http://pmse.scu.edu.cn

基于溶剂蒸发法的聚硫橡胶微胶囊的制备

王璇[1,2]，杨杰[1,2]，白云龙[1,2]，苑旭雯[3]，杨怀玉[1,2]

(1.中国科学院金属研究所，辽宁 沈阳 110016；2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院，安徽 合肥 230026；
3. 湖北汽车工业学院 材料科学与工程学院，湖北 十堰 442002)

摘要：以液体聚硫橡胶(LPR)为芯材、聚苯乙烯(PS)为囊壁，采用溶剂蒸发法制备了LPR@PS微胶囊。通过对制约微球热力学稳态因素与动力学因素的调整制备了具有不同粒径大小、壳厚、表面形貌及结构的聚硫橡胶微胶囊，考察了乳化剂种类和用量、芯壁质量比、搅拌速率、油水体积比以及温度与溶剂对液体聚硫橡胶包覆效果的影响。采用红外光谱、光学显微镜、扫描电镜等手段对微胶囊的结构和形貌进行了表征，通过硫醇基含量分析方法测定了微胶囊中液体聚硫橡胶的相对含量。实验结果表明，以1%的十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂，芯壁质量比为4:10，在20 ℃条件下以500 r/min的速率搅拌18 h后可获得表面光滑、颗粒均匀、包覆膜完整的理想形貌的微胶囊，平均粒径为35.82 μm。该条件制备的聚硫橡胶微胶囊中液体聚硫橡胶含量为28.44%，聚硫橡胶的包覆率为88.73%，聚硫橡胶密度下降19.86%。为新一代微胶囊基聚硫橡胶密封材料的研发与工业应用提供了新思路与技术支持。

关键词：聚硫橡胶；聚苯乙烯；微胶囊；溶剂蒸发法；表面形貌

中图分类号：TQ333.94 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)10-0001-10

聚硫密封剂是以液体聚硫橡胶为主要成分的弹性密封材料[1]。经硫化的聚硫橡胶对金属与无机非金属材料具有良好的黏结力，力学拉伸性能优异，可通过填充空隙实现密封、防泄漏及防腐等功能。该材料被广泛应用于飞行器整体油箱和水密舱等部位的密封与防腐[2]，是飞机上用量最大的密封材料之一，对于螺纹锁固、铆钉与高锁螺栓密封防腐以及装配固定等机械工业领域具有重要作用，是保证设备安全稳定运行不可或缺的关键密封材料[3]。

聚硫密封剂是由液体聚硫橡胶、硫化剂(金属氧化物)、辅助填料(碳酸钙和二氧化硅等)三部分共同组成，密度较高(1.4~1.65 g/cm^3)。聚硫橡胶与硫化剂接触即会发生化学交联反应，从黏性流体逐渐转变为弹性固体，实现与基材的稳定粘接。为保证该材料在储存期内的稳定性，目前均采用聚硫橡胶与其他成分分别包装的双组份或多组分体系。在装配施工过程中，聚硫橡胶经历配料、混合、浸渍、组装、表面去除5个工序才能完成涂装，工艺繁琐。此外，混合料必须在硫化过程的初期(活跃期)进行涂装施工，活跃期的密封材料具有流动性，如未作用至密封位置会导致密封材料的失效与浪费[4,5]。因此，新一代聚硫密封材料的研究引起国内外专家的关注。

减重是飞行器设计的重要指标之一。当飞机减重10%~40%，结构成本可降低15%~30%，轻质化材料已成为提高飞机有效载荷与减轻飞机自重的重要发展方向[6]。通过微胶囊技术将聚硫橡胶包覆在低密度的囊壁材料中可有效解决上述问题。通过外力作用破坏微胶囊核壳结构，释放出的聚硫橡胶与硫化剂接触后发生硫化反应，达到锁固与密封的目的。该技术不仅能最大程度简化装配工序、提高装

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0197
收稿日期：2024-01-21
基金项目：工信部民机专项(MJ-2014-F-14)；湖北省自然科学基金青年项目(2022CFB922)；湖北汽车工业学院博士科研启动资金(BK202103)
通讯联系人：苑旭雯，主要从事金属腐蚀与防护研究，E-mail: 20210015@huat.edu.cn；
杨怀玉，主要从事金属腐蚀与防护研究，E-mail: hyyang@imr.ac.cn

配效率、实现密封剂从多组分到单组分的转化[7,8]，还能进一步降低密封剂密度，增强工程应用价值[9]。

以高分子材料为载体的功能型微胶囊研究近年来取得较大进展[10~12]。在密封材料中，微胶囊技术主要用于制备预涂覆型厌氧胶，关于微胶囊型聚硫密封剂的研究还停留在硫化剂与辅助材料的封装，聚硫橡胶的封装除本课题组近期成果外鲜有报道[13,14]。文献调研表明，聚苯乙烯作为囊壁材料具有性能稳定、脆性大、密度低等特点，可降低聚硫橡胶密度，并提高服役设备的有效载荷[15]。因此，本文采用溶剂挥发法制备了聚硫橡胶微胶囊，考察了乳化剂种类和用量、芯壁质量比、搅拌速率、油水体积比以及反应温度与溶剂等因素对形貌和粒径分布的影响，并对微胶囊进行了表征。该研究为新一代轻质型聚硫密封剂的研发奠定了基础，为以聚硫密封剂为代表的微胶囊基密封体系的建立提供了技术支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

液体聚硫橡胶(LPR)：1XX型，相对分子质量为5000，黏度为70~200 Pa·s，密度为1.41 g/cm^3，锦西化工研究院；聚苯乙烯(PS，通用型，密度1.047 g/cm^3)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、油酸钠(NaOA)、溴化钾(KBr)：中国医药(集团)上海化学试剂公司；二氯甲烷(DCM)、三氯甲烷(TCM)、乙酸乙酯(EAC)：天津市恒兴化学试剂制造有限公司；硫代硫酸钠：北京北化精细化学品有限责任公司；碘：北京世纪红星化工有限责任公司。以上试剂均为分析纯，实验用水均为蒸馏水。

