研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20260663

生物质包覆聚丙烯酰胺微胶囊乳液的制备及性能

许依婷[1]，姜祖明[2]，江献财[1]

（[1]福州大学化工学院，福建 福州，350108；[2]中国石化胜利油田分公司勘探开发研究院，山东 东营，257000，中国）

摘要： 为提升聚丙烯酰胺的贮存稳定性并延缓贮存失效，采用反相乳液法实现羧甲基纤维素对PAM的微胶囊化包封，得到了羧甲基纤维素包覆的PAM微胶囊乳液。以Span80为乳化剂、白油为连续相，以羧甲基纤维素（CMC）为壁材，氯化钙（$CaCl_2$）为交联剂，通过CMC与Ca^{2+}离子的交联在PAM表面形成壁膜，基于反相乳液法实现对PAM的微胶囊化包封，以实现缓释增黏。研究了CMC质量分数、搅拌温度、静置温度及搅拌转速对微胶囊形貌、粒径分布及乳液释放黏度变化的影响。结果表明：所制备的微胶囊呈球形形貌，粒度分析显示最佳条件下微胶囊的有效粒径为783 nm。黏度释放实验表明，当CMC质量分数为2%时CMC/PAM-MC2微胶囊表现出最佳的缓释增黏性能，计算包封率达到79.32%；温度和机械剪切力均能有效促进微胶囊PAM释放并产生增黏效应；该微胶囊体系在室温静置条件下储存30天仍保持良好的包封稳定性，证实了CMC交联壳层对PAM的有效保护作用。本研究为PAM的长效储存及可控释放应用提供了新途径。

关键词： 聚丙烯酰胺；微胶囊；反相乳液法；羧甲基纤维素；缓释增黏

中图分类号： TQ317；O648.1　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-13

Preparation and Properties of Biomass-Coated Polyacrylamide Microcapsule Emulsion

Xu Yiting[1], Jiang Zuming[2], Jiang Xiancai[1]

([1]*School of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou* 350108, *Fujian, China*; [2]*Exploration and Development Research Institute, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying* 257015, *Shandong, China*)

Abstract: To improve the storage stability of polyacrylamide (PAM) and delay its degradationduring storage, microencapsulation of PAM was achieved via inverse emulsion polymerization through crosslinking carboxymethyl cellulose (CMC) with calcium chloride, thereby realizing sustained-release thickening. The effects of CMC mass fraction, stirring temperature, standing temperature, and stirring speed on the viscosity release behavior of the microcapsule emulsion were investigated. The results showed that the prepared microcapsules exhibited a spherical morphology, and particle size analysis indicated that the effective particle size of the microcapsules under optimal conditions was 783 nm. The viscosity release experiment demonstrated that when the CMC mass fraction was 2%, the CMC/PAM-MC2 microcapsules exhibited the best sustained-release viscosity-enhancing performance, with a calculated encapsulation efficiency of 79.32%. Both temperature and mechanical shear effectively promoted the release of PAM from microcapsules and enhanced thickening. The microcapsule system maintained excellent

收稿日期： 2026-04-02　　**修回日期：** 2026-10-25

通信作者： 江献财(1985—)，男，博士，副教授，jiangxc@fzu.edu.cn；姜祖明，(1985—)，男，博士，研究员，jiangzuming.slyt@sinopec.com

第一作者： 许依婷(2003—)，女，硕士研究生，2296882085@qq.com

基金项目： 国家自然科学基金项目(U21B2070)

引用本文： 许依婷, 姜祖明, 江献财. 生物质包覆聚丙烯酰胺微胶囊乳液的制备及性能[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-13

Citation: Xu Yiting, Jiang Zuming, Jiang Xiancai. Preparation and Properties of Biomass-Coated Polyacrylamide Microcapsule Emulsion[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-13

encapsulation stability after 30 days of storage at room temperature under static conditions, which confirmed the effective protection of PAM by the crosslinked CMC shell. This study provided a new approach for the long-term storage and controlled-release applications of PAM.

Keywords: Polyacrylamide; microcapsules; inverse emulsion method; carboxymethyl cellulose; sustained-release thickening

DOI号:10.11949/0438-1157.20260663

引 言

聚丙烯酰胺(Polyacrylamide,PAM)作为一种重要的水溶性高分子聚合物,在石油开采、污水处理、造纸工业及土壤改良等领域具有广泛应用[1-2]。其优异的絮凝[3]、增黏和降阻性能使其成为工业生产中不可或缺的功能材料[4]。然而,PAM在储存和使用过程中面临显著挑战:PAM直接使用时存在快速溶解、瞬时增黏以及增黏过程难以调控等问题。这些储存稳定性问题严重制约了PAM的实际应用范围。

微胶囊技术为解决PAM的储存难题提供了有效途径。微胶囊化是指将固体、液体或气体物质包覆在高分子材料形成的壳内,所形成微胶囊粒径通常在1~1000 μm范围内[5]。通过微胶囊化,可以实现对芯材的物理隔离和保护[6],提高其稳定性[7],并赋予控释、缓释等功能特性[8]。目前,微胶囊的制备方法主要包括物理法(如喷雾干燥[9]、流化床包衣)、化学法(如界面聚合[10]、原位聚合[11-12])和物理化学法(如复凝聚法、溶剂蒸发法[13])等。其中,反相乳液法因其操作简便、条件温和、粒径可控等优点,在水溶性物质的微胶囊化中得到广泛应用[14]。

壳材料的选择是微胶囊制备的关键因素,直接影响微胶囊的稳定性、释放特性和应用性能。理想的壳材料应具备良好的成膜性、生物相容性、化学稳定性以及与芯材的相容性[15]。羧甲基纤维素(Carboxymethyl Cellulose,CMC)作为一种天然纤维素的衍生物,具有水溶性好、无毒、生物可降解、成膜性优异等特点[16]。CMC分子链上的羧基和羟基可与多种物质发生相互作用,形成稳定的网络结构,这使其成为制备水溶性物质微胶囊的理想壳材料[17]。已有研究表明,CMC在药物缓释、农药控释[18]等领域的微胶囊制备中展现出良好的应用前景。

本研究选用羧甲基纤维素作为壳材料,采用反相乳液法制备包封PAM的微胶囊。该方法通过在油相中形成油包水(W/O)型乳液体系[19],利用CMC在水相中的成膜特性,构建CMC/Ca^{2+}交联壳层,实现对PAM释放过程的调控,避免PAM直接加入水相时产生快速增黏现象,从而构建具有缓释增黏特征的微胶囊体系,且微胶囊结构提高了PAM的储存稳定性。本研究旨在探索CMC/PAM微胶囊的制备工艺参数,表征其微观结构和性能特征,并评估其在实际应用中的缓释增黏效果,为PAM的高效利用和功能化应用提供理论依据和技术支撑。

1 微胶囊制备

1.1 材料与设备

实验材料:聚丙烯酰胺乳液(PAM,工业级),四川析复环保科技有限公司;羧甲基纤维素(CMC,试剂级),上海阿拉丁生化技术有限公司;七号白油(工业级),北京天成美加润滑油有限公司;氯化钙($CaCl_2$,分析纯),上海阿拉丁生化技术有限公司;山梨醇酐单油酸酯(Span80,化学纯),上海阿拉丁生化技术有限公司;碘化汞(HgI_2,分析纯),上海阿拉丁生化技术有限公司;碘化钾(KI,分析纯),上海阿拉丁生化技术有限公司;氢氧化钠(NaOH,分析纯),西陇科学股份有限公司。

实验仪器:电子天平;集热式恒温加热磁力搅拌器;恒速电动搅拌器;循环水式真空泵;超声波清洗机;医用低温保温箱;真空干燥箱;超高分辨率场发射扫描电子显微镜(Verios G4,美国);傅里叶变换红外光谱仪(AVATAR360,美国);多角度粒度分析仪(Omni,美国);旋转粘度计(NDJ9s,中国);紫外分光光度计(TU-1900,中国);离心机(HC-2066,中国);光学显微镜(NikonT320,中国);旋转流变仪(MCR-403,奥地利)。

1.2 CMC/PAM微胶囊的制备

本研究采用反相乳液法结合离子交联技术制备以羧甲基纤维素钠(CMC)为壁材、聚丙烯酰胺(PAM)乳液为芯材的缓释增黏型微胶囊。图1为CMC/PAM-MC乳液的制备流程图及其机理图。首先称取CMC粉末加入去离子水中配制CMC水溶液,在50 ℃下磁力搅拌至完全溶解。随后以白油为

