

# 機能性微膠囊應用與製造

南亞塑膠公司研究發展中心

謝高嶽

## 摘要

微膠囊技術是一種將功能性氣體、液滴或固體顆粒包覆在直徑 $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 微型容器內的技術；這些微形容器是以高分子聚合物為主要材料，依所包覆核心物質的不同功能而使微膠囊具有不同的功效。本文後段並以微膠囊技術為例，運用界面聚合法，將香精包覆在樹脂內層，形成香精微膠囊，將此微膠囊應用於織物加工，

可使織物持續保有特定香味。

## 1. 前言

微膠囊技術發展已有數十年歷史，廣泛應用在醫藥、食品、農藥、塗料、黏著劑、化妝品、感光材料和紡織品等相關產業。微膠囊具有保護物質之功能，可以視為是提高材質對環境與劣化影響的一種特殊包裝，它是由天然或合成高分子製成的

微型容器，直徑一般為 $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 。其外觀形狀與被包覆的內容物型態有關，所包覆的物質為液體或氣體的微膠囊形狀是球形的，包覆物為固體的微膠囊其形狀一般與囊內固體相同。

物質經細微分散後包覆在微膠囊內，並在需要的時候將其釋放出來，利用這個特性，使微膠囊技術在許多領域能提供特殊的功能和精細的應用。

## 2. 微膠囊的工業應用

從1954年第一個微膠囊化產品(無碳複寫紙)被開發以來，微膠囊化技術被視為一種有效的商品化方法，尤其是在染料、顏料、油漆、紙製品、食品、農藥、醫學等領域應用最廣。

### 2.1. 微膠囊在紡織染整工業之應用

微膠囊化在紡織染整領域中有廣泛的應用；在示溫塗料領域，微膠囊化技術用於製備可逆或不可逆熱變色材料，製成光變色紡織品，在室內穿著時是一件白色的T恤，到了戶外或是隨著環境溫度的變化，卻變成了藍色、紅色或是其它所希望表現的顏色等。若將芳香原料包覆在微膠囊內，將微膠囊附著在纖維或布料的表面上，當消費者穿著這些含芳香微膠囊的布料服飾時，由於衣服之間的摩擦，布料表面的微膠囊慢慢裂開來，各式各樣的香味自然就在衣服上散開。芳香纖維運用在貼身衣物更是多元化，將微膠囊內包覆各種肌膚用的保養品，當穿著這些衣物時，皮膚與布料間的摩擦造成微膠囊內的保養品釋出，然後被皮膚表層吸收，以達到保養的功效。將一些需長期性治療的病患所使

用藥劑利用微膠囊的形式與紡織品相互結合，運用在醫療用紡織品上，可開發醫療用途的市場，或是與當下最流行的一些芳香醫療相結合，利用衣服所散發的香味來舒緩工作緊張的情緒，這些都是微膠囊紡織品能夠運用的範圍。

## 2.2 微膠囊在食品工業之應用

微膠囊技術是21世紀食品工業重點開發的新技術之一。利用微膠囊技術可以生產多種特殊功效的產品，其優點在於有效地減少心材對外界環境因素的反應活性；減少心材向環境的擴散或蒸發、控制心材的釋放、掩蓋心材的異味、改變心材的物理化學性質以及光敏性和熱敏性等。應用微膠囊技術生產新型粉末香辛料(茴香、肉桂等)產品，有瞬釋和緩釋兩種；瞬釋型適用於各種肉類風味的湯料，具有貯存穩定

性好並且風味料可迅速釋放的特點。緩釋型適用於需低溫醃製的西式肉製品，該產品可在醃製過程中緩慢釋放出所包埋的香辛料精油，亦適用於須長時間燒煮的中式肉製品的調味。將 $\beta$ -胡蘿蔔素微膠囊化，改善 $\beta$ -胡蘿蔔素的溶解性，微膠囊化的 $\beta$ -胡蘿蔔素可作為營養強化劑及當做食用色素使用。魚油中富含DHA/EPA、DHA/EPA是 $\omega$ -3多不飽和脂肪酸，是重要的營養強化劑；由於DHA/EPA含多個雙鍵，極易氧化腐敗降低功效，另一方面產生令人難以接受的異味，而且氧化產物還具有毒性，利用微膠囊技術生產的微膠囊化魚油不僅掩蓋了令人不快的氣味，還改善 $\gamma$ -DHA/EPA的貯存穩定性，使產品成為易於接受的營養強化劑，添加於嬰兒配方奶粉，焙烤食品 and 乳製品等。

