

# 微胶囊的制备方法研究进展

王嘉炜<sup>1,2,3,4</sup>, 王迎国<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

<sup>2</sup>陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

<sup>3</sup>自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

<sup>4</sup>陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

收稿日期: 2022年2月21日; 录用日期: 2022年3月22日; 发布日期: 2022年3月29日

## 摘要

微胶囊因其优越的结构和性能特征使得微胶囊技术成为当今世界重点发展的技术之一, 本文介绍了微胶囊的常用壁材和微胶囊的制备方法, 微胶囊的壁材主要分为天然高分子材料、半合成高分子材料和合成高分子材料这三大类。微胶囊的常用制备方法主要分为物理法、化学法以及物理化学法, 本文详细论述了各种方法不同的适用对象和优缺点, 同时对微胶囊技术现阶段的应用和存在的一些问题进行展望, 以为微胶囊的发展提供理论指导。

## 关键词

微胶囊, 壁材, 制备方法

# Progress in Preparation Methods of Microcapsules

Jiawei Wang<sup>1,2,3,4</sup>, Yingguo Wang<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

<sup>2</sup>Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

<sup>3</sup>Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

<sup>4</sup>Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Received: Feb. 21<sup>st</sup>, 2022; accepted: Mar. 22<sup>nd</sup>, 2022; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

Microcapsule technology has become one of the key technologies in the world because of its supe-

文章引用: 王嘉炜, 王迎国. 微胶囊的制备方法研究进展[J]. 纳米技术, 2022, 12(2): 19-25.

DOI: 10.12677/nanotechnology.2022.122003

rior structure and performance. The common wall materials of microcapsules and the preparation methods of microcapsules are introduced in this paper. The wall materials of microcapsules are mainly divided into three categories: natural polymer materials, semi-synthetic polymer materials and synthetic polymer materials. The preparation methods of microcapsules are physical methods, chemical methods and physicochemical methods. In this paper, the different applicable objects, advantages and disadvantages of various methods are discussed in detail, and the current application and existing problems of microcapsule technology are prospected in order to provide theoretical guidance for the development of microcapsules.

## Keywords

Microcapsule, Wall Material, Preparation Method

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

微胶囊技术是一种借助高分子聚合技术,用成膜材料把固体或液体材料包覆形成微小粒子的技术,得到的微小粒子叫微胶囊,一般粒子直径的大小在 2~1000 微米[1] [2]。微胶囊具有改变物质外观、性质以及延长和控制膜内物质的释放,使被包裹的物质有更强的环境稳定性,以期在应用时充分发挥功效。微胶囊颗粒具有尺寸小、比表面积大、成品稳定性好并且生物相容性好等一系列优点。20 世纪 50 年代,随着无碳复写纸[3]的发明,微胶囊技术开始进入实用阶段,20 世纪 80 年代后,提出了纳米胶囊[4],并逐步得到发展,使得微胶囊技术的研究成为引人注目的焦点。如今微胶囊技术已广泛应用于涂料、医药、食品、农药和化肥等领域。目前,该技术已被国际上列为 21 世纪重点研究开发的高新技术,被广泛应用于各个领域。

本文介绍了微胶囊的组成、常用壁材的选择以及不同壁材的优缺点,最后详细论述了微胶囊的制备方法。按照壁材的材料类别而言,微胶囊的壁材主要分为天然高分子材料、半合成高分子材料和合成高分子材料这三大类;而其常用的制备方法主要分为物理法、化学法以及物理化学法,本文详细论述了各种方法不同的适用对象和优缺点,同时对微胶囊技术现阶段的应用和存在的一些问题进行展望,以期微胶囊的发展提供理论指导。

