

温控缓释芳香微胶囊的制备及其性能

崔贞超,刘国金,周 岚,姚菊明,张国庆

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘 要:以正十六烷为薰衣草香精的载体和封闭剂,聚甲基丙烯酸甲酯为壁材,采用乳液聚合法制备了温控缓释芳香微胶囊。利用扫描电子显微镜、激光粒度仪、紫外-可见分光光度计、热重分析仪及差示扫描量热仪对微胶囊的表观形貌、粒径及分布、包覆率、释香性能及热稳定性进行了测试表征。结果表明:当芯壁比为1:1时,微胶囊呈球形或椭球型,表面光滑,平均粒径为300 nm,粒径分布均匀,香精包覆率达85.7%;相较单纯的芳香微胶囊,以正十六烷为载体可对香精挥发起到进一步的抑制作用,所合成的芳香微胶囊具有明显的温控释香性能;微胶囊在15℃和35℃下放置90 d仍分别有45%和27%的香精残留,显示出良好的缓释效果。

关键词:芳香微胶囊;温控缓释性;留香时间;载体

中图分类号: TS 195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0521-05

0 引 言

芳香微胶囊是通过成膜材料包覆液体香精形成的微小粒子^[1]。相较于液体香精,芳香微胶囊能增强香精的缓释性能^[2],延长留香时间^[3-4],已被广泛应用于纺织、食品、化妆品、医药等领域^[5-7]。但是,常规芳香微胶囊的芯材仍为液态香精,不仅释香速率不易控制,而且留香时间也不长。

固-液相变材料是一类能够实现固-液可逆相转变的储热材料^[8-9]。若在常规芳香微胶囊中添加能够与液体香精形成共熔体系的固-液相变材料,当外界温度低于芯材共熔点时,芯材中的固体相变材料可包住液体香精,实现自封闭,降低香精的释放速率;当外界温度高于芯材共熔点时,液体香精通过熔融的相变材料和具有微孔结构的壁材较快释放出来。在该过程中,通过外界温度变化可有效调控液体香精的释放速率^[10]。相变材料不仅仅是芯材的组成部分,在一定程度上更起到延缓作用,可以进一步增强香精的缓释性。

本文选择烷烃类固-液相变材料正十六烷为香

精封闭剂,以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壁材,采用乳液聚合法制备芳香微胶囊,并对该微胶囊的外观形貌、粒径、香精包覆率、热稳定性及缓释性能进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司);甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);薰衣草香精(上海雅加香精香料有限公司);正十六烷(化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);偶氮二异庚腈(AIVN,化学纯,无锡市展望化工试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);无水氯化钙(化学纯,无锡市展望化工试剂有限公司);去离子水(电导率1 μs/cm,实验室自制)。

1.2 仪器与设备

Mastersizer 2000 激光粒度仪(英国马尔文仪器有限公司);ULTRA 55 场发射扫描电子显微镜(德国蔡司股份公司);Q 2000 差示扫描量热仪(美国

收稿日期:2018-04-02 网络出版日期:2018-06-02

基金项目:科技部政府间国际科技创新合作重点专项(2016YFE0131400)

作者简介:崔贞超(1994-),男,河南南阳人,硕士研究生,主要从事绿色染整新技术方面的研究。

通信作者:张国庆, E-mail:zgq@zstu.edu.cn

TA公司);热重分析仪(美国PE公司);HH-601A型水浴锅(上海邦西仪器科技有限公司);JJ-1B型机械搅拌器(上海秋佐科学仪器有限公司);T18型高速乳化机(德国AKI公司);Lambda35紫外-可见分光光度计(珀金埃尔默仪器上海有限公司);YS0410型超声波清洗机(深圳云奕科技股份有限公司)。

