

# 双层包覆香精微胶囊的制备及性能研究

蔡秀丽<sup>1</sup>, 吕建平<sup>1</sup>, 刘姣姣<sup>1</sup>, 张俊贺<sup>1</sup>, 王方银<sup>2</sup>

(1. 合肥工业大学, 合肥 230009; 2. 安徽美佳新材料股份有限公司, 芜湖 241200)

**摘要:** 以密胺树脂和丙烯酸酯为囊材, 采用微胶囊双层包覆方法改善茉莉香精的耐热和缓释性能, 采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和扫描电镜(SEM)对微胶囊的结构和形貌进行了表征, 结果表明包覆完全, 形貌规整。热重法 TG 测得单层微胶囊在 200 ℃以下时匀速失重, 在 200~250 ℃快速失重, 而双层微胶囊的失重速率明显小于单层微胶囊。50 ℃恒温热失重法测得双层微胶囊的释放速率小于单层微胶囊, 27 d 后的失重率小于 10.1%。

**关键词:** 双层包覆; 香精; 热稳定性; 缓释性能

中图分类号: TB484; TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2013)11-0031-04

## Preparation and Property of Double-layered Microencapsulated Fragrance

CAI Xiu-li<sup>1</sup>, LYU Jian-ping<sup>1</sup>, LIU Jiao-jiao<sup>1</sup>, ZHANG He-jun<sup>1</sup>, WANG Fang-yin<sup>2</sup>

(1. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Mei jia New Materials Co., Ltd., Wuhu 241200, China)

**Abstract:** Microencapsulated jasmine perfume was prepared by double-layered encapsulation method to improve its thermal stability and sustained-release, in which melamine-formaldehyde and acrylic ester were chose as wall materials. The obtained microcapsules were characterized in terms of morphology and chemical structure by scanning electron microscopy (SEM), Fourier infrared spectrometer (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM), and results showed that the oil-soluble fragrance had been encapsulated completely. Furthermore, weight loss rate of encapsulated jasmine perfume was also measured by thermo-gravimetry analysis. It was found that in case of single-layered microcapsule, the weight loss was kept in constant before 200 ℃, and then accelerated rapidly from 200 ℃ to 250 ℃. The weight loss rates of double-layered microcapsules, on the other hand, were much lower than those of single-layered ones. Thermostat thermal weight loss in 50 ℃ showed that the perfume release rate of double-layered microcapsule was significantly lower than that of single-layered one, and the weight loss rate was less than 10.1% after 27 days.

**Key words:** double-layered encapsulation; perfume; thermal stability; sustained-release

随着科学技术的发展与社会的进步, 包装市场趋向于人性化的包装设计, 消费者在采购时不仅受视觉影响, 而且受嗅觉、味觉等多种感官的影响<sup>[1]</sup>。国外已于 20 世纪 80 年代开始了对香味包装制品的研发, 如美国 IFF 公司于 1982 年投产了“Polyiff”香味制品<sup>[2]</sup>, 日本已拥有 200 亿日元的销售市场, “香味薄膜”和“飘香纸”等新型包装产品已在日本市场问世<sup>[3-4]</sup>。

香味包装制品大多在产品成型的过程中添加香精, 利用香精分子本身的扩散运动和气体的挥发作用

释放香味<sup>[5]</sup>。由于香精本身沸点低、挥发性高、留香时间短以及具有化学反应活性等特点<sup>[6]</sup>, 使得香精在制品中的稳定性和留香时间短。香精经过微胶囊化后, 囊壁的密封作用能够有效抑制香精的挥发损失, 可以提高香精的稳定性和延长留香时间。现有香精微胶囊产品在壁材力学性能和耐热性方面存在差距, 不能添加到聚合物中, 参与高分子材料热成型加工的场合。

本实验以密胺树脂和丙烯酸酯为囊材, 采用连续双层微胶囊方法包覆液体状茉莉香精, 利用明胶分子中活泼的  $\alpha$ -H 原子作为活性接枝点, 参与丙烯酸酯类

收稿日期: 2013-04-08

基金项目: 广东省部产学研项目(2010B0090400014)