连续油相，油水比为1∶1，加入占白油质量10%的Span80作为油溶性乳化剂[20-21]。在机械搅拌转速500 r/min条件下，首先向油相中逐滴加入与水相等质量的PAM乳液，搅拌1 h，使PAM以微细水相液滴形式均匀分散于连续油相中，形成稳定的W/O型初乳液；继续在500 r/min搅拌条件下加入CMC水溶液，搅拌1 h，使CMC水溶液在搅拌剪切作用下分散并与已有的PAM水相液滴合并，CMC大分子链溶解分布于水相液滴内部；最后向体系中加入质量分数为10%的$CaCl_2$水溶液（取量为水相质量的10%），在500 r/min下继续搅拌1 h。Ca^{2+}由液滴外部经油—水界面向内扩散，与液滴表层CMC分子链上的$-COO^-$基团发生离子交联反应，在液滴外壳区域形成CMC包覆层，将芯材PAM有效封装于微胶囊内部，最终获得微胶囊乳液。

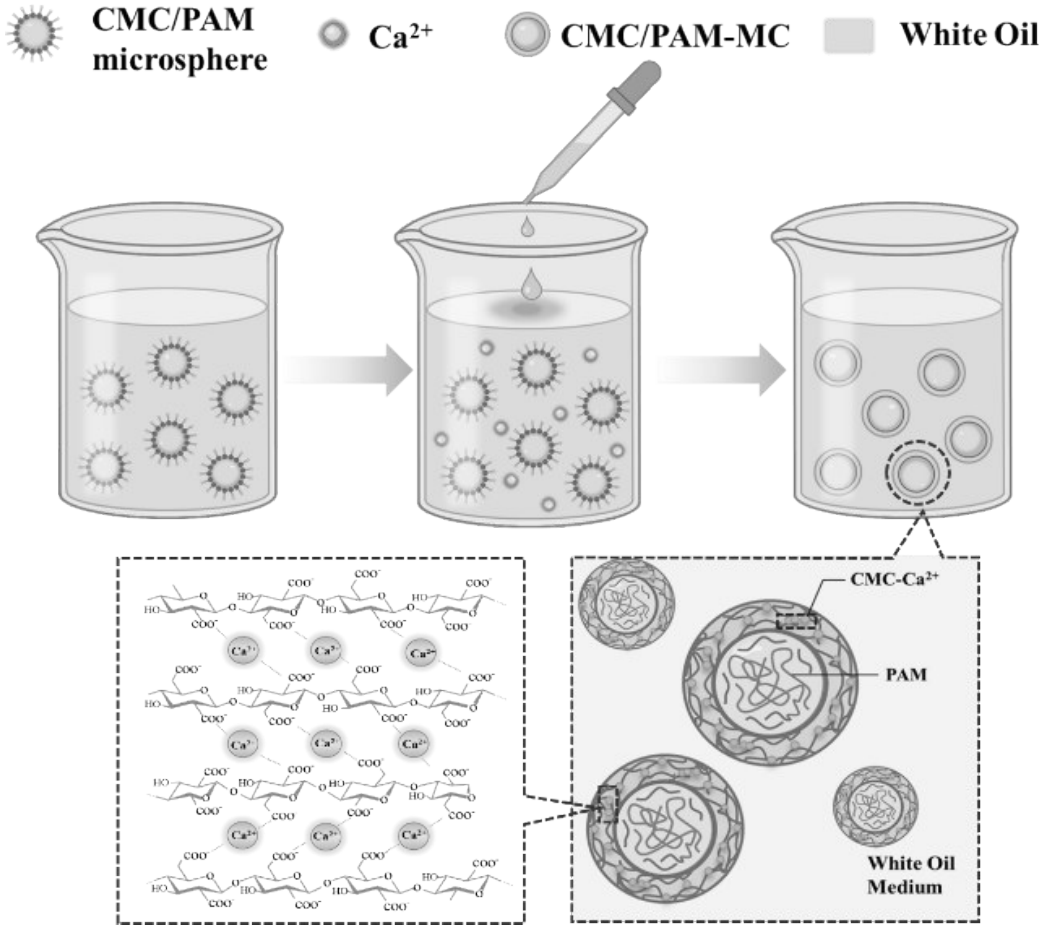


图1 CMC/PAM-MC乳液的制备流程图及其机理图

Fig.1 Preparation flow chart and mechanism diagram of CMC/PAM-MC emulsion

表1 制备CMC/PAM-MCs与CMC-HMC所用实验药品

Table 1 Experimental drugs for preparing CMC/PAM-MCs and CMC-HMC

Sample	CMC solution/g	Whit oil/g	Span80/g	PAM/g	$CaCl_2$/g
CMC/PAM-MC1	3 (1/%(质量))	3	0.3	3	0.6
CMC/PAM-MC2	3 (2/%(质量))	3	0.3	3	0.6
CMC/PAM-MC3	3 (3/%(质量))	3	0.3	3	0.6
CMC-HMC	3 (2/%(质量))	3	0.3	0	0.6

1.3 表征方法

1.3.1 *扫描电子显微镜（SEM）表征* 取出一定量的CMC/PAM微胶囊乳液，用正己烷稀释至质量分数为5%，振荡摇匀后滴入无水乙醇中稀释至质量分数为2.5%，分散均匀后滴到硅片上并用近红外灯烘干。对硅片高真空喷金后，用超高分辨率场发射扫描电子显微镜进行形貌观察。

1.3.2 *傅里叶红外光谱（FT-IR）表征* 取出一定量的PAM乳液、CMC/PAM微胶囊乳液和CMC空心微胶囊乳液，分别滴入正己烷中，振荡摇匀，稀释至质

量分数为5%并超声处理5 min,再将稀释后的悬浮液滴入无水乙醇中,振荡摇匀,抽滤后得白色沉淀物。将沉淀物取出放入真空干燥箱中,在60 ℃下真空干燥3 h,最终获得固体粉末。使用傅里叶变换红外光谱仪对其组成进行表征,扫描波数范围设置在500~4000 cm^{-1}。

1.3.3 粒度分布(DLS)测试 取出一定量的CMC/PAM-MCs乳液配制质量分数为0.5%的悬浮液,将制好的悬浮液超声处理5 min,分散均匀后将悬浮液装入石英比色皿中,最后放入多角度粒度分析仪中对粒度分布进行表征。

1.3.4 缓释增黏性能 用去离子水将CMC/PAM-MCs乳液稀释至质量分数为0.15%配置成悬浮液,在不同温度,不同转速下搅拌和静置状态下,每隔一段时间用旋转粘度计测量悬浮液的黏度。

1.3.5 PAM浓度测量方法 使用紫外分光光度计建立PAM标准曲线,采用纳氏试剂分光光度法测定吸光值以吸光值Y为纵坐标,PAM质量浓度X为横坐标进行线性回归,绘制标准曲线。

1.3.6 包封率计算 使用离心机分离包封PAM的微胶囊与游离的PAM,采用纳氏试剂分光光度法测定吸光值,代入标准曲线得游离PAM质量浓度C_1和未形成微胶囊前加入PAM的总质量浓度C_2,按如下公式计算包封PAM微胶囊的包封率(EE)[22]:

$$EE(\%) = \frac{C_2 - C_1}{C_2} \times 100\%\#(1)$$

1.3.7 释放率计算 采用黏度法对芯材的释放动力学进行了表征。用去离子水将CMC/PAM-MCs乳液稀释至质量分数为0.15%配置成悬浮液,在不同温度,不同转速下搅拌和静置状态下,每隔2h时间用旋转粘度计测量悬浮液的黏度。微胶囊的累积释放率(R):

$$R(\%) = \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_{t末} - \eta_0} \times 100\%\#(2)$$

式中,$R(\%)$为t时刻微胶囊内PAM的累积释放率;η_0为初始时刻(未发生释放或刚加入微胶囊时)体系的黏度;η_t为释放过程进行至t时刻时测得的体系黏度;$\eta_{t末}$为微胶囊完全破乳的最终最大黏度。

1.3.8 溶胀性能 取出一定量的CMC/PAM-MC乳液,配制质量分数为0.15%的悬浮液,将不同时间搅拌后的悬浮液滴到载玻片上通过光学显微镜对微胶囊的微观形貌进行观察,探究其溶胀性能与释放过程。

