

# 原位聚合法制备 CB 涂料\*

王毓明 蔡长森

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

**摘要** 研究用原位聚合法制备适用于无碳复写纸的 CB 涂料. 分析配料比、pH 值和转速等反应条件的影响, 探讨加入一种稳定剂, 以利涂料保存的方法.

**关键词** 无碳复写纸, 微胶囊, 压敏染料, 原位聚合

**分类号** TQ 617.5

1954 年, 美国 NCR 公司成功地采用微胶囊技术研制了无碳复写纸(也称 NCR 纸或压敏复写纸), 使世界上在使用有碳复写纸方面发生了根本性的变化. 我国对无碳复写纸的应用也已引起重视并广泛应用, 1984 年以来, 各地相继引进无碳复写纸生产线<sup>[1]</sup>. 立足于国产化的 CF 纸的研制已日趋成熟, 但与之配套的 CB 纸的研制尚属起步阶段<sup>[2]</sup>, NCR 纸的问世是得助于微胶囊化技术的成功开发. 微胶囊是利用天然或合成的高分子材料, 将固体微粒或液体微滴包裹起来成为 5~200  $\mu\text{m}$  的微小胶囊. 制备微胶囊的过程称为微胶囊化, 微胶囊化的方法, 有物理、物理化学法和化学法等方法. 我们所采用的原位聚合法属化学法之一<sup>[3]</sup>, 它是依靠相油-水界面上, 单体或预聚物的原位聚合作用, 在分散相粒子的表面组成聚合物囊壁的一种方法. 与其它方法相比, 这种方法成球容易, 壁膜厚度及内包物含量可控制, 成本低, 易于工业化.

## 1 实验

### 1.1 实验材料

1.1.1 实验仪器 YQ-3 型高速匀浆机(江苏江阴祝塘仪器厂); XSS-2 型显微摄影仪(南京光学仪器厂); BDL-A 型表面电位粒径仪(上海技术监督局实验工厂).

1.1.2 材料与试剂 压敏染料; CVL, BLMB(日本); FT-2(辽宁阜新化工研究所); PVA(99%醇解, 三明化工厂); 植物油(低挥发性食用油); TDI(实验试剂, 上海试剂一厂).

### 1.2 制备步骤

(1) 将压敏染料与植物油按 1:5 比例混合并溶化. (2) 在溶有压敏染料的溶液中加入 3.5 倍、质量分数为 PVA 及适量的质量分数为 CMC, 开动匀浆机, 进行预乳化. (3) 乳化 10 min 后, 滴加 TDI, 其与 PVA 的用量比(质量比)为 PVA:TDI=11.5:1. (4) 聚合反应 10 min 后, 用  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAC 调节 pH 为 5.5, 促进聚合完全. (5) 继续反应 40~50 min 后, 用  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 调节至 pH 为 8. (6) 加入适量稳定剂 J, 即制得 CB 涂料.

\* 本文 1996-09-17 收到; 福建省自然科学基金资助项目

## 2 结果与讨论

为制得细小、均匀和稳定性好的微胶囊,必须控制在合适条件下进行.下面分别讨论聚合单体、分散剂用量、压敏染料配比、转速和 pH 值等对微胶囊直径大小及分布的影响,以期制得适用于 NCR 纸的 CB 涂料.

### 2.1 PVA 与 TDI 的比例

由 PVA 与 TDI 交联聚合形成微囊壳,两者比例对微胶囊的形成,以及对 CB 涂料性能有很大的影响.若 PVA 与 TDI 比值很大,可能导致压敏染料包封不完全;若比值太小,易聚合成团,流动性差,且制得呈多包覆的胶囊.固定其它条件,仅调整 PVA 与 TDI 比例,则微胶囊尺寸在一定范围内随 PVA 与 TDI 比值减小而增大<sup>[4,5]</sup>.图 1 是 PVA 与 TDI 以不同比值制得的微胶囊在粒径仪画出的分布曲线,图中曲线 a, b 和 c 的 PVA 与 TDI 比值分别为 18.1 : 1, 11.5 : 1 和 3.4 : 1.从图中看出,当 PVA : TDI = 11.5 : 1 时,制得的微胶囊细小,分布范围窄, CB 涂料的流动性亦佳.