电动搅拌机：B90-S型，上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司；傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)：Spectrum Two型，美国Perkin Elmer有限公司；光学显微镜：DMM-330C型，上海蔡康光学仪器有限公司。

1.2 LPR@PS微胶囊的制备

不同于文献中所采用的脲醛原位聚合法[16]，本文采用更简单便捷的溶剂蒸发法包覆LPR[17~19]。该方法将聚合物(壁材)和液体聚硫橡胶均溶于挥发性有机溶剂中，并在水相中乳化均匀，然后除去溶液即可制得微胶囊。溶剂蒸发法制备聚硫橡胶微胶囊主要分为以下3个关键步骤：(1) 根据芯材性质选择合适的壁材；(2) 制备均匀稳定的分散相液滴；(3) 溶剂从连续相转入分散相，再进一步从分散相蒸发，使连续相的液滴进一步转化为固体颗粒(即液-液溶剂萃取以及液-气溶剂蒸发)。根据溶剂蒸发法制备微胶囊的原理，研究不同的制备条件对微胶囊形貌和粒径分布的影响。根据溶剂蒸发相分离法制备微胶囊的文献[10~12,20]制备了LPR@PS微胶囊。制备工艺流程如Fig.1所示。

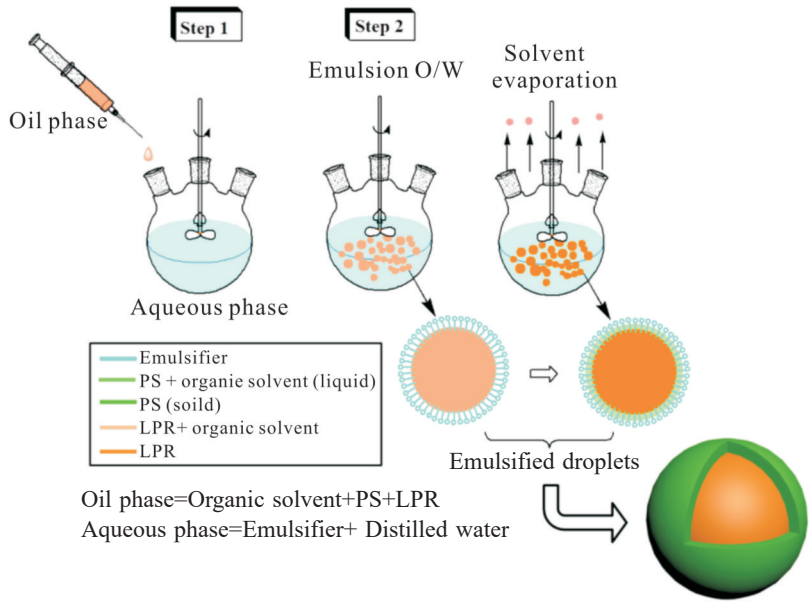


Fig. 1 Preparation process of LPR@PS microcapsules

准确称取0.40 g LPR和1.00 g PS，溶于12.5 mL二氯甲烷中，制备成均相的油相待用；准确称取1.50 g乳化剂加至148.5 g蒸馏水中，90 ℃加热搅拌使其充分溶解，冷却至室温后得到无色透明的乳化剂水溶液（水相）；在搅拌条件下，向装有水相的圆底烧瓶中缓慢滴加油相，在30 ℃水浴温度下，将搅拌速度控制在500 r/min，保温18 h蒸发有机溶剂，待溶剂蒸发完全，在10000 r/min条件下离心10 min，用蒸馏水洗涤沉淀3~5次，放置于恒温干燥箱中50 ℃干燥48 h，即得到含有聚硫橡胶的微胶囊（白色粉末），干燥储存。以相同条件制备未载药的PS微球。

1.3　测试与表征

1.3.1　*红外吸收光谱分析*：采用溴化钾压片法进行FT-IR分析，波数范围450~4000 cm^{-1}。取适量溴化钾分别与液体聚硫橡胶、未载药的微胶囊和聚硫橡胶微囊混合均匀，压片，通过Spectrum Two型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析。

1.3.2　*微胶囊载药量与包封率测定*：LPR中硫醇基含量的测定参照国标GB/T 601-2002《化学试剂标准滴定溶液的制备》，完成硫代硫酸钠标准滴定溶液的配制与标定、碘标准滴定溶液的配置与标定。根据LPR的硫醇端基与碘定量发生反应，然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定溶液滴定过量的碘液，由实际消耗的碘量求出硫醇基的含量。称取LPR 0.025 g（精确至0.0001 g）于50 mL干燥的碘量瓶中，加入25 mL三氯甲烷，摇动碘量瓶使聚硫橡胶溶解。加入醋酸溶液5 mL，在剧烈晃动下，用滴下第1滴颜色消失再滴入第2滴的速度慢慢加入碘标准滴定溶液，当溶液从乳白色转为棕红色后，迅速加入碘标准滴定溶液至20.00 mL止，摇匀，盖好盖子后用水封闭，置于暗处10 min，之后以硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色，加入淀粉指示液2 mL，继续滴定至蓝色消失，30 s内不变色即为终点。根据上述方法测定微胶囊中硫醇基的含量。聚硫橡胶硫醇基含量(ω)、微胶囊中聚硫橡胶含量(ω_{ps})与密封剂的包覆率(R_{ps})的计算公式如式(1)~式(3)所示，

$$\omega = \frac{(c_1V_1 - c_2V_2) \times 0.033}{m} \tag{1}$$

式中：c_1——碘标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；V_1——加入的碘标准滴定溶液的体积，mL；c_2——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；V_2——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；m——称取的液体聚硫橡胶的质量，g。

$$\omega_{ps} = \frac{(c_3V_3 - c_4V_4) \times 0.033}{m_1 \times \omega} \tag{2}$$