1.3 微胶囊的制备

将1.6 g SDS充分溶解于160.0 g去离子水中形成水相;油相由14.0 g正十六烷、6.0 g薰衣草香精、20.0 g MMA和0.2 g AIVN混合均匀组成。将油相和水相混合,在40℃下以20000 r/min搅拌速度乳化20 min得到均匀的细乳液。将得到的乳液倒入三口烧瓶中置于65℃的水浴中,通氮气吹扫,并以200 r/min搅拌反应6 h即得薰衣草香精微胶囊乳液。

取少量薰衣草香精微胶囊乳液加入适量饱和氯化钙溶液破乳,抽滤,并用无水乙醇抽洗三次,除去未反应的单体及吸附在微胶囊壁材上的薰衣草香精和正十六烷,低温烘干即可得到薰衣草香精微胶囊粉末。

1.4 测试和表征

1.4.1 粒径测试

采用Mastersizer 2000激光粒度仪测定微胶囊

粒径,自动进样器转速设定为2500 r/min,每个样品测试三次,取平均值。

1.4.2 形貌观察

将样品贴在导电胶上,于40℃真空烘箱中干燥,真空喷金,采用场发射扫描电子显微镜观察样品表面形貌。

1.4.3 包覆率测试

微胶囊化后芯材的含量与投料时芯材的含量之比称为微胶囊的包覆率,也称为微胶囊的有效载量,它是反应微胶囊过程中芯材利用效率的一个重要指标。包覆率的测试主要有紫外-可见分光光度计法和热焓值法^[11]。

1.4.3.1 紫外-可见分光光度法

薰衣草香精-乙醇和正十六烷-乙醇的紫外吸收光谱如图1(a)所示,可见薰衣草香精乙醇溶液的最大吸收波长为280 nm,而正十六烷在260~350 nm波长范围内没有吸收。因此,可以通过薰衣草香精微胶囊的乙醇萃取液在280 nm处的吸光度计算香精浓度,继而计算温控缓释芳香微胶囊的包覆率。将一定质量浓度的标准薰衣草香精-乙醇溶液加入石英比色皿中,在波长250~400 nm之间进行扫描,间隔1 nm,制作280 nm波长下的吸光度(y)-浓度(x)标准工作曲线(见图1(b)),相应标准工作曲线方程为: $y=4.7198x, R^2=0.999$ 。

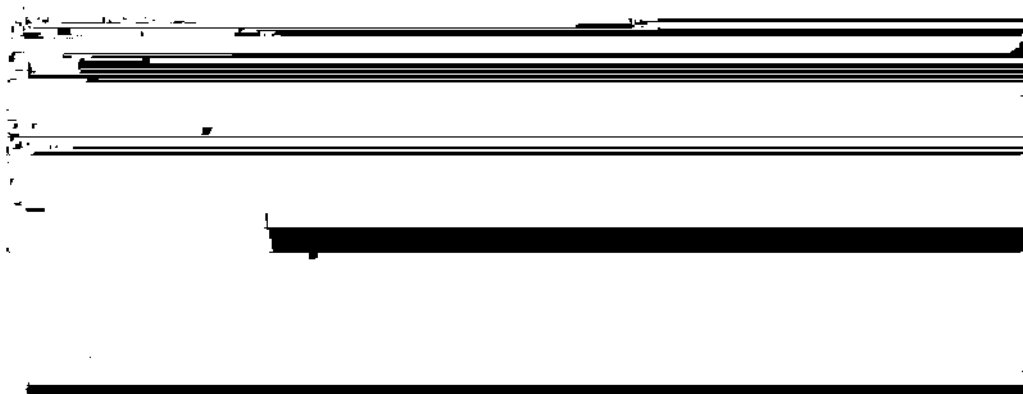


图1 薰衣草香精-乙醇、正十六烷-乙醇的紫外吸收光谱和薰衣草香精-乙醇标准曲线

取适量薰衣草香精微胶囊粉放入装有无水乙醇的圆底烧瓶中,置于75℃超声波水浴中冷凝回流30 min,过滤,将滤液用无水乙醇标定至100 mL,测其吸光度。通过图1(b)的吸光度-浓度标准工作曲线获取对应香精浓度,可用下列公式计算香精的包覆率:

$$\text{香精包覆率}/\% = \frac{\text{香精萃取液吸光度}}{\text{香精微胶囊质量} \times \text{香精投料比}} \times 100.$$

