

## Pickering 乳液模板法制备有机/无机杂化微胶囊\*

张 琪 杨 宇 王 朝 阳\*\*

(华南理工大学材料科学研究所 广州 510640)

**摘 要** 以亲水性的二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )纳米粒子稳定的水包油 Pickering 乳液为模板,利用聚氧化丙烯二醇和二苯基甲烷二异氰酸酯预聚物(PPG-TDI)与二乙烯三胺(DETA)在油水界面的聚合反应制备了聚脲(PU)包裹苯乙酸乙酯(EPA)-异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)有机/无机杂化微胶囊.通过控制不同油水比得到不同粒径大小的微胶囊,粒径分布为 20~90  $\mu\text{m}$ .热重分析表明 EPA-IPDI 的装载量达到 53 wt%.扫描电子显微镜图片可以看出,微胶囊表面光滑,呈规整球形,厚度均一,约 2  $\mu\text{m}$ .

**关键词** 微胶囊, Pickering 乳液, 异佛尔酮二异氰酸酯, 界面聚合

活性物质的微胶囊化在许多应用和科技领域具有重要的研究意义<sup>[1-3]</sup>.各种技术正在被开发用以创造能够满足应用所要求的物理结构,希望在有效胶囊化的同时,微胶囊的尺寸、渗透性、机械强度、相容性能够实现调控<sup>[4-8]</sup>.大部分微胶囊是以乳化剂稳定的乳液制备的,但是小分子乳化剂在油水界面的动态可逆性吸附降低了乳液的稳定性,尤其是在温度较高的聚合过程中,乳化剂稳定的乳液不能提供足够的稳定性来防止液滴之间团聚.具有适当亲疏水性的纳米粒子稳定的 Pickering 乳液<sup>[9]</sup>,由于纳米粒子具有很高的附着能而不可逆的固定在油水界面,展现出了优越的稳定性,可以放置一年或者数年不变,因此得到了广泛的应用<sup>[10-16]</sup>.相对其他的微胶囊的制备方法而言, Pickering 乳液模板法制备微胶囊技术具有如下优点:(1)可通过调节纳米粒子稳定剂的浓度或者乳液的油水比,实现微胶囊的尺寸从亚微米到微米调控,装载效率高.(2)微胶囊囊壁为有机/无机杂化材料,具有好的机械强度,壳层的纳米粒子赋予微胶囊特殊的性能.例如,使用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子稳定的乳液制备得到的微胶囊就会具有良好的磁响应性.(3)微胶囊囊壁孔的大小从纳米级到微米级易于控制,从而控制微胶囊的渗透性.通过调控胶体粒子的大小和固定方法可以调控微胶囊的渗透性和机械强度,从而使微胶囊达

到不同的释放机理的要求.

本文以亲水性的二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )纳米粒子稳定的水包油(油相为苯乙酸乙酯(EPA)-异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI))乳液为模板,通过聚氧化丙烯二醇和二苯基甲烷二异氰酸酯预聚物(PPG-TDI)与二乙烯三胺(DETA)之间的界面聚合形成囊壁制备出聚脲(PU)包裹 EPA-IPDI 的微胶囊.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

IPDI,交联剂聚氧化丙烯二醇和二苯基甲烷二异氰酸酯预聚物 PPG-TDI, Sigma-Aldrich; 苯乙酸乙酯(EPA),安耐吉化学;DETA,天津市福晨化学试剂厂;N20 型亲水性  $\text{SiO}_2$  纳米粒子, Wacker Chemie 赠送. 聚乙烯醇(PVA),广州化学试剂厂. 控制型圆周式震荡摇床, IKA KS 130 control; 红外光谱仪, Bruker Vector-33; 扫描电子显微镜, Zeiss EVO 18; 热重分析仪, NETZSCH; 偏光显微镜, Carl Zeiss.

### 1.2 Pickering 乳液的制备

将 50 mg 亲水性  $\text{SiO}_2$  纳米粒子分散到 5 mL 的去离子水中,成水相;在 4 mL 的 EPA-IPDI 混合液中加入 1.0 g 的 PPG-TDI,成油相.油水相混合,剧烈手摇 3 min<sup>[17-19]</sup>,得到稳定的 Pickering 乳液.