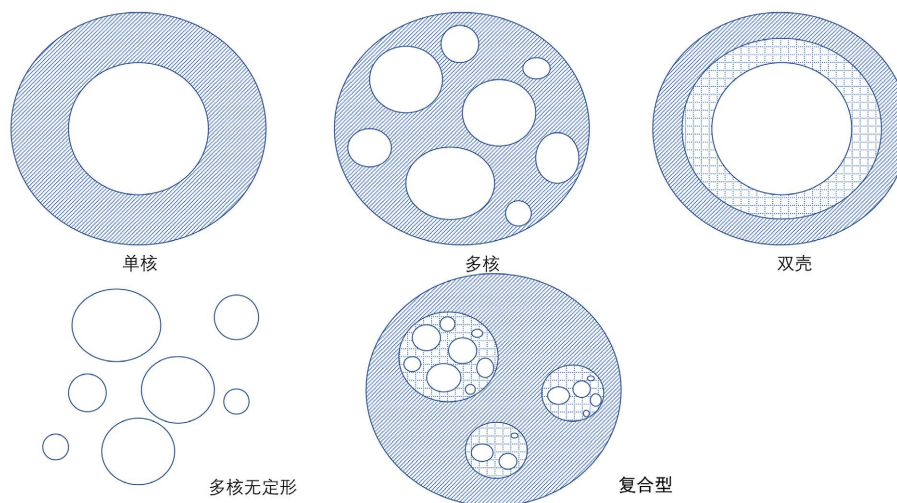
## 2. 微胶囊的组成

微胶囊通常由壁材和芯材组成,被包裹在微胶囊内的物质称为芯材,其物理状态可以是固态、液态甚至气态;包覆在外层的成膜材料称为壁材,可以是天然或合成的高分子化合物,也可以是小分子无机化合物,其结构示意图如图 1 所示[5],其主要形态可分为单核、多核、双壳、多核无定形以及复合型。利用微胶囊技术包覆形成微小粒子叫微胶囊,包在微胶囊内部的物质称为芯材,囊芯可以是固体,也可以是液体或气体。微胶囊具有改变物质外观及性质,以及延长和控制膜内物质的释放,提高储存稳定性,将不可混溶成分隔离等作用。此外,考虑到壁材与芯材的相互选择性,一般来说,油溶性的芯材需要水溶性的壁材,水溶性的芯材需要选择油溶性的壁材。

### 2.1. 芯材

包裹在微胶囊壁材内部的物质通常称为芯材,芯材可以是液体或固体。芯材是由单一的物质,也可以由几种物质混合组成,是包裹在微胶囊内部的物质。大多数情况下,芯材功能的发挥必须从壁材中释

放才能够实现。芯材的释放分为瞬时释放和缓慢释放。瞬时释放是指壁材在摩擦、变形、机械破碎等外力作用下发生破裂, 或受热后融化。缓慢释放是指芯材通过壁材的溶解、降解或囊壁的扩散而释放。芯材从微胶囊中释放的规律一般遵循零级或一级反应速率方程。



**Figure 1.** A schematic diagram of the common structure of several microcapsules  
**图 1.** 几种微胶囊常见的结构示意图

## 2.2. 壁材

微胶囊壁材在一定程度上影响着微胶囊粒子的渗透性、溶解性、缓释效果等性能, 选择与设计微胶囊壁材不仅要考虑壁材的稳定性、降解性、传质性能、来源和价格等因素, 而且还要着重评估壁材对芯材的保护和释放效果。一般来说, 壁材的材料来源可以分为三大类: 天然高分子材料、半合成高分子材料和合成高分子材料(表 1)。