式中：c_3——碘标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；V_3——加入的碘标准滴定溶液的体积，mL；c_4——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；V_4——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；m_1——称取的聚硫橡胶微胶囊的质量，g。

$$R_{ps} = \frac{m_2 \times \omega_{ps}}{m_3} \tag{3}$$

式中：m_2——聚硫橡胶微胶囊总质量，g；m_3——加入的液体聚硫橡胶总质量，g。

1.3.3　*微胶囊密度测定*：微胶囊密度的测定可按国标GB/T 533-2008规定采用电子天平测试。用带有水平跨架的分析天平分别测试胶囊在空气中和水中的质量。当试样完全沉浸于水中时，其水中质量小于空气中质量，质量的减少量与试样排开水的质量相等，排开水的体积即为试样的体积。微胶囊密度（ρ_{ps}）的计算公式如式(4)所示

$$\rho_{ps} = \rho \frac{m_4}{m_4 - m_5} \tag{4}$$

式中：ρ——水的密度，g/m^3；m_4——试样在空气中的质量，g；m_5——试样在水中的质量，g。

1.3.4　*微胶囊形貌表征*：称取适量微胶囊粉体稀释成悬浮液于DMM-330C型光学显微镜下观察其形貌；取少量干燥后的微胶囊粉体，均匀分散在导电胶上，经喷碳处理后，利用FP 2031/11 inspect F扫描电子显微镜(SEM，美国FEI公司)观察其表面形貌。

1.3.5　*微胶囊粒径分布测定*：通过显微镜拍到的微胶囊形成过程中的照片，采用Nano measurer软件直接导入粒径分析系统，测定反应不同阶段的微胶囊粒径，统计微胶囊粒径分布情况。

2　结果与讨论

2.1　FT-IR分析

采用FT-IR分析LPR，PS及LPR@PS微胶囊的化学结构，如Fig.2所示。由壁材PS的红外光谱图(Fig.2(a))可知，3059 cm^{-1}和3025 cm^{-1}处为苯环上

=CH伸缩振动吸收峰；2921 cm^{-1}和2849 cm^{-1}处分别为饱和碳氢不对称和对称伸缩振动吸收峰；1600 cm^{-1}，1582 cm^{-1}，1492 cm^{-1}和1452 cm^{-1}处为苯环上—C=C—的弯曲振动峰；1070 cm^{-1}和1028 cm^{-1}处为单取代苯环=CH—的面内变形特征峰；756 cm^{-1}和695 cm^{-1}处为单取代苯环=CH—的面外变形特征峰。对于芯材LPR(Fig.2(b))，橡胶中CH_2—CH_2—S—S基团的特征吸收峰出现在1154 cm^{-1}，1114 cm^{-1}，1074 cm^{-1}，1030 cm^{-1}和949 cm^{-1}处。LPR@PS的红外光谱(Fig.2(c))中除聚苯乙烯的特征吸收峰外还出现了聚硫橡胶的特征吸收峰，由此可见，LPR@PS微胶囊中含有LPR与PS成分。

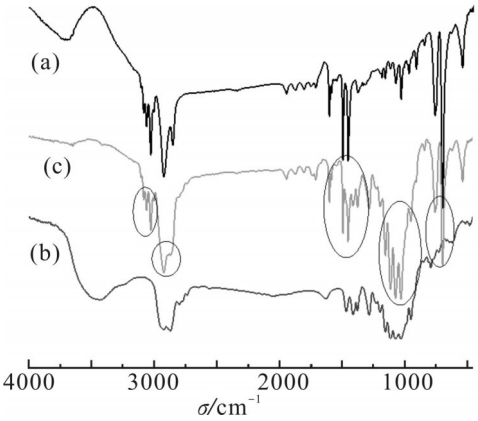


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) PS, (b) LPR and (c) LPR@PS

为了验证聚硫橡胶是包覆在聚苯乙烯壳层内，按照1.2节中的方法制备了未负载芯材的PS微球。干燥后的微球流动性较好，颜色与LPR@PS一致。LPR本身为棕褐色的黏稠液体，若其未被PS完全包覆，留在微胶囊表面的LPR会导致产物粘结成块。因此，若LPR包覆不完全，则无法获得表面光滑且球形度较好的LPR@PS微胶囊。根据红外光谱分析结果，通过排除法证实聚硫橡胶已被聚苯乙烯成功包覆。

2.2 微胶囊中液体聚硫橡胶含量及微胶囊密度

根据上述实验方法测定微胶囊的载药量与包封率。经计算，液体聚硫橡胶中巯基含量为1.38%，优化条件制备的聚硫橡胶微胶囊中液体聚硫橡胶含量为28.44%，微胶囊产率为89.14%，聚硫橡胶的包覆率为88.73%。在该条件下制备的微胶囊密度为1.130 g/cm^3，与未包覆的聚硫橡胶相比密度降低了19.86%。

2.3 不同反应条件对液体聚硫橡胶包覆效果的影响

通过溶剂蒸发法制备微胶囊的原理是将芯材分散到含有壁材的溶液中，再通过某种方法除去油相中的溶剂，使溶解状态的成膜材料从溶剂中凝聚出来，并聚集在芯材的表面形成硬质壳(膜)材料，从而达到“包得住，不泄露”的目的。因此，乳化(分散)体系种类及浓度、搅拌速率和温度等因素均会影响所形成的微胶囊的粒径尺寸。为获得最佳制备条件，本文针对乳化剂种类和用量、芯壁质量比、搅拌速率、油水体积比、反应温度及溶剂等因素对液体聚硫