\* 2013-12-10 收稿,2014-02-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 21274046)和广东省自然科学基金(基金号 S20120011057)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: zhywang@scut.edu.cn

### 1.3 界面聚合制备 EPA-IPDI 微胶囊

为了防止在聚合的过程中,微胶囊与微胶囊之间发生粘结团聚,需要加入一定量的 PVA 水溶液.将 70 mL 质量分数为 0.1% 的 PVA 水溶液加入到 250 mL 三口烧瓶中,并以 400 r/min 速率搅拌,温度控制在 50 °C,随后把制备得到的 Pickering 乳液加入到烧瓶中.将 0.5 mL 的 DETA 分散在 10 mL 的水中,再把该溶液缓慢滴加到上述烧瓶中,进行界面聚合.1 h 后,对反应液进行过滤,水洗,重复 3 次,室温干燥,得到淡黄色粉末,也就是包覆有 EPA-IPDI 的、以 PU 为囊壁的微胶囊.

## 2 结果与讨论

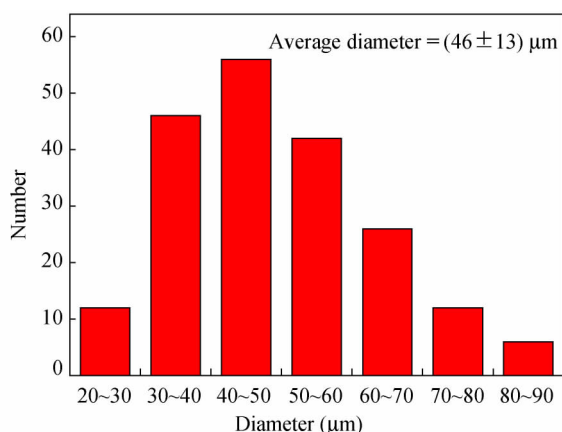
要稳定水包油的 Pickering 乳液,需要其稳定的纳米粒子具有部分亲疏水性质.本文所用的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 zeta 电位值为 -30.1 mV,粒径约为 15 nm,是一种很好的水包油 Pickering 乳液

的稳定粒子<sup>[20]</sup>.这种亲水性的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子可以在油水界面自组装,从而稳定水包油(油相为 EPA, IPDI 和 PPG-TDI)乳液.PPG-TDI 轻度交联乳液表面的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子,形成较稳定的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子壳层,避免被后续的分界面反应破坏<sup>[21]</sup>.由于脂肪族异氰酸酯的反应活性比芳香族异氰酸酯的要低很多,加入 DETA 后,DETA 主要和 PPG-TDI 之间发生界面聚合,形成囊壁,制备出 PU 包裹 EPA-IPDI 的微胶囊.

这种由纳米粒子稳定的水包油 Pickering 乳液,其液滴的粒径很大程度上由乳液的油水比和纳米粒子稳定剂的浓度来决定.因此,液滴的粒径也可以很好的进行调控.如表 1,当油相体积减少时,微胶囊粒径也相应减少,通过调节油水比可以初步实现微胶囊粒径的可控性.图 1 是样品 3 的粒径分布图.从图中可见,样品 3 的微胶囊粒径呈现较宽的分布,虽然其平均粒径只有 46 μm,但其从 20 μm 到 90 μm 均有分布.

**Table 1** Typical PU walled microcapsules containing EPA-IPDI prepared using different processing parameters

Sample	IPDI (mL)	EPA (mL)	PPG-TDI (g)	Water (mL)	DETA (mL)	Content of IPDI	Diameter of capsule (μm)
1	4.0	0	1.0	5.0	0.5	100%	32 ± 13
2	3.2	0.8	1.0	5.0	0.5	80%	49 ± 10
3	2.4	1.6	1.0	5.0	0.5	60%	46 ± 13
4	1.6	2.4	1.0	5.0	0.5	40%	56 ± 16
5	0.8	3.2	1.0	5.0	0.5	20%	44 ± 14
6	2.4	0.6	0.75	5.0	0.4	60%	49 ± 13
7	1.6	0.4	0.5	5.0	0.3	60%	44 ± 16
8	0.8	0.2	0.25	5.0	0.2	60%	36 ± 11



**Fig. 1** Size distribution of EPA-IPDI loaded microcapsules of sample 3 in Table 1

Average capsule diameter is (46 ± 13) μm. Microcapsule size and size distribution were evaluated by means of counting about 200 capsules using optical microscope.

通过光学显微镜观察聚合前 Pickering 乳液和聚合后的微胶囊,如图 2 所示,图 2(a)为聚合前的乳液,图中微胶囊边界清晰,球形规整,粒径分布宽,稳定性好,无破损,具有典型的 Pickering 乳液特征.图 2(b)为聚合后得到的微胶囊,可见壳层较之图 2(a)更为明晰,微胶囊依然保持良好的球形,但由于受到压力和加热,表层有一定变形.胶囊与胶囊之间没有粘结,相互独立.其粒径和聚合前的乳滴粒径基本相当,证实了 Pickering 乳液具有良好的稳定性,使得它在微胶囊的制备中可以很好的保持原来液滴模板的性质.