### 2.3 微膠囊在醫藥產品之應用

醫藥產品微膠囊化能達到兩個基本效果：(1)被包裹藥品通過皮膜緩慢釋放延長了藥物的作用時間，減少施藥次數，藥物濃度變化小，減少刺激。(2)選擇適當方法，使微膠囊壁膜達到暫時隔離的作用，將微膠囊化藥品置於病痛附近，提高療效，減少副作用。其次微膠囊藥物另可達到遮蔽不好的氣味和味道、隱藏不好看的藥物外觀、預防剛製備好的藥物互相黏著、防止會被酸破壞的藥物在胃液中被破壞、防止因藥物的刺激性而產生反胃、嘔吐或消化道潰瘍之情形，防止藥物被氧、二氧化碳、水和光破壞、補救藥物與製錠物質間之不相容性，防止對身體之其他副作用，並可調節藥物釋放的速率。微膠囊固定技術在生物醫學領域應用發展很快，其中較為活躍的研究內容為固定化解毒吸

附劑、多酶和輔酶體系、抗體或抗原及臨床分析中的應用。

### 2.4 微膠囊在農藥之應用

利用微膠囊技術把固體、液體農藥等活性物質包覆在囊壁材料中形成微小的囊狀製劑，從而具有降低接觸毒性和對人畜禽的毒性，延長藥效，緩釋及控制釋放，減少污染，掩蔽氣味，提高穩定性，減少防治次數和農藥用量，達到經濟、安全、功效好等特點。其最顯著的特點是，能控制農藥有效成分緩慢釋放，從而延長藥劑的有效期，鞏固防治效果，並使農藥不易受到因環境因素，如大氣、陽光、雨水和微生物等引起的破壞及流失，同時能夠有效控制農藥對地下水的污染，防止由此引起的生態環境的改變。微膠囊農藥具有下述之特點：

(a) 微膠囊膜可將油相和水相分開，因此有些對水不穩定的農藥活性成分如有機磷等，難以製成水乳劑和微乳劑，但卻可製成微膠囊劑加以使用。

(b) 抑制了因許多環境因素（如光、熱、空氣、雨水、土壤、微生物等）和其他化學物質等造成的農藥的分解和流失，提高了藥劑本身的穩定性。

(c) 微膠囊囊膜可抑制農藥的揮發性，隱蔽其原有的異味，降低它的接觸毒性、吸入毒性和藥害，減輕它對人畜的刺激性 and 對水中生物的毒性等。

(d) 引入控制釋放功能，提高農藥的利用率，延長其持效期，從而可減少施藥的數量和頻率，改善農藥對環境的壓力。

(e) 為多種不同性能的農藥活性物質的複合配方提供了方便調製的途徑，且囊膜的存在也改善了製劑膠體的物理穩定性。

## 2.5. 微膠囊在電子製品之應用

1995年美國史丹佛大學J. Jacobson，將含有藍色染液與白色粒子組成懸浮液，包裹在透明高分子構成的「高分子微膠囊」(Polymer Microcapsule)中，形成帶電荷染料粒子，1996年由劍橋與MIT所衍生的公司 Ink Corp.，進一步改進成爲含有微米( $\mu\text{m}$ )尺寸的微膠囊，而這些微膠囊內有帶正電的白色染料粒子和帶負電的黑色染料粒子，藉由電泳動顯示原理，以外加電場驅動懸浮在溶液中的帶電粒子，利用外加電場的極性改變達成黑白對比的動作以作爲影像顯示，此微膠囊電泳目前已應用於電子紙顯示器。

## 2.6. 微膠囊在塑膠添加劑之應用

含磷P U樹脂爲眾所皆知的膨脹型阻燃劑，卻因磷酸鹽碰到水會溶解而無法成永

久性產品，此一問題可經由微膠囊技術來解決，以PU樹脂外殼包覆磷酸鹽之微膠囊，於燃燒時產生膨脹型態，達到阻燃效果。將揮發性液體用熱可塑性樹脂包覆住，製成熱膨脹性微膠囊，其受熱後粒子急速膨脹，可取代傳統的化學發泡劑，又因熱膨脹性微膠囊膨脹後可保有外殼的完整性，使其具有輕量化，並賦予隔熱性、遮音性、緩衝性、防滑性及流行性等多種機能，可應用於塗料填充劑、PVC壁紙用消豔劑、立體印刷用油墨、車用底層塗佈材、填縫材、熱剝離性黏著劑、防滑劑及輕量鞋等。

