

一种基于 pH 响应型开关溶剂的乳液法制备微胶囊的方法

技术领域

本发明涉及精细化工领域中的微胶囊制备技术领域，具体涉及一种基于 pH 响应型开关溶剂的乳液法制备微胶囊的方法。

背景技术

甘油三苯甲酸酯是一种可应用于皮革涂饰中的增塑剂，但是在皮革生产加工过程中，塑化剂会与皮革中的蛋白类和硝化纤维类纤维涂饰剂作用，导致皮革变得脆硬，通过将甘油三苯甲酸酯微胶囊化，在皮革生产的使用过程中甘油三苯甲酸酯可以缓慢释放出来，避免其与蛋白类和硝化纤维涂饰剂的作用，保持皮草原有的韧性。

乳液法制备微胶囊是一种常用的方法，该方法工艺步骤简单，应用也比较广泛，但是传统的乳液法制备微胶囊也存在诸多问题，在制备乳液的时候需要使用各种油或者有机溶剂，例如，白油、柴油、三氯甲烷、甲苯等；在干燥过程中常常使用冷冻干燥或者加热喷雾干燥法。例如，中国公开专利 CN107455370A 提供了一种水乳液电纺制备微胶囊的方法，中国公开专利 CN103691376A 提供了以水包油微乳液作为模板利用层层组装技术制备微胶囊的方法，它们都是采用传统的乳液法制备微胶囊。

目前这些方法均使用冷冻干燥或者加热喷雾干燥的方法去除溶剂，在制备过程中，冷冻干燥的方法耗费时间较长，喷雾干燥的方法需要消耗大量热量，热效率较低；同时，这两种方法需使用大量有毒有害的有机溶剂，如甲醛、氯仿、甲苯等，干燥的过程中，这些溶剂直接挥发掉而不能重复利用，会对环境造成污染，也增加了成本，不符合绿色化学的理念。

发明内容

鉴于以上技术问题，本发明的目的在于提供一种基于 pH 响应型开关溶剂的乳液法制备微胶囊的方法。本发明中溶剂可以回收再利用，减少了对环境的污染，符合绿色化学的理念。

本发明采用以下技术方案：

本发明中选用的溶剂为 N,N-二甲基环己胺，并以此作为乳液的油相，乳化剂为复合乳化剂，具体为司盘-80 和吐温-80，微胶囊芯材为甘油三苯甲酸酯，壁材为乙基纤维素；本发明选用的 N,N-二甲基环己胺为 pH 响应型开关溶剂，基于此开关溶剂可制得 pH 响应型乳液，通过调节乳液体系的 pH 值来改变开关溶剂的亲水/疏水性能，实现乳液的破乳和乳化，对破乳后的沉淀进行处理获得了甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊，对破乳后的溶液进行处理可以分离出 N,N-二甲基环己胺继续循环使用。

本发明提供的一种基于 pH 响应型开关溶剂的乳液法制备微胶囊的方法，具体包括以下

说明书

步骤:

(1) 将甘油三苯甲酸酯、乙基纤维素、司盘-80 依次溶解于 N,N-二甲基环己胺中, 溶解过程中辅以搅拌, 得到油相溶液;

(2) 将吐温-80 溶解于离子水中, 溶解过程中辅以搅拌, 得到水相溶液;

(3) 将步骤(1)制备的油相溶液与步骤(2)制备的水相溶液混合、搅拌至其完全乳化, 得到乳液;

(4) 向步骤(3)制备的乳液中加入 pH 值调节剂 A 调节其 pH 值至 6~7, 使乳液完全破乳生成沉淀, 对乳液进行静置、抽滤得到滤液和沉淀物, 对沉淀物进行干燥, 得到甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊。

(5) 向步骤(4)所述的滤液中加入 pH 值调节剂 B 调节其 pH 值至 12~14, 然后进行离心分离, 其中滤液的上层液主要是 N, N-二甲基环己胺, 下层液主要是水, 分离出上层的 N, N-二甲基环己胺并将其循环至步骤(1)再次利用。