1.4.3.2 热焓值法

将样品用差示扫描量热仪表征其DSC曲线。

测试条件:氮气氛围,测试温度0~35℃,升温速率10℃/min。

可用下列公式计算微胶囊中芯材的包覆率:

$$\text{芯材包覆率}/\% = \frac{\text{微胶囊相变潜热}}{\text{芯材相变潜热} \times \text{芯材投料比}} \times 100.$$

1.4.4 热重分析

将样品用热重分析仪测试样品热稳定性。测试条件:氮气氛围,升温范围室温至600℃,升温速率为10℃/min。

1.4.5 释香速率测试

采用如图2所示装置对所合成的芳香微胶囊进行了释香采集,顶空瓶1内装有芳香微胶囊粉末,香精分子从微胶囊中释放出来通过注射器针头进入装有无水乙醇顶空瓶2内,由于香精极易溶于乙醇,因此芳香微胶囊所挥发出的香精分子被无水乙醇吸收。通过对无水乙醇进行紫外-可见光扫描,对比图1(b)薰衣草香精-乙醇标准曲线可计算芳香微胶囊的释香速率,多次测量取平均值。芳香微胶囊的释香速率计算公式为:

$$\text{释香速率} = \frac{\text{香精浓度} \times \text{乙醇体积}}{\text{芳香微胶囊质量} \times \text{时间}},$$

释香速率为1g芳香微胶囊在1h内所释放香精的质量,其单位为 $\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 。

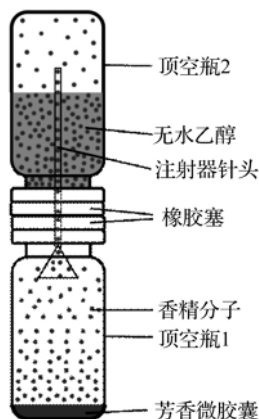
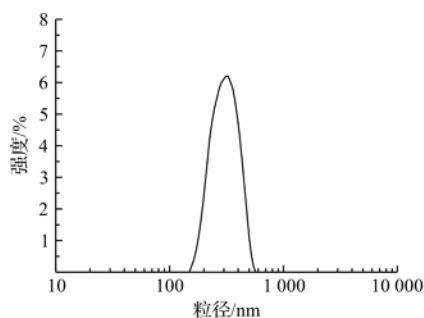
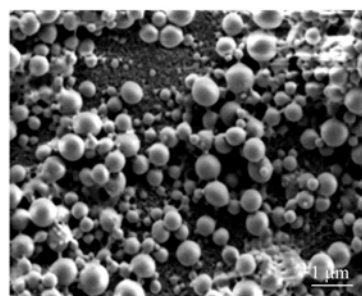