1.3.9 流变性能 取出一定量的CMC/PAM-MC乳液,配制质量分数为0.15%的悬浮液,在不同温度下搅拌不同时间,使用旋转流变仪对悬浮液的流变性能进行表征,选择标准测量的转子CP60-1对剪切速率在1~1000 s^{-1}范围内悬浮液的黏度变化和悬浮液在恒定剪切速率在500 s^{-1}下的黏度变化进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CMC/PAM-MCs的形貌和结构

图2为CMC/PAM-MCs在电子显微镜下的形貌,由图2a-c可以看出,三组微胶囊样品均为球形结构微胶囊。图2a壁材层较薄且表面褶皱及局部塌陷现象,这主要是壳材料CMC浓度较低,导致壁材交联密度较低,在SEM制样干燥过程中溶剂蒸发引起的毛细管力超过薄壁的承载能力所致[23];图2b的微胶囊呈现光滑、完整的球形形貌[24],粒径分布相对均匀;图2c中CMC浓度高时,出现微胶囊分布不均,颗粒出现较多粘连或形态不规则的现象。对CMC/PAM-MC2进行不同放大倍率下的形貌表征,图2d-f微胶囊表面致密,未观察到明显的孔洞或裂缝,形成了结构完整的包覆层,为实现缓释增黏功能提供了基础。微胶囊整体分散状态良好,颗粒之间界限清晰,未出现明显的团聚现象。图2g-i展示了破碎截面清晰地观察到空心核—壳双层结构:壳层为CMC形成的壁材,空心核为PAM芯材填充区域。综合以上,CMC/PAM-MC2形貌最为规整,壁材结构最完整。

图3为PAM、CMC微胶囊及CMC/PAM微胶囊的傅里叶变换红外图像。在PAM的红外光谱中,1658 cm^{-1}处出现的强吸收峰归属于酰胺基团中C=O的伸缩振动(酰胺Ⅰ带)[25],1608 cm^{-1}附近的吸收峰对应N—H的弯曲振动(酰胺Ⅱ带),1405 cm^{-1}处的吸收峰则可归属于C—N的伸缩振动[26]。CMC微胶囊在1425 cm^{-1}处的吸收峰对应羧甲基中—COO^-的对称伸缩振动,1022 cm^{-1}处的强吸收峰为碳环骨架上C—O—C的伸缩振动[27]。在CMC/PAM微胶囊的红外光谱中,可同时观察到上述PAM与CMC的特征吸收峰,证明CMC/PAM微胶囊的成功制备。

2.2 CMC/PAM-MCs的粒径分布

图4为CMC/PAM-MC2不同搅拌速率微胶囊粒径分布图,500 rpm条件下所得微胶囊的多分散指数最低(PDI=0.11),显著优于其他转速(0.12–0.24),

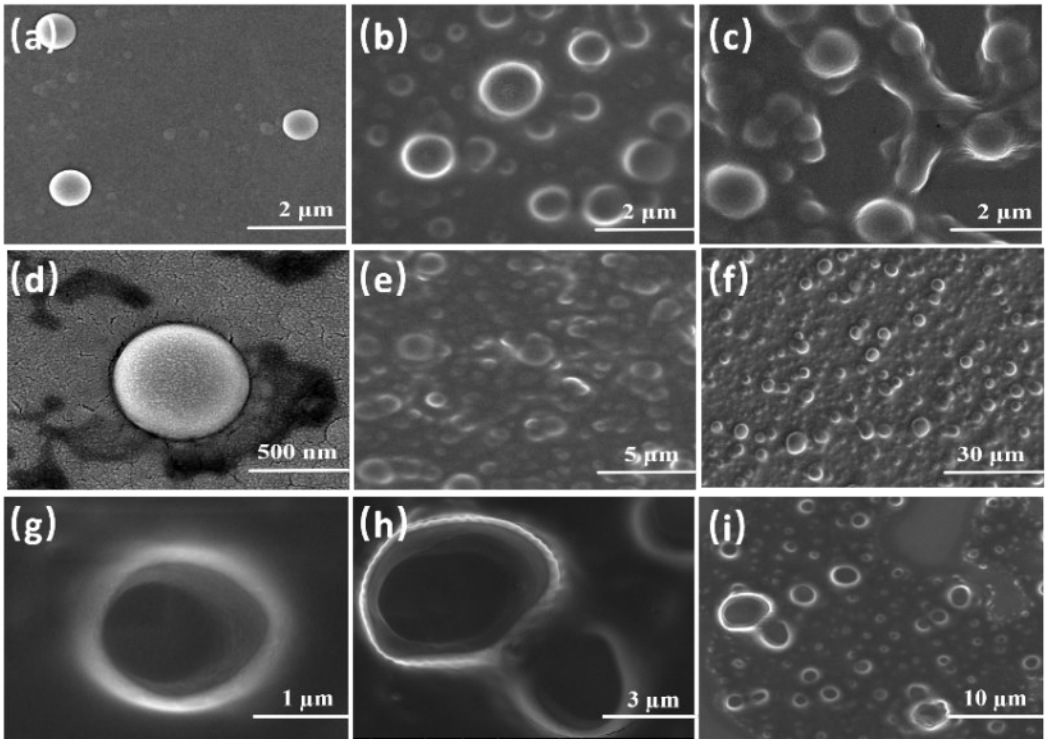


图2 扫描电子显微镜图像:(a) CMC/PAM-MC1;(b) CMC/PAM-MC2;(c) CMC/PAM-MC3;(d-f) 不同放大倍率下的CMC/PAM-MC2;(g-i) 搅拌剪切后的CMC/PAM-MC2

Fig.2 Scanning electron microscopy images:(a) CMC/PAM-MC1;(b) CMC/PAM-MC2;(c) CMC/PAM-MC3;(d - f) CMC/PAM-MC2 at different magnifications;(g - i) CMC/PAM-MC2 after stirring shearing

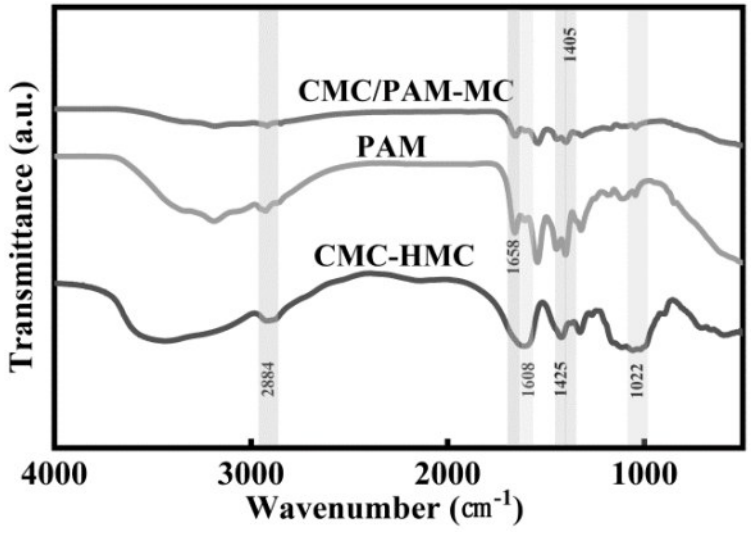


图3 PAM、CMC-HMC和CMC/PAM-MC的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of PAM,CMC-HMC and CMC/PAM-MC

表明该转速下液滴尺寸分布最窄、单分散性最佳。搅拌转速对液滴尺寸的影响源于剪切破碎与碰撞聚并两种作用的动态平衡:转速升高,剪切力增强,促进液滴破碎(趋于减小粒径);但转速过高会加剧液滴碰撞频率与局部湍流,促进液滴聚并(趋于增大粒径)。在体系中,500 rpm附近达到两者的最佳平衡点,故分散性最优。

图5为CMC/PAM-MCs粒径分布图,三组样品的散射强度分布曲线均呈现单一对称峰形,峰值位于1000 nm附近。单峰分布特征表明微胶囊的粒径分布较为集中,体系中不存在显著的大尺寸聚集体或未被包覆的游离颗粒,CMC壁材对PAM芯材实现

