

研究进展

微胶囊技术在包装印刷领域中的应用进展

张传香^{1,2}, 李小龙¹, 张凤琴¹, 何农跃¹

(1. 湖南工业大学, 株洲 412007; 2 中南大学, 长沙 410083)

摘要: 介绍了微胶囊的制备技术及其发展, 并重点分析了该技术在纸张、塑料、油墨、信息记录材料等包装印刷领域的应用。指出了开发微细、高质、环境友好、高性价比的微胶囊是未来的研究重点。

关键词: 微胶囊; 包装印刷; 应用

中图分类号: TS801.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)21-0130-09

Application Progress of Microcapsule Technology in Packaging and Printing

ZHANG Chuan-xiang^{1,2}, LI Xiao-long¹, ZHANG Feng-qin¹, HE Nong-yue¹

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Center South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The preparation technology and development of microcapsule were introduced. Application of the technology packaging and printing field was analyzed in the aspects of paper, plastics, ink, and information recording material. It was put forward that superfine, high-quality, environmentally friendly and cheap microencapsules are research emphasis in the future.

Key words: microcapsule; packaging and printing; application

微胶囊技术是利用天然或合成高分子化合物, 将微小固体、液体或气体等核心物质包埋在微胶囊内的一种固体微粒产品制备技术。它具有改善和提高物质表现及其性质、存储微细状态物质的能力, 并在需要时释放该物质, 亦可转变物质的颜色、形态、体积、重量、溶解性、耐久性、稳定性和反应活性。微胶囊技术始于 20 世纪 40 年代末, D. E. Wurster 成功以空气悬浮法制得微胶囊, 并用于药物包衣, 成为利用物理机械方法制备微胶囊的先驱^[1]。20 世纪 50 年代, 美国国家现金出纳公司(NCR)首次利用微胶囊技术制备并向市场投放了第一代无碳复写纸, 开创了微胶囊技术应用的新时代^[2], 可以认为这是微胶囊技术在包装印刷领域的首次应用。到 70 年代该技术已在世界范围内引起普遍重视, 并有了重大突破, 同时出现了各种不同的微胶囊化方法, 如界面聚合法、原位聚合

法、乳液聚合法等多种以高分子聚合反应为基础的微胶囊制备新方法, 技术也日臻成熟, 应用范围也拓展到医药、食品、化妆品、涂料、油墨、农药、化肥、饲料、纺织等领域^[3-8]。特别是将微胶囊技术应用于包装印刷领域中, 增加了许多新工艺、新功能, 提高了产品的附加值。文中较系统地介绍了微胶囊的制造及其在包装印刷领域的应用, 期望给读者提供新的信息, 促进对包装印刷行业的技术进步。

1 微胶囊技术的特点及其发展

微胶囊技术作为一种物料包埋技术, 其得到的微小粒子叫作胶囊, 主要有球状、粒状、絮状、肾形、谷粒状等各种形状, 其粒径一般在 1 ~ 1000 μm 之间, 若粒径小于 100 nm, 则称为纳米胶囊。微胶囊通常由芯材

收稿日期: 2013-07-31

基金项目: 湖南省教育厅科技项目(12C0062); 印刷工程国家特色专业基金资助项目(TS10433); 湖南省科技计划项目(2011GK3149, 2013TP4062, 2012SK3105); 教改项目(2012C16); 湘教通[2013]223-293)

作者简介: 张传香(1979-), 女, 山东人, 湖南工业大学讲师, 中南大学在读博士, 主要从事新型印刷材料的制备及功能化方面的教学与研究。

通讯作者: 张凤琴(1976-), 女, 湖南人, 博士, 湖南工业大学副教授、硕士生导师, 主要从事绿色生物纳米材料的研究。

和壁材构成,芯材是需要包覆的物质,如香料、色素、催化剂、药物、食品、农用化学剂等,壁材通常是具有成膜性好和无色特点的高分子材料^[9]。

自20世纪30年代创始,微胶囊的制备技术发展到今天已超过200种^[10-11],并向微胶囊微细化、高质化、环保化方向发展。

随着微胶囊技术领域的不断拓展,微胶囊从传统的微米级发展到纳米级,粒径在1~1000 nm之间。纳米微胶囊是由Narty等^[12]在20世纪70年代末最早提出来的,80年代迅速发展起来,是微胶囊中具有纳米尺寸、纳米材料特性的新型材料。纳米微胶囊比普通微胶囊性能优越,主要表现在其颗粒微小,易于分散和悬浮在水中形成胶体溶液,外观上清澈透明等^[13]。其制备方法与传统微胶囊有一些区别,现有方法主要包括乳液聚合法、界面聚合法、凝聚相分离法、双乳液蒸发技术、层层纳米自组装法和静电喷雾法等。纳米材料的独特性质使得它在许多领域,如一些特殊的光、电、磁、表面性能及相关研究领域得到了新的应用,纳米微胶囊已发展成一个跨学科、高性能和广用途的研究及应用领域^[14]。

在微胶囊的研究中,其密封性和机械强度的改善尤其受到重视,如囊壁耐热、耐酸碱、高强度、低渗透性、反应不可逆、薄囊壁、大的芯壁比等。如乔淑楠等^[15]为了解决明胶和阿拉伯树胶电子墨水微胶囊壁薄、机械性能差、容易破裂的问题,采用双层包覆的方法,制得了双层电子墨水微胶囊。所得的微胶囊形状规则,囊壁加厚几十微米,密闭性和机械强度都得到了改善。