**Table 1.** Common wall materials of microcapsules and their advantages and disadvantages

**表 1.** 微胶囊常见壁材及其优缺点

| 壁材类型     | 常用材料         | 优缺点  |   |
|----------|--------------|--|---|
| 天然高分子材料  | 碳水化合物类       | 海藻酸钠、壳聚糖、果胶等                                     | 溶解性好、黏度低, 且来源广泛、种类多, 价格低廉, 但包埋率和载荷量较低[6] [7]。 |
|          | 蛋白质类         | 玉米醇溶蛋白、乳清蛋白、大豆分离蛋白等                              | 能够促进乳状液形成, 易成膜, 但存在安全性问题[8]。                  |
|          | 脂质类          | 卵磷脂、脂肪酸等   | 具备良好的抗氧化性, 但制备效率低[9]。                         |
| 半合成高分子材料 | 改性蛋白类        | 美拉德反应产物、物理化学改性玉米醇溶蛋白                             | 良好的乳化能力、热稳定性、发泡性、溶解性、抗氧化性和抗菌活性[10]。           |
|          | 纤维素衍生物       | 羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、纳米纤维素等                             | 表面易改性, 良好的力学性能、生物相容性[11] [12]。                |
|          | 改性淀粉类        | 化学改性淀粉、酶修饰多孔淀粉                                   | 具有安全高效、可生物降解以及吸附性强等特点, 但生物相容性较差[13]。          |
| 合成高分子材料  | 聚乙二醇、聚酰胺、聚乙烯 | 成膜性好、化学性质稳定、力学强度大、储存运输方便, 但制备成本高, 也可能造成环境污染[14]。 |   |

除了必要的芯材和壁材外, 有些微胶囊的制备需要添加适量的乳化剂以此来提高芯材的包埋率[15]。乳化剂包括亲水和亲脂部分, 是表面活性的两亲性分子。在乳化期间, 乳化剂通过形成油-水界面防止油滴聚集。乳化剂与油脂, 壁材溶液一起形成乳剂来制备微胶囊。乳化剂可分为非离子型、阴离子型、阳离子型和两性型四类。有研究报道, 非离子添加剂可以降低乳化剂的临界胶束浓度而可能有助于乳化剂的乳化性, 阴离子乳化剂如钠十二烷基苯磺酸钠(SDBS)具有稳定乳液的作用, 非离子表面活性剂和阴离子乳化剂通常混合使用[16]。

### 3. 微胶囊的制备方法

到目前为止, 发展的微胶囊化方法已有多种, 根据其材料性质、囊壁形成的机制和成囊条件可分为物理法、化学法、物理化学法等微胶囊化方式[17]。

#### 3.1. 物理法

物理法的优点是操作简单、成本低, 有利于大规模生产。目前使用较多的是空气悬浮喷涂法和喷雾法[13] [18]。

##### 3.1.1. 喷雾干燥法

喷雾干燥法的原理是喷雾法是将芯材分散在壁材的乳液中, 然后再利用喷雾装置将乳液喷到干燥高温介质中, 使溶剂快速蒸发而壁材析出, 形成微胶囊, 适用于疏水性和热敏性物质, 该方法干燥过程短, 可以避免长时间受热而失去生物活性; 分散性好、高纯度、高溶解性、低成本、便于运输贮存; 工艺操作简便、利于生产的连续化, 因而使用广泛, 但会造成粒径不均一, 部分出现凹陷破裂; 吸附在表面的芯材易氧化变质。

##### 3.1.2. 空气悬浮法

空气悬浮喷涂法的原理是利用流化床的强烈气流将芯材微粒悬浮在空气中, 再利用喷嘴将已调成适当黏度的壁材溶液喷涂在芯材微粒表面, 最后通过提高强气流的温度使壁材中的溶剂挥发, 反复重复上述步骤形成微胶囊, 该方法适用于吸附了液体或包裹固体的多孔颗粒, 虽然这种方法制备的微胶囊表面易破损, 产率相对较低, 但其壁材具有适中、均匀的特点, 且操作简单能够实现大规模生产。

##### 3.1.3. 挤压法

挤压法通常是指孔膜挤压法, 也就是在低温条件下, 通过孔膜将芯材和壁材形成的乳液挤压出来, 当壁材一旦与脱水剂接触就会是其脱水并硬化成微胶囊, 这种方法适用于热敏物质, 制备温度不高, 且制备的微胶囊孔隙率小, 能够阻挡有效成分的挥发以及  $O_2$  的进入, 但该方法产率一般, 大规模生产时会造成一定的成本浪费。