装载有 EPA 和 IPDI 的微胶囊的组成可以通过对比胶囊和胶囊囊壁的红外光谱得到.胶囊囊壁是通过把微胶囊用研钵研磨,再用甲苯洗涤多次的办法得到的<sup>[22]</sup>.图 3 中,在胶囊中的 2275 cm<sup>-1</sup>处出现了一 NCO 的特征峰(IPDI 的一 NCO

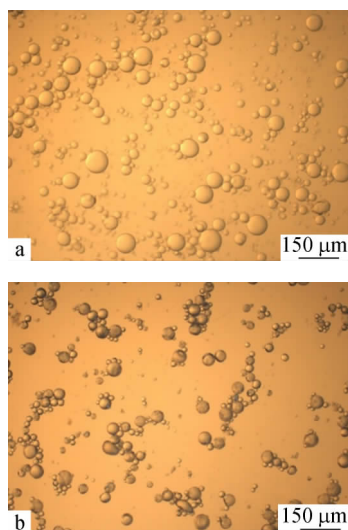


Fig. 2 Optical microscopic images of: (a) (EPA-IPDI)-in-water Pickering emulsion stabilized by  $\text{SiO}_2$  nanoparticles and cross-linker PPG-TDI and (b) EPA-IPDI microcapsules in aqueous solution after polymerization of the shell

特征峰), 在  $1756 \text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{C}=\text{O}$  的特征峰 (EPA 的特征峰), 同时胶囊囊壁在这两处均没有峰, 证明了 IPDI 和 EPA 均被包裹到胶囊里. 囊壁在  $1029 \text{ cm}^{-1}$  硅氧键 ( $-\text{Si}-\text{O}-$ ) 的特征峰有明显的出峰, 表明囊壁中含有  $\text{SiO}_2$ .

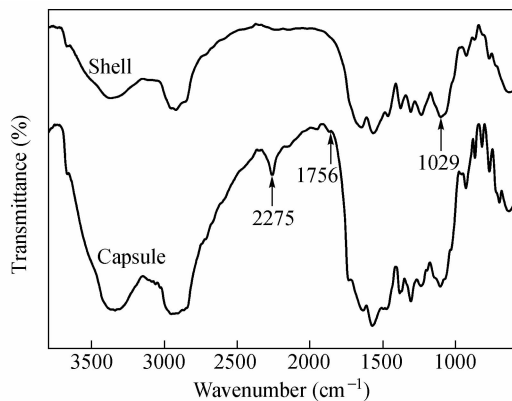


Fig. 3 The FTIR spectra of the capsules shell and EPA-IPDI loaded microcapsules via Pickering emulsion template

图 4 是胶囊和其囊壁的热失重分析. 通过比较两者曲线得到, 图 4 中曲线 shell 为  $\text{PU}/\text{SiO}_2$  壳层的受热分解情况, 囊壁在  $270 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  发生分解, 而在  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  前, 囊壁的质量损失少于 10%, 证明  $\text{PU}$  壳层的热稳定性较好. 在  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  前胶囊曲线的失重是由于 EPA 的受热挥发. 根据  $\text{PU}/\text{SiO}_2$  壳层最终残余质量分数 17.79% 和含有 EPA 的微

胶囊最终残余 8.33%, 可以推算出芯组分的确切含量. 原理如下: 壳层热降解过程中, 记热降解的质量分数损失为  $w_{\text{id}}$ , 残余质量分数为  $w_{\text{shell}}$ , 显然有:

$$w_{\text{id}} + w_{\text{shell}} = 1 \quad (1)$$

记壳层热降解质量分数损失为  $w'_{\text{id}}$ , 微胶囊残余质量分数为  $w_{\text{capsule}}$ , 芯材料的质量分数为  $w_{\text{core}}$ , 同时芯组分能全部挥发, 无残留, 故有:

$$w'_{\text{id}} + w_{\text{capsule}} + w_{\text{core}} = 1 \quad (2)$$

由于热分解过程中芯材料单独挥发, 壳层和胶囊残余之和相等, 全部来自  $\text{PU}/\text{SiO}_2$  的降解. 因此有:

$$\frac{w_{\text{shell}}}{w_{\text{id}}} = \frac{w_{\text{capsule}}}{w'_{\text{id}}} \quad (3)$$