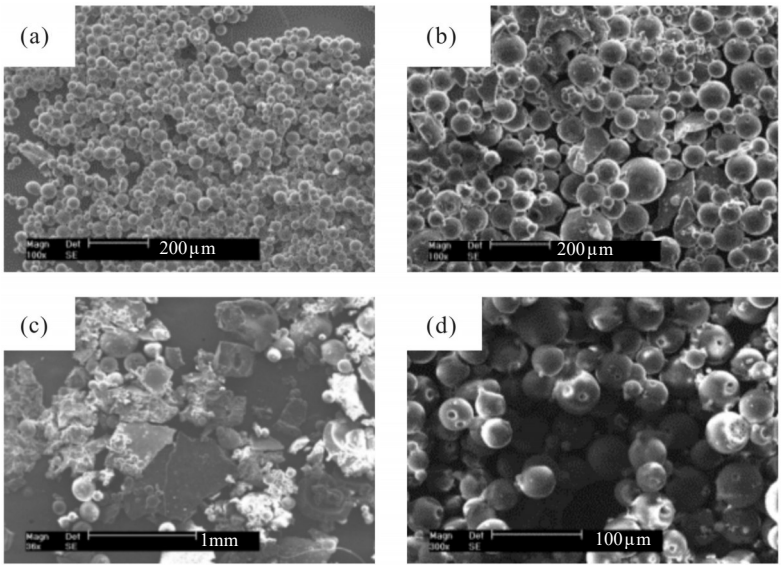


Fig. 3 Surface morphologies of microcapsules prepared with different mass fractions of surfactants: (a) 1% SDS; (b) 1% PVA; (c) 1% PVP; (d) 1% NaOA

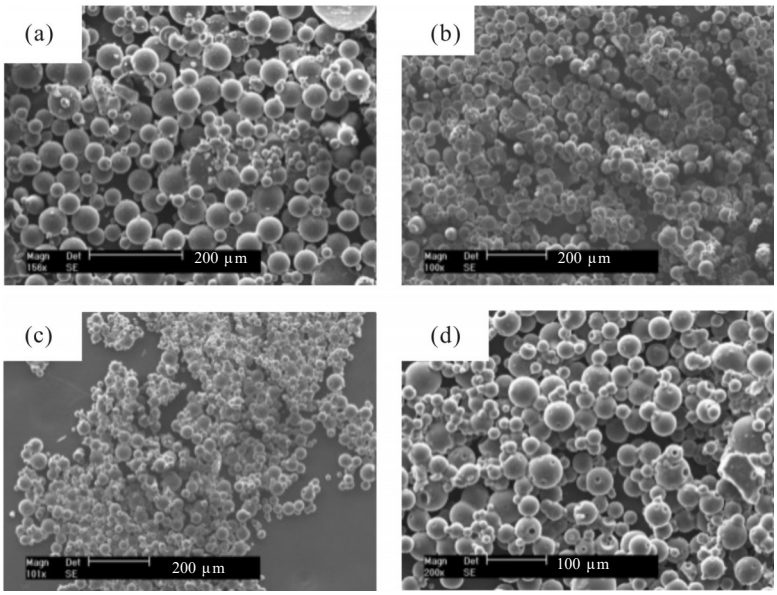


Fig. 4 Surface morphologies of microcapsules prepared at different mass fractions of SDS: (a) 0.25%; (b) 0.5%; (c) 1%; (d) 1.5%

橡胶包覆效果的影响进行了逐一探索。

2.3.1 乳化剂种类的影响:在微胶囊的制备过程中,乳化剂具有重要作用。合适的乳化剂不仅可以吸附在有机液滴表面形成一层具有防止液滴之间聚并作用的保护膜,更重要的是能够增大芯材与壁材之间的界面张力差值,使芯材更容易被包覆。本文在保持其他反应条件不变的情况下,以不同类型的表面活性剂作为制备微胶囊的乳化剂,从微胶囊表面形貌和粒径分布的角度考察了不同乳化剂对包覆效果的影响。Fig.3为不同乳化剂所制得的微胶囊在扫描电镜下的形貌。当以SDS为乳化剂时,微胶囊呈规整的球形,表面光滑,形态完整,边界清晰,粒径大小均匀;当乳化剂为PVA时,微胶囊平均粒径明显变大,随着体系中溶剂的蒸发,颗粒之间有粘连甚至团聚现象,只有部分芯材被完整包覆,但包覆膜厚度不均匀;与PVA相比,相同浓度的PVP为乳化剂时,在乳化初始阶段呈较好的球形态,但由于乳化能力不足,随着反应时间的延长,液滴形态不稳定并发生了团聚,该现象导致最终制得的微胶囊尺寸差别较大,包覆不完整,产物干燥后部分结块,无法获得理想产物;采用油酸钠为乳化剂时,微胶囊粒径均匀,但微胶囊干燥后表面有缺陷,球形度略差,且出现部分微胶囊粘连。综合考虑,本文选择SDS为乳化剂。

2.3.2 乳化剂用量的影响:Fig.4为不同浓度SDS的乳化体系所制备的微胶囊形貌。结果表明,无论在低浓度还是高浓度的SDS乳化体系中,均能制得球形度较好的微胶囊颗粒。当SDS用量较低(0.25%)时,乳化剂对乳化液滴的保护作用不足,使体系稳定程度不够,导致微胶囊粒径分布宽;当SDS用量较大(1.5%)时,随着反应时间的延长,反应体系产生的大量泡沫使部分未形成完整核壳结构的油相物质粘黏在反应器内壁,在溶剂蒸发过程中液滴受力不均,导致液滴之间粘连,并出现不规则形状的微胶囊。