此外,近年对微胶囊技术的应用还顺应了绿色环保趋势,例如在降解塑料中得到了应用,来水利等^[16]用PBS(聚丁二酸丁二酯醇)包覆己二酸,制成微胶囊粉末,添加到基材PBS中去,提高了降解材料PBS的降解速率,更好地解决了塑料的白色污染问题。

范淑红等^[17]研究了绿色阻燃剂氢氧化镁的微胶囊化,氢氧化镁具有阻燃、消烟、阻滴、填充等多重功能,在生产、使用和废弃物产生的过程中均无有害物质排放,受到材料行业的密切关注。然而氢氧化镁与聚合物材料的相容性差,会使聚合物的加工性能和物理力学性能恶化。经表面改性的纳米针状微胶囊氢氧化镁颗粒与聚合物基体之间具有良好的相容性,适量添加对聚合物基体的性能不但没有损害,还可以起到增强增韧的作用。

为防止食品被微生物污染、发霉变质,延长储存时间,添加防腐剂往往是有效手段之一。但一些防腐剂本身往往具有许多无法克服的缺点,如有毒或对人的健康不利,因此含防腐剂食品不受消费者欢迎。由此,有人研制出了掺有防腐剂微胶囊的无毒油墨,涂覆或印刷在食品包装品的内表面或外表面,还有的将微胶囊装在有透气能力的小包装袋中,附在食品包装内,不仅可避免防腐剂与食品直接接触,且这种防腐剂微胶囊缓释的蒸气具有优异的杀菌作用,并有防止食品氧化、老化、生虫等功能。

2 微胶囊技术在包装印刷领域中的应用

由于微胶囊具有很多优异性能,主要是保护保存物质和改变物质的形状和性质。1)改变物料的状态,如将液态物质制成分散性好、便于运输、储藏及使用的微胶囊固态粉末,又如无碳复写纸中无色染料油经微胶囊化转变为固体,而被稳定在纸面上。2)隔离活性成分,可有效减少外界环境因素(如光、氧、水、温度)对活性物质稳定性的反应;将同一种产品中2种或2种以上因混合在一起易发生化学反应而失效的添加剂成分用微胶囊隔开,以提高其稳定性,改善被包裹物质的反应活性、耐久性、压敏性、热敏性和光敏性,延长商品的货架寿命。3)减少芯材向环境的扩散或蒸发,减少有毒物质对环境造成的不利影响。4)能控制芯材有效成分的释放速度,使之长效化,如使香料的香味或农药的药性持久化。5)掩蔽芯材的异味,如对鱼油等异味的掩蔽等。6)改变芯材的物理性质(包括颜色、形貌、密度、分散、流变性能)、化学性质等。以上性能使得微胶囊化产品在包装印刷领域中占有重要地位。

2.1 在纸类印刷包装材料中的应用

微胶囊技术的发展和日益应用日益广泛,尤其在特种纸领域中,微胶囊的应用从上个世纪出现的无碳复写纸逐渐向防伪纸、感热(光)记录纸、磁记录纸、转移印花纸、低密度纸、电子纸等多纸种的方面拓展。

目前票据印刷和商标印刷方面的防伪手段,如水印防伪、彩色纤维防伪、激光全息防伪等,存在很大的局限性(价格昂贵,可伪造等)。将温(光)致变色材料包覆在微胶囊壁材中,制备成温(光)变涂料涂布在纸张表面,经涂布,烘干,压光,分切后用于防伪票据的印刷。

微胶囊结构不仅改善防伪材料的耐光性和耐候性,更延长了防伪纸制品的使用有效期。如直接将除臭剂、卸妆用溶剂、抗菌剂、香味剂等功能添加剂通过造纸流水线添加到纸张里,存在很多弊端,如前期释放速度快、功能持续时间短、产品易变色等。若将这些功能添加剂作为芯材制备成微胶囊,则基于微胶囊壁的保护作用,这些功能添加剂可以在纸张中保存较长时间。仅在使用时,由于摩擦或折叠使微胶囊破裂,功能添加剂才会释放出来,使用非常方便。卫生纸中,将香料做成只有几微米大小的微胶囊,用以附着在卫生纸上,在使用时用手揉擦,即散发出香味,使人有清爽的感觉。对书写纸或印刷纸加香,不但可以提高产品档次,香味剂的抗菌、防腐、驱虫功能也同时能延长纸制品的使用寿命。在卷烟纸中加入香料微胶囊,不仅能使容易变质和敏感性高的香料免受外界因素的影响,提高了贮藏稳定性,同时能够有效地衬托卷烟产品香气,掩盖杂气,改善吸味^[18]。纸张表面施加有包裹抗菌物质(具有抗菌功能的挥发性精油、天然提取液或天然有机物)的微胶囊,可有效避免使用前抗菌物质的扩散流失,使用过程中,纸张经过擦拭、搓揉、折叠等作用微胶囊受压破裂,微胶囊里面的抗菌物质释放出来可起到有效的抗菌效果。

把气体作为微胶囊芯材包埋,制得气体微胶囊。利用这种气体微胶囊跟纸浆、合成树脂粘合剂乳液混合可制备低密度纸。气体微球的存在,使得此种纸张的密度大幅下降,仅为 0.28 g/cm^3 ,在保证纸张强度的同时,制备成本和售价可大为降低^[19]。