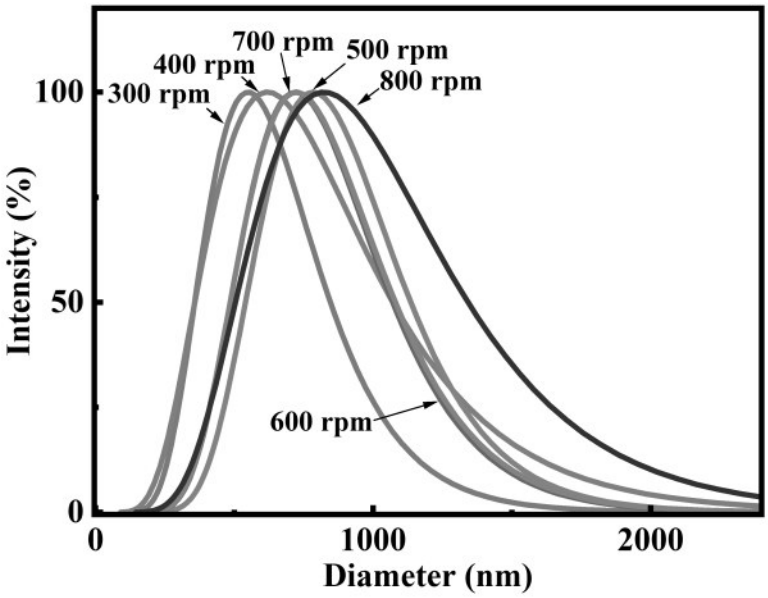


图4　不同转速下CMC/PAM-MC2的粒径分布

Fig.4　Particle size distribution of CMC/PAM-MC2 at different rotational speeds

表2　不同转速下CMC/PAM-MC2的有效粒径、多分散指数

Table 2　Effective particle size, polydispersity index of CMC/PAM-MC2 at different rotational speeds

样品编号	转速/rpm	有效粒径/nm	PDI
MC2-300	300	550	0.14
MC2-400	400	619	0.24
MC2-500	500	783	0.11
MC2-600	600	720	0.12
MC2-700	700	724	0.12
MC2-800	800	822	0.19

了包覆。表3显示三组样品的粒径均处于亚微米尺度，样品的多分散指数均低于0.20。根据Danaei等的研究[28]，DLS测量中PDI<0.20表明体系具有较窄的粒径分布，而PDI接近0.10则可视为高度均匀分散。本实验三组样品的PDI均处于0.10~0.12区间，说明所制备的微胶囊粒径均一性良好。

粒径对微胶囊的缓释增黏性能具有重要意义。一方面，亚微米级粒径有利于微胶囊在流体介质中保持长期悬浮稳定。根据Stokes沉降定律，较小的粒径可显著降低沉降速率，使微胶囊在应用体系中维持均匀分散，避免因局部浓度不均而影响增黏效果的一致性。另一方面，较低的PDI值意味着微胶囊群体的壁厚和结构参数分布较窄[23]，当外部环境触发壁材溶胀时，芯材PAM的释放行为同时进行，有助于实现平稳、可控的缓释增黏响应。若PDI值偏高，则小粒径微胶囊因壁薄而过早释放、大粒径微胶囊响应滞后。综合以上分析，DLS表征结果证实所制备的CMC/PAM微胶囊具有粒径集中、分布均匀的特征。

2.3　CMC/PAM-MCs的缓释增黏性能及长期稳定性

为明确微胶囊化对PAM增黏过程的调控作用，比较了未包封PAM与微胶囊化PAM在相同条件下黏度变化行为。未包封的PAM在溶液中迅速溶解，于约2 h内粘度急剧上升至约150 mPa·s，PAM直接与水接触，可快速吸水溶胀并形成分子链缠结网络，使体系黏度在短时间内迅速升高。而微胶囊化PAM受到CMC/Ca^{2+}壳层的扩散阻隔作用，PAM释放过程受到调控，表现出更加缓慢的黏度增长行为。微胶囊化主要改善的是PAM释放过程。为排除CMC壳材本身对增黏效果的干扰，制备了不含PAM的空心微胶囊CMC-HMC作为对照，基本无上升趋势，说明CMC壁材自身的溶胀微量溶解对体系黏度的贡献很小且近似恒定；而CMC/PAM-MCs黏度增量高于空心对照。结果表明，微胶囊化策略能够有效实现PAM的缓释释放，体系黏度的增加主要来源于PAM芯材的可控释放，而非CMC壁材的溶胀贡献。

图7a-c为CMC/PAM-MCs悬浮液在500 rpm搅拌条件下，不同温度下黏度随时间的变化曲线。从图中曲线可知悬浮液均呈现出随时间增长黏度逐渐上升的趋势，且温度越高，黏度上升速率越快，达

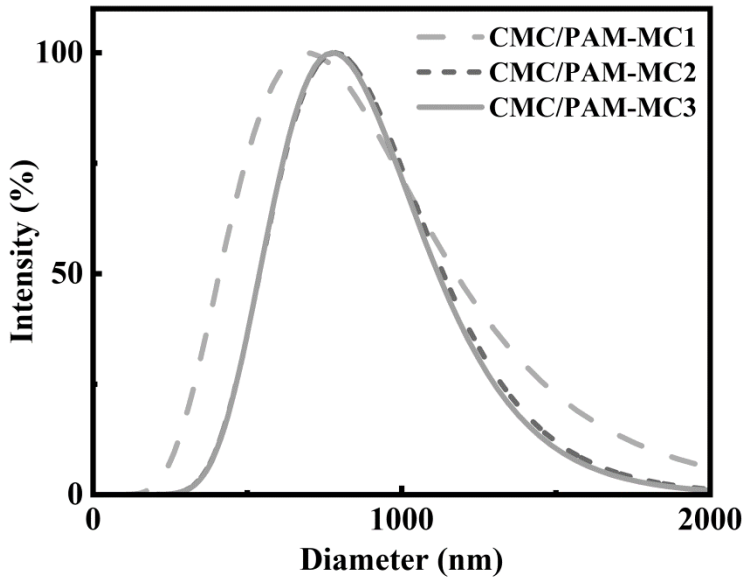


图5 CMC/PAM-MCs的粒径分布

Fig.5 Particle size distribution of CMC/PAM-MCs

表3 CMC/PAM-MCs的有效粒径、多分散指数及中值尺寸

Table 3 Effective particle size, polydispersity index and median size of CMC/PAM-MCs

样品名称	有效粒径/nm	PDI	中值尺寸/nm
CMC/PAM-MC1	693	0.12	791
CMC/PAM-MC2	783	0.11	783
CMC/PAM-MC3	777	0.10	777

到黏度稳定值所需时间越短。这一现象可归因于温度对CMC壳层溶胀-溶蚀行为的促进作用：CMC作为水溶性纤维素醚类衍生物[29]，其分子链间的氢键作用在升温过程中逐渐被削弱，增强了CMC壳层中聚合物链段的热运动，提高了交联网络的自由体积和水化能力，壳层交联网络扩散阻力降低，从而使水分子向壳层内部渗透的速率加快，加速了芯材PAM通过壳壁向外扩散。在25 ℃条件下，各组悬浮液黏度在10 h内呈现近似线性的缓慢增长，说明低温环境下CMC壳层结构稳定，能够有效延缓PAM的释放，体现出良好的缓释特性。缓释增黏为微胶囊对PAM释放过程的调控作用，即通过CMC/Ca^{2+}交联壳层限制PAM的释放速率，使PAM由微胶囊内部逐渐释放至水相，并随着PAM逐步水化、分子链

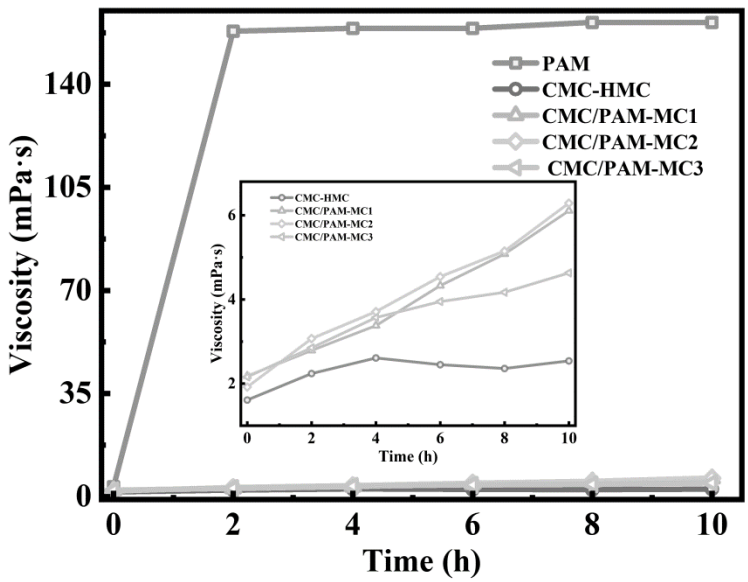


图6 PAM、CMC-HMC、CMC/PAM-MCs悬浮液的黏度随时间变化曲线(25 ℃)