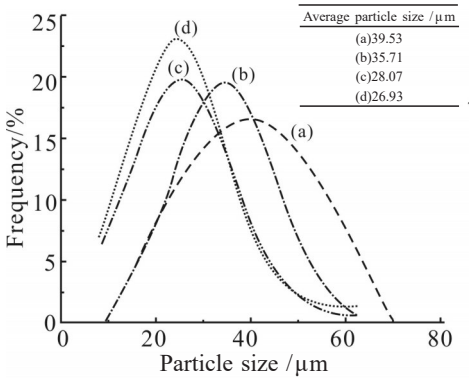


Fig. 5 Average particle size and particle size distribution of microcapsules prepared in solutions containing different mass fractions of SDS: (a) 0.25%; (b) 0.5%; (c) 1%; (d) 1.5%

由微胶囊的粒径分布(Fig.5)可以看出,在乳化分散过程中随着SDS浓度的增加,微胶囊的粒径呈减小的趋势,粒径分布也逐渐变窄。这是由于随着乳化剂用量的增加,形成的胶束浓度增大,油相液滴

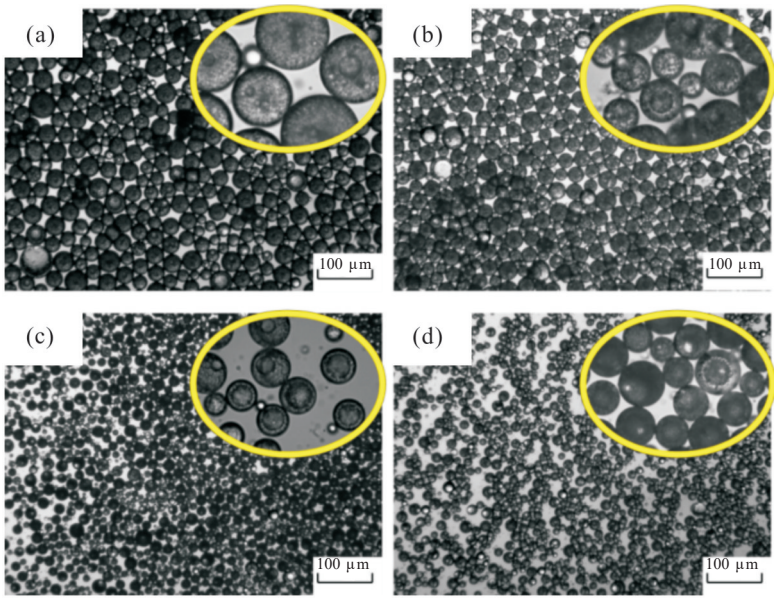


Fig. 6 Surface morphologies of overall microcapsules and single microcapsules with different core-shell mass ratios: (a) 0.1; (b) 0.2; (c) 0.3; (d) 0.4

增容在胶束中的量增加，反应体系也更加稳定，因此形成的液滴也就越小，微胶囊粒径分布也越窄，平均粒径分布范围为26.93~39.53 μm。考虑到SDS用量较大对相迁移过程和微胶囊表面形貌的影响，在本文中SDS的使用量控制在1%比较合适。

2.3.3 芯壁质量比的影响：在微胶囊化过程中，芯壁材比例在一定程度上决定了微胶囊的粒径和囊壁的厚度，根据文献报道，在一般情况下，微胶囊壁材的用量越大，形成的微胶囊壁材厚度越厚，这在后期工程应用过程中会对液体聚硫橡胶的性能造成影响。壁材用量较大时，破坏微胶囊核壳结构需要的能量越大；壁材用量太少时，无法形成完整的微胶囊核壳机构，不能很好地隔绝芯材与外界环境。因此，为了使液体聚硫橡胶被较好地包覆，需要确定合适的芯壁材比例。本文选择芯材与壁材质量比分别为1:10，2:10，3:10和4:10的样品进行试验，Fig.6是以1% SDS为乳化剂时，不同芯壁质量比的微胶囊光学显微镜照片。

随芯壁质量比的增加，微胶囊粒径逐渐变小，这个结果与油相的黏度大小有直接关系：随着芯材投料量的增加，油相即膜溶液的黏度降低，所得微胶囊的平均粒径也随之降低。反应产物均可抽滤。此外，当微胶囊芯壁材比例较低时，微胶囊颗粒的表面粗糙，而当芯壁材比例增加后，微胶囊的表面逐渐光滑且致密。该现象可能与油相的黏度以及聚苯乙烯的表面张力有关，聚苯乙烯用量增加会使壳材料的固化速度变慢，未完全固化的微胶囊在搅拌条件下相互碰撞，就会影响微胶囊颗粒表面的平整光滑程度。

2.3.4 搅拌速率的影响：Fig.7为不同搅拌速率下制备的微胶囊的粒径分布情况。一般情况下，乳化体系的剪切力与搅拌速率成正比，随着搅拌速率的增大，乳化的液滴受到的剪切力也随之增大，液滴粒径逐渐变小，相应所制得的微胶囊颗粒就越小。

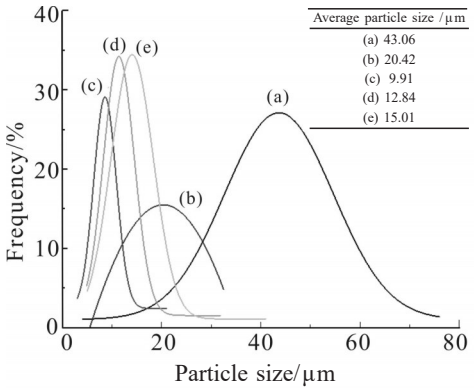


Fig. 7 Average particle size and particle size distribution of microcapsules at different stirring rates: (a) 200 r/min; (b) 400 r/min; (c) 500 r/min; (d) 600 r/min; (e) 800 r/min