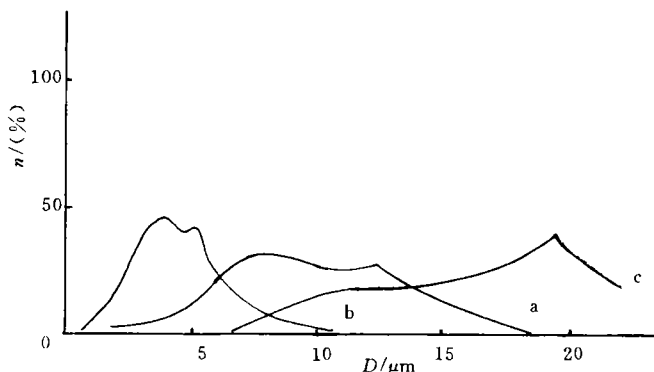


图 1 不同 PVA 与 TDI 比值的微囊粒径分布曲线

### 2.2 pH 值

聚合反应与 pH 值有关.一般说,在酸性条件下可促进聚合反应完全,但酸性太强,制得胶囊粗大,且压敏染料易提前显色;在碱性条件下,聚合慢,难以完成包封压敏染料.图 2 是在不同 pH 值下,所制得微胶囊的尺寸及其分布曲线,图中曲线 a, b 和 c 的 pH 值分别为 3, 5.5

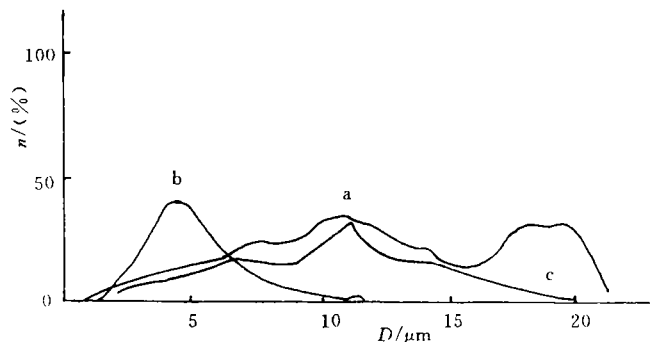


图 2 不同 pH 值下微囊粒径分布曲线

和 9.从图中看出,当 pH = 5.5 时,既能促进聚合,又制得较小的微胶囊,且分布较集中.

### 2.3 转速

剪切式转速高,乳化效果好,可制得细小的微胶囊<sup>[6]</sup>;但转速过高,对设备要求高,动力消耗大,而达到一定转速后,再提高转速,胶囊减小的尺度不显著.如图3所示(图中曲线a,b和c转速分别为 $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ),我们选定 $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,获得较满意的微囊尺寸.

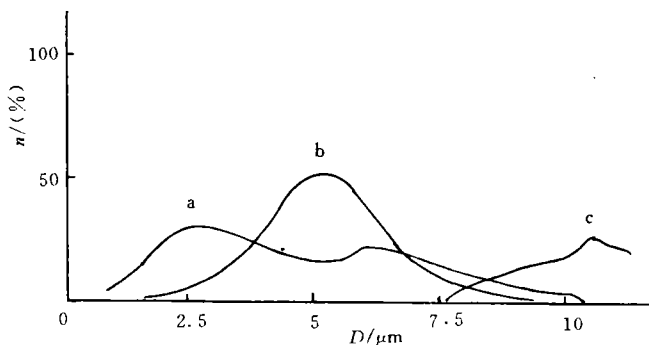


图3 转速不同时粒径分布曲线

### 2.4 压敏染料配比

要使CB涂料达到显色效果好、字迹清晰,除需制得细小、均匀的微胶囊外,还要解决压敏染料的3个配比:(1)混合染料配比.既要考虑发色速度又要考虑色泽的持久性<sup>[7]</sup>,CVL显色快,牢度不理想,而BLMB显色较慢,持久性好.故蓝色用CBL与BLMB混合,黑色用FT-2与BLMB混合,以3:2比例混合;(2)压敏染料与溶剂(植物油)比值.根据复写字迹色度,我们选取压敏染料与溶剂比值为1:5;(3)溶有压敏染料的溶液与PVA的比值.根据聚合效果和为获得适宜粘度的CB涂料,我们选取染料溶液与PVA的重量比为1:3.5.

