于包覆时若温度过低,所用的囊芯十二醇(熔点 24℃)会固化. 温度过高,囊芯损失度提高,壁材稳定性可能会被破坏,且反应成本也会提高. 综合考虑,选择 30℃ 为复凝聚实验温度.

对于分别采用 GA 溶液滴入 PMTC 溶液或者 PMTC 溶液滴入 GA 溶液两种滴加顺序时,复凝聚所得壁材利用率都在 (90 ± 0.5) %,滴加顺序对复凝聚的影响不明显.

2.5 载药微胶囊的表征

以 PVP 为分散剂,保持 PMTC 与 GA 质量比为 1/3.22,在壁材总浓度分别为 4% 和 5% 两种条件下,将壁/芯比从 8/1 变化到 12/1,包覆十二醇. 表 2 为测得的不同壁/芯比时微胶囊的载药量及包覆率.

从表 2 看出,随着壁芯比的增大,即在相同壁材浓度下降低芯材用量 (C4R8 至 C4R12),在实验进行的两个壁材总浓度下 (4% 和 5%) 其载药量

Table 2 Loading and encapsulation rate of microcapsules at different wall/core ratios

Microcapsules	C4R8 ^a	C4R9	C4R10	C4R12	C5R9	C5R10	C5R12
Coacervate yield (%)	87.92	88.91	87.86	88.08	87.53	88.62	87.93
Loading (%)	4.98	4.54	3.67	3.07	4.95	3.68	3.09
Encapsulation rate (%)	37.32	38.10	33.91	33.83	41.03	33.43	33.48

^a In C4R8,C4 implies the sample was done with 4 wt% polymer (PMTc + GA) concentration, R8 signifies the ratio of polymer/dodecanol was 8/1.

都逐渐降低.在壁芯比相同时(如 C4R9 和 C5R9, C4R10 和 C5R10,C4R12 和 C5R12),两个浓度下十二醇的包覆率几乎相等,即壁材浓度对包覆率影响不明显.

图 8 即为光学显微镜下观察到的载药微胶囊的形态.从图上看,微胶囊分布比较均匀,大小在几个微米级.这与用激光粒度分布仪测得的结果(3.29 μm,图 9)是基本吻合的.

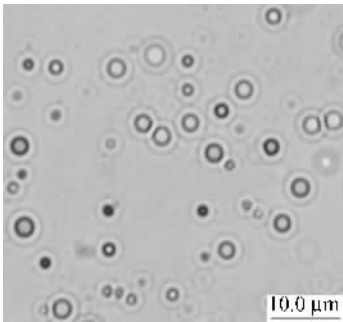


Fig. 8 Optical micrograph of microcapsules (C4R9)

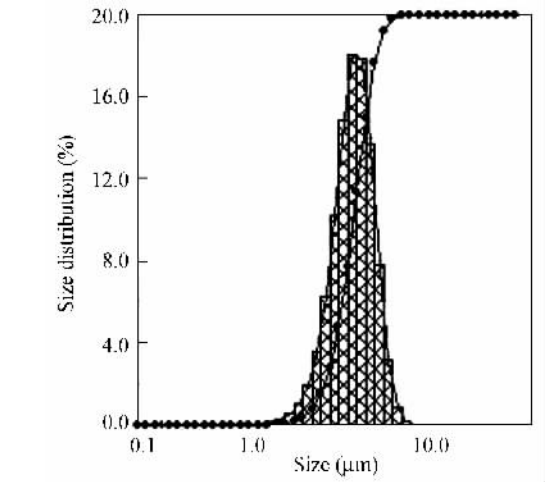


Fig. 9 Size and distributions of microcapsules (C4R9)

将以上试样置于恒湿恒温箱中,每隔一定时间取样,用气相色谱和重量法对样品中残留十二醇进行测试.图 10 给出了由此获得的载有十二醇微胶囊中十二醇的释放曲线.图中纵坐标为某对应时间单位质量微胶囊释放出的十二醇质量占微胶囊最初质量的百分数.