Fig.6 Viscosity versus time curves of PAM,CMC-HMC and CMC/PAM-MCs suspensions (25 ℃)

伸展和缠结形成，实现水相黏度的逐渐提高。壳层厚度与致密程度直接相关：较高的CMC浓度倾向于形成更厚、更致密的壳层结构，对芯材扩散的阻隔能力更强，释放速率相应减缓。图7d–f为静置条件下三组微胶囊悬浮液在不同温度下黏度随时间的变化规律。静置状态下各组悬浮液的黏度增长速率缓慢，是由于芯材PAM的释放主要依赖浓度梯度驱动的Fickian扩散机制，释放动力学受限于壳层的固有渗透性。

图7g–i为在25 ℃下不同搅拌转速对CMC/PAM–MCs悬浮液黏度变化行为的影响。结果表明，搅拌转速的增大对悬浮液黏度上升具有促进作用。较高的转速意味着施加于微胶囊的剪切应力增大，一方面加速了CMC壳层表面的机械磨蚀和微裂纹扩展，使芯材PAM更快暴露于连续相中；另一方面，高转速强化了体系的对流传质，促使释放出的PAM大分子链在水相中迅速舒展并与周围水分子发生充分的水化缔合作用，从而更快地建立起分子链缠结网络、提升体系黏度。在500 rpm条件下，黏度增长曲线呈现较为平缓的上升趋势，700 rpm时黏度在较短时间内即出现显著跃升。故在温度和剪切的协同调控下实现缓释增黏的目标。

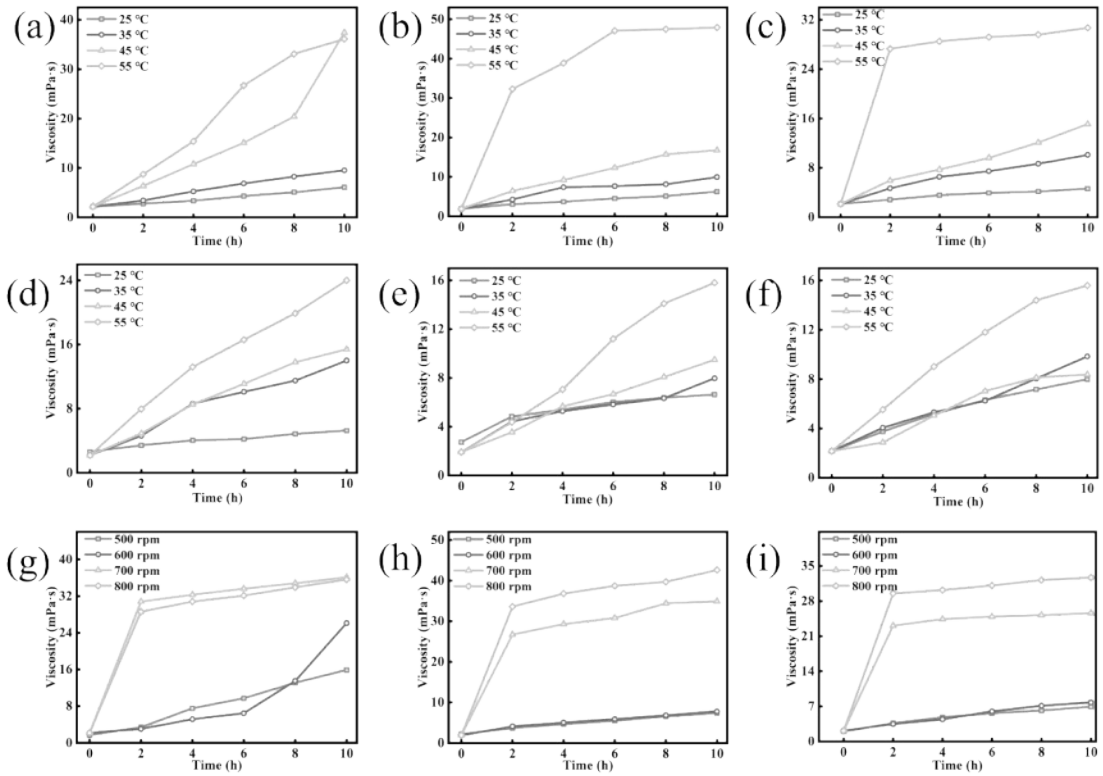


图7　黏度变化：(a–c) CMC/PAM–MCs悬浮液不同温度下的黏度随时间变化曲线(500 rpm)；(d–f) CMC/PAM–MCs悬浮液在静置时不同温度下的黏度随时间变化曲线；(g–i) CMC/PAM–MCs悬浮液在不同转速下黏度随时间变化曲线(25 ℃)

Fig.7　Viscosity changes:(a – c) Viscosity versus time curves of CMC/PAM–MCs suspensions at different temperatures (500 rpm);(d – f) Viscosity versus time curves of static CMC/PAM–MCs suspensions at different temperatures;(g – i) Viscosity versus time curves of CMC/PAM–MCs suspensions at different rotation speeds (25 ℃)

图8a–d直观展示了CMC/PAM微胶囊体系的缓释增黏效果。由图8a可见，PAM溶液在包封前为透明的水溶液状态，经乳化包覆工艺处理后转变为均匀的白色乳液，其外观由透明转为乳白色是由于大量微米级液滴对入射光产生的Mie散射效应[30]，从而呈现出乳白色外观。图8b为CMC/PAM–MC悬浮液经机械搅拌释放前后对比：释放前乳液流动性良好，呈可自由流动的液态；经搅拌释放后样品黏度显著增大，液面几乎不发生流动，表现出明显的高黏状态。图8c展示了CMC/PAM–MCs乳液静置14天后的释放状态，可以观察到各样品瓶上层均逐渐出现透明液层，该液层为芯材PAM在长时间浓度梯度驱动下缓慢渗透穿越CMC壳层释放至连续相中。CMC/PAM–MC1乳液因为其壳层交联密度低，导致释放过多；CMC/PAM–MC3乳液壳层致密，释放缓慢；CMC/PAM–MC2释放速率最为适中。图8d进一

步对比了CMC/PAM-MC2乳液不同静置时间下外观变化，表明PAM的累积释放量随静置时间持续增加。

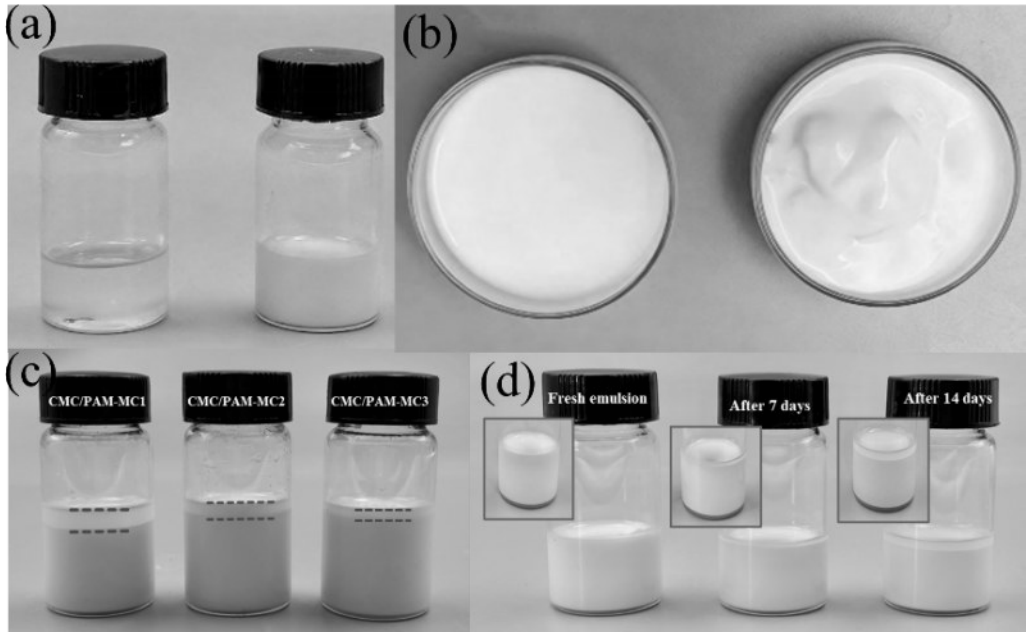


图8 (a) PAM包封前后实物图；(b) CMC/PAM-MC乳液释放前后实物图；(c) 静置14天后CMC/PAM-MCs乳液的释放情况实物图；(d) CMC/PAM-MC2乳液在0天、7天和14天静置释放情况实物图