### 2.5 乳化

要制得细小、均匀的微胶囊,油性压敏染料充分分散、乳化于亲水性介质中是很重要的.高速剪切乳化效果比一般高速搅拌好,容器内有适当分布的挡流槽,可提高乳化效果,使用非离子型复合乳化剂比单一乳化剂效果好<sup>[8]</sup>.

综上所述,控制最佳反应条件,制得的微胶囊尺寸在 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ,所得CB涂料调整至弱碱性( $\text{pH}\approx 8$ ),并加入稳定剂J保存.图4是在显微

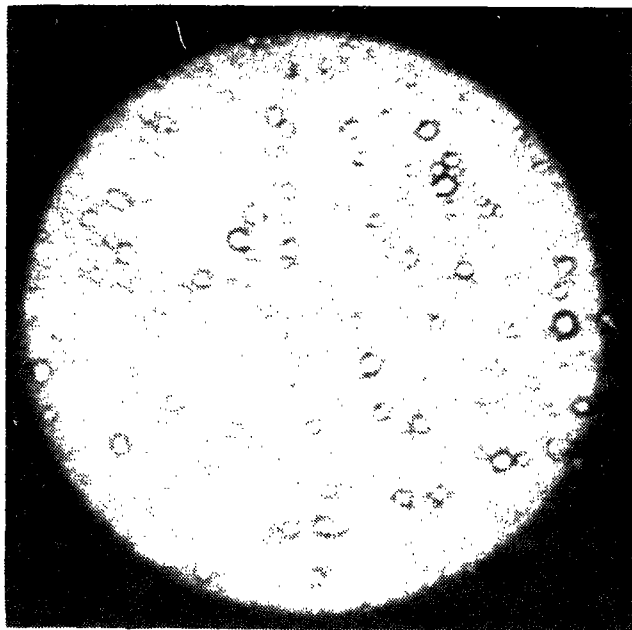


图4 显微镜下的微胶囊照片

镜下拍摄的微胶囊照片(放大250倍)。

### 3 结束语

我们采用原位聚合法制得适用于NCR纸的微胶囊,壁材通过PVA与TDI交联聚合而得,比例为11.5:1;芯材为压敏染料溶于植物油,比例为1:5。聚合反应控制pH为5.5左右,剪切转速为 $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,所得CB涂料适用于NCR纸。

为了提高复写效果,尚须控制涂层厚度及选用定量较低的纸张;而提高微胶囊的抗压挤性,无碳复写纸制作时要调整微胶囊受压挤破的临界值,通常是在微胶囊间加入压力缓冲性材料<sup>[9]</sup>,如某种纤维素,这方面有待于进一步研究。

### 参 考 文 献

- 1 周贵方. 无碳复写纸生产技术总结. 北京制造, 1993, (37): 49~54
- 2 王毓明, 张玉成, 郑一雄. 无碳复写纸CB涂料的研制. 涂料工业, 1995, (2): 32~34
- 3 戴杜雁, 张丁长, 张婉南等. 对原位聚合法制备微胶囊技术的研究. 塑料工业, 1994, (2): 27~35
- 4 王旭红, 刘庆蓝, 孙丽荣. 交联型聚合物乳液的发展. 化学与粘合, 1991, (3): 177~180
- 5 曾 飏, 龙 复. 核/壳型复合乳液制备工艺定量研究初探. 涂料工业, 1995, (4): 6~7
- 6 姚芳莲, 孙经武. 微胶囊化技术及其应用. 天津化工, 1995, (1): 25~29
- 7 程倡柏. 功能染料导论. 染料工业, 1991, 28(3): 5153
- 8 王凤芳, 王国建. SAV种子乳液聚合. 涂料工业, 1992, (6): 1~5
- 9 Michael E A. Carbonless copy paper coating containing microencapsulated load bearers. U. S. P., 5002924. 1991-3-26

## Preparing Coated Back Coating by Applying In-Situ Polymerization

Wang Yuming      Cai Changsheng

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

**Abstract** A coated back coating applicable to carbon-free paper is prepared by applying in-situ polymerization. A study is made on such reaction conditions as mixture ratio, pH value, and stirring rate. A discussion is made on the addition of a stabilizing agent for the storaction of CB coating.

**Keywords** carbon-free paper, microcapsule, pressure sensitive dye, in-situ polymerization