

微胶囊技术的研究*

王毓明 张玉成 郑一雄

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 通过聚合物交联,成功地制得适用于无碳复写纸的微胶囊,方法简便,原料易得,成本低.

关键词 微胶囊,压敏染料,无碳复写纸,交联

分类号 TS 879

在日常工作中,为了得到一份手稿的几份复制件,常用复写纸.传统的方法是将拓蓝纸夹在两页白纸中间,然后上面一页纸上用力书写,产生的压力将拓蓝纸上含有色染料的碳蜡传递到下页白纸上,便得到复制件.这种复写纸的缺点是当接触和摩擦这种纸时,裸露于纸表面的碳蜡会沾染下层白纸或复制者的手.用压敏染料制成的无碳复写纸就没有上述缺点^[1,2].产生复写的原理与传统的复写技术一样,在重叠在一起的几张纸的上面一页纸上用一定力量书写,通过压力在下面几页纸上出现字迹.不同的是不必插入含碳纸(拓蓝纸),而是将含有压敏染料的微胶囊涂在纸的背面,并在下面一张纸的正面涂上显色材料.复写时,微胶囊被压破,使上页纸背面释放出的隐色染料与下页纸正面的显色剂发生化学反应而显色.无碳复写纸表面看来并没有颜色,是一种外观上与一般白纸毫无差异的隐色复写纸.

1 压敏纸和压敏染料

无碳复写纸的发明和压敏染料的应用,是物质微胶囊化应用的典型.这方面的研究始于19世纪90年代,本世纪60年代进行工业化生产,70年代完成商品化,80年代普及推广.在这同一时期内,微胶囊化的长效药物,长效香精、食品和饮料,以及在胶粘剂中的应用相继问世.无碳复写纸适于连续打印记录,具有字迹清晰、鲜艳,使用便捷,效率高,套印准确和保密性好等优点,给文字记录、商业、办公事务带来极大的方便.尤其是在当今广泛使用电子计算机、电传打字和图文传真的信息时代,它适应于这种高速传递、处理信息的需要.目前广泛地应用于各行各业的办公事务中的表格、发票、帐单、标签、信用卡等证券和文化用品,以及仪器、仪表的显示记录,在航空、银行和邮政业务中也颇受青睐.世界上需求量和生产规模日渐扩大,品种规格越来越齐全,1985年世界无碳复写纸的产量为 $130 \times 10^4 \text{ t}$,目前全世界无碳复写纸的年产量约 $300 \times 10^4 \text{ t}$.

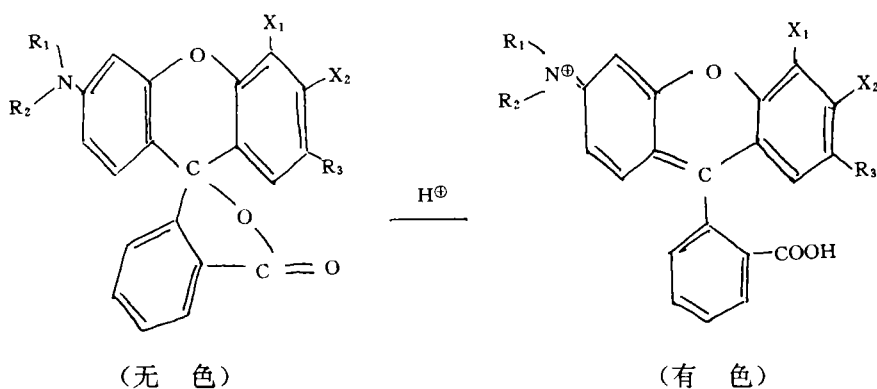
无碳复写纸又称压敏复写纸(简称压敏纸).制造压敏纸的关键是用微胶囊来包封隐色染

* 本文1994-06-07收到;福建省自然科学基金资助项目

料(或称压敏染料),或者说将压敏染料分散、微胶囊化,然后将此微胶囊涂布于纸基上并干燥。含有压敏染料的微胶囊涂在纸张的背面(Coated Back),称为CB面,其涂料称为CB涂料;表观无色的显色剂涂于下一页纸的正面(Coated Front),称为CF面,其涂料称为CF涂料。一般使用时,在第一纸的背面涂上CB涂料,第二页纸的正面涂上CF涂料,并在第二纸的背面涂布CB涂料,第三页纸的正面涂上CF涂料,然后这些纸依次堆叠,在第一页纸正面用力写字,利用其产生的压力可获得复制品^[2]。根据所需复制份数,依上面介绍涂布顺序,第一页纸的背面涂上CB涂料,中间几页纸的正面涂上CF涂料,并在其背面涂布CB涂料,最后一页纸的正面涂上CF涂料,然后堆叠在一起,即可进行书写或打印复制。

