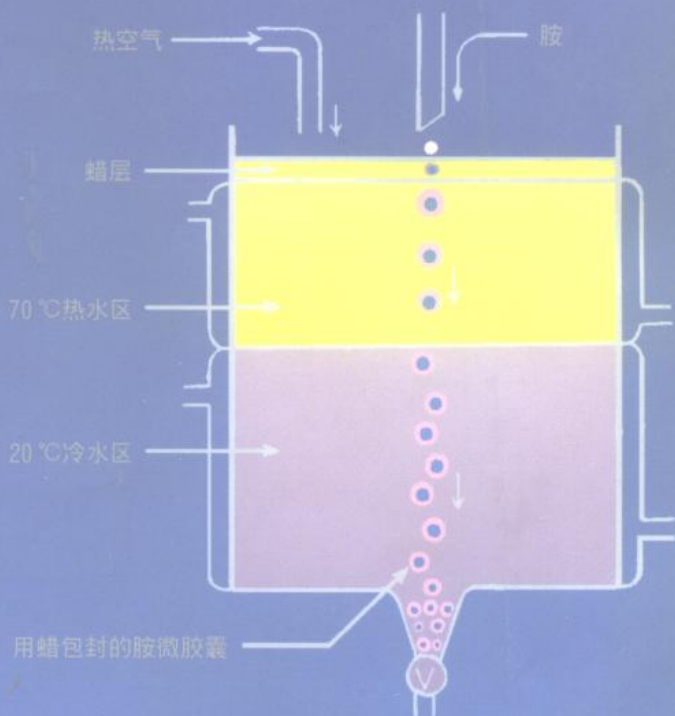


梁治齐 编著

微胶囊技术及其应用



中国轻工业出版社

ZHONGGUO QINGGONGYE CHUBANSHE

DT-59/20
1P

微胶囊技术及其应用

梁治齐 编著

中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

微胶囊技术及其应用/梁治齐编著. —北京: 中国轻工业出版社, 1999.4

ISBN 7-5019-2390-6

I.微… II.梁… III.①微型胶囊—制备②微型胶囊—应用 IV.R944.5

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第03430号

责任编辑: 劳国强 责任终审: 滕炎福 封面设计: 张歌明
版式设计: 智苏亚 责任校对: 郎静源 责任监印: 徐肇华

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

印刷: 三河市宏达印刷厂

经销: 各地新华书店

版次: 1999年4月第1版 1999年4月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 12.625

字数: 328千字 印数: 1-3000

书号: ISBN7-5019-2390-6/TQ·165 定价: 30.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

81.258

前 言

微胶囊技术是一种用成膜材料把固体或液体包覆形成微小粒子的技术。由于形成微胶囊后物质有着许多独特的性能,引起各国科学工作者和工程技术人员极大的兴趣。这种近50年才发展起来的新型技术,已经得到广泛的实际应用并展现出良好的发展前景。在微胶囊技术的发展历史过程中,美国对它的研究一直处于领先地位,日本在60~70年代也逐步赶了上来。我国在研究微胶囊技术方面起步较晚,但在无碳复写纸、医药、农药、化妆品、食品等方面都已有实际应用和较深入研究。相信随着我国生产力水平的不断提高,科学技术的进步,微胶囊技术的研究和应用将会有飞速的提高。

为了较全面的介绍微胶囊制备技术和在各行各业中的应用情况,特编写此书,希望能为我国科学技术人员和广大群众了解有关知识和技术提供帮助,对促进我国微胶囊技术的研究发展作点微薄贡献。

本书共分十二章。前三章介绍微胶囊的传统工艺技术。历史上曾经有人试图对微胶囊制备方法进行分类,但发现这些分类方法都缺乏普遍性,用简单的分类方法往往很难把所有的微胶囊制备技术都包括进去,而有些制法应用的原理往往是跨越两类的或居于两类边缘的,很难准确地讲清应划归哪类。所以介绍微胶囊制法的书籍,往往只介绍具体的方法,而不对方法分类。本书只是为了组织材料的方便,粗略地把微胶囊制备方法按使用的原理分为三类,即利用化学反应生成壁材的化学方法,利用物理化学原理进行相分离使壁材凝聚包覆的物理化学方法以及利用机械或