由图可见，随着搅拌速率的增加，微胶囊粒径呈现出先减小后增大的趋势，粒径分布差别较大。当搅拌速率不超过500 r/min时，随着搅拌速率的增加，

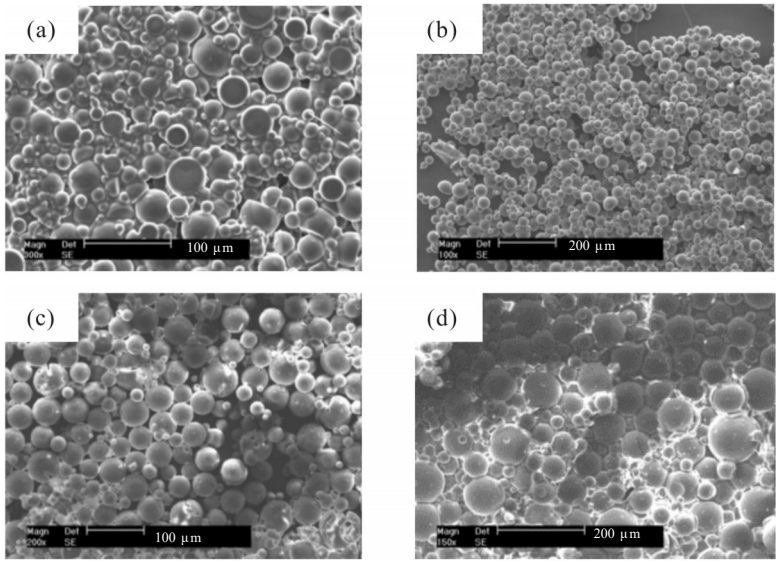


Fig. 8 Surface morphologies of microcapsules prepared at different oil/water volume ratios: (a) 1:4; (b) 1:6; (c) 1:8; (d) 1:10

Tab. 1 Average particle diameter of microcapsules at different oil/water volume ratios

V(oil phase):*V*(water phase)	1:4	1:6	1:8	1:10
Average particle size/μm	15.75	24.25	35.17	40.40

平均粒径逐渐变小,微胶囊颗粒也从分布不均、粒径尺寸参差不齐逐渐变得尺寸均匀且符合正态分布趋势;当搅拌速率高于500 r/min时,乳化初期液滴均为规则球形,界面清晰,且相互不黏连,随着反应时间的延长,溶剂逐渐蒸发,高剪切力将油相分散乳化成更细小颗粒,同时,颗粒之间的高速相对运动及相互碰撞,使一部分细小颗粒发生团聚,导致颗粒形状呈不规则葫芦状且粒径增大。此外,搅拌速率过高会降低乳化体系的稳定性,进一步使液滴在固化成微胶囊的过程中大量黏连结块。由此可见,搅拌速率与微胶囊粒径大小之间的关系并非单向正相关,只有在合适的搅拌速率下,才能获得完全包覆且粒径分布合理的理想微胶囊。综合考虑粒径分布情况以及聚硫橡胶的包覆效果,将搅拌速率控制在500 r/min比较适宜。

2.3.5 油水体积比的影响:油水体积比是影响反应体系稳定性的重要因素,同时也是影响微胶囊形貌和粒径尺寸的因素之一。由Tab.1可知,保持油相用量不变的情况下,微胶囊的平均粒径随着水相用量的增加呈现出增大的趋势。不同油水体积比条件下制备的微胶囊的粒径分布随着水相用量的增加而变宽,形貌差别较大。当水相用量较少时,液滴之间过于频繁的相互碰撞使其稳定性随着油相中有机溶剂的蒸发降低,导致微胶囊(液滴)发生团聚粘结,干燥后的产物中有少量形状不规则的微胶囊颗粒(Fig.8(a));当*V*(油相):*V*(水相)控制在1:6~1:8范围时,可获得表面光滑、球形度好且分布均匀的微胶囊;当水量增加至油相10倍体积时,微胶囊粒径分布范围为10.98~100.68 μm,微胶囊的均匀程度下降,无法获得尺寸均匀形貌良好的微胶囊颗粒。

2.3.6 温度与溶剂的选择:本文采用二氯甲烷(DCM)、三氯甲烷(TCM)和乙酸乙酯(EAC)为挥发性溶剂进行对比实验,鉴于以上3种溶剂沸点不同(DCM: 40 ℃;TCM: 61~62 ℃;EAC: 77 ℃),将反应温度分别设置在20 ℃(DCM),41~42 ℃(TCM)和57 ℃(EAC)。观察油相液滴乳化后的状态可知,只有以DCM为溶剂才能获得稳定且均匀的液滴,反应产物粒径均匀,微胶囊颗粒流动性好,其他2种溶剂条件下,液滴均会在溶剂挥发过程中(1~2 h内)发生不同程度的团聚,反应产物结块,无法获得形貌理想的微胶囊。

在此基础上,进一步考察以DCM为溶剂、其他

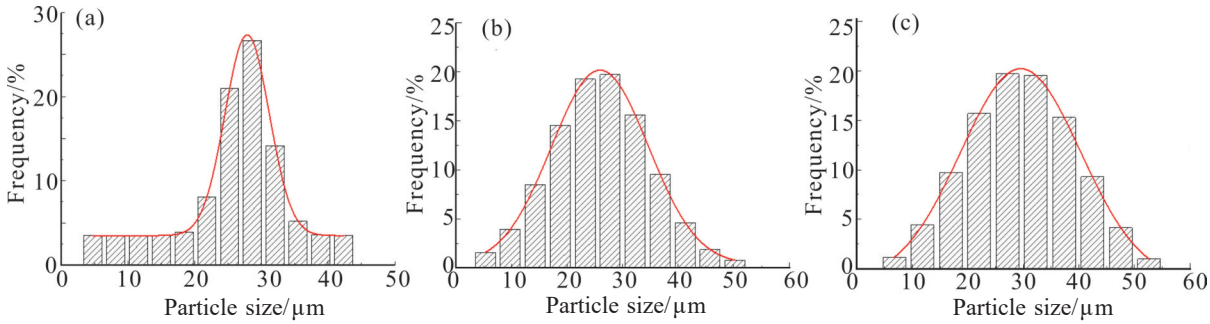


Fig. 9 Particle size distributions of microcapsules at different temperature: (a) 20 ℃; (b) 25 ℃; (c) 30 ℃