Fig.8 (a) Digital photos of PAM before and after encapsulation;(b) Digital photos of CMC/PAM-MC emulsion before and after release; (c) Digital photo of CMC/PAM-MCs emulsion after 14 days of static release;(d) Digital photos of CMC/PAM-MC2 emulsion at 0, 7 and 14 days of static release

图9为CMC/PAM-MCs连续30天在10 ℃、25 ℃、40 ℃条件下黏度数据。CMC/PAM-MCs的黏度均随时间总体增加。由于升温使CMC/Ca^{2+}交联网络溶胀度提高、离子交联强度减弱，共同增大了壁材渗透性，从而加速了核心物质的释放。CMC/PAM-MC1因壁薄、交联密度低、释放屏障弱，温度敏感性最强，其黏度随温度单调递增并在40 ℃达到最高，但整体表现出过快的释放行为，易在各温度下均出现早期突释，导致黏度在短期内迅速升高而后继乏力，不利于长期增稠效果的稳定维持；CMC/PAM-MC3壁厚致密、扩散阻力大，黏度增长最为缓慢，过慢的释放导致在使用周期内增黏效果不足。相较之下，CMC/PAM-MC2则在10 ℃、25 ℃、40 ℃各温度下均展现出较好的综合缓释增黏性能：其释放速率适中、黏度随时间稳定而持续地增长，受温度波动的影响介于CMC/PAM-MC1与CMC/PAM-MC3之间，既有效抑制了早期突释、又保证了有效增黏在目标周期内的及时建立，实现了早期平稳响应-后期持续增黏的释放模式。这种兼顾释放速率可控性、增黏时效性与温度稳定性的行为。

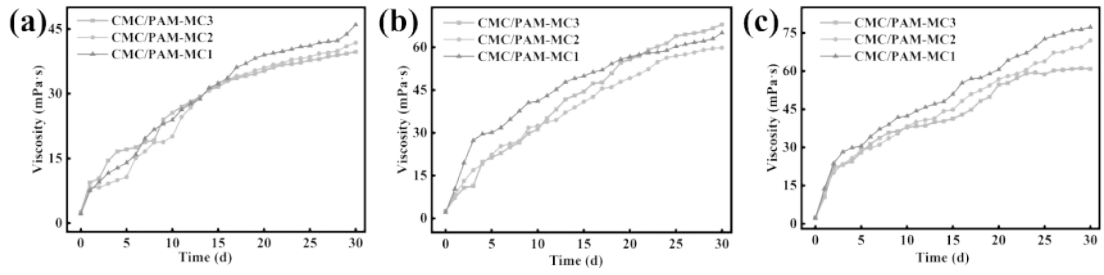


图9 CMC/PAM-MCs连续30天在不同温度下的黏度变化曲线：(a) 10 ℃；(b) 25 ℃；(c) 40 ℃

Fig.9 Viscosity variation curves of CMC/PAM-MCs at different temperatures for 30 consecutive days: (a) 10 ℃; (b) 25 ℃; (c) 40 ℃

2.4 PAM浓度测定和CMC/PAM-MC2包封率计算

通过纳氏试剂分光光度法测定[31],其机理可分为两步:水中的氨离子在碱性条件下转化为游离氨($NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$);游离氨与纳氏试剂中的$[HgI_4]^{2-}$发生反应:$2[HgI_4]^{2-}+NH_3+3OH^- \rightarrow NH_2Hg_2OI\downarrow +7I^-+2H_2O$,各浓度样品生成的黄棕色络合物吸收峰主要集中在405-420 nm附近,通过测定其吸光度如图10a。以吸光值Y为纵坐标,PAM质量浓度X为横坐标建立了PAM紫外标准曲线图10b所示,回归方程为y=0.0132x-0.034, R^2=0.992。计算CMC/PAM-MC2的包封率为79.32%。

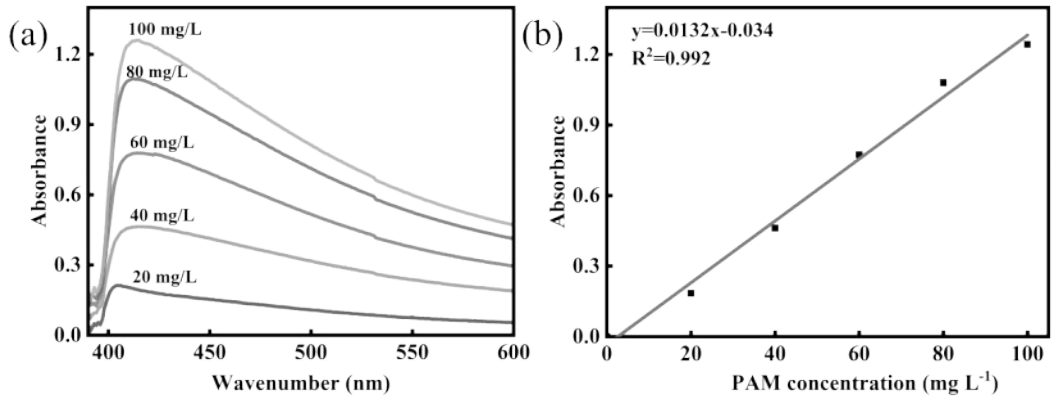


图10 (a) 不同浓度PAM的紫外—可见光谱;(b) 标准曲线

Fig.10 (a) UV-Vis spectra of PAM at different concentrations;(b) standard curve

2.5 CMC/PAM-MC2的释放率

由于PAM作为水溶性高分子聚合物,其从微胶囊内部释放到体系中会导致宏观流体黏度发生显著增加,因此体系黏度的变化与PAM的释放量呈高度正相关。图11a研究温度对CMC/PAM-MC2释放行为的影响,在恒定500 rpm搅拌条件下对不同温度(25 ℃、35 ℃、45 ℃、55 ℃)下的累积释放过程进行了10 h的测试。可以看出,随着温度升高,微胶囊的累积释放百分比明显增加。在25 ℃条件下,10 h内累积释放率最低为9.09%,表明低温环境下壳层对芯材的阻隔作用更强;而在55 ℃时,累积释放率显著提高,释放速率明显加快。在恒定25 ℃温度条件下,不同搅拌速率(500 rpm、600 rpm、700 rpm、800 rpm)对CMC/PAM-MC2释放行为的影响,结果如图11b所示,随转速从500 rpm增至800 rpm,10 h累积释放百分比逐步增大。结果表明,温度和搅拌速率均对CMC/PAM-MC2释放行为有显著影响:温度升高和转速增大均加速累积释放过程。

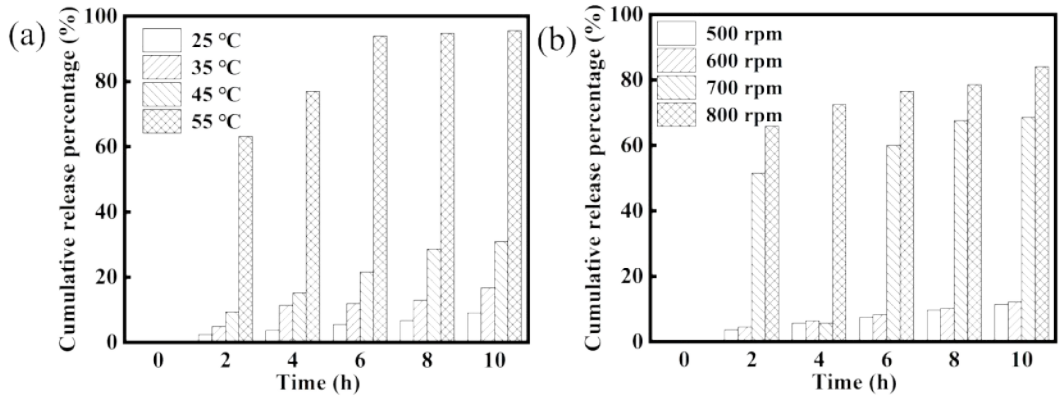


图11 (a) 温度对CMC/PAM-MC2释放行为影响;(b) 转速对CMC/PAM-MC2释放行为影响

Fig.11 (a) Effect of temperature on the release behavior of CMC/PAM-MC2;(b) Effect of rotational speed on the release behavior of CMC/PAM-MC2