目 录

绪论	(1)
第一章 应用化学原理制备微胶囊的技术	(4)
第一节 界面聚合法	(4)
一、界面聚合反应	(4)
二、应用界面聚合的微胶囊技术	(9)
三、应注意的问题	(12)
四、典型工艺	(15)
第二节 原位聚合法	(17)
一、特点	(17)
二、反应类型	(18)
三、原位聚合反应中单体和催化剂所在位置	(22)
四、以水为介质的原位聚合反应	(23)
五、有机溶剂为分散介质的原位聚合反应	(26)
六、气态介质中的原位聚合反应	(27)
第三节 锐孔-凝固浴法	(28)
一、成膜材料	(28)
二、锐孔装置	(31)
三、锐孔-凝固浴法的应用	(36)
第二章 应用物理化学原理制备微胶囊的技术	(39)
第一节 复合凝聚法	(40)
一、高分子电解质	(41)
二、等电点和三组分组成相图	(44)

三、明胶-阿拉伯树胶凝聚法(G-A法)·····	(47)
四、多组分G-A体系的复合凝聚法·····	(53)
五、使用其它高分子电解质的复合凝聚法·····	(56)
六、囊心交换法·····	(57)
第二节 单凝聚法 ·····	(60)
一、使用非溶剂的单凝聚法·····	(61)
二、使用无机盐的单凝聚法·····	(62)
三、调节pH值的单凝聚法·····	(64)
四、使用亲水性更强的高分子的单凝聚法·····	(67)
第三节 油相分离法 ·····	(67)
一、使用小分子非溶剂的油相分离法·····	(68)
二、使用高分子非溶剂的油相分离法·····	(73)
第四节 干燥浴法(复相乳液法) ·····	(74)
一、水浴干燥法·····	(75)
二、油相干燥法·····	(81)
第五节 熔化分散冷凝法 ·····	(83)
一、在液态介质中形成微胶囊·····	(83)
二、在气态介质中形成微胶囊·····	(89)
三、使用锐孔装置的熔化分散冷凝法·····	(91)
第六节 粉末床法 ·····	(93)
一、基本原理·····	(93)
二、应用实例·····	(93)
第三章 利用物理和机械原理制备微胶囊的方法 ·····	(97)
第一节 锅包法 ·····	(97)
第二节 空气悬浮成膜法 ·····	(99)
一、Wurster装置的基本结构·····	(100)
二、改进的Wurster装置·····	(101)
三、利用化学反应形成壁材的空气悬浮成膜法·····	(107)
第三节 喷雾法 ·····	(110)

一、喷雾干燥	(111)
二、喷雾冷凝	(118)
三、喷雾包埋	(119)
四、喷雾缩聚	(120)
第四节 包结络合法	(121)
一、 β -环糊精	(121)
二、制备微胶囊的方法	(124)
第五节 其它物理方法	(125)
一、多孔离心法	(125)
二、旋转悬浮分离法	(126)
三、挤压法	(128)
四、静电结合法	(130)
第四章 微胶囊制备技术的新进展	(134)
第一节 纳米胶囊的制备和应用	(134)
一、制备方法	(135)
二、在医学中的应用	(148)
第二节 脂质体的结构和应用	(149)
一、脂质体的结构	(149)
二、脂质体的应用	(153)
三、脂质体应用中存在的问题	(156)
第三节 利用微生物为原料制备微胶囊的方法	(157)
一、微生物胶囊法的早期研究	(157)
二、微生物胶囊法的新进展	(159)
第四节 无机壁材的微胶囊	(161)
一、无机盐和金属氧化物壁材微胶囊	(161)
二、金属壁材的微胶囊	(162)
第五章 微胶囊在医药中的应用	(168)
第一节 口服药物微胶囊	(168)
一、口服药物微胶囊的作用	(168)