由图可见,随着壁芯比例的增加,即随着制备

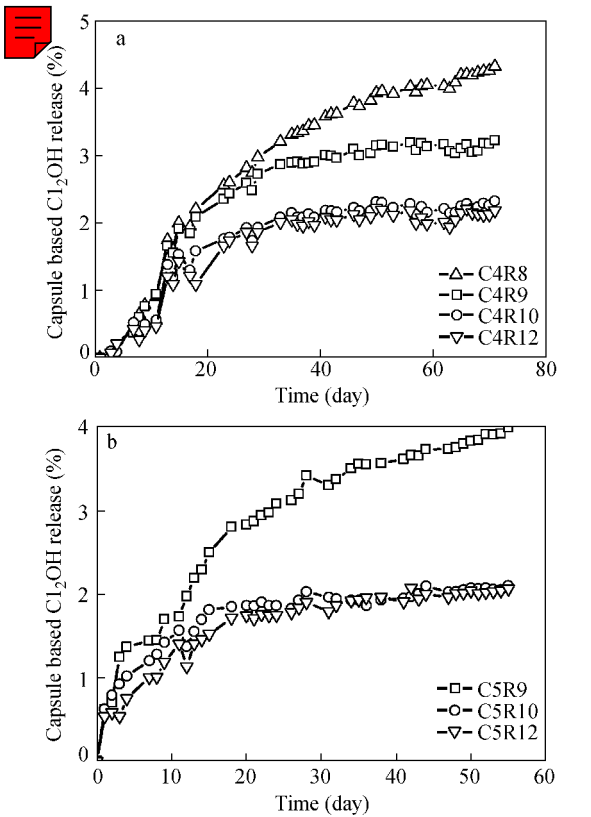


Fig. 10 Effect of wall/core mass ratio in capsule preparation on dodecanol release
a) 4% Polymer concentration ; b) 5% Polymer concentration

微胶囊时加入十二醇量的降低,微胶囊中十二醇释放速率明显变小,壁芯比为 12/1 时微胶囊释放速率最小.表 2 结果表明,不同壁芯比时各试样包覆率变化不大,即壁芯比越大胶囊中十二醇含量越低(表 2),与外界环境浓度差越小,向外扩散的势能越低,因此释放速度越慢.整体上,在释放初期的 20 天内十二醇释放速率较快,随后释放速率明显下降.这可能是由于释放初期,吸附在胶囊表面的十二醇迅速向环境扩散或包埋在胶囊表层的十二醇通过壁材孔径扩散出从而导致了快速释放.对比各试样的释放行为,可见胶囊载药量似乎对其释放起着至关重要的作用.无论是壁材浓度为 4% 还是 5%,当胶囊载药量低于 4% 时,所有试样只有一个较快的短期释放,此后释放基本终止.释放出的十二醇的量一般低于胶囊中含有量的

75% (C4R10、C4R12、C5R10、C5R12). 而当囊载药量高于 4% 时,所有试样的释放时间明显延长. 尤其是 C5R9 和 C4R8,其十二醇含量接近 5%,两个月后仍有明显的释放行为.

3 结论

通过自由基均聚合,制备了阳离子聚[2-(甲基丙烯酰氧)乙基三甲基氯化铵] (PMTC),并将其和带负电荷的阿拉伯胶(GA)在 pH 为 5 左右进行了复凝聚. 结果表明,PMTC 与 GA 质量配比为 1/

3.22,壁材总浓度为 4% 时复凝聚效率最高. 体系中不同浓度氯化钠的存在会对复凝聚起到不同程度的抑制作用. 在实验确定的最佳复凝聚条件下对化合物十二醇作为芯材进行包覆,在相同壁材浓度下降低芯材用量都会降低微胶囊的载药量,壁材浓度对包覆率无明显影响. 在恒温恒湿条件下对微胶囊中包覆的十二醇的释放行为进行了考察. 随着壁材与芯材比例的增大,胶囊载药量逐渐降低,微胶囊释放十二醇的速率明显变小.