压敏染料较早使用的是三苯甲烷及其内酯类化合物^[3],如结晶紫内酯(CVL),70年代后,开始用茋烷系化合物^[4]。在实际应用中,高质量的无碳复写纸都采用混合色基制得,其原因一方面是因为要得到与碳黑黑度接近的黑色,只有采用两种以上的染料混合才能满足在全可见光谱为平整的低反射率曲线的要求;另一方面,CVL的发色速度最快,但牢度不理想,若将CVL与耐牢度好,但发色速度较慢的压敏染料混合,就可得到快速发色,牢度优良的复制件。我们采用辽宁阜新化工研究所生产的FT-2,日本产的CVL分别和BLMB按一定比例混合,制得CB涂料,所得黑色和蓝色的发色速度和牢度较满意。

压敏染料通常是无色的内酯化合物,当其与显色剂(酸性膨润土、双酚A、水杨酸锌或酸性酚醛树脂)接触时,随着内酯环的开裂而显色,发色机理^[4]如下



其中 R_1, R_2 为 $-CH_3$, $-C_2H_5$, 苯基, 环烷基等; X_1, X_2 为氢, 卤素, 烷基, 烷氧基等; R_3 为烷基, 烷基取代苯胺基, 卤素取代苯胺基等。

2 微胶囊化技术与应用

压敏染料用微胶囊包封。微胶囊是一种具有聚合物壁壳的微型容器、包装物,它能包封和保护其囊芯内的物质微粒(滴)。微胶囊最早是作为压敏复写纸发展起来的,压敏复写纸是美国NCR(National Cash Register)公司于1954年研制成功的,故人们按原生产公司称其为“NCR纸(无碳纸——No Carbon Required)”。后来日本、西德也相继制造出这种纸。用于压敏复写纸的微胶囊,是将隐色染料用微胶囊包封起来,微胶囊的尺寸大多在几微米至几十微米之间。制作中首先要把被包敷的隐色染料分细,再以这些微滴为核心,使聚合物成膜材料在其上沉积,并形成保护膜,这个过程称为“微胶囊化”。

微胶囊的制备方法主要有三种.

(1) 相分离法. 将芯材乳化或分散在溶有壁材的连续相内, 加入另一种物质或采用其它手段使壁材的溶解度降低而从连续相中分离出来, 并包裹在芯材上生成微胶囊. 相分离法还可分为水相分离(包括单凝聚和复凝聚)和有机相分离法.

(2) 界面反应法. 将芯材乳化或分散在一溶有壁材的连续相中, 然后在芯材的表面发生界面聚合反应, 形成微胶囊. 常用的有界面聚合法和原位聚合法.

(3) 物理方法. 采用物理过程机械地将壁材包裹在芯材上形成微胶囊. 如喷雾干燥法, 空气悬浮法, 静电结合法和真空蒸发沉积法等.

压敏染料的微胶囊化, 早期采用凝聚法^[2,5]成功地制备了 CB 涂料. B. K. Green 首先使两种带相反电荷的溶胶在分散的染料颗粒上复合凝聚, 这一微胶囊化技术使无碳复写纸实现工业化生产. B. K. Green 将染料母体溶液和明胶溶液在容器内搅拌乳化, 直至达到理想粒径(约 $2\sim 5\mu\text{m}$), 再加阿拉伯胶溶液, 在不断搅拌下发生凝聚, 然后将温度从 50°C 冷却至 $5\sim 10^\circ\text{C}$, 凝聚相部分胶凝并包裹了被分散的芯材, 加入甲醛并调节 pH 到 $9\sim 10$ 使凝胶硬化. 凝聚法早期广泛地应用于无碳复写纸的生产, 不足之处^[6]是固含量低, 囊壁有渗透性且易受微生物侵蚀而限制了胶囊的保持时间.