##### 3.1.4. 分子包埋法

分子包埋法多应用在食品行业, 能够对油脂、色素、香精及维生素等物质进行微胶囊化, 其原理是利用空心且疏水的内部结构的  $\beta$ -环糊精载体来包埋疏水性芯材的方法, 该技术制成的微胶囊产品不易吸收水分而聚集, 同时制备不需要特殊设备即可完成, 但对被包裹的芯材要求较高, 需要芯材的液滴大小一致。

#### 3.2. 化学法

化学法一般可以分为界面聚合法、原位聚合法和锐孔-凝固法。

### 3.2.1. 锐孔 - 凝固法

锐孔 - 凝固法是通过锐孔装置, 将芯材与壁材的混悬液迅速滴入固化剂, 一般是  $\text{CaCl}_2$  或者醛类溶液中, 从而使壁材发生交联反应从而形成微胶囊, 通常情况下, 高聚物的固化是瞬间完成的, 所以将含有芯材的聚合物溶液加入到固化剂中之前, 需借助于注射器等微孔装置预先成型[19]。该方法适用于脂溶性物质、对紫外光敏感的生物活性物质, 且操作简便, 环境友好, 但该方法制备的微胶囊粒径较大, 包埋率低。

### 3.2.2. 界面聚合法

界面聚合法是在壁材连续相与芯材分散相中分别加入溶解性不同的两种单体, 然后分别加入乳化剂以形成乳液, 混合后, 当一种溶液分散在另一种溶液中时, 两种单体分别移动到乳液滴界面发生单体的缩聚反应, 也就是在芯材表面形成微胶囊外壳的过程。这种方法不仅操作简单还具有较高的包埋效率、良好的致密性以及较快的反应速率, 多适用于农药、甘油、药用润滑油等液体芯材, 但值得注意的是, 这种方法会有部分单体未进行缩聚反应而残留。

### 3.2.3. 原位聚合法

原位聚合法是在壁材的连续相中加入不溶于水的芯材及催化剂, 经过剧烈搅拌使单体均匀分散, 这个过程首先单体产生预聚体, 预聚体再次聚合逐渐沉积在芯材表面上, 从而形成微胶囊。这种方法的适用范围与界面聚合法类似, 可用的单体范围更广, 成本低、包埋率高等优点, 原位聚合法的关键是控制单体在芯材表面形成聚合物, 其前提是形成壁材的聚合物单体可溶于水, 而生成的聚合物不溶于水。

## 3.3. 物理化学方法

物理化学法是指通过改变外界条件, 将溶解状态的成膜材料在溶液中发生聚沉, 并包覆在芯材表面形成微胶囊。目前应用较多的物理化学法有水相分离法和油相分离法两种, 水相分离法又可以根据囊壁材料分为复凝聚法和单凝聚法两种[20]。

### 相分离法

相分离法, 就是将芯材均匀分散在壁材中, 加入适当的沉淀剂, 使壁材与芯材一起从溶液中析出, 并通过加热、交联等使其固化在芯材表面, 或通过改变温度或 pH 使聚合物的溶解度降低, 从溶液中凝聚出来, 从而实现对芯材的包埋, 完成微胶囊的制备。根据分散介质以及芯材在水中溶解性的不同, 可以将相分离法分为水相分离法和油相分离法。对水不溶性(或水溶性较差)固体或液体进行微胶囊化的相分离方法称为水相分离法。对水溶性固体或液体进行微胶囊化的相分离方法称为油相分离法。该方法适用于水溶性的芯材, 所需设备简单, 但工艺较为复杂, 同时耗时长, 包埋效果极易受到外界条件的影响。