将(1)代入(3)得:

$$\frac{w_{\text{shell}}}{1 - w_{\text{shell}}} = \frac{w_{\text{capsule}}}{w'_{\text{id}}} \quad (4)$$

由此可得:

$$w'_{\text{id}} = \frac{w_{\text{capsule}}}{w_{\text{shell}}} - w_{\text{capsule}} \quad (5)$$

将(5)代入(2), 可得芯材料组分质量分数

$$w_{\text{core}} = 1 - \frac{w_{\text{capsule}}}{w_{\text{shell}}} \quad (6)$$

根据(6)可以计算得出, 微胶囊中 EPA 和 PDI 装载量为 53%.

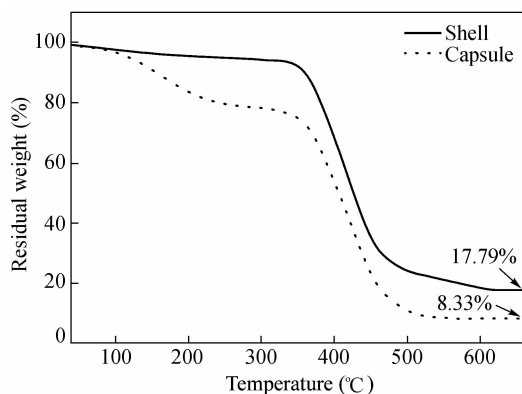


Fig. 4 Thermal decomposition behaviors of representative EPA-IPDI loaded microcapsules (sample 3) and the capsules' shells

通过扫描电子显微镜进行微胶囊表面形貌分析和壳层厚度测量. 由图 5(a) 可见, 胶囊形貌完整, 没有相互合并、挤压现象. 胶囊形状为球形, 一部分表面轻微向内坍塌, 可能是由于在聚合的过程中, 随着 PPG-TDI 和 DETA 界面聚合的进行, 油

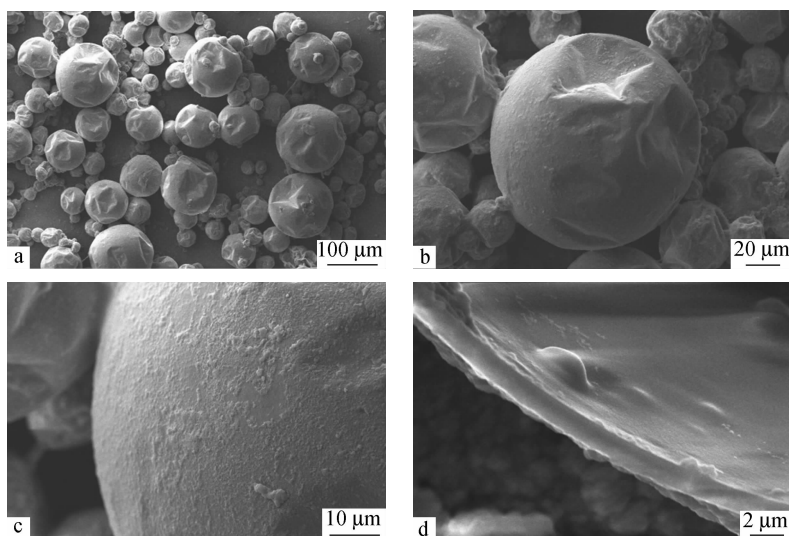


Fig. 5 SEM images of EPA-IPDI loaded microcapsules in low (a), medium (b) and high (c) magnification and a ruptured microcapsule (d)

相中的 PPG-TDI 逐渐被消耗形成囊壁,造成油相的体积的减少.此外可见胶囊尺寸不一,粒径呈多分散性.图 5(b)为图 5(a)中单个胶囊的放大图,可见胶囊表面较为光滑,均一性好.图 5(c)是胶囊表面局部特写.图 5(d)为用刮胡刀片切开的微胶囊壳壁的断面图,由于此聚合反应为界面聚合,两种单体分别位于两分散相,故壳壁为单层,内外光滑,厚度约 2  $\mu\text{m}$ .

### 3 结论

本工作以  $\text{SiO}_2$  稳定的 Pickering 乳液为模板,利用 PPG-TDI 和 DETA 在油水界面的聚合反应制备出了包裹有 EPA-IPDI 的杂化微胶囊.无机纳米粒子稳定的 Pickering 乳液模板技术可以非常方便地制备核-壳结构的有机/无机杂化微球,在微纳结构材料构建方面具有重大应用前景.