作者简介: 蔡秀丽(1987-), 女, 安徽亳州人, 合肥工业大学硕士生, 主攻高分子材料改性。

通讯作者: 吕建平(1956-), 男, 博士, 合肥工业大学教授, 主要从事高分子材料改性研究。

单体的自由基聚合反应,在囊壁层间形成分子链接桥过渡区。结果表明,微胶囊包覆改善了香精的缓释性能、耐热性能,可以满足发泡 EVA 热成型的加工要求。

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

实验仪器:JPJ300-D-I 剪切乳化搅拌机(上海标本模型厂制造);热重分析仪(德国 Thermo Scientific);JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(日本电子制造);电热鼓风干燥箱 101-型(重庆银河试验仪器有限公司);傅立叶变换红外光谱仪 Nicolet 6700 型;真空泵。

化学试剂:三聚氰胺(CP,成都玉龙化工有限公司);37% 甲醛水溶液(AR,国药集团化学试剂有限公司);明胶;丙烯腈;偶氮二异丁腈;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;茉莉加浓香精等(CP,上海林帕香料有限公司)。

### 1.2 微胶囊的制备

#### 1.2.1 预聚物的合成

将 7.5 g 三聚氰胺、9.7 g 37% 甲醛和 70 g 的去离子水加入到 250 mL 的三口烧瓶中搅拌均匀,用氢氧化钠调 pH 值为 8,升温至 70 °C 保温反应 30 min,得到透明预聚物水溶液,降至室温备用。

#### 1.2.2 香精的乳化分散

在 500 mL 烧杯中加入溶有 0.5 g 明胶的 200 g 去离子水,开启乳化机,加入 12.0 g 茉莉花加浓香精、0.4 g 丙烯腈,0.04 g 偶氮二异丁腈、0.16 g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的混合物,在室温下乳化分散 40 min,制得水分散香精乳化液,备用。

#### 1.2.3 微胶囊连续双层包覆

将上述水分散香精乳化液加入到 500 mL 三口烧瓶中,加入预聚物溶液,用 10% 盐酸调节 pH 值至 3.0 ~ 4.0,升温至 50 °C 反应 4 h,蜜胺树脂在香精液滴表面成膜。升温至 60 °C,丙烯酸酯单体在胶囊内表面聚合成丙烯酸酯膜,形成气密性更好的双层结构包覆层。反应结束后降至室温,用 10% 的氢氧化钠调 pH 值 7.0 ~ 8.0,过滤,洗涤,60 °C 的烘箱干燥 24 h,制得流动性好的白色粉末状微胶囊化香精产品。

#### 1.2.4 单层微胶囊包覆

在香精乳化分散过程中,不加入丙烯腈单体、偶

氮二异丁腈和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,制得以蜜胺树脂为壁材的单层微胶囊包覆产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微胶囊化香精的红外光谱分析

采用溴化钾压片法制样,在 Nicolet 6700 型红外光谱仪上进行表征。通过对香精及微胶囊红外图谱的分析,来确定茉莉香精是否被包覆。

密胺树脂(UF)、茉莉香精和微胶囊化茉莉香精的红外光谱见图 1。在图 1a 的密胺树脂中,3398.2

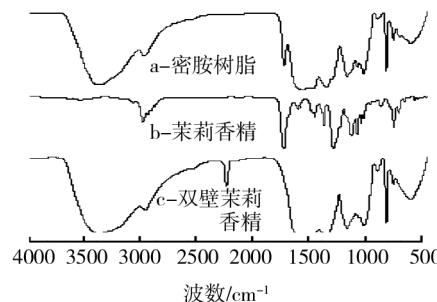


图 1 密胺树脂、茉莉香精及微胶囊化茉莉香精的 FT-IR 曲线

Fig. 1 FT-IR curves of melamine-formaldehyde and jasmine perfume and encapsulated jasmine perfume

$\text{cm}^{-1}$  的强吸收峰是 O—H 和 N—H 的伸缩振动吸收峰,2964.1  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰是亚甲基— $\text{CH}_2$ —的 C—H 吸收峰,1010.2  $\text{cm}^{-1}$  出现的吸收峰是  $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$  醣键中的 C—O 伸缩振动吸收峰。香精的主要成分为酯、醇、烯、酮、酚、醛和烷烃 7 类化合物<sup>[7]</sup>。在图 1b 中,2981.3  $\text{cm}^{-1}$  为 C—H 的伸缩振动,1725.3  $\text{cm}^{-1}$  为酯基(—C = O)的特征吸收峰,1279.1  $\text{cm}^{-1}$  为 C—O 的伸缩振动。