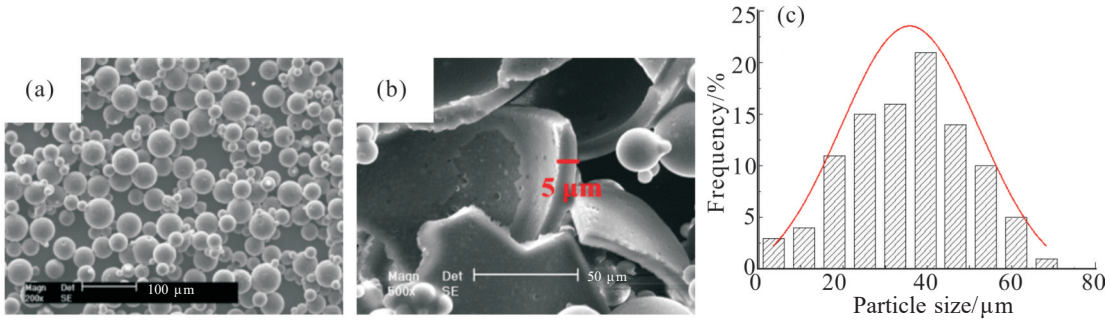


Fig. 10 SEM images of microcapsules prepared under the optimal conditions: (a) overall microcapsules; (b) ruptured microcapsules; (c) particle size distribution

反应条件不变的情况下，反应温度对微胶囊形貌的影响。由Fig.9可知，反应温度对微胶囊的平均粒径并未造成明显的影响。随温度的升高，微胶囊粒径分布变宽，颗粒均匀程度有所下降。溶剂蒸发的温度升高容易使微胶囊出现多囊和囊壁薄厚不均的现象，这是因为温度升高会引起溶剂相转移速度加快。当溶剂蒸发过快时，气体溶剂过快地从液滴中溢出，大量溢出的气体破坏了原本包围在液体周围的表面活性剂胶束，使得表面活性剂无法维持液滴形态，进一步导致液滴的聚并，从而影响了微胶囊的结构。因此，反应温度设置在20 ℃比较合适。

Fig.10(a)为综合以上影响微胶囊形貌的因素、在最优条件下制备的微胶囊颗粒的扫描电镜照片。图中的微胶囊呈球形，表面光滑，包覆膜致密且无明显缺陷，微胶囊粒径大小分布较均匀，符合正态分布(Fig.10(c))，平均粒径为35.82 μm。Fig.10(b)为高放大倍数下的SEM图，通过对破裂的微胶囊的形貌进行观察可测得微胶囊壁厚约为5 μm。

3 结论

(1) 以液体聚硫橡胶为芯材，聚苯乙烯为壁材，通过溶剂蒸发法制备出具有完整核壳结构的LPR@PS微胶囊，并对其形貌、结构、含量及密度进行了表征。

(2) 实验结果表明，以1%的SDS为乳化体系，*m*(芯材):*m*(壁材)=4:10，在20 ℃以500 r/min的速率搅拌至溶剂完全蒸发(18 h)可获得表面光滑、颗粒尺寸均匀、包覆膜完整致密的理想微胶囊，平均粒径为35.82 μm。

(3) 优化条件制备的微胶囊中液体聚硫橡胶含量为28.44%，密度降低了19.86%。该实验结果为轻质型聚硫密封剂的研发奠定了良好的基础，为以液体聚硫橡胶为代表的黏性流体材料的包覆和工程应用提供了技术支撑。

参考文献：

[1] 全燕南, 章谏正, 鲍传磊, 等. 二氧化锰结构对液体聚硫橡胶硫化特性及性能的影响研究[J]. 中国胶粘剂, 2021, 30(8): 17-21.
Quan Y N, Zhang J Z, Bao C L, *et al*. Effects of manganese dioxide structure on vulcanization characteristics and properties of liquid polysulfide rubber[J]. China Adhesives, 2021, 30(8): 17-21.

[2] Minkin V S, Khakimullin Y N, Deberdeev T R. Influence of the

nature of a curing agent on the peculiarities of formation of vulcanization networks in polysulfide sealants[J]. Polymer Science Series D, 2009, 2: 195-198.

[3] 宋英红, 吴松华, 章谏正. 耐高温液体改性聚硫橡胶的制备及性能[J]. 中国胶粘剂, 2019, 28(2): 40-43.
Song Y H, Wu S H, Zhang J Z. Preparation and properties of high-temperature resistance modified liquid polysulfide[J]. China Adhesives, 2019, 28(2): 40-43.

[4] Tao W J, Zeng S H, Xu Y, *et al*. 3D Graphene-sponge skeleton reinforced polysulfide rubber nanocomposites with improved electrical and thermal conductivity[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 143: 106293-106391.

[5] Zhuang G C, Wang J W, Yang J B, *et al*. Polysulfide polyurethane-urea(PSPU)-based self-healing dielectric composites with poly-dopamine and KH550 chemically modified carbon nanotubes[J]. European Polymer Journal, 2023, 188: 111944-111951.