二、制备方法和服用形式	(170)
三、常用的口服微胶囊药物	(172)
四、缓释树脂	(182)
第二节 微胶囊在排毒方面的应用	(185)
一、肾脏的功能	(185)
二、人工肾脏(肾透析装置)	(186)
三、活性炭的排毒作用	(187)
四、活性炭微胶囊在排毒中的应用	(188)
第三节 人造细胞	(190)
一、人造红血球细胞	(190)
二、活性炭人造细胞	(192)
三、生物酶人造细胞	(193)
四、含活生物细胞的微胶囊	(199)
五、含磁性材料的人造细胞	(199)
第四节 液晶微胶囊	(200)
一、液晶	(201)
二、液晶微胶囊测皮肤温度	(204)
三、其它应用	(206)
第五节 微胶囊在医学上的其它应用	(207)
一、在牙科治疗中的应用	(207)
二、在眼药中的应用	(208)
第六章 微胶囊在涂料等行业中的应用	(210)
第一节 在办公记录材料上的应用	(210)
一、压敏复写纸	(210)
二、在静电成像中的应用	(224)
第二节 微胶囊在涂料中的应用	(225)
一、颜料微胶囊	(225)
二、遮光剂微胶囊	(227)
三、特殊涂料助剂微胶囊	(227)

第三节 微胶囊在粘合剂中的应用.....	(228)
一、厌氧粘合剂	(228)
二、单一组分的环氧树脂粘合剂	(234)
三、含有防锈剂的粘合剂微胶囊	(237)
四、其它粘合剂微胶囊	(238)
第四节 微胶囊在摄影材料中的应用	(239)
一、摄影过程中的化学反应	(239)
二、在感光材料中的应用	(240)
第七章 微胶囊在食品工业中的应用.....	(243)
第一节 食品微胶囊化	(243)
一、粉末酒类	(243)
二、粉末油脂	(245)
三、固体饮料	(246)
四、人造鱼子酱	(247)
第二节 食品添加剂微胶囊	(248)
一、粉末香料(香料微胶囊)	(248)
二、酸度调节剂微胶囊	(251)
三、着色剂(色素)微胶囊	(252)
四、膨松剂微胶囊	(252)
五、防腐剂微胶囊	(252)
六、甜味剂微胶囊	(254)
七、保湿剂微胶囊	(254)
第三节 营养强化剂微胶囊	(255)
一、氨基酸微胶囊	(255)
二、维生素微胶囊	(256)
三、无机盐营养强化剂微胶囊	(260)
第四节 酶微胶囊	(261)
一、酶固定化技术	(262)
二、在食品加工中的应用	(268)

第八章 微胶囊在纺织行业中的应用	(272)
第一节 微胶囊在印花工艺中的应用	(272)
一、热敏变色印花	(272)
二、转移印花	(278)
三、多色多点印花	(279)
四、起绒印花	(284)
五、香味印花	(286)
六、驱虫印花	(288)
七、静电印花	(289)
第二节 微胶囊在染色加工中的应用	(294)
第三节 微胶囊在织物整理方面的应用	(297)
一、含疏水性整理剂的微胶囊在织物整理中的应用	(297)
二、微胶囊在织物卫生除臭整理上的应用	(302)
三、结合在纤维内部的整理剂微胶囊	(304)
第四节 微胶囊在服装(纺织品)中的应用	(306)
一、化学消毒剂微胶囊	(306)
二、脱毛剂微胶囊	(315)
三、热敏变色微胶囊	(316)
四、压敏变色微胶囊	(317)
第九章 微胶囊在日用化学品中的应用	(318)
第一节 微胶囊在化妆品中的应用	(318)
一、在护肤美容用品中的应用	(318)
二、在其它化妆品中的应用	(323)
第二节 微胶囊在洗涤剂中的应用	(327)
一、香料微胶囊	(327)
二、酶微胶囊	(329)
三、杀菌漂白剂微胶囊	(335)
第十章 微胶囊在农牧业中的应用	(337)
第一节 微胶囊在农药及化肥中的应用	(337)