2.2 在塑料类印刷包装材料中的应用

微胶囊技术在塑料工业中,被广泛用于降解塑料、缓释材料、功能膜、分离膜、色母料、变色塑料等。如文献[16]中提到的采用微胶囊技术来提高生物降解塑料材料 PBS 的降解速率。蔡秀丽等^[20]以密胺树脂和丙烯酸酯为囊材,采用微胶囊双层包覆方法改善茉莉香精的耐热和缓释性能,并将制得的香精微胶囊掺于 EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)中制成香味塑料,结果发现双层微胶囊香精不仅可以满足 EVA 热成形工艺条件,且具有很好的留香性能。随着生活水平的提高,消费者对塑料包装尤其是食品保鲜膜的抗菌性能提出了更高的要求。将抗菌剂添加到 PE(聚乙烯)塑料中制成抗菌食品保鲜膜,可防止有害微生物的感染,提高人们的健康水平。天然抗菌剂如丁香、香茅、薄荷等提取物的抗菌效果好,安全无毒,但是稳定性

差,在使用过程中易造成流失。将丁香精油微胶囊化后添加到食品保鲜膜中,可形成有效的控释系统,释香抑菌时间延长,稳定性增强,且有增香的效果^[21]。

2.3 在油墨、涂料中的应用

2.3.1 颜料、染料的微胶囊化

消费者对印刷品质量的要求日益提高,对颜料、染料的浓度、透明度、着色强度、光泽度等应用性能提出了更高的要求。为使这些着色物质在油墨介质中更好地润湿、分散,就必须对其实施表面改性技术,与油墨中连接料树脂、溶剂、助剂等有良好的匹配特性,微胶囊化技术就是方法之一。颜料微胶囊化的产物可明显改变颜料粒子的表面极性、油墨中的流动性及分散体系的稳定性,耐热、耐光、防扩散性能等都比未实施微胶囊的颜料有明显的改进和提高。如文献[22]采用溶胶-凝胶法将二氧化硅包覆到有机颜料 β 铜酞菁蓝颗粒的表面,研究发现包覆后的颜料在 TiO_2 光催化降解的苛刻的条件下,微胶囊化的颜料耐光性大大加强。Shaohai Fu 等^[23-24]采用乳液聚合的方法对有机颜料 β 铜酞菁蓝进行包覆,提高了颜料的湿稳定性、热稳定性、酸碱及电解液的耐抗性。Lelu 等^[25]采用微乳液聚合法制备有机颜料微胶囊,很好地解决了有机颜料在分散体系的稳定性。Xiao Zhao 等采用细乳液聚合和双乳液聚合的方法分别对油溶性染料和水溶性染料进行了包覆^[26-27],包覆后的核壳结构的复合色素的光学稳定性都得到了明显改善,同时包覆后的水溶性染料的耐水性能也得到了明显的改善。

近年来,对有机颜料、染料有效的包覆方法有乳液聚合、细乳液聚合、微乳液聚合、悬浮聚合、微悬浮聚合等原位聚合方法^[23-30]。将微胶囊制备成准纳米级乃至纳米级正逐渐成为研究热点,如陈智杰等^[31]发现采用准纳米级的细乳液聚合制备微胶囊具有较好的铺展流动性和自黏性,因而通过焙烘成膜可将其中的有机颜料颗粒高效稳定均匀牢固地包埋在纱线上表层单纤维表面的连续薄膜层内,相应的印花织物表现出较好的色牢度、色深性和手感。

2.3.2 天然色素的微胶囊化

目前,用于包装印刷类的色素还是以合成色素居多,这些合成色素或用以对包装材料的染色或掺到油墨中通过印刷彩色图文的方式附着在包装材料的表面,最终可能会渗透或迁移到食品包装等的内容物上,对健康造成一定的影响,一些合成色素的致癌、致

畸、毒性等副作用早已得到证实。天然色素种类繁多,色泽自然,不少品种兼有营养价值,有的还具有一定的药疗效果(如栀子黄、红花黄等)。天然色素的安全无毒性质已引起人们的关注,但天然色素是从生物体中提取出来的,从而使其脱离了原有的生理环境,色泽不稳定,在其使用过程中容易受各种因素(如光照、温度、氧化、pH 值、介质极性、金属离子、添加剂等)的影响而发生褪色、变色等方面的变化,而影响其着色效果,严重制约了天然色素代替人工合成色素的进程^[32]。将天然色素微胶囊化,是对其护色的有效手段之一。如红曲色素中的共轭双键很容易受到光、氧、亲电试剂等破坏而褪色,用 β -环糊精对其包埋后,红曲色素分子进入 β -环糊精的空腔,减少了其与光、氧、亲电试剂等作用的机会,因而降低了其结构破坏的机率,也即降低了降解速率^[33],起到护色作用。玫瑰红色素以蜂蜡:硬脂酸(1:1)为壁材包埋后得到色素微胶囊后,色素在 pH 值、光、热等影响因素下的稳定性得到了提高^[34]。 β -胡萝卜素、姜黄、番茄红素等天然色素在使用中还存在溶解难和产生浑浊的问题,微胶囊化以后的色素不仅具有溶解性好,还有对氧稳定的特点^[35-38]。微胶囊化的天然色素可用于制备可食性油墨,用在食品、药品等可食产品的表面装潢印刷以及此类产品的包装印刷中,对可食性油墨的研发将起到积极的意义。

2.3.3 功能性油墨中的微胶囊化

1) 在荧光油墨中的应用。作为发光材料,稀土配合物具有独特的优点,有着很高的内量子效率和色纯度,在商品防伪、荧光探针、发光显示等方面有着特殊的应用,是近年来发光材料研究的热点。因此提高稀土配合物的荧光性能,也即荧光强度和稳定性对于其实际应用有着非常重要的意义。陶栋梁等^[39]研究发现,如果以具有荧光性能的稀土配合物 Eu(TTA)₃phen 作为核,正硅酸乙酯水解后生成的二氧化硅作为表面包覆物,就能够自组装形成二氧化硅包覆的稀土配合物微粒。包覆后的稀土配合物分子结构更加刚性化,荧光测试结果表明,配体吸收能量后将会以更快的速率传递能量给稀土离子使得荧光强度增强,而且在 617.4 nm 的发射峰变得尖锐和突出。