REFERENCES

- 1 Kong X Z,Zhao X Y,Zhu X L,Zhang Z G. Polymer Preprints,2007,48(1) 390 ~ 391
- 2 Gu X L,Lian J,Zhu X L,Zhang Z G,Kong X Z. Polymeric Materials Science & Engineering,2007,97 914 ~ 915
- 3 Lu Jifeng(陆继锋),Jin Jinsong(金劲松). Anhui Agricultural Sciences(安徽农业科学),1999,27(3) 201 ~ 203
- 4 Yang Guane(杨官娥),Li Jun(李军),Kuang Ligang(邝立刚),Qi Xiaomei(漆小梅),Li Qingshan(李青山). Chinese Pharmaceutical Journal(中国药学杂志),2006,41(4) 278 ~ 280
- 5 Bhattacharyya A,Argillier J F. Journal of Surface Science and Technology,2005,21(3-4) 161 ~ 168
- 6 Chang C P,Leung T K,Lin S M,Hsu C C. Colloids and Surfaces B Biointerfaces,2006,(50) 136 ~ 140
- 7 Yi Jine(易金娥),Sun Zhilling(孙志良),Liu Jinhui(刘进辉),Xu Jianping(许建平),Zhou Keyan(周可炎). Journal of Hunan Agricultural University(湖南农业大学学报),2006,32(1) 67 ~ 69
- 8 Zhu Xiaoli(朱晓丽),Gu Xiangling(顾相伶),Zhang Zhiguo(张志国),Kong Xiangzheng(孔祥正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(5) 491 ~ 496
- 9 Li Zhulai(李柱来),Wang Jin(王津),Chen Chongze(陈崇泽),Liu Yushu(刘玉树). Natural Product Research and Development(天然产物研究与开发),2005,17(1) 51 ~ 54
- 10 Bayomi M A,Al-Suwayeh S A,El-Helw A M,Mesnad A F. Pharmaceutica Acta Helvetica,1998,73(4) 187 ~ 192
- 11 Zhao Shilin(赵仕林),Zhu Ming(朱明),Luo Yajun(罗娅君). Journal of Sichuan Normal University(四川师范大学学报),2002,25(5) 503 ~ 506
- 12 Luo Yajun(罗娅君),Wang Zhaoli(王照丽). Journal of Sichuan Normal University(四川师范大学学报),2003,26(3) 279 ~ 281
- 13 Zhao Liang(赵亮),Shan Guorong(单国荣),Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(8) 944 ~ 947
- 14 Chen Dongnian(陈冬年),Liu Xiaoguang(刘晓光),Yue Yumei(岳玉梅),Zhang Wende(张文德),Wang Peixin(王丕新). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(9) 1074 ~ 1077
- 15 Chen Min(陈敏),You Bo(游波),Zhou Shuxue(周树学),Wu Limin(武利民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(6) 790 ~ 794
- 16 Fang Daobin(方道斌),Zhou Shaogang(周少钢),Guo Ruiwei(郭睿威). Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报),1995,46(4) 410 ~ 415
- 17 Zhang Shuxiang(张书香),Wang Jingang(王金刚),Zhu Hong(朱宏),Jiang Runtian(姜润田),Li Hui(李辉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(6) 875 ~ 878
- 18 Zhao Xiaoyun(赵小云),Lian Jie(廉洁),Gu Xiangling(顾相伶),Zhu Xiaoli(朱晓丽),Kong Xiangzheng(孔祥正). Journal of University of Jinan (Sci & Tech)(济南大学学报(自然科学版)),2008,22 158 ~ 161
- 19 Song Jian(宋健),Chen Lei(陈磊),Li Xiaojun(李效军). Microcapsulation Technology and Its Application(微胶囊化技术及应用). Beijing(北京) Chemical Industry Press(化学工业出版社),2001. 128 ~ 129
- 20 Peng Xiaohong(彭晓宏),Shen Jiarui(沈家瑞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(6) 736 ~ 740

PREPARATION OF MICROCAPSULES WITH ENCAPSULATED DODECANOL BY COMPLEX COACERVATION OF POLY[2-(METHACRYLOYLOXY)-ETHYLTRIMETHYL AMMONIUM CHLORIDE] AND ACACIA

KONG Xiang Zheng, LIAN Jie, ZHU Xiaoli, GU Xiangling, ZHANG Zhiguo

(College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

Abstract Positively charged Poly[2-(methacryloyloxy) ethyltrimethylammonium chloride] (PMTC), which has been often used as cationic polymeric flocculants, was chosen to coacervate with acacia to form microcapsules. As a simulacrum of insect sex pheromone molecule, dodecanol was used as the core material in this study. PMTC was prepared by polymerizing monomer [2-(methacryloyloxy) ethyltrimethylammonium chloride] (MTC) with 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydro-chloride as initiator at 70°C. Complex coacervation of PMTC and acacia was optimized by varying experimental conditions, *i. e.* PMTC to acacia ratio, total polymer concentration and ionic strength *etc.* It was observed that maximum complex coacervation yield of 90% could be achieved with polymer concentration of 4% and the acacia/PMTC mass ratio of 3.22. Coacervation temperature and the order of polyelectrolite solution addition (*i. e.* acacia added into PMTC solution or inversely) had no important effect on coacervation yield. Complex coacervation was partially suppressed by addition of sodium chloride. The optimized system was used for the encapsulation of dodecanol with different wall/core ratios. The microcapsules of size around a few microns were prepared. Good agreement was observed between the capsule size determined by optical microscope and that by light scattering. It was found that increasing wall/core ratio would cause a reduced dodecanol loading in the capsules. With 4 wt% wall material concentration, this loading declined from 4.98% with wall/core ratio at 8/1 to 3.07% with wall/core ratio 12/1; and a very similar variation in dodecanol loading was seen with 5 wt% wall material concentration. Whereas the encapsulation rate of dodecanol, being 38% and 41% with 4 wt% and 5 wt% wall material concentration, respectively, at low wall/core ratio (8/1 to 9/1); this rate was reduced to about 33% with increase in wall/core ratio to 12/1 regardless of the wall material concentration. The release behavior of dodecanol from the capsules was also changed due to different dodecanol loading. With reducing the amount of dodecanol added in the preparation, *i. e.* with increasing the wall/core ratio, the rate of dodecanol release rate was regularly decreased, a minimum release rate was detected in capsules prepared with wall/core ratio at 12/1. As a general observation, a relatively rapid release was observed during the first 20 days, followed by a slower release rate for all the samples. Regardless of the wall material concentration, capsules with dodecanol loading below 4 wt% reached their final release around 20 days when incubated at 30°C with constant relative humidity (50%), while those with 5 wt% loading remained active even after 60 days under the same experimental conditions.

Keywords Poly[2-(methacryloyloxy) ethyltrimethylammonium chloride], Acacia, Complex coacervation, microcapsules