一、农药·····	(337)
二、农药微胶囊·····	(338)
三、肥料微胶囊·····	(343)
第二节 微胶囊在饲料中的应用·····	(347)
一、在反刍动物饲料中的应用·····	(347)
二、在鱼饲料中的应用·····	(348)
三、在猪、鸡饲料中的应用·····	(350)
第十一章 微胶囊的其它应用 ·····	(351)
第一节 酸碱微胶囊·····	(351)
第二节 阻燃剂微胶囊·····	(353)
第三节 香烟等制品中的香料微胶囊·····	(355)
第四节 除雾剂微胶囊·····	(356)
第五节 电解质溶液微胶囊·····	(357)
第六节 气体微胶囊(微型气球)·····	(359)
一、微型气球的制法·····	(359)
二、微型气球的应用·····	(361)
第十二章 微胶囊囊心缓释的理论研究 ·····	(362)
第一节 理论研究的目的与现状·····	(362)
第二节 影响微胶囊囊心缓释的因素·····	(363)
一、微胶囊囊心释放的理想化模式·····	(363)
二、高聚物胶囊壁材结构对囊心释放的影响·····	(364)
三、囊心的物理特性对释放速率的影响·····	(367)
第三节 微胶囊囊心释放动力学方程式·····	(371)
一、零级释放动力学方程式·····	(372)
二、一级释放动力学方程式·····	(376)
三、其它动力学方程式·····	(380)
四、非水溶性囊心缓释动力学方程式·····	(385)
主要参考文献 ·····	(389)

结 论

微胶囊技术是一种用成膜材料把固体或液体包覆使形成微小粒子的技术。得到的微小粒子叫微胶囊，一般粒子大小在微米或毫米范围。

把包在微胶囊内部的物质称为囊心(在不同书中也有的称为芯材、包容物、内核、封闭物，在本书中统称为囊心)。囊心可以是固体，也可能是液体或气体。微胶囊外部由成膜材料形成的包覆膜称为壁材(在不同书中也有的称为外膜、壳体、囊壁、包膜，在本书中统称为壁材)。壁材通常是由天然的或合成的高分子材料形成，也可能是无机化合物。根据囊心的性质、用途不同，可采用一种或多种壁材进行包覆。

囊心与壁材的溶解性能必须是不同的，比如水溶性囊心只能用油溶(疏水)性壁材包覆。

微胶囊技术的优势在于形成微胶囊时，囊心被包覆而与外界环境隔离，它的性质能毫无影响地被保留下来，而在适当条件下，壁材被破坏时又能将囊心释放出来。这给使用带来许多便利。如液体形成微胶囊后，可变成固体粉末，这给它的使用、运输、贮存都带来很大方便。液体粘合剂制成的微胶囊，摸起来是不粘手的干燥粉末，但微胶囊的内部仍是液态粘合剂，其使用性能并未改变。又如把密度比水小、不易稳定分散在水中的农药制成微胶囊后，密度加大，可悬浮在水中，使用起来就方便多了。

制成的微胶囊，囊心是与外界环境隔开的，就可使其免受外界的湿度、氧气、紫外线等因素的影响，因而使性质不稳定的囊心不会变质。也可以使原本会发生相互作用的几种组分分开，如把固化剂组分微胶囊化之后就可与环氧树脂混合在一起形成单一

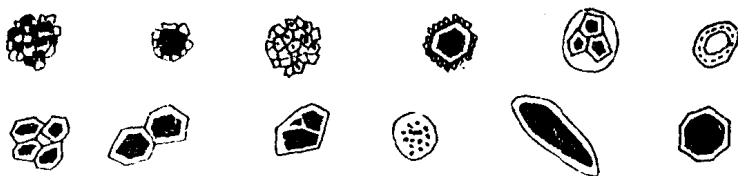
组分的粘合剂，而不必担心在存放期间会发生固化反应了。香水或有机溶剂形成微胶囊之后，它们在室温下的挥发性也大为降低，从而延长了它们的使用和保存期。毒性大的杀虫剂农药形成微胶囊后，对人畜的危害也大大降低。味道极苦的医药在形成微胶囊后，儿童和老人在服药时也不再感到痛苦难咽了。

如果选用的壁材具有半透性，则液体囊心或水溶性囊心可以通过溶解、渗透、扩散的过程，透过膜壁而释放出来，而释放速度又可通过改变壁材的化学组成、厚度、硬度、孔径大小等加以控制。这种具有控制释放速率功能的微胶囊在香水、医药、农药的应用方面特别有用。微胶囊技术已经受到各行各业的重视。