其他還有許多工業領域應用微膠囊化產品，如：香料、化妝品、樹脂固化劑、液晶、膠粘劑等。

### 3. 微膠囊

#### 3-1. 微膠囊結構

微膠囊主要結構包

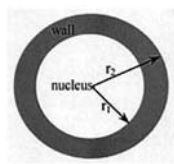
括核心物質與外殼兩大部分，如圖一所示；核

心物質為氣體、液體或固體，依用途包括有溶劑、可塑劑、酸鹼、催化劑、染料、接著劑、香料、食品、農藥、藥物、紀錄材料、防鏽材料、清潔劑等，外殼材質可分為天然物、半合成及合成三種材料。

核心物質與外殼的關係有「核心量」和「核/殼比值」兩種表示方法：

「核心量」：是指核心物質在整個微膠囊所佔的百分比；「核/殼比值」：是指核心與外殼的重量比值。

製作微膠囊必須要控制外殼厚度和核/殼比值，殼厚度對儲存穩定性和釋放行為有重要的影響。



圖一、微膠囊示意圖

### 3.2 微膠囊製備方法

微膠囊的製備方法可分為化學方法、物理化學方法和物理機械方法，分別說明如下：

#### · 化學方法：

將單體或低分子量預聚合物與核心材料共同乳化，經化學方法生成高分子壁膜而包覆核心材料。其製備方法有：

(1) 界面聚合法 (interfacial polymerization)：本法乃利用高分子的聚合反應而得，亦即疏水性 monomer 與親水性 monomer 與核心物質的表面起聚合反應，形成 polymer 的皮膜，而將核心物質包圍起來，所得到微膠囊的方法。

(2) 原位聚合法 (insitu polymerization)：本法亦屬於界面聚合法之一，但是界面聚合法乃是溶於油性溶媒的兩種單體反應而得，也就是核心物質的內側兩方向而起

聚合反應，而 Insitu 聚合法則只從核心物質的一側(內側或外側)供給參與反應的一種單體或聚合觸媒，最後必然核心物質的表面生成皮膜。

(3) 乳硬化製程 (emulsion hardening process)：利用乳硬化技術來製作微膠囊的方法，核心物質需易溶於聚合物溶液或形成穩定乳液，最初核心物先與聚合物溶液完全溶化混合或製成乳液，再加入與聚合物溶液不互溶的液體，攪拌形成乳液，此時核心物會包圍在聚合物溶液中，再將聚合物溶液中的溶質移去，使聚合物硬化，得到微膠囊產品。

#### · 物理化學方法：

利用物理性質(如相之不同等)以達到包圍之目的，除利用凝膠使高分子由水中析出外，尚可利用各種非溶媒、溫度等使其高分子析出或應用蒸出溶媒使高分子析

出以包覆芯材。其製備方法有：

(1) 水相(油相)相分離法(phasese para-  
tion)。

(2) 熔融分散法(Cooling meltable  
dispersion)。

(3) 乾燥浴法(Drying in liquid process)。

(4) 粉末床法(Powder-Bed Method)。

· 物理機械方法：

主要是通過微膠囊壁材的物理變化、  
採用一定的機械加工方式進行微膠囊化。

其製備方法有：

(1) 空氣懸浮成膜法(air suspension  
coating)。

(2) 噴霧乾燥法(spray drying)。

(3) 真空蒸鍍法(Vacuum deposition)。

(4) 擠壓法(Extrusion methods)。

(5) 靜電法(Electrostatic method)。

### 3.3 微膠囊囊壁材料

不同的應用

條件對於微膠囊  
囊壁材料有不同的  
要求。選擇微  
膠囊囊壁材料的  
條件有：(1)被包  
囊物質的性質，  
(2)微膠囊產品的  
應用性能要求，  
(3)聚合物的彈  
性、韌性、滲透  
性、熔點、玻璃  
化溫度、溶解性  
及單體的性質。

表一、微膠囊囊壁材質比較：

		優點	缺點
天然高 分子	明膠、樹膠、阿拉伯樹膠、蠟、 海藻酸鈉、松脂、澱粉	無毒、成膜性好	機械強度差
半合成 高分子	羧甲基纖維素、甲基纖維素、乙 基纖維素	毒性小、粘度大、成鹽 後溶解度增加	易水解、不耐高 溫、耐酸性差
全合成 高分子	聚丁二烯、聚乙烯、聚乙烯醇縮 醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚、聚 乙二醇、聚丙醇、聚丙烯醯胺、 聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚 乙烯醇、環氧樹脂、合成橡膠	成膜性好，耐化學性好 、機械強度好	合成反應控制技 術較高、毒性較 大