从图 1b 和 c 可以看出,经过包覆后,图 1c 中没有出现图 1b 的香精 1725.3  $\text{cm}^{-1}$  及 1279.2  $\text{cm}^{-1}$  特征峰,说明香精液滴的包覆比较完全。在图 1c 2237.0  $\text{cm}^{-1}$  处,出现了丙烯腈的—CN 的伸缩振动吸收峰,在 3398.3  $\text{cm}^{-1}$  附近有密胺树脂的 O—H 和 N—H 的伸缩振动吸收峰,说明香精已被密胺树脂和丙烯腈的聚合物完全包覆。

### 2.2 微胶囊的扫描电镜(SEM)分析

将待测样品置于型号为 JSM-6490LV,场发射电压为 20 kV 的扫描电镜下观察形貌。

由图 2 的 SEM 照片可看出,液体状香精以过包覆后,呈规则球状固体,粒径分布在 5 ~ 10  $\mu\text{m}$  范围,

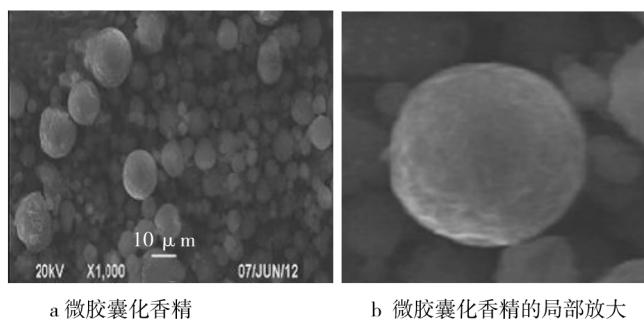


图 2 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs

颗粒表面连续,无明显裂纹和孔缝,说明液体香精已被壁材完全包覆。

### 2.3 微胶囊香精的热稳定和缓释性能

#### 2.3.1 微胶囊香精的热稳定性能

称取约 5 mg 微胶囊香精样品,在氮气气氛,25~800 °C,升温速率 10 °C/min 条件下,用热重分析仪测试热失重,结果见图 3。

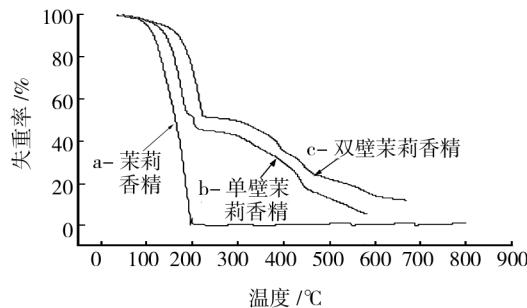


图 3 热重分析对比

Fig. 3 Contrasting curve of TG

从图 3 曲线 a 可见,140 °C 时液态香精开始迅速挥发,190 °C 时挥发了 88.5%,说明普通液体状茉莉香精具有很强的挥发性。从图 3 曲线 b,c 可见,单层和双层包覆后微胶囊化茉莉香精失重明显减缓,且双层微胶囊的失重更慢。这是由于双层壁材提高了微胶囊的气密性和耐热性能,因此,双层微胶囊的热稳定性性能较好,可以满足发泡 EVA 板材的 160~180 °C 热加工温度。

#### 2.3.2 微胶囊香精的缓释性能

分别称取 5 g 左右液体香精,单层包覆和双层包覆茉莉香精样品置于 50 mL 敞口锥形瓶中,放入 50 °C 恒温烘箱,实时取样测样品的质量,通过质量损失率对比微胶囊的缓释性能,结果见图 4。

从图 4 曲线可看出,双层微胶囊比单层微胶囊更

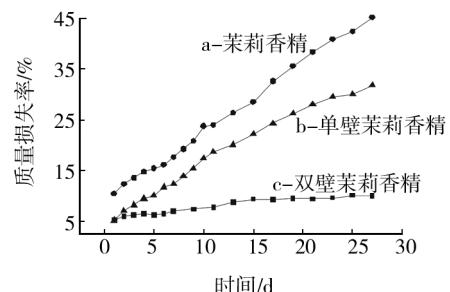


图 4 50 °C 下茉莉香精、单层包覆茉莉香精和双层包覆茉莉香精的质量损失率

Fig. 4 Mass losing rate of jasmine perfumes under 50 °C before and after encapsulation

好地抑制香精的释放速率,双层包覆的质量损失率在 27 d 时仅有 10.1%,而单层的质量损失率达到 31.8%。双层微胶囊中的聚丙烯腈气密性比较好,阻碍了香精扩散过程,提高了缓释效果。