郝广杰等^[40]利用脂肪族聚氨酯材料优异的综合性能如良好的耐摩擦性、耐候性、耐溶剂性等将 Eu(TTA)₃(TPPO)₂ 微胶囊化,方法能够制得形态规则、耐热性和耐溶剂性好、在特定波长下发光亮度高和光

单色性好的红色荧光微球。微球直径在 3 ~ 10 μm 内,具有规则的球状形态,适合于用作水墨、油墨等的添加剂。

2) 在香味油墨中的应用。香味油墨是将微胶囊化的油性香精与水性粘合剂制成的油墨。香味油墨在商品表面的印刷可以帮助消费者在除表面印刷图案、说明文字之外更全面、多方位地了解商品。印在儿童读物或玩具上,可加深儿童对物品的印象,增强其探索新事物的兴趣。香味油墨用的香精所含有的有机物成分多是易挥发、化学性质不稳定的物质,极易挥发散失或分解变质。为延长香精释香期限,最好把香精微胶囊化^[41],通过空气流通、氧气氧化、紫外线日光照射或在温湿度变化等环境因素催化作用下才会互相反应产生香味物质,缓慢释放香气,或外力作用将保护层——囊壁破坏即刻释放香气,有效延长其保香期,避免印刷品香味的无效逸散。可以用于包埋的香精芯材有很多种,如玫瑰、茉莉等花香型香精,柠檬、苹果等果香型香精及姜油、薄荷油等精油或树脂等均可以用作芯材。另外,在芯材中还可以加入助剂,控制香味剂分子的释放速度,主剂与助剂可混合囊化,也可分步囊化,依据具体情况而定^[42]。

3) 在发泡油墨、涂料中的应用。发泡用的热胀性微胶囊,其内核材料一般采用低沸点液态烷烃,受热发生液-气相变,体积增大,实现膨胀。然而烷烃为易燃物,不能满足包装容器(如木器)涂料的防火要求。因此寻求新的芯材替代烷烃非常重要,如胡剑青等^[43]研究了以对甲苯磺酰肼(TSH)为核,悬浮聚合法制以聚(丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯)为壳,分散性能、热稳定性良好的热胀性微胶囊。对甲苯磺酰肼(TSH)是一种固体发泡剂,在 105 $^{\circ}\text{C}$ 左右受热分解为对甲苯磺酸和氮气,产物不易燃,可适用于防火容器涂料。

除此之外,微胶囊技术还用在更多种类的特种涂料、油墨中,如立体起绒印花油墨、含防腐剂油墨、珠光油墨、耐晒油墨、压敏油墨等。微胶囊技术使得这些特殊功能材料能更好的在油墨连接料中分散,在承印材料上覆着,赋予了印刷品以独特的功能及视觉效果。

2.4 在印刷信息记录材料中的应用

微胶囊成像材料,是指利用微胶囊化技术把一种显色组分(如染料前体)封装于微胶囊内部,在显色之前染料前体与另一种显色组分(如显色剂)被微胶囊

的壁材隔离,2种组分不会反应成像。需要显色时,在压力、热、光等作用下微胶囊壁材性质发生变化,显色剂渗透穿过壁材进入微胶囊内,与染料前体反应实现成像。用在菲林、CTP版材中的微胶囊成像材料主要有光敏、热敏成像材料。

菲林的感光物质主要是卤化银晶体,但是众多卤化银颗粒具有聚集长大的趋势,为此常将卤化银颗粒分散在明胶中,利用明胶在一定程度上从空间上将卤化银颗粒分隔开来。然而,波拉公司的 Howard G. Rogers 和 Uoyd D Taylor 认为,在卤化银感光体系中使用大量的明胶存在缺陷,比如,在感光材料中相对厚的感光涂层,与之伴随的光散射的问题和卤化银颗粒与合适的加工配方接触的速率。美国专利 No. 3697279^[44]介绍了采用合成聚合物膜包裹卤化银颗粒的方法。聚合物层有适宜的厚度以制成分散的胶囊,避免卤化银颗粒的相互聚集。具有相对薄层或单层膜的光敏卤化银颗粒胶囊可以沉积到载体表面上,形成优质的显影物。采用常规涂层方法遇到的卤化银随机沉淀的问题得以解决^[45]。

另外,涂覆在印版上的重氮感光材料如采用微胶囊技术就无需使用显影液,晒版后借助于压力或热,破囊后即可显影,不仅可显著简化操作,还摒弃了显影液而更利于环保。

2.5 在其他包装印刷材料中的应用

2.5.1 在可食膜中的应用

可食膜是一种新型包装材料,近年来国内外对可食膜的研究越来越多,可食膜的应用范围也越来越广^[46-48]。可食膜是由可食性材料形成的膜,具有绿色环保、生物降解、无毒无害、能够提高食品的保质期和提高食品的质量等优点,而且还具有营养价值。日常生活中包装糖果使用的糯米纸、包装冰激凌使用的蛋筒、包装肉馅使用的肠衣等都是典型的可食性包装。利用微胶囊技术还可以在可食膜中添加活性成份,抗菌剂、抗氧化剂、色素、风味物质、营养强化剂、香辛料等^[49-52],来保证和强化食品的质量,延长食品的货架寿命。