以天然高分子為囊壁材料的微膠囊製備方法有許多，其中以明膠為囊壁材料的最常用。主要採用相分離複凝聚法：複凝聚法是由兩種帶有相反電荷的線性無規則聚合物材料做囊壁材料。將囊心物分散在囊壁材料水溶液中，當聚合物離子間發生靜電作用，相反電荷的高分子材料相互交聯後，從溶液中凝聚出來。複凝聚微膠囊化技術由下列3步組成：(1)被包囊物質在聚電解質水溶液中擴散。(2)加入帶相反電荷的另一種聚電解質水溶液，並在囊心周圍形成沉析凝聚。(3)凝聚層的凝膠與固化。

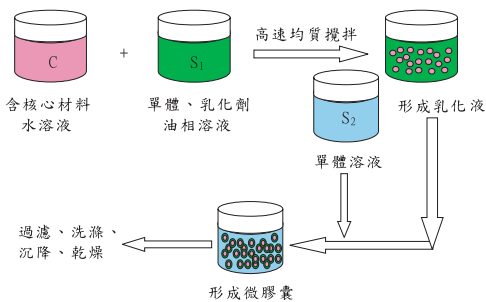
半合成高分子為囊壁材料的微膠囊製備，則採用水相(油相)相分離法，其原理是在作為囊壁材料聚合物的水溶液(或有機溶劑)均相溶液中，加入一種對該聚合物不互溶的液體，引發相分離而形成微膠囊；乙

基纖維素是適用於油相相分離法，醋酸纖維素既適用於油相相分離法又可用於水相相分離法。

可作為微膠囊囊壁材料的全合成高分子化合物有許多，大都採用界面聚合法或原位聚合法製作。後段即是以界面聚合法製作香精微膠囊為例，並將此應用於織物上。

#### 4. 香精微膠囊之製備及在織物上的加應用

利用界面聚合反應合成高分子聚合物



圖二、微膠囊之製備流程

的方法其特點是：將兩種含有雙(多)官能基的單體，分別溶解在互不相溶的兩種液體中，在兩相界面發生縮聚反應將核心物質包覆的方法。利用此原理，把兩種可發生聚合反應的單體分別溶於水和有機溶劑中，並把核心物質溶於分散相溶劑中。然後把此兩種不相混溶的液體混入乳化劑中，以形成水包油(O/W)或油包水(W/O)乳液。兩種聚合反應單體分別以兩相內部向乳化液滴的界面移動，並迅速在兩相界面上反應生成聚合物，並將核心包覆形成微膠囊。此法方便、簡單、反應速度快、效果好，可以在常溫下進行。而本實驗則是採用水包油包水(W/O/W)型態的乳化方式來製備微膠囊。

#### 4.1 界面聚合反應

##### 4-1-1 聚氨基甲酸酯—聚脲微膠囊之製備流程

配製0.01 wt%之香水溶液，作為核心材料，再配製甲苯-2,4-二異氰酸酯及1 wt% 乳劑溶於鄰苯二甲酸二辛酯中，形成油相溶液，將香水溶液加入油相溶液中，並以均質機12000rpm攪拌5分鐘，形成油包水(W/O)乳液，再將聚乙炔醇溶於100ml的蒸餾水中，之後將上述之W/O乳液加入此外相水溶液中，並以均質機12000rpm攪拌5分鐘，形成水包油包水(W/O/W)乳液，再將二醇類溶於5ml的蒸餾水中，將此水溶液加入W/O/W乳液中，加熱攪拌3小時，之後升溫至80°C，加入二元胺水溶液，於80°C下加熱攪拌3小時，形成微膠囊漿之後，以30%酒精溶液洗滌、離心，最後在40°C下乾燥24小時。

##### 4-1-2 壓克力樹脂微膠囊之製備流程

配製0.01 wt%之香水溶液，作為核心

材料，配製油相溶液(丙烯酸、偶氮二異丁腈、正戊烷、甲基丙烯酸甲酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等)混合，以均質機12000rpm攪拌5分鐘勻化後迅速倒入反應槽，通氮氣升溫至55~60℃反應20小時，降至室溫，過濾、沈降、洗滌、乾燥。