2.6 CMC/PAM-MC2的流变性能及其溶胀性能

图12a为CMC/PAM-MC2乳液25 ℃和65 ℃处理后各样品的剪切黏度—剪切速率曲线。两种温度下,样品在1~1000 s^{-1}范围内均呈现典型的剪切变稀行为,黏度随剪切速率的增大而持续降低,这符合假塑性流体的幂律流动特征[32]。该剪切变稀现

象主要源于释放至水相中的PAM大分子链在剪切作用下沿流动方向取向排列[33]，分子间物理缠结点被逐步解缠，有效水动力学体积减小，导致流动阻力和表观黏度下降[34]。在25 ℃环境下，CMC壳层维持了较好的屏障功能，PAM释放速率受限，体系增黏幅度有限；而65 ℃后，PAM被大量释放并在水相中溶解展链形成高黏缠结网络[35]。

图12b为CMC/PAM-MC2乳液在25 ℃和65 ℃条件下经不同搅拌时长后的恒剪切速率下黏度-时间曲线。在25 ℃条件下，样品的剪切黏度随时间推移均呈现小幅增加趋势，表明该温度下CMC壳层仅发生有限的溶胀[36]，芯材PAM的释放量受壳层完整性约束，PAM部分渗出并与外部水相发生水化缠结，产生了增黏响应。在65 ℃条件下，黏度随处理时长的延长而单调递增，由于升温促进了CMC壳层的糖苷键在热能作用下的链段运动加剧加速溶胀与降解，PAM芯材得以持续释放并在水相中充分溶解展链，PAM链通过分子链间氢键和缠结网络有效提高了体系表观黏度，处理时间越长则释放越完全、增黏效果越显著。

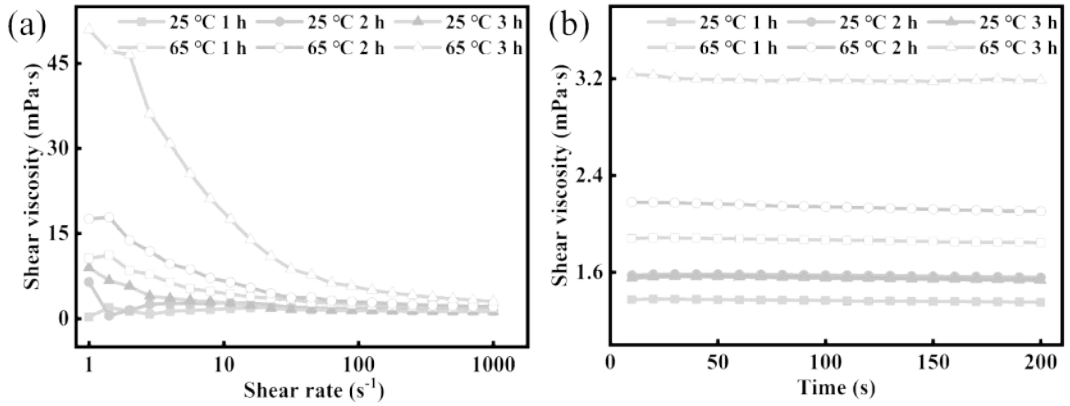


图12 CMC/PAM-MC2悬浮液的流变特性：(a) CMC/PAM-MC2悬浮液分别在25 ℃和65 ℃搅拌不同时间后剪切黏度随剪切速率的变化曲线；(b) CMC/PAM-MC2悬浮液分别在25 ℃和65 ℃搅拌不同时间后剪切黏度随时间的变化曲线

Fig.12 Rheological properties of CMC/PAM-MC2 suspension:(a) Shear viscosity versus shear rate curves of CMC/PAM-MC2 suspension after stirring at 25 ℃ and 65 ℃ for different times;(b) Shear viscosity versus time curves of CMC/PAM-MC2 suspension after stirring at 25 ℃ and 65 ℃ for different times

图13为CMC/PAM-MC2悬浮液在不同时间(500 rpm，25 ℃)的光学显微镜图像，0 h时微胶囊呈现完整的球形结构，边界清晰，形态规整。随着时间的增长，微胶囊边界开始模糊，内部逐渐溶胀，这一现象表明水分子已通过壳层渗透进入芯材区域。PAM分子链上丰富的酰胺基团(-$CONH_2$)与水分子形成氢键，驱动高分子网络逐步伸展，导致微胶囊整体体积增大[37]。在6 h情况下，微胶囊仍保持基本的球形轮廓而未发生破裂或完全溶解，归因于CMC与Ca^{2+}之间形成的离子交联网络结构，该结构使壳层足够的强度以抵抗芯材溶胀产生的内部压力。壳层的存在有效延缓了PAM与外部水相的直接接触速率，使芯材的释放呈现渐进式特征。

3 结 论

本研究针对聚丙烯酰胺(PAM)储存稳定性差的问题，采用反相乳液法结合多价金属离子交联机制，成功制备了具有规整球形形貌的缓释型微胶囊。SEM表征结果表明，所制备的CMC/PAM微胶囊呈规整球形，粒径分布均匀；FT-IR分析证实CMC与PAM已成功复合于微胶囊结构中。粒度分析显示，样品的PDI均处于0.10~0.12区间，说明所制备的微胶囊粒径均一性良好。黏度实验表明，该微胶囊体系具有温度和剪切力双重响应特性。在25~55 ℃范围内，升温可加速壳材溶胀，促进PAM释放；搅拌转速由500 rpm增至800 rpm时，机械剪切同样加速了缓释过程，当CMC质量分数为2%时，微胶囊的缓释增黏性能最佳，包封率为79.32%，其释放率在25 ℃，500 rpm下为9.09%。在室温静置30天后仍保持良好的包封效果和稳定的黏度增长趋势，验证了该包封策略的有效性。

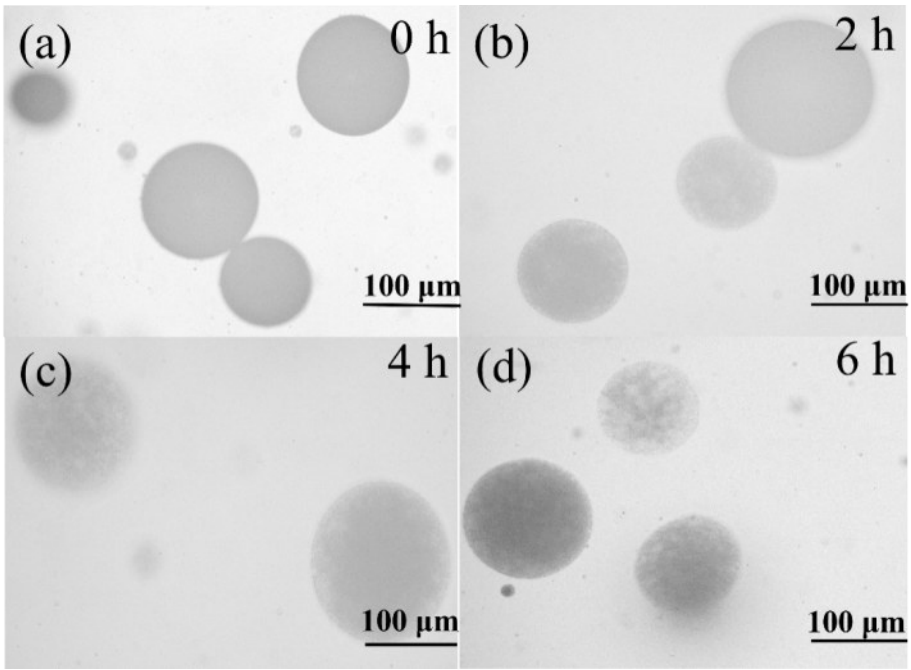


图13 CMC/PAM-MC2悬浮液在不同时间(500 rpm, 25 ℃)的光学显微镜图像:(a) 0 h;(b) 2 h;(c) 4 h;(d) 6 h

Fig.13 Optical micrographs of CMC/PAM-MC2 suspension at different times (500 rpm, 25 ℃):(a) 0 h;(b) 2 h;(c) 4 h;(d) 6 h.

参考文献

[1] Bai B J, Zhou J, Yin M F. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control[J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, **42**(4): 525-532.