## 4. 展望

高新科技迅猛发展的今天, 微胶囊技术的应用已经带来了很有价值的产品, 带给人们诸多便利的同时, 也极大提高了行业产品的技术含量。

微胶囊因其优越的结构和性能上的特征使得微胶囊技术成为当今世界重点发展的技术之一, 有关微胶囊的研究和开发也取得较大的进展, 许多难题都因微胶囊技术的应用而得到解决, 如在功能性涂料的应用, 在隐身涂料领域, 中远红外波段影响目标红外辐射函数的主要因素是表面温度和红外发射率, 利用相变材料微胶囊或者多功能微胶囊涂层改变目标的表面温度以及红外发射率是一种简单可行的方法[21]; 在食品领域, 利用微胶囊技术对添加剂进行包埋, 达到延长使用时效、减少使用剂量等目的, 对油脂进行微胶囊化能够改善油脂抗氧化性能、屏蔽不良气味、控制性释放等, 微胶囊的广泛应用推动了整

个食品产业的快速发展;在生物医药领域,主要利用的是微胶囊的缓释功能,即药物与微胶囊结合进入生物体内,活性组分以适当的浓度和速率释放出来,进而充分发挥药物的功效。

然而目前仍有很多问题需要进行深入研究,对于微胶囊囊壁厚度的精准控制与测量、自修复微胶囊材料的使用寿命以及囊壁材料环境友好等问题应当作为研究重点,开发出性能优良、成本适中的微胶囊也将是无数学者研究的热点。期待微胶囊技术能在未来取得更大的突破,在各领域得到更广泛的应用,为人们带来更大的社会效益和经济效益。

## 基金项目

陕西省土地工程建设集团内部科研项目(DJNY2022-22)。

## 参考文献

- [1] 王慧梅, 范艳敏, 王连艳. 基于微胶囊技术对油脂包埋的研究进展[J]. 现代食品科技, 2018, 34(10): 271-280+195.
- [2] Azadi, S.A., Vasheghani-Farahani, E., Hashemi-Najafabadi, S. and Godini, A. (2016) Co-Encapsulation of Pancreatic Islets and Pentoxifylline in Alginate-Based Microcapsules with Enhanced Immunosuppressive Effects. *Progress in Biomaterials*, **5**, 101-109. <https://doi.org/10.1007/s40204-016-0049-3>
- [3] 李岚, 袁莉. 微胶囊技术及其在复合材料中的应用[J]. 塑料工业, 2006, 34(z1): 287-289+292.
- [4] 孙健平, 姜子涛, 李荣. 纳米微胶囊技术及其在食品中的应用[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(5): 184-187.
- [5] Alkan, C, Sari, A. and Karaipekli, A. (2011) Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Microencapsulated *n*-Eicosane as Novel Phase Change Material for Thermal Energy Storage. *Energy Conversion and Management*, **52**, 687-692. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.07.047>
- [6] Huq, T., Frascini, C., Khan, A., Khan, A., Riedl, B., Bouchard, J., *et al.* (2017) Alginate Based Nanocomposite for Microencapsulation of Probiotic: Effect of Cellulose Nanocrystal (CNC) and Lecithin. *Carbohydrate Polymers*, **168**, 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.032>
- [7] Vaziri, A.S., Alemzadeh, I. and Vossoughi M. (2018) Improving Survivability of *Lactobacillus plantarum* in Alginate-Chitosan Beads Reinforced by Na-Tripolyphosphate Dual Cross-Linking. *LWT*, **97**, 440-447. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.07.037>
- [8] Zeng, J., Yu, W., Dong, X., Zhao, S., Wang, Z., Liu, Y., *et al.* (2019) A Nanoencapsulation Suspension Biomimetic of Milk Structure for Enhanced Maternal and Fetal Absorptions of DHA to Improve Early Brain Development. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **15**, 119-128. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.09.006>
- [9] 刘曦. 蚕蛹油  $\alpha$ -亚麻酸的模拟移动床色谱分离及微流控酶法制备单分散结构脂质微胶囊[D]: [硕士学位论文]. 镇江: 江苏科技大学, 2018.
- [10] Mettu, S., Ye, Q., Zhou, M., Dagastine, R. and Ashokkumar, M. (2018) Ultrasonically Synthesized Organic Liquid-Filled Chitosan Microcapsules: Part 2: Characterization Using AFM (Atomic Force Microscopy) and Combined AFM-Confocal Laser Scanning Fluorescence Microscopy. *Soft Matter*, **14**, 3192-3201. <https://doi.org/10.1039/C8SM00065D>
- [11] Chitprasert, P., Sudsai, P. and Rodklongtan A. (2012) Aluminum Carboxymethyl Cellulose-Rice Bran Microcapsules: Enhancing Survival of *Lactobacillus reuteri* KUB-AC5. *Carbohydrate Polymers*, **90**, 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.065>
- [12] Li, W., Li, X., Wang, Q., Pan, Y., Wang, T., Wang, H., Song, R., *et al.* (2014) Antibacterial Activity of Nanofibrous Mats Coated with Lysozyme-Layered Silicate Composites via Electrospinning. *Carbohydrate Polymers*, **99**, 218-225. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.055>
- [13] Miao, L., Jiang, F.C., Jie, C., Hu, S., Zhou, R., Liu, G., Wang, Y.-H., *et al.* (2018) Facile Microencapsulation of Olive Oil in Porous Starch Granules: Fabrication, Characterization, and Oxidative Stability. *International Journal of Biological Macromolecules*, **111**, 755-761. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.051>
- [14] Trivedi, G. and Parameshwaran, R. (2019) Microencapsulated Phase Change Material Suspensions for Cool Thermal Energy Storage. *Materials Chemistry and Physics*, **242**, Article ID: 122519. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122519>
- [15] Kasran, M., Cui, S.W. and Goff, H.D. (2013) Covalent Attachment of Fenugreek Gum to Soy Whey Protein Isolate through Natural Maillard Reaction for Improved Emulsion Stability. *Food Hydrocolloids*, **30**, 552-558.