优选的, 步骤(4)所述 pH 值调节剂 A 为硫酸、盐酸中的一种, 步骤(5)所述的 pH 值调节剂 B 为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种。

优选的, 步骤(1)所述甘油三苯甲酸酯与 N,N-二甲基环己胺的质量比为 1:4~20, 所述乙基纤维素与甘油三苯甲酸酯的质量比为 1~5:1, 所述司盘-80 与步骤(1)中所述 N,N-二甲基环己胺的质量比为 1:4~20; 步骤(2)所述吐温-80 与去离子水的质量比为 1:5~10; 步骤(3)所述油相溶液与水相溶液的质量比为 3:2~7。

有益效果:

(1) 本发明通过调整乳液 pH 值改变溶剂的亲水/疏水性能, 实现乳液的破乳和乳化, 其溶剂 N, N-二甲基环己胺可以回收并循环利用, 且单次回收率可达到 80%以上, 减少对环境的污染, 符合绿色化学的理念。

(2) 本发明中的干燥步骤仅需干燥乳液破乳生成的沉淀, 极大的降低了需要干燥蒸发的溶剂的量, 因此, 干燥时间短、热量消耗低。

(3) 本发明制备的甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊, 其包埋率不低于 80%且微胶囊中甘油三苯甲酸酯的有效含量不低于 30%。

附图说明

图 1 为甘油三苯甲酸酯浓度与吸光度关系图。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例, 对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述, 显然, 所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例, 而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例, 本领域

说明书

域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

一、甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊的制备

实施例 1:

取 3g 甘油三苯甲酸酯加入到 40g N,N-二甲基环己胺中，混合、在 200r/min 条件下搅拌 3min 至甘油三苯甲酸酯完全溶解，再加入 7g 乙基纤维素混合、在 200r/min 条件下搅拌 10min 乙基纤维素完全溶解，接着再加入 3g 司盘-80，混合、在 200r/min 条件下搅拌 1min 搅拌至司盘-80 完全溶解，得到油相溶液；取 7g 吐温-80 加入到 60g 去离子水中，混合、在 200r/min 条件下搅拌 1min 至吐温-80 完全溶解，得到水相溶液；将油相溶液和水相溶液混合并完全乳化得到乳液；向乳液中加入 31g H_2SO_4 （硫酸质量含量 50%），调节 pH 值为 6.3，乳液破乳，生成沉淀，静置乳液，然后抽滤，将过滤得到沉淀物在 50℃ 下干燥 2h，得到产品甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊；向抽滤得到的滤液中加入 12.70g NaOH（固体），调节滤液的 pH 值为 13.5，利用离心机离心，分离得到 N,N-二甲基环己胺 34.5g，回收率为 86.3%。

实施例 2:

取 4g 甘油三苯甲酸酯加入到 50g N,N-二甲基环己胺中，混合、在 200r/min 条件下搅拌 3min 至甘油三苯甲酸酯完全溶解，再加入 6g 乙基纤维素混合、在 200r/min 条件下搅拌 10min 至乙基纤维素完全溶解，接着再加入 5g 司盘-80，混合、在 200r/min 条件下搅拌 1min 搅拌至司盘-80 完全溶解，得到油相溶液；取 5g 吐温-80 加入到 50g 去离子水中，混合、在 200r/min 条件下搅拌 1min 搅拌至吐温-80 完全溶解，得到水相溶液；将油相溶液和水相溶液混合并完全乳化得到乳液；向乳液中加入 38.60g H_2SO_4 （硫酸质量含量 50%），调节 pH 值为 6.5，乳液破乳，生成沉淀，静置乳液，然后抽滤，将过滤得到的沉淀物在 50℃ 下干燥 2h，得到产品甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊；向抽滤得到的滤液中加入 15.80g NaOH（固体），调节滤液的 pH 值为 13.0，利用离心机离心，分离得到 N,N-二甲基环己胺 42.3g，回收率为 84.6%。