2.5.2 在复合包装材料中的应用

聚合物基复合材料在长期使用过程中易受到外部条件(如温度、湿度、压力、电、磁、超声、激光等)的影响,内部极易出现裂纹或微裂纹,难于早期发现和修复,损伤部位如不能及时修复,不仅会影响材料性能并缩短其寿命,还可能引发宏观裂缝导致材料的断

裂破坏,造成事故^[53-54]。因此,聚合物材料的自修复研究对聚合物材料在结构材料和高技术领域的应用具有积极的推动意义。

近几年来,作为一种理想的材料损伤修复技术,微胶囊技术在复合材料裂纹自修复方面的研究发展迅速,优势明显,并成为新材料领域研究的一个热点。微胶囊自修复材料的修复机理可以描述为:单体修复剂被包覆于微胶囊中并均匀地分散于聚合物基体中,当基体材料产生裂纹时,裂纹顶端应力集中引发微胶囊破裂,修复剂释出,因毛细虹吸作用修复剂渗进并填充裂纹,与预先嵌入于基体中的催化剂相遇并反应,形成良好的粘接,使裂纹或损伤能够得以自动修复,从而恢复和增加材料的力学强度,延长使用寿命,尤其是在建筑、军工、交通工具、微电子、仿生领域显得尤为重要^[55-56]。

2.5.3 在印刷机橡皮布、墨辊等橡胶制品中的应用

印刷设备中橡胶制品的墨辊、水辊及橡皮布对印品质量的再现具有重要的作用,然而大多数橡胶都是可燃、易燃或易老化的,再加上印刷设备的高速运转和印刷环境中溶剂较多的事实,使得提高橡胶的阻燃性及抗老化性具有重要的现实意义。

目前橡胶制品中添加的高效阻燃剂,往往是一些易挥发、易氧化、光敏性和热敏性的物质,如红磷、固体溴氯化石蜡阻燃剂(SBC)、聚磷酸铵(APP)等,用合适的囊材在其表面形成微米级厚度的致密囊壁,就可增加阻燃剂的稳定性,降低其毒性和对环境的污染。

加入化学助剂可以提高橡胶制品静态和动态下的抗臭氧老化能力。理想的抗臭氧剂能够迁移到橡胶制品的表面直接与臭氧反应,并降低裂纹的扩展速率。但是,抗臭氧剂在与橡胶制品表面的臭氧反应过程中或者在橡胶制品清洗、摩擦时会被逐渐消耗而减少,而在印刷设备高速运转产生的摩擦和用溶剂清洗印机上的这些橡胶制品时,就会加快抗臭氧剂的消耗速度。微胶囊包覆技术可以有效地控制和延缓抗臭氧剂的释放,这是一种很有意义的新技术,它可以有效地延长橡胶制品持续暴露在臭氧环境中甚至动态屈挠状态下的使用寿命^[57]。

2.5.4 在包装胶粘剂中的应用

将标签印刷中的粘合剂制作成微胶囊,使粘合剂在常态下处于稳定状态,粘合剂不发粘,使用前不受污染,而在工作场合时通过加压或加热的方式,使微

胶囊壁破裂,各组分混合而产生粘合作用。粘合剂微胶囊根据特性可分为以下几种:溶剂再活性微胶囊粘合剂,是将溶剂成份微胶囊化;反应型微胶囊粘合剂,是将催化剂、引发剂和固化剂微胶囊化;压敏性微胶囊粘合剂,是将粘合剂全部组分微胶囊化,形成非粘介面;热再活性微胶囊粘合剂,是将增塑剂微胶囊化^[58]。

如厌氧胶黏剂是一种单液型多组分体系,其成分主要有丙烯酸酯类单体、聚合引发剂和促进剂等。将这些组分微胶囊化后,胶粘剂可由黏稠的胶液状变成可流动的粉末颗粒状。而微胶囊半透性壁膜可以透过空气,空气的进入则维持了胶液的稳定。使用时,粘介面间的相互挤压使囊壁破裂,胶液流出并与空气隔绝而聚合固化。因此,厌氧微胶囊在储存、运输和使用时都很方便。

3 结语

微胶囊化技术是一项具有很高实用价值和应用前景的先进技术,通过微胶囊化可以使物质获得一种或多种特殊功能。其在各个领域的应用已日益广泛,在国内外都已取得了卓著的成果,然而关于微胶囊的基础研究还不是很成熟,依然存在生产成本低、工艺复杂的不足之处。因此,有关微胶囊及微胶囊技术的研究也势必将不断深入,主要集中在新的微胶囊化方法、新的应用领域、壁材选择、微胶囊芯材的释放机理、窄化粒径分布、降低成本、环保等方面,这也正成为产品精细化、功能化的发展方向。而纳米微胶囊正是以粒径小、分布范围窄、分散性好、选择性高、应用范围广等优点走在微胶囊技术的前端。随着纳米微胶囊技术理论和应用的深入研究,新材料新设备的不断开发,微胶囊化技术将取得更大的进步,将会开发出更多有商业价值的产品,它在包装印刷领域的应用将越来越广泛。

参考文献:

- [1] 国栋,郭虹,翟玉春. 微胶囊技术及其在涂料中的应用[J]. 材料与冶金学报,2005,4(3):206-209.
GUO Dong, GUO Hong, ZHAI Yu-chun. Application of Microcapsule Technology in Coating[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2005, 4(3): 206-209.
- [2] 徐静逸,吴潮波,张大德,等. 微胶囊技术与影像材料[J]. 信息记录材料,2005,6(4):11-16.
XU Jing-yi, WU Chao-bo, ZHANG Da-de, et al. Microcapsule Process Technology and Imaging Materials[J]. Information Recording Materials, 2005, 6(4): 11-16.
- [3] DUBEY R, SHAMI T C, BHASKER R K U. Microencapsulation Technology and Application[J]. Defence Sci. J, 2009, 59, 82-95.
- [4] FILOMENA N, PIERANGELO O, FLORINDA F. Microencapsulation in Food Science and Biotechnology[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2012, 23: 182-186.
- [5] SÉBASTIEN G. Microencapsulation: Industrial Appraisal of Existing Technologies and Trends[J]. Trends in Food Science & Technology, 2004, 15: 330-347.
- [6] SUNDER L T, ACHHRISH G, KESHARI J, et al. Microencapsulation Techniques and Its Application: A Review[J]. The Pharma Research, 2010, 3(1): 112-116.
- [7] BANSODE S S, BANARJEE S K, GAIKWAD D D. Microencapsulation: A Review[J]. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 2010, 1(2): 38-43.
- [8] GORDON N. Application of Microencapsulation in Textiles[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242: 55-62.
- [9] 董翠华,龙柱,庞志强. 微胶囊技术及其在功能纸中的应用[J]. 中国造纸, 2008, 27(4): 53-56.
DONG Cui-hua, LONG Zhu, PANG Zhi-qiang. Microcapsulation and Its Application in Functional Paper[J]. China Pulp & Paper, 2008, 27(4): 53-56.
- [10] 王忠合,朱俊晨,陈惠音. 微胶囊技术的新进展[J]. 现代食品科技, 2005, 21(3): 165.
WANG Zhong-he, ZHU Jun-chen, CHEN Hui-yin. Microencapsulation Technology and Its Application in Food Industry[J]. Modern Food Science and Technology, 2005, 21(3): 165.
- [11] 刘晓庚,谢亚桐. 微胶囊制备方法的比较[J]. 粮食与食品工业, 2005, 12(1): 28.
LIU Xiao-geng, XIE Ya-tong. Comparison of Preparation Methods of Micro-encapsulation[J]. Cereal and Food Industry, 2005, 12(1): 28.
- [12] NARTY J J, OPPENHEIM R C, SPEISER P. Nanoparticles A new Colloidal Drug Deliveng System[J]. Pharm Acta Helv, 1978, 53(1): 17-23.
- [13] FILOMENA N, PIERANGELO O, FLORINDA F, et al. Microencapsulation in Food Science and Biotechnology[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2012, 23: 182-186.

- [14] KROBER H, TEIPEL U. Microencapsulation of Particles Using Supercritical Carbon Dioxide [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2005, 44: 215-219.
- [15] 乔淑楠, 李路海, 王铭. 微胶囊的表面优化研究 [J]. *北京印刷学院学报*, 2007, 15(6): 1-3.
QIAO Shu-nan, LI Lu-hai, WANG Ming. Superficial Optimization of the Microcapsule [J]. *Journal of Beijing Institute of Graphic Communication*, 2007, 15(6): 1-3.
- [16] 来水利, 陈峰, 王可玲. 己二酸微胶囊的制备及其在降解塑料中的应用 [J]. *塑料*, 2009, 38(4): 70-72.
LAI Shui-li, CHEN Feng, WANG Ke-ling. Preparation of Microcapsules Containing Adipic Acid and Application in Degradable Plastic [J]. *Plastics*, 2009, 38(4): 70-72.
- [17] 范淑红, 阙永生, 高鑫, 等. 针状微胶囊 $Mg(OH)_2/EVA$ 纳米复合材料的制备及性能研究 [J]. *塑料科技*, 2010, 38(10): 55-57.
FAN Shu-hong, QUE Yong-sheng, GAO Xin, et al. Study on Preparation and Properties of Needle-like Microcapsuled $Mg(OH)_2/EVA$ Nanocomposite [J]. *Plastics Science and Technology*, 2010, 38(10): 55-57.
- [18] 刘谋盛, 王平艳, 刘唯涓. 微胶囊技术在卷烟工业中的应用 [J]. *昆明理工大学学报*, 2004, 29(2): 118-120.
LIU Mou-sheng, WANG Ping-yan, LIU Wei-juan. Microencapsulation and Its Application of Tobacco Industry [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 2004, 29(2): 118-120.
- [19] 祝妙楠, 陈港, 刘映尧, 等. 微胶囊技术及其在特种纸领域中的应用 [J]. *造纸科学与技术*, 2004, 23(4): 28-31.
ZHU Miao-nan, CHEN Gang, LIU Ying-rao, et al. Microcapsule Technology and the Application on Specialty Paper [J]. *Paper Science & Technology*, 2004, 23(4): 28-31.
- [20] 蔡秀丽, 吕建平, 刘姣姣, 等. 双层包覆香精微胶囊的制备及性能研究 [J]. *包装工程*, 2013, 34(11): 31-34.
CAI Xiu-li, LYU Jian-ping, LIU Jiao-jiao, et al. Preparation and Property of Double-layered Microencapsulated Fragrance [J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(11): 31-34.
- [21] VALERO M, SALMERON M C. Antibacterial Activity of 11 Essential Oils Against *Bacillus Cereus* in Tyndallized Carrot Broth [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2003, 85: 73-81.
- [22] ERIKA S F, ANDRIJANA S S, LUKA S. Protection of Organic Pigments Against Photocatalysis by Encapsulation [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, 62: 65-74.
- [23] FU S, DUB C, ZHANGGA M. Preparation and Properties of Polymer-encapsulated Phthalocyanine Blue Pigment Via Emulsion Polymerization [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 73: 149-154.
- [24] FU S, DING L, XU C, et al. Properties of Copper Phthalocyanine Blue Encapsulated with A Copolymer of Styrene and Maleic acid [J]. *J App Poly Sci*, 2010, 117: 211-215.
- [25] LELU S, NOVAT C, GRAILLAT C, et al. Encapsulation of An Organic Phthalocyanine Blue Pigment into Polystyrene Latex Particles Using A Miniemulsion Polymerization Process [J]. *Polymer International*, 2003, 52: 542-547.
- [26] ZHAO Xiao, ZHOU Shu-xue, CHEN Min, et al. Effective Encapsulation of Sudan Black B with Polystyrene Using Miniemulsion Polymerization [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2009, 287: 969-977.
- [27] ZHAO Xiao, ZHOU Shu-xue, CHEN Min, et al. Encapsulation of Hydrophilic Dyes with Polystyrene Using Double Miniemulsion Technique [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(6): 3615-3622.
- [28] Steiert N. Encapsulation of Organic Pigment Via Miniemulsion Polymerization [J]. *Macromol. Mater. Eng.* 2007, 292: 1111-1125.
- [29] ABDOU L A W, EL-MOLLA M M, HAKEIM O A. Synthesis of Nanoscale Binders through Mini Emulsion Polymerization for Textile Pigment Applications [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52(6): 2195-2200.
- [30] 戚栋明, 张睿, 许玲玉, 等. 有机颜料酞菁蓝微胶囊的原位微悬浮法制备及其表征 [J]. *高分子学报*, 2011(2): 145-149.
QI Dong-ming, ZHANG Rui, XU Ling-yu, et al. Preparation and Characterization of Organic Pigment Phthalocyanine Blue Microcapsules by In Situ Micro-suspension Polymerization [J]. *Atca Polymerica Sisnica*, 2011(2): 145-149.
- [31] 陈智杰, 申兴丛, 徐杰, 等. 有机颜料微胶囊形态对棉织物涂料印花效果的影响 [J]. *纺织学报*, 2011, 32(8): 81-84.
CHEN Zhi-jie, SHEN Xing-cong, XU Jie, et al. Effect of Morphology of Microcapsulated Natural Pigment on Printing Result of Cotton Fabrics [J]. *Journal of Textile Research*, 2011, 32(8): 81-84.
- [32] 乔华, 李美萍, 冯彦琳, 等. 红曲色素与 β -环糊精包合物的研究 [J]. *食品工业科技*, 2006, 27(7): 161-164.
QIAO Hua, LI Mei-ping, FENG Yan-lin, et al. Study of Compound of Monascus Pigment with β -cyclodextrin [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2006, 27(7): 161-164.
- [33] ISHII A, FURUKAWA M, MATSUSHIMA A. Alteration of Properties of Natural Pigments by Conjugation with Fibroin or Polyethylene Glycol [J]. *Pigments*, 1995, 27(3): 211-

- 217.
- [34] GE Xin-tian, WAN Zhi-jian, SONG Nize, et al. Efficient Methods for the Extraction and Microencapsulation of Red Pigments from A Hybrid Rose [J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 94: 122-128.
- [35] 孙晓竹, 吴赞敏, 许百慧. 姜黄微胶囊的制备及其在染色中的应用 [J]. *天津工业大学学报*, 2010, 29(5): 57-60.
SUN Xiao-zhu, WU Zan-min, XU Bai-hui. Preparation of Curcumin Microcapsules and Its Application in Dyeing [J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2010, 29(5): 57-60.
- [36] MANDY H M L, HANNAH C, TAK W K. Encapsulation of Curcumin in Cationic Micelles Suppresses Alkaline Hydrolysis [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 5672-5675.
- [37] SOUGUIR H, SALAÜN F, DOUILLET P, et al. Nanoencapsulation of Curcumin in Polyurethane and Polyurea Shells by An Emulsion Diffusion Method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221: 133-145.
- [38] GLAUCIA A R, CARMEN S F, CARLOS R F G. Microencapsulation of Lycopene by Spray Drying: Characterization, Stability and Application of Microcapsules [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2012, 90: 37-42.
- [39] 陶栋梁, 崔玉民, 乔瑞, 等. 二氧化硅包覆稀土配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 制备及其荧光性能研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(3): 726-725.
TAO Dong-liang, CUI Yu-min, QIAO Rui, et al. Synthesis of SiO_2 Coated $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ and Study on Its Fluorescent Property [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(3): 726-725.
- [40] 郝广杰, 梁志武, 郭天瑛, 等. 聚氨酯荧光微球的制备 [J]. *石油化工*, 2003, 32: 645-647.
HAO Guang-jie, LIANG Zhi-wu, GUO Tian-ying, et al. Preparation of Polyurethane Fluorescent Microspheres [J]. *Petrochemical Technology*, 2003, 32: 645-647.
- [41] 吴克刚, 孔令会, 武伟. 玻璃化微胶囊香精的研究 [J]. *食品科学*, 2003, 24(11): 84-88.
WU Ke-gang, KONG Ling-hui, WU Wei. Microencapsulated Essence in Glassy State [J]. *Food Science*, 2003, 24(11): 84-88.
- [42] 于海燕, 杨剑, 张兴. 香精微胶囊的制备技术新进展及发展趋势分析 [J]. *食品与发酵工程*, 2007, 33(2): 108-113.
YU Hai-yan, YANG Jian, ZHANG Xing. Current Technologies and Trends of Preparation of Flavor Microcapsule [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2007, 33(2): 108-113.
- [43] 胡剑青, 郑智贤, 涂伟萍, 等. 热胀性微胶囊的制备及其在水性木器功能涂料中的应用 [J]. *功能材料*, 2010, 41(7): 1201-1204.
HU Jian-qing, ZHENG Zhi-xian, TU Wei-ping. Preparation of Thermal Expandable Microcapsules and Its Application in Waterborne Wood Coatings [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(7): 1201-1204.
- [44] ROGERS H G, TAYLOR L D. Polymer Encapsulated Silver Halide Grains and Photographic Materials Employing Same [P]. US: 3697279, 1972-10-10.
- [45] 徐静逸, 吴潮波, 张大德, 等. 微胶囊技术与影像材料 [J]. *信息记录材料*, 2005, 6(4): 29-36.
XU Jing-yi, WU Chao-bo, ZHANG Da-de, et al. Microcapsule Process Technology and Imaging Materials [J]. *Information Recording Materials*, 2005, 6(4): 29-36.
- [46] 张贇彬, 江娟. 可食膜的研究进展 [J]. *中国食品添加剂*, 2011(1): 191-198.
ZHANG Yun-bin, JIANG Juan. Research Progress of Edible Films [J]. *China Food Additives*, 2011(1): 191-198.
- [47] PRANOTO Y, SALOKHE V M, RAKSHIT S K. Physical and Antibacterial Properties of Alginate-based Edible Film Incorporated with Garlic Oil [J]. *Food Research International*, 2005, 38: 267-272.
- [48] FALGUERA V, QUINTERO J P, JIMENEZ A. Edible Films and Coatings: Structures, Active Functions and Trends in Their Use [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2011, 22: 292-303.
- [49] 杨坤. 可食性乳清蛋白膜工艺及复合膜抑菌性研究 [D]. 洛阳: 河南科技大学, 2009.
YANG Kun. Study on the Process Technique of Whey Protein Based Films and Antimicrobial Properties of the Composite Films [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2009.
- [50] MURILLO-MARTÍNEZ M M, PEDROZA-ISLAS R, LOBATO-CALLEROS C. Designing W1/O/W2 Double Emulsions Stabilized by Proteinopolysaccharide Complexes for Producing Edible Films: Rheological, Mechanical and Water Vapour Properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25: 577-585.
- [51] MARCUZZO E, SENSIDONI A, DEBEAUFORT F. Encapsulation of Aroma Compounds in Biopolymeric Emulsion Based Edible Films to Control Flavour Release [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80: 984-988.
- [52] MARCUZZO E, DEBEAUFORT F, SENSIDONI A. Release Behavior and Stability of Encapsulated d-Limonene from Emulsion-Based Edible Films [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60: 12177-12185.

- [53] 黄开金,周金鑫,谢长生. 裂纹修复与激光技术[J]. 金属热处理,2002(3):1-4.
HUANG Kai-jin, ZHOU Jin-xin, XIE Chang-sheng. Crack Repair and Laser Technology[J]. Heat Treatment of Metals,2002(3):1-4.
- [54] BROCHU A B W, CHYAN W J, REICHERT W M. Microencapsulation of 2-octylcyanoacrylate Tissue Adhesive for Self-healing Acrylic Bone Cement. Journal of Biomedical Materials Research Part B-applied Biomaterials[J]. 2012, 100(7):1764-1772.
- [55] 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(5):287-289.
LI Lan, YUAN Li. Microcapsule Technology and Its Application to Composite[J]. China Plastics Industry,2006(5):287-289.
- [56] 童晓梅,张敏,张婷. 微胶囊自修复技术及其在聚合物基复合材料中的应用[J]. 塑料,2009,38(1):29-32.
TONG Xiao-mei, ZHANG Min, ZHANG Ting. Technology of Self-healing with Microcapsule and Its Application to Polymer Matrix Composites[J]. Plastics,2009,38(1):29-32.
- [57] WALTER H, WADDEN 等. 微胶囊包覆的抗臭氧剂[J]. 橡胶科技市场,2008(7):17-24.
WALTER H, WADDEN, et al. Microencapsulation of Antiozonant[J]. China Rubber Science and Technology Market,2008(7):17-24.
- [58] 律微波,刘小兰,李金辉,等. 压敏型粘合剂用微胶囊的研制[J]. 中国胶粘剂,2006,15(10):32-34.
LYU Wei-bo, LIU Xiao-lan, LI Jing-hui, et al. Development of Microcapsules Applied in Pressure-sensitive Adhesive[J]. China Adhesives,2006,15(10):32-34.

(上接第 126 页)

- [9] 周强,卢寿慈. 表面活性剂在浮选中的复配增效作用[J]. 金属矿山,1993(8):28-31.
ZHOU Qiang, LU Shou-ci. The Complex Synergism of Surfactants in Floating[J]. Metal mine, 1993(8):28-31.
- [10] ROSEN M J. 二元表面活性剂混合物的协同作用[J]. 日用化学工业译丛,1989(1):14-19.
ROSEN M J. The Synergistic Effects of Binary Surfactant Mixtures[J]. Daily-use Chemical Industry Translations, 1989(1):14-19.
- [11] 荆忠胜. 表面活性剂概论[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.
JING Zhong-sheng. The Introduction of Surface Active Agents[M]. Beijing:China Light Industry Press,1999.
- [12] 王慎敏,唐