1959 年 IBM 公司最早在美国提出应用界面聚合反应原理进行微胶囊化的专利申请, 虽然该申请与法国及英国分别在 1961 年和 1964 年提出的业已成熟的专利内容相符, 但在当时并未被人们接受. IBM 公司较早提出的专利与英国专利 950,443 及较后的 Moore Business Forms 公司提出的专利之间仅有工艺上的微小差异^[2]. Pennwalt 公司开农药(杀虫剂)的微胶囊化技术, 将农药和二酰氯之甲苯溶液乳化于水中, 再加入二元胺水溶液和聚异氰酸酯, 于碱存在下完成界面缩聚. 聚异氰酸酯仅作交联剂, 使液滴表面形成坚硬而无渗透之囊壁. 使用表面活性剂和悬浮剂控制颗粒大小. Moore Business Forms 公司提出的专利用于无碳复写纸的生产, 其微胶囊化技术类似 Pennwalt 公司采用界面缩聚. 其产物是稳定悬浮液, 直接施浆, 省去干燥步骤, 因而降低了成本. 它选用不同交联剂、反应物浓度、溶剂组成和工艺参数, 因此可获得不同性质的微胶囊. M. P. Powell 发明生产无碳复写纸纸面浆料的方法, 他将 TDI 之甲苯溶液乳化于含成膜材料(如甲基纤维素, 淀粉或 PVA)之水溶液中, 乳液在分散过程中同时发生交联而不溶. 微囊直径小于 $1\mu\text{m}$, 壁厚 $5\sim 60\text{nm}$, 微囊可经受 3.4MPa 挤压.

3 本文所研究的微囊化方法

微胶囊化技术的发展是丰富多采的, 但适用于无碳复写纸的微胶囊化技术却不是样样均可采用. 如 Mead 公司采用在水介质中进行自由基乳液聚合制备微胶囊的方法, 我们试用于包封压敏染料, 发现染料提前显色, 可能是破坏三芳甲烷结构所致; 同样, 分散液滴用的乳化剂, 也不宜采用离子型的表面活性剂. 我们吸收了 M. P. Powell 发明和 Moore 公司专利的特点, 选用完全醇解的 PVA 作为壁材, TDI 为交联剂, 借鉴 IPN (Interpenetrating Polymer Network) 技术, 采用缩聚法, 并通过聚合物交联, 制得适用于压敏纸的微胶囊. PVA 含有活泼氢的基团——羟基, 可与 TDI 进行交联反应, 产生的聚合物分子呈网状结构, 这种交联乳液有较好的耐热、耐溶剂、耐老化和耐水等性能^[7]. 但 TDI 易水解, 为什么在水介质中可以使用 TDI? 这个问题已得到解释, 因为 TDI 容易与含有活泼氢原子的基团发生反应, 其反应能力依

照下列顺序递增. 即 $R \cdot NH_2 > R : NH > ArNH_2 > R \cdot CH_2OH > H_2O > R : CHOH > R : COH > ArOH > R \cdot COOH > R \cdot CONH_2$. 因此, 在通过聚合物交联制备微胶囊的主要成分的高分子中, 按上述顺序, 若有比水更容易发生反应的基团存在, 即使在水介质中, 该基团也能与 TDI 发生交联反应, 在微胶囊囊壁形成牢固的交联键. 故通过 PVA 与 TDI 的交联反应, 可以制备适用于压敏纸的微胶囊. PVA 既是形成互穿聚合物网络的单体, 又是交联乳液的分散剂, 且又可提高交联乳液的稳定性和微胶囊囊壁的形成能力. 具有方法简便、原料易得、价廉等优点. 但作为压敏纸的 CB 涂料, 与 CF 涂料配合, 其显色的灵敏度和字迹的清晰度有待于进一步地改进和提高.

参 考 文 献

- 1 刘仁庆. 特种纸化学原理及制造. 北京: 轻工业出版社, 1984. 5~12
- 2 绀户朝治. 微胶囊化工艺学. 阎世翔译. 北京: 轻工业出版社, 1989. 14~23, 38~45, 49~56
- 3 程倡柏. 功能染料. 北京: 中国化工学会染料学会, 1990. 113~117
- 4 付立民. 国内外含氟压敏热敏染料的进展. 染料工业, 1992, 29 (2): 13~15
- 5 Othmer K K. Encyclopedia of chemical technology. 3rd ed, New York: Wiley, 1981. 470~493
- 6 Gutcho M. Capsule technology and microcapsules. Parkridge, N. J.: Noyes Datas Corp., 1972. 152~157
- 7 王旭红, 刘庆兰, 孙丽荣. 交联型聚合物乳液的进展. 化学与粘合, 1991, (3): 177~197

A Study of the Technology of Microencapsulation

Wang Yuming Zhang Yucheng Zheng Yixiog

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract By cross-linking of polymers, the author succeeds in obtaining microcapsules applicable to carbonless copy paper. The method is simple and convenient and its raw material is easy to win.

Keywords microcapsule, pressure-sensitive dye, carbonless copy paper, cross-linking