图2 芳香微胶囊释香性能测试装置

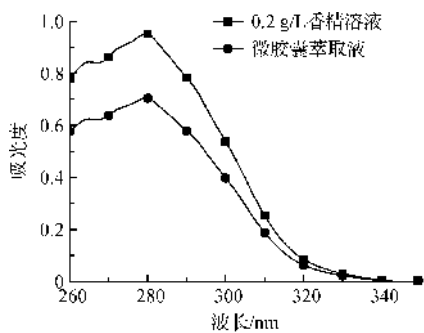


(a) 粒径分布

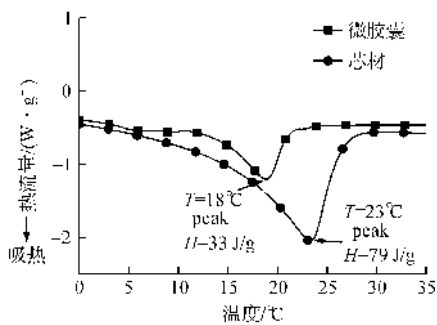


(b) SEM照片

图3 温控缓释微胶囊粒径分布及SEM照片



(a) 紫外光谱图



(b) DSC曲线

图4 微胶囊乙醇萃取液紫外光谱图及芯材和微胶囊DSC曲线

2 结果与讨论

2.1 粒径和形貌分析

图3为温控缓释芳香微胶囊粒径分布图及SEM照片。由图3可见,芳香微胶囊粒径分布集在200~450 nm,平均粒径300 nm左右,粒径分布曲线呈尖锐的单峰,表明制备所得到的微胶囊粒径较小且分布较为均匀。微胶囊整体呈球形或椭球型,形态较为规整,表面光滑,大小不一。由于MMA微溶于水,部分MMA在水相中反应聚合,使得部分微胶囊之间出现“连杆状”粘结。SEM显示微胶囊粒径与激光粒度仪所测相符。

2.2 包覆率分析

图4所示为微胶囊乙醇萃取液紫外光谱图及芯材和微胶囊DSC曲线。由图4(a)可知,微胶囊的乙醇萃取液紫外光谱与香精溶液紫外光谱基本一致,表明微胶囊化后香精的主要成分并未发生变化,对照图1(b)薰衣草香精-乙醇标准曲线计算可知香精的包覆率达85.7%。由图4(b)可知,微胶囊化后芯材的相变温度稍微降低,归因于微胶囊较大的比表面积,比单纯的芯材传热更快,使相变温度降低。微胶囊的相变潜热低于芯材的相变潜热,这主要是由于壁材的存在,使得芯材的能量密度降低。通过相变潜热计算得到芯材的包覆为83.5%,与紫外分光光度法所计算的结果在误差范围之内。

2.3 热稳定性分析

图5所示为薰衣草香精、芯材、正十六烷、壁材及微胶囊的TG曲线。如图5所示,正十六烷的挥发温度为190℃,薰衣草香精的挥发温度为130℃。正十六烷与薰衣草香精混合成芯材后,挥发温度降至115℃,明显低于薰衣草香精和正十六烷的挥发温度,表明薰衣草香精和正十六烷具有较高的相容性,薰衣草香精和正十六烷形成了良好的共熔体系。芳香微胶囊的失重分为两个阶段:第一阶段失重在175~280℃,主要为薰衣草香精和正十六烷的挥发,失重率约43%,与紫外分光光度法和热焓值法所计算的香精包覆率吻合。相较于混合芯材115℃的挥发温度,微胶囊化后壁材的挥发温度升高了约60℃,表明微胶囊化后壁材对芯材的热挥发起到显著的抑制作用。第二阶段当温度升高到320℃附近开始快速失重,至400℃附近失重曲线趋于平稳,失重率约54%,这一阶段失重是壁材的降解,但微胶囊壁材相较于纯PMMA壁材的分解温度降低了约40℃。这主要归因于:一方面,在乳液胶束之中MMA与芯材相溶,从而降低了MMA单体之间的碰撞几率,使得微胶囊壁材聚合过程中聚合度较纯PMMA聚合度低;另一方面,芳香微胶囊中芯材挥发后成为空心胶囊,相较于PMMA粒子热传递快,使得微胶囊壁材的分解温度低于PMMA粒子的分解温度。