### REFERENCES

- 1 Samanta B, Yang X C, Ofir Y, Park M H, Patra D, Agasti S, Miranda O R, Mo Z H, Rotello V M. *Angew Chem*, 2009, 48: 5341 ~ 5344
- 2 Shim T S, Kim S H, Heo C J, Jeon H C, Yang S M. *Angew Chem*, 2012, 51: 1420 ~ 1423
- 3 Qian Q P, Huang X P, Zhang X Y, Xie Z G, Wang Y P. *Angew Chem*, 2013, 52: 10625 ~ 10629
- 4 White S R, Sottos N R, Geubelle P H, Moore J S, Kessler M R, Sriram S R, Brown E N, Viswanathan S. *Nature*, 2001, 409: 794 ~ 797
- 5 Qi Dongming(戚栋明), Zhang Rui(张睿), Xu Lingyu(许玲玉), Yuan Yan(袁艳), Lei Lin(雷琳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (2): 145 ~ 150
- 6 Zhang Yankui(张延奎), Wu Kun(吴昆), Zhang Ka(张卡), Wei Xurui(魏续瑞), Shen Minmin(沈敏敏). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (7): 759 ~ 765
- 7 Anton M P, Gleb B S, David J G. *Biomacromolecules*, 2013, 14: 608 ~ 612
- 8 Xu W N, Choi I, Plamper F A, Synatschke C V, Müller A H E, Tsukruk V V. *ACS Nano*, 2013, 7: 598 ~ 613
- 9 Binks B P. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002, 7: 21 ~ 41
- 10 Zheng Z, Zheng X H, Wang H T, Du Q G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 7974 ~ 7982
- 11 Chen Z, Qin Z W, Wang H T, Du Q G. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 401: 80 ~ 87
- 12 Yang Y, Wei Z J, Wang C Y, Tong Z. *Chem Commun*, 2013, 49: 7144 ~ 7146
- 13 Ning Y, Wang C Y, Ngai T, Tong Z. *Langmuir*, 2013, 29: 5138 ~ 5144
- 14 Caruso M M, Blaiszik B J, White S R, Sottos N R, Moore J S. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1898 ~ 1904
- 15 Ning Y, Yang Y, Wang C Y, Ngai T, Tong Z. *Chem Commun*, 2013, 49: 8761 ~ 8763
- 16 Yang Y, Ning Y, Wang C Y, Tong Z. *Polym Chem*, 2013, 4: 5407 ~ 5415
- 17 Wei Z J, Wang C Y, Zou S W, Liu H, Tong Z. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2011, 392: 116 ~ 123
- 18 Wei Z J, Wang C Y, Zou S W, Liu H, Tong Z. *Polymer*, 2012, 53: 1229 ~ 1235

- 19 Liu H, Wang C Y, Zou S W, Wei Z J, Tong Z. *Langmuir*, 2012, 28: 11017 ~ 11024
- 20 Wei Z J, Wang C Y, Liu H, Zou S W, Tong Z. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 91: 97 ~ 105
- 21 Yang Y, Wei Z J, Wang C Y, Tong Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 2495 ~ 2502
- 22 Xiao D S, Rong M Z, Zhang M Q. *Polymer*, 2007, 48: 4765 ~ 4776

## Organic-Inorganic Hybrid Microcapsules Fabricated by Pickering Emulsion Templates

Qi Zhang, Yu Yang, Chao-yang Wang\*

(*Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

**Abstract** The Pickering oil-in-water emulsion stabilized by silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) nanoparticles was used as a template to fabricate novel microcapsules. The shell of this microcapsule was polyurea (PU), which was achieved by the oil-water interfacial polymerization between polypropylene glycol-toluene diisocyanate (PPG-TDI) and diethylenetriamine (DETA). Ethyl phenylacetate (EPA)-isophorone diisocyanate (IPDI) was successfully encapsulated into the microcapsule. It was found the size and distribution of composite microcapsules could be tailored by altering the volume ratio of water and oil. Optical microscope images exhibited that the diameters of composite microcapsules were in a range of 20 to 90  $\mu\text{m}$ . From thermal gravimetric analysis (TGA), the encapsulation mass of EPA-IPDI was estimated to be 53 wt%. Scanning electron microscopy (SEM) observation indicated that the capsules had a smooth surface and a uniform thickness of *ca.* 2  $\mu\text{m}$ .

**Keywords** Microcapsule, Pickering emulsion, Isophorone diisocyanate, Interfacial polymerization

\* Corresponding author: Chao-yang Wang, E-mail: zhywang@scut.edu.cn