从图 4 还可以看出,液体香精的质量损失率与时间基本上成线性关系,而单层或双层包覆样品不为线性关系,在 20 d 后的释放速率明显下降。这是因为香精为复配的混合物,各种成分的相对挥发度存在微小差别。在 50 °C 的高温下,挥发速率差别不大,液体香精表现出线性关系。包覆改性后,壁材对香精中不同组成的透过率有所差别,小分子化合物容易透过,20 d 后积留下来的大分子化合物使挥发速率有所下降。

### 2.4 微胶囊壁材强度

分别将单层包覆和双层包覆香精样品添加到 EVA 发泡板材中进行物理共混,再进行热挤塑发泡成型,得到了含有微胶囊化香精的板材,6 个月后进行对比,结果见表 1。

表 1 6 个月后 EVA 板材的对比

Tab. 1 EVA sheet comparison after 6 months

微胶囊	香精含量 <sup>*</sup> /%	壁材	EVA 中添 加量/%	EVA 板材外观	留香 情况
单层	52	密胺树脂	0.08	泛黄	无香
双层	51	密胺树脂+ 丙烯酸酯	0.08	白色	仍有 香味

\* : 将 10 g 样品在 160 °C 下加热至恒重,质量损失率即为微胶囊样品中香精的含量

从表 1 可看出,将香精含量基本相同的单层和双层微胶囊样品分别添加到 EVA 板材中,添加量均为 0.08%,单层微胶囊样品的板材外观颜色泛黄,无香

味,而双层微胶囊化香精样品的板材外观为白色,仍有香味。这是因为在EVA热挤塑成型的过程中,180℃的高温和螺杆剪切力使得单层微胶囊破囊,液体香精渗出制品表面,而双层微胶囊没有出现破囊现象,制品表面保持白色,说明双层微胶囊的壁材强度和耐热性能明显高于单层微胶囊,可以满足EVA热成型工艺条件。

### 3 结论

采用双层微胶囊包覆方法,以密胺树脂和丙烯酸酯为外层和内层囊材,将液体茉莉香精包覆成流动性好的粉末状产品,提高了热稳定性和缓释性能,可以用于EVA发泡板材的加工过程,并对其结构、形貌和性能进行了研究。傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和扫描电镜(SEM)分析表明,液体状香精被完全包覆,呈规整的球形颗粒;50℃恒温热失重法测试结果表明,双层微胶囊化香精的释放速率明显小于单层微胶囊化香精,27 d的质量损失率为10.1%,缓释性能更好;双层微胶囊化香精的热分解温度可达200℃以上,耐热性和力学强度可以满足发泡EVA板的挤塑和热加工成形温度要求。

### 参考文献:

- [1] 李檬,王安霞,邓丽.感官设计理念在包装设计中的应用[J].包装工程,2008,29(3):128-130.
- [2] 陈德标.塑料加香技术研究[J].上海塑料,2004(3):28-31.
- [3] CHEN De-biao. Study on the Perfume Plastics Technology [J]. Shanghai Plastics,2004(3):28-31.
- [4] KAZUNON kurai. Fragrant Synthetic Polymer Compositions , Their Manufacture, and Plastic and Fiber Products Comprising Them;JP,2006249398[P].2006-09-21.
- [5] YOO YangJun. Fragrant Resin Compositions and Their Preparation Method and Products;KR , 2004019687 [P]. 2004-03-06.
- [6] 杨福馨,汪琪,欧丽娟,等.聚丙烯香味塑料包装薄膜研究[J].包装学报,2012,4(2):1-5.
- [7] YANG Fu-xin,WANG Qi,OU Li-juan, et al. The Research of Polypropylene Fragrance Plastic Packaging Film [J]. Packaging Journal,2012,4(2):1-5.
- [8] 宋健,陈磊,李效军.微胶囊化技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2006:8-13.
- [9] SONG Jian, CHEN Lei, LI Xiao-jun. Microencapsulation Technology and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2006:8-13.
- [10] 潘勇军,薛寒兵,张飞,等.茉莉香精微胶囊的制备和表征[J].染整技术,2009,31(11):33-37.
- [11] PAN Yong-jun,XUE Han-bing,ZHANG Fei, et al. Preparation and Characterization of Jasmine Fragrant Microcapsules [J]. Textile Dyeing and Finishing Journal,2009,31(11):33-37.
- [12] LI Meng, WANG An-xia, DENG Li. Application of Sense Organ Design Idea in Packaging Design[J]. Packaging Engineering,2008,29(3):128-130.