[2] Rellegadla S, Prajapat G, Agrawal A. Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2017, **101**(11): 4387-4402.

[3] 吕帅, 彭伟军, 苗毅恒, 等. 聚丙烯酰胺类絮凝剂在矿业领域的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, **41**(1): 79-84.
Lv S, Peng W J, Miao Y H, et al. Advances of polyacrylamide flocculants in mining industry[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, **41**(1): 79-84.

[4] Chen N, Liu W F, Huang J H, et al. Preparation of octopus-like lignin-grafted cationic polyacrylamide flocculant and its application for water flocculation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, **146**: 9-17.

[5] 郝旭波, 牛宝联, 郭昊天, 等. 相变微胶囊改性及其在光热转换中的应用[J]. 化工进展, 2023, **42**(2): 854-871.
Hao X B, Niu B L, Guo H T, et al. Modification of microencapsulated phase change material and its utilization in photothermal conversion[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, **42**(2): 854-871.

[6] Ribeiro J S, Veloso C M. Microencapsulation of natural dyes with biopolymers for application in food: a review[J]. Food Hydrocolloids, 2021, **112**: 106374.

[7] 洪晓东, 秦昌强, 赵娜, 等. DCPD微胶囊的制备及EP/微胶囊复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2014, **42**(1): 112-115.
Hong X D, Qin C Q, Zhao N, et al. Preparation of dicyclopentadiene microcapsules and mechanical properties of epoxy/microcapsules composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, **42**(1): 112-115.

[8] Lu T, Li B, Sun D Q, et al. Advances in controlled release of microcapsules and promising applications in self-healing of asphalt materials[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, **294**: 126270.

[9] Niu B, Feng S M, Xuan S Q, et al. Moisture and caking resistant Tremella fuciformis polysaccharides microcapsules with hypoglycemic activity[J]. Food Research International, 2021, **146**: 110420.

[10] Yang X, Liu Y, Lv Z H, et al. Synthesis of high latent heat lauric acid/silica microcapsules by interfacial polymerization method for thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2021, **33**: 102059.

[11] Nguon O, Lagugné -Labarthet F, Brandys F A, et al. Microencapsulation by *in situ* polymerization of amino resins[J]. Polymer Reviews, 2018, **58**(2): 326-375.

[12] 李杰, 刘红研, 汪树军, 等. 密胺树脂硫磺微胶囊的制备及应用[J]. 化工学报, 2011, **62**(6): 1716-1722.
Li J, Liu H Y, Wang S J, et al. Preparation and application of poly (melamine-formaldehyde) microcapsules filled with sulfur[J]. CIESC Journal, 2011, **62**(6): 1716-1722.

[13] Wang X G, Zhu J L, Zou F B, et al. Ca-Al LDH hybrid self-healing microcapsules for corrosion protection[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **447**: 137125.

[14] Ullah H, Qureshi K S, Khan U, et al. Self-healing epoxy coating synthesis by embedment of metal 2-methyl imidazole and acetylacetonate complexes with microcapsules[J]. Chemosphere, 2021, **285**: 131492.

[15] 杨佳, 侯占群, 贺文浩, 等. 微胶囊壁材的分类及其性质比较[J]. 食品与发酵工业, 2009, **35**(5): 122-127.
Yang J, Hou Z Q, He W H, et al. The classification of microencapsulation wall materials and its application in food industry[J]. Food and Fermentation Industries, 2009, **35**(5): 122-127.

[16] Beghetto V, Conca S, Santandrea D. Carboxymethyl cellulose-based films for sustainable food packaging: modification strategies and structure – property relationships[J]. Polymers, 2026, **18**(5): 552.

[17] Anal A K, Singh H. Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial applications and targeted delivery[J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, **18**(5): 240-251.

[18] Arica M Y, Yiğitoğlu M, Lale M, et al. Controlled release of aldicarb from carboxymethylcellulose microcapsules[J]. Turkish Journal of Chemistry, 1997, **21**(2): 100-104.[

[19] Zhang Q J, Qin Y B, Duan G L, et al. A microstructural study of the O/W primary emulsion on the formation of oil-in-water-in-oil multiple emulsion[J]. Current Drug Delivery, 2021, **18**(7): 994-1002.

[20] 朱蝶, 胡蓝, 汪师帅. 乳化剂分类、作用及在食品工业中应用[J]. 现代食品, 2019, **5**(9): 7-10, 13.
Zhu D, Hu L, Wang S S. Emulsifier classification, action and application in the food industry[J]. Modern Food, 2019, **5**(9): 7-10, 13.

[21] Farooq A, Shafaghat H, Jae J, et al. Enhanced stability of bio-oil and diesel fuel emulsion using Span 80 and Tween 60 emulsifiers [J]. Journal of Environmental Management, 2019, **231**: 694-700.

[22] 刘志军, 万鑫, 李志义, 等. 用乙醇注入法包封EGCG的研究[J]. 现代化工, 2024, **44**(S2): 184-189.
Liu Z J, Wan X, Li Z Y, et al. Study on encapsulation of EGCG by ethanol injection[J]. Modern Chemical Industry, 2024, **44**(S2): 184-189.

[23] Loxley A, Vincent B. Preparation of poly(methylmethacrylate) microcapsules with liquid cores[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, **208**(1): 49-62.

[24] 倪卓, 林煜豪, 黄苇颖, 等. 环氧树脂微胶囊合成及其反应动力学[J]. 化工学报, 2018, **69**(4): 1790-1798.
Ni Z, Lin Y H, Huang W Y, et al. Preparation and reaction kinetics of epoxy resin microcapsules[J]. CIESC Journal, 2018, **69**(4): 1790-1798.

[25] Bahulekar R, Tokiwa T, Kano J, et al. Polyacrylamide containing sugar residues: synthesis, characterization and cell compatibility studies[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, **37**(1): 71-78.[LinkOut]

[26] Liang B, Zhan W, Qi G G, et al. High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, **3**(9): 5140-5147.

[27] Badry R, El-Nahass M M, Nada N, et al. UV filters and high refractive index materials based on carboxymethyl cellulose sodium and CuO@ZnO core/shell nanoparticles[J]. Scientific Reports, 2023, **13**: 21159.

[28] Danaei M, Dehghankhold M, Ataei S, et al. Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems[J]. Pharmaceutics, 2018, **10**(2): 57.

[29] Zennifer A, Senthilvelan P, Sethuraman S, et al. Key advances of carboxymethyl cellulose in tissue engineering & 3D bioprinting applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, **256**: 117561.

[30] 王新飞, 刘东青, 程海峰. Ag/Ge核壳颗粒的结构设计及红外光学特性的理论研究[J]. 材料工程, 2024, **52**(10): 183-188.
Wang X F, Liu D Q, Cheng H F. Structure design and theoretical study on infrared optical properties of Ag/Ge core shell particles [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, **52**(10): 183-188.

[31] 王海燕. 基于纳氏试剂分光光度法的水中氨氮成分测定研究[J]. 山西化工, 2026, **46**(2): 129-131.
Wang H Y. Research on the determination of ammonia nitrogen composition in water based on nessler′s reagent spectrophotometry [J]. Shanxi Chemical Industry, 2026, **46**(2): 129-131.

[32] Kardgar A. Numerical investigation of MHD oscillating power-law non-Newtonian nanofluid flow in an enclosure[J]. The European Physical Journal Plus, 2021, **136**(1): 58.

[33] Ji S X, Li H, Wang G H, et al. Rheological behaviors of a novel exopolysaccharide produced by Sphingomonas WG and the potential application in enhanced oil recovery[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, **162**: 1816-1824.

[34] Sohma J. Mechanochemistry of polymers[J]. Progress in Polymer Science, 1989, **14**(4): 451-596.[LinkOut]

[35] Ma X, Zhou Y H, Yi P, et al. Design, preparation and properties of new polyacrylamide based composite nano-microspheres with like "ball in ball" structure[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, **654**: 130037.

[36] Barbucci R, Magnani A, Consumi M. Swelling behavior of carboxymethylcellulose hydrogels in relation to cross-linking, pH, and charge density[J]. Macromolecules, 2000, **33**(20): 7475-7480.

[37] Dai S S, Liu Y, Huang Z Y, et al. Molecular dynamics simulations on the interaction between microsphere and water in nanosilica/crosslinked polyacrylamide microsphere aqueous solution with a core – shell structure and its swelling behavior[J]. Composite Interfaces, 2018, **25**(1): 69-92.