二、性能测试

（1）甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊中甘油三苯甲酸酯的有效含量测定：

A: 获取甘油三苯甲酸酯浓度与吸光度关系标准曲线

称取不同质量的甘油三苯甲酸酯，分别用无水乙醇溶解，得到浓度为 0.001g/L, 0.002g/L, 0.003g/L, 0.004g/L, 0.005g/L, 0.006g/L, 0.007g/L, 0.008g/L, 0.009g/L 的甘油三苯甲酸酯的乙醇溶液。利用紫外分光光度计（日本 SHIMADZU 公司 UV-1800）测得不同甘油三苯甲酸酯的乙醇溶液的吸光度，处理数据，得到吸光度与甘油三苯甲酸酯浓度的关系，结果如图 1 所示。

说明书

由图 1 可知, 吸光度和甘油三苯甲酸酯浓度的标准曲线方程为 $Y=99.1960X+0.0012$, 其中, X 为甘油三苯甲酸酯的浓度, g/L ; Y 为吸光度。

B:测定是实施例制备的甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊中甘油三苯甲酸酯含量

取实施例 1 制备的甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊 0.01g 用 40mL 无水乙醇完全溶解, 然后将溶液转移至 1000mL 容量瓶中, 接着用无水乙醇定容至 1000mL 容量瓶刻度线处, 摇匀; 利用紫外分光光度计测定溶液的吸光度为 0.3216; 利用吸光度和甘油三苯甲酸酯浓度的标准曲线方程, 得到溶液中甘油三苯甲酸酯的浓度为 0.00323g/L, 进而计算出甘油三苯甲酸酯的质量 0.00323g, 利用甘油三苯甲酸酯和甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊的质量可以计算微胶囊中甘油三苯甲酸酯的有效含量为 32.3%。

取实施例 2 制备的甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊 0.01g 用 40mL 无水乙醇完全溶解, 然后将溶液转移至 100mL 容量瓶中, 接着用无水乙醇定容至 100mL 容量瓶刻度线处, 摇匀; 利用紫外分光光度计测定溶液的吸光度为 0.4129; 利用吸光度和甘油三苯甲酸酯浓度的标准曲线方程, 得到溶液中甘油三苯甲酸酯的浓度为 0.00415g/L, 进而计算出甘油三苯甲酸酯的质量 0.00415, 利用甘油三苯甲酸酯和甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊的质量可以计算微胶囊中甘油三苯甲酸酯的有效含量为 41.5%。

(2) 甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊包埋率测定:

取实施例 1 制备的甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊 1.00g, 用 100mL 环己烷将微胶囊进行洗涤, 然后抽滤, 干燥至恒重, 再次称重为 0.94g, 利用公式 1-1 计算其包埋率。计算微胶囊中甘油三苯甲酸酯的包埋率为 81.42%。

取实施例 2 制备的甘油三苯甲酸酯/乙基纤维素微胶囊 1.00g, 用 100mL 环己烷将微胶囊进行洗涤, 然后抽滤, 干燥至恒重, 再次称重为 0.93g, 利用公式 1-1 计算其包埋率。计算微胶囊中甘油三苯甲酸酯的包埋率为 83.13%。

$$\text{包埋率} = \frac{\text{包埋的甘油三苯甲酸酯的质量}}{\text{微胶囊中甘油三苯甲酸酯的质量}} = \left(1 - \frac{m_a - m_b}{m_a \times a}\right) \times 100\% \quad (1-1)$$

其中, m_a 为初始的微胶囊质量, g ; m_b 为洗涤后干燥至恒重的微胶囊质量, g ; a 为微胶囊的有效含量, %。

以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上, 然而并非用以限定本发明, 任何熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本发明技术方案范围内, 当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例, 但凡是未脱离本发明技术方案的内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围内。