#### 4.2. 香味微膠囊織物後整理加工

近年來微膠囊技術逐漸在紡織品等民生用品方面發揮其特殊之潛力，藉由微膠囊之核心物質本身的性質而賦予其特殊的機能，例如香味、抗菌除臭、感溫或感光變色、溫度調節(控溫)等機能性。而殼層部份則提供核心物質之釋放控制及不受外在環境如日光、溫度、空氣、濕度、水洗等破壞，提供產品之特殊機能的長效性及耐久性等等，依其特點進行機能性織物產品應用開發。

#### 4.2.1. 微膠囊的選擇

資選具有開發應用所需香味機能之微膠囊的核心香精成份，以及搭配可適合於後續加工及保護核心之殼層材質。

#### 4.2.2. 黏著劑配方及其比例的選擇

資選適當之黏著劑配方及其比例，例如壓克力、矽酮、PU型等黏著劑，使香精微膠囊可確實黏附並固定於其織品上，避免日後因環境、水洗或外力使其脫落，進而影響其性能。

#### 4.2.3. 配方製備及加工方式

利用後整理加工的含浸壓吸之方式進行處理，其流程如下所述。

##### (a) 處理液配製

將香精微膠囊與黏結劑導入以水為主要溶劑的液體，依其添加比例配製成香精

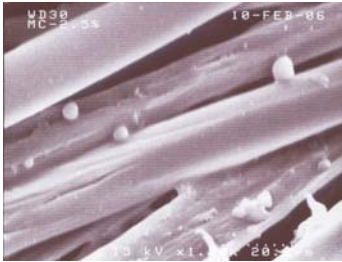
微膠囊處理液。

#### (b)含浸壓吸處理

利用染整加工用含浸壓吸機進行加工，首先將香精微膠囊處理液倒入含浸槽中，並將織物導入與處理液進行含浸，使微膠囊與黏結劑可沾附於織物上。隨後再導入壓吸輪中壓除多餘處理液以維持織物之均一性。

#### (c)定型處理

將經含浸壓吸後之織物導入連續式烘箱中，以適當溫度烘乾處理將水等溶劑進行揮發除去，並將香精微膠囊及織物藉由黏結劑可緊密的結合在一起。



圖三、織物添加香精微膠囊SEM圖

#### 4.3 香味釋放

消費者於穿著經過香精微膠囊處理之織物，經由肢體動作使織物與異物間或是織物與織物間，因摩擦作用使微膠囊發生破裂而釋放出香味。

運用界面聚合法，將香精包覆在樹脂內層，形成香精微膠囊，因所製得之香精微膠囊直徑約 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 間頗為微細，可使得處理於織物上後並不改變其原有之手感，且因殼層可保護內部香精核心成份，並藉由黏結劑的作用可製得經多次水洗後仍具有香味存在的機能。

#### 5. 結論

微膠囊技術具有廣泛的應用領域，在紡織、染整等行業上可獲得不同於傳統的各式整理加工的效果。利用微膠囊釋放技術控制，在醫藥、農藥及殺蟲劑上的應用

使藥物保有持久性，發揮更大的效用。在塑膠加工上未來採用該技術所設計之產品更具有獨特性、多樣化、高附加價值等特點。相關技術及其應用上的發展，值得有關從業同仁密切注意。

## 6. 參考文獻

- (1) K. Hong, S. Park, (1999) "Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics", *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 42, pp. 193~200.
- (2) S. Watanasrichaikul, T. Rades, I. G. Tucker, N. M. Davies (2002), "Effects of formulation variables on characteristics of poly (ethylcyanoacrylate) nanocapsules prepared from W/O microemulsions", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol.235, pp.237-246.
- (3) K. Hong, S. Park (1999), "Melamine resin microcapsules containing fragrant oil : Synthesis and characterization", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 58, pp.128~131.
- (4) 梅望平, (1995), 「微膠囊包覆技術在染整工業的應用」, 紡織中心期刊, 第5卷, 第3期, 頁188-191。
- (5) 孫光國, (2004), 「微膠囊在紡織工業的應用」, 紡織中心期刊, 第12卷, 第3期, 頁43-48。
- (6) 陳崇裕, (2002), 「奈微米膠囊技術探討」, 紡織速報, 第10卷, 第4期, 頁21-25。
- (7) 宋健、陳磊、李效軍, (2001), 「微膠囊化技術及應用」, 化學工業出版社, 北京, 中國。