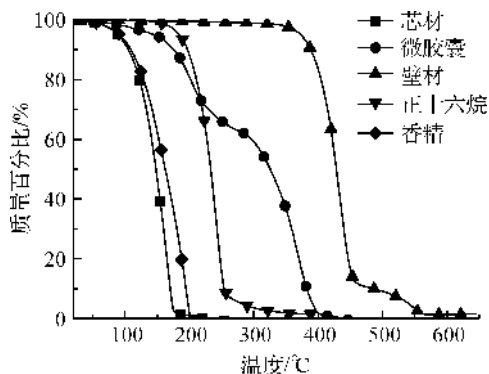


图5 薰衣草香精、芯材、正十六烷、壁材及温控缓释芳香微胶囊的TG曲线

2.4 微胶囊释香性能分析

2.4.1 释香速率分析

经由图2所示装置对所合成的芳香微胶囊进行了释香采集和检测,结果如图6所示。在0~30℃之间,纯香精的释放速率随温度的升高略有增大,但始终远远高于微胶囊中香精的释放速率,表明微胶囊化后壁材对香精的释放起到了明显的抑制作用。其中香精微胶囊的释香速率主要分为三个阶段:第一阶段,在10℃以下,芳香微胶囊中香精释放速率最低,在该温度范围内,微胶囊中的芯材为固体,与

香精互溶的正十六烷在一定程度上又起到了壁材的作用,有效抑制了香精的释放;第二阶段,10~24℃为芯材吸热熔融过程,在此阶段随着温度的升高芯材由固体逐渐转变为液体,正十六烷对香精释放的抑制作用逐渐减弱,芯材中香精的释放速率随温度的升高逐渐加快;第三阶段,当温度达到24℃时,微胶囊芯材完全熔化为液体,正十六烷对香精释放的抑制作用基本消失,香精的释放速率明显加快。综上所述可知,微胶囊中的壁材和芯材中的正十六烷均对抑制香精挥发起到作用。

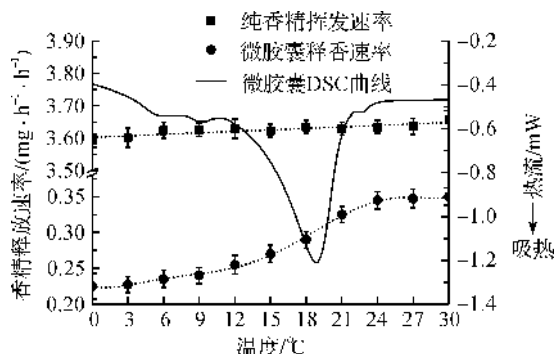


图6 纯香精及温控缓释芳香微胶囊的释香速率

2.4.2 留香性能分析

图7为不同放置温度下微胶囊的留香性能曲线。由图7可见,0~8d微胶囊中香精释放速率最快,8~90d内香精的释放速率变得缓慢,在15、25℃和35℃下放置90d时,微胶囊中分别有45%、29%和27%的香精残留。与15℃相比,在25℃时微胶囊中香精的释放量明显提高,但当温度升高到35℃时,香精释放量比25℃略有增加。这是因为15℃时微胶囊芯材为固体状态,固化的芯材对香精的释放起到一定的抑制作用;当温度升至25℃时,微胶囊的芯材由固体转变为液体,载体对香精的抑制效果消失,使得香精分子更容易透过壁材迅速释放出来;当温度从25℃升至35℃芯材仍然保持液体状态,但是,温度升高使得香精分子运动速率略微加快,会在一定程度上促进香精的释放。

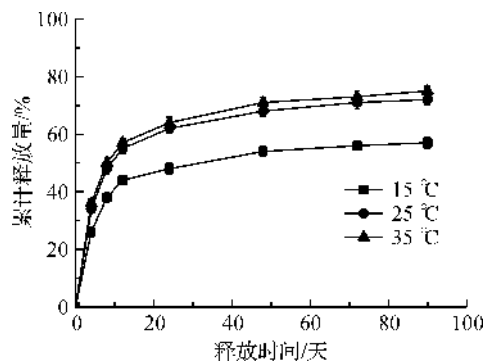


图7 不同温度下芳香微胶囊的留香性能曲线

3 结 论

以正十六烷为封闭剂,以 PMMA 为壁材,通过乳液聚合法制备了薰衣草香精微胶囊,主要研究结论如下:

a) 芯壁比为 1:1 的芳香微胶囊粒径分布集中,平均粒径为 300 nm,外观为规整的球形或椭球形且表面光滑,香精的包覆率高达 85.7%。

b) 该芳香微胶囊的壁材和芯材中的正十六烷均对香精挥发起到抑制作用,具有显著的温控缓释效果。

c) 该芳香微胶囊在 15、25 °C 和 35 °C 下放置 90 d 仍有 45%、29% 和 27% 的香精残留,具有良好的留香性能。

参考文献:

- [1] Elesini U S, Svarc J, Sumiga B, et al. Melamine formaldehyde microcapsules with fragrance core material: Preparation, properties, and end use[J]. Textile Research Journal, 2017, 87(20): 2435-2448.
- [2] Lee H, Choi C, Abbaspourrad A, et al. Encapsulation and enhanced retention of fragrance in polymer microcapsules[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(6): 4007-4013.
- [3] 何磊,胡静,肖作兵.食用香料香精纳微胶囊的研究现状及发展趋势[J].食品工业, 2017, 38(10): 260-264.
- [4] Xiao Z, Zhang Y, Zhu G, et al. Preparation of micro-encapsulated strawberry fragrance and its application in the aromatic wallpaper[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2017, 19(1): 89-94.
- [5] Liao Z, Xue D, Li H, et al. Fragrance-containing microcapsules based on interfacial thiol-ene polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(36): 43905.
- [6] Golja B, Šumiga B, Tavcer P F. Fragrant finishing of cotton with microcapsules: Comparison between printing and impregnation[J]. Coloration Technology, 2013, 129(5): 338-346.
- [7] 胡凯文,卫月,安超.芳香中药在疾病外治中的应用[J].中华中医药杂志, 2010, 25(3): 337-339.
- [8] 叶四化,郭元强,吕社辉,等.微胶囊相变材料及其应用[J].高分子材料科学与工程, 2004, 20(5): 6-9.
- [9] 沈学忠,张仁元.相变储能材料的研究和应用[J].节能技术, 2006, 24(5): 460-463.
- [10] Zhang Y, Song J, Chen H. Preparation of polyacrylate/paraffin microcapsules and its application in prolonged release of fragrance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(42): 44136.
- [11] 杨改霞,宋晓秋,叶琳,等.乳液聚合法制备 PMMA/HD 相变储热微胶囊[J].丝绸, 2015, 52(4): 9-13.

Preparation and properties of the thermostatic sustained-release fragrant microcapsules

CUI Zhenchao, LIU Guojin, ZHOU Lan, YAO Juming, ZHANG Guoqing

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Thermostatic sustained-release fragrant microcapsules were prepared with emulsion polymerization by using n-hexadecane as the carrier and sealing agent of lavender essence and polymethyl methacrylate (PMMA) as wall material. The surface morphology, particle size and distribution, encapsulation rate, sustained-release effect and thermal stability of the microcapsules were characterized by scanning electron microscope, laser particle size analyzer, UV spectrophotometer, thermogravimetric analyzer and differential scanning calorimeter. The research results show that the microcapsules have spherical or ellipsoidal shape with an average particle size of 300 nm and the particle size is distributed evenly under the following condition: the ratio of core material to shell material 1:1. The related encapsulation rate reaches 85.7%. Compared with simple fragrant microcapsules, the volatilization of fragrance could be suppressed by n-hexadecane as the carrier. The fragrant microcapsules prepared possess obvious thermostatic sustained-release effect. The microcapsules still have 45% and 27% residual lavender fragrance under 15 °C and 35 °C conditions after 90 days, showing good sustained release effect.

Key words: fragrant microcapsule; thermostatic sustained-release property; fragrance holding time; carrier

(责任编辑:唐志荣)