- 
- <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.08.004>
- [16] Aoki, T., Hiidome, Y., Kitahata, K., Sugimoto, Y., Ibrahim, H.R. and Kato, Y. (1999) Improvement of Heat Stability and Emulsifying Activity of Ovalbumin by Conjugation with Glucuronic Acid through the Maillard Reaction. *Food Research International*, **32**, 129-133. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(99\)00039-3](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(99)00039-3)
- [17] Zhang, Y., Tan, C., Abbas, S., Eric, K., Xia, S. and Zhang, X. (2015) Modified SPI Improves the Emulsion Properties and Oxidative Stability of Fish Oil Microcapsules. *Food Hydrocolloids*, **51**, 108-117. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.05.001>
- [18] Lee, Y.Y., Tang, T.K., Phuah, E.T., Alitheen, N.B.M., Tan, C.-P. and Lai, O.-M. (2017) New Functionalities of Maillard Reaction Products as Emulsifiers and Encapsulating Agents, and the Processing Parameters: A Brief Review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **97**, 1379-1385. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8124>
- [19] Mcnamee, B.F., White, L.E., O’Riordan, E.D. and O’Sullivan, M. (2001) Effect of Partial Replacement of Gum Arabic with Carbohydrates on Its Microencapsulation Properties. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, **49**, 3385-3388. <https://doi.org/10.1021/jf001003y>
- [20] Li, Y., Wu, C., Wu, T., Wang, L., Chen, S., Ding, T., *et al.* (2017) Preparation and Characterization of Citrus Essential Oils Loaded in Chitosan Microcapsules by Using Different Emulsifiers. *Journal of Food Engineering*, **217**, 108-114. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.08.026>
- [21] Nesterenko, A., Alric, I., Silvestre, F. and Durrieu, V. (2013) Vegetable Proteins in Microencapsulation: A Review of Recent Interventions and Their Effectiveness. *Industrial Crops and Products*, **42**, 469-479. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.035>