[6] 王迪, 刘浩然, 夏晴, 等. 低密度液体聚硫橡胶聚合物的合成研究[J]. 煤炭与化工, 2022, 45(10): 117-121.
Wang D, Liu H R, Xia Q, *et al*. Synthesis of low density liquid polysulfide rubber polymer[J]. Coal and Chemical Industry, 2022, 45(10): 117-121.

[7] Lee J, Park S J, Park C, *et al*. Effect of a surfactant in microcapsule synthesis on self-healing behavior of capsule embedded polymeric films[J]. Polymers, 2018, 10: 675-687.

[8] Gite V V, Tatiya P D, Marathe R J, *et al*. Microencapsulation of quinoline as a corrosion inhibitor in polyurea microcapsules for application in anticorrosive PU coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 83: 11-18.

[9] 刘嘉. 高分子微球的合成及其在密封剂中的应用[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(6): 35-38.
Liu J. Synthesis of polymer microspheres and application in sealants[J]. China Adhesives, 2012, 21(6): 35-38.

[10] Ebrahiminiya A, Khorram M, Hassanajili S, *et al*. Modeling and optimization of the parameters affecting the in-situ microencapsulation process for producing epoxy-based self-healing anti-corrosion coatings[J]. Particuology, 2018, 36: 59-69.

[11] Naveen V, Deshpande A P, Raja S. Self-healing microcapsules encapsulated with carbon nanotubes for improved thermal and electrical properties[J]. RSC Advance, 2020, 10: 33178-33188.

[12] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, *et al*. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001; 409: 794-797.

[13] 王璇, 金涛, 王浩伟, 等. 基于脲醛原位聚合制备聚硫密封剂微胶囊[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(2): 397-404.
Wang X, Jin T, Wang H W, *et al*. Preparation and characterization of polysulfide sealant microcapsules based on in situ polymerization of urea and formaldehyde[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(2): 397-404.

[14] 王璇, 金涛, 王浩伟, 等. 脲醛树脂包覆聚硫密封剂微胶囊的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2018, 32(10): 730-736.
Wang X, Jin T, Wang H W, *et al*. Preparation and properties of poly (urea-formaldehyde) microcapsules containing polysulfide sealant[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2018, 32(10): 730-736.

[15] 陈鑫, 费良, 殷允杰, 等. 溶剂挥发法制备聚苯乙烯壁材光致变色微胶囊[J]. 精细化工, 2023, 40(1): 63-68.
Chen X, Fei L, Yin Y J, *et al*. Preparation of polystyrene wall photochromic microcapsules by solvent evaporation[J]. Fine Chemicals, 2023, 40(1): 63-68.

[16] Wang X, Mu X L, Wang H W, *et al*. Preparation and mechanical properties of poly (urea-formaldehyde) microcapsules containing liquid polysulfide[J]. Journal of Adhesion, 2021, 97: 985-1003.

[17] Khan N I, Halder S, Das S, *et al*. Parametric influence towards size reduction of poly(methylmethacrylate) shelled microcapsule with epoxy core[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5: 2295-2299.

[18] 冯建国, 孙陈铖, 钱坤, 等. 溶剂蒸发法制备高效氯氟氰菊酯微胶囊及性能[J]. 精细化工, 2018, 35(8): 1271-1277.
Feng J G, Sun C C, Qian K, *et al*. Preparation and properties of lambda-cyhalothrin microcapsules by solvent evaporation method [J]. Fine Chemicals, 2018, 35(8): 1271-1277.

[19] 李武强, 李有堂, 辛军博,等. 微胶囊型智能自愈复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(12): 157-165.
Li W Q, Li Y T, Xin J B, *et al*. Development of microencapsulated intelligent self-healing composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(12): 157-165.

[20] 冯子雄, 徐建昌, 章莉娟. 溶剂挥发法制备大孔聚合物微球[J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(6): 1509-1515.

Feng Z X, Xu J C, Zhang L J. Preparation of macroporous polymer microspheres by a solvent evaporation method[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2019, 33(6): 1509-1515.

Preparation of Polysulfide Rubber Microcapsules Based on Solvent Evaporation Method

Xuan Wang[1,2], Jie Yang[1,2], Yunlong Bai[1,2], Xuwen Yuan[3], Huaiyu Yang[1,2]

(*1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China*)

ABSTRACT: Novel LPR@PS microcapsules were prepared by solvent evaporation method with polystyrene (PS) as shell material and liquid polysulfide rubber (LPR) as core material. The microcapsules of polysulfide rubber with different particle sizes, shell thickness, surface morphology and structure were designed by adjusting the factors of thermodynamic stability and dynamics of the microspheres. The influences of various process factors including type and usage of emulsifier, mass ratio of core to shell, stirring rate, oil/water volume ratio, reaction temperature and solvent were experimentally investigated. The structure and morphology of the prepared microcapsules were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, optical microscopy, and scanning electron microscopy, respectively. The relative content of liquid polysulfide in microcapsules was determined by the content analysis of sulfhydryl group. The results indicate that the microcapsules with well-defined spherical shape and smooth surface were obtained after stirring at a rate of 500 r/min for 18 h at 20 ℃ with 1% sodium dodecyl sulfate (SDS) as emulsifier, *m*(core):*m*(shell)=4:10, and the average particle size is 35.82 μm. The results of quantitative analysis show that the content of liquid polysulfide rubber in the microcapsules prepared under these conditions is 28.44%, and the encapsulation efficiency of the polysulfide rubber microcapsules prepared is 88.73%. The density of polysulfide rubber can be reduced by 19.86%. This study provides a new idea and technical support for the research and industrial application of the new generation of microcapsule based polysulfide rubber sealing materials.

Keywords: liquid polysulfide rubber; polystyrene; microcapsules; solvent evaporation method; surface morphology