微胶囊粒子的大小和形状，根据具体的制备工艺不同而在很大范围内变动。如通常制备的微胶囊粒子大小可在 $2\sim 1000\mu\text{m}$ 范围，壁材的厚度也在 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 不等。囊心在微胶囊总质量中所占的比例也在 $20\%\sim 95\%$ 范围内变化。随着技术的进步，目前已制备出纳米胶囊，其粒子大小在 $1\sim 1000\text{nm}$ 范围。

微胶囊粒子的形状也是多种多样的。多为球型，但也有的是豇豆、谷粒及无定形颗粒等形状。囊心可以由一种或多种物质组成。有单核、多核也有微胶囊簇和复合微胶囊。壁材有单层和多层的。但通常液体囊心形成的微胶囊多为球型的。

下图是几种微胶囊形态的示意图。



微胶囊的形态

微胶囊技术的研究大约开始于本世纪30年代，取得重大成果是在50年代。传统的微胶囊制备方法从原理上大致可分为化学方

法、物理方法和物理化学方法三类。利用物理机械的方法制备微胶囊的先驱者是美国人D.E.Wurster, 在40年代末他首先采用空气悬浮法制备微胶囊, 并成功地运用到药物包衣方面, 至今仍将空气悬浮法称为Wurster法。美国的NCR(国家现金出纳)公司的B.K.Green是利用物理化学原理制备微胶囊的先行者, 50年代初他发明了用相分离复合凝聚法制备含油明胶微胶囊, 取得了专利, 并用于制备无碳复写纸, 在商业上取得极大成功, 由此开创了以相分离为基础的物理化学制备微胶囊的新领域。50年代末到60年代, 人们开始研究把合成高分子的聚合方法应用于微胶囊制备, 发表了许多以高分子聚合反应为基础的用化学方法制备微胶囊的专利, 其中以界面聚合反应的成功最引人注目。70年代微胶囊制备技术的工艺日益成熟, 应用范围也逐渐扩大。80年代以来, 微胶囊技术的研究取得更大的进展, 不仅发表了许多微胶囊合成技术新专利, 而且开发出粒径在纳米范围的纳米胶囊。微胶囊的应用范围已从最初的药物包覆和无碳复写纸扩展到医药、食品、农药、饲料、涂料、油墨、粘合剂、化妆品、洗涤剂、感光材料、纺织等行业, 取得较广泛的应用。

下面本书将按照下列顺序把有关内容分章加以介绍。首先介绍各种微胶囊的制备方法及其原理, 以及近年来发展起来的新技术; 然后分行业介绍它的广泛应用; 最后介绍国外有关微胶囊释放机理的研究情况。

第一章 应用化学原理制备

微胶囊的技术

建立在化学反应基础上的微胶囊制备技术,主要是利用单体小分子发生聚合反应生成高分子成膜材料并将囊心包覆。许多合成高分子的聚合反应都可利用到微胶囊制备上,通常使用的主要方法是界面聚合、原位聚合以及其它一些高分子化合物的反应。

第一节 界面聚合法

一、界面聚合反应

制备微胶囊的界面聚合法是建立在合成高聚物的界面缩聚反应基础上的,因此首先介绍一下界面缩聚反应的有关情况。

1. 界面缩聚反应

利用界面缩聚反应合成高分子聚合物的方法是50年代末美国杜邦(Du Pont)公司发明的。首先应用于制备尼龙(聚酰胺),目前已广泛应用于聚酯、聚酰胺、聚氨酯等高分子材料的合成上。界面缩聚反应的特点是:两种含有双(多)官能团的单体,分别溶解在不相混溶的两种液体中,缩聚反应在两相界面上进行。在不加搅拌的情况下,两种缩聚反应的单体在界面上接触,几分钟后即形成缩聚产物的薄膜或皮层。在向上抽拉这种薄膜或纤维时,可以得到连续的薄膜或长丝,而缩聚反应在界面上进行下去,直到单体完全耗尽为止。界面缩聚反应制备高聚物的过程如图1-1所示。

2. 界面缩聚反应的优点

利用界面缩聚反应制备高分子化合物有以下五个优点:

(1) 反应速度快。缩聚反应甚至可在几分钟内完成。

(2) 反应条件温和。在室温下即可进行反应, 并且能得到相对分子质量很高的产物。有的缩聚反应产物的数均相对分子质量可达50万。

(3) 对反应单体纯度要求不高。即使单体中含有杂质也可以得到相对分子质量很高的产物。

(4) 对两种反应单体的原料配比要求不严。即使原料比例与反应比例差别较大, 对产物相对分子质量影响也不大。

(5) 由于反应物可以从界面不断取走, 因此反应是不可逆的。所以界面缩聚反应无需像其它方法的缩聚反应那样用抽真空或其它方法去除反应产生的小分子副产物, 以利缩聚反应正向进行。

3. 界面聚合反应的类型

界面聚合反应可以包括多种缩聚反应和加聚反应。在此只介绍与微胶囊制备有关的几种主要类型。

在制备微胶囊时使用的界面聚合法中, 通常采用水-有机溶剂作为两种不相混溶的液相体系。通常使用的与水不相混溶的有机溶剂有: 二氯甲烷、三氯甲烷、1, 1, 1-三氯乙烷、四氯二氟乙烷、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、二硫化碳、戊烷、环己烷、矿物油或上述几种溶剂的混合物。此外有时还使用既是溶剂又是反应试剂的高分子单体作溶剂, 如苯乙烯等。

溶于水相的双(多)官能团的反应单体, 主要是二(多)元

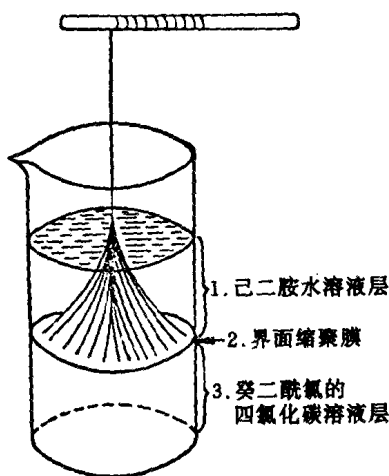


图 1-1 用界面缩聚反应制备高聚物

胺、二(多)元醇或二(多)元酚类有机物。

二元胺类缩聚反应单体如：乙二胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、亚甲基二胺、甲苯二胺、哌嗪 $[\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{NH}]$ 等。

多元胺反应单体如：二乙基三胺、三乙基四胺、1,3,5-苯三胺、2,4,6-三氨基甲苯、四乙基五胺、五乙基六胺、聚乙烯亚胺、1,3,6-三氨基萘、3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑三聚氰胺、1,4,5,8-四氨基蒽醌等。

二元醇及二元酚缩聚反应单体如：乙二醇、戊二醇、己二醇、十二碳二醇、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、双酚A[2,2双-(4'-羟基苯基)丙烷]、1,5-二羟基萘以及聚乙二醇。

多元醇及多元酚缩聚反应单体如：甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、连苯三酚、间苯三酚、1,4,9,10-四羟基蒽、3,4-二羟基蒽酚、联间苯二酚、四羟基蒽醌等。

在水中溶解度有限的反应单体，为使其溶解度加大，有时需将其转变成盐的形式，如加入适量酸使胺类转变成胺盐，加入适量碱使酚类转变成酚盐。

溶解在有机相的双(多)官能团缩聚反应单体有酰氯、磺酰氯、异氰酸酯、二氯甲酸酯、环氧树脂、有机硅氧烷预聚体等。

二元(或多元)酰氯缩聚反应单体如：癸二酰氯、对苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯、己二酰氯、壬二酰氯、十二碳双酰氯、碳酰

氯 $(\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl})$ 、苯均三酰氯、1,2,3,4-苯四酰氯、柠檬酰氯 $(\text{HO}-\overset{\text{CH}_2\text{COCl}}{\underset{\text{CH}_2\text{COCl}}{\text{C}}}-\text{COCl})$ 、1,4-环己烷二酰氯等。

磺酰氯缩聚反应单体有：1,3-苯二磺酰氯、1,3,5-苯三磺酰氯等。

异氰酸酯缩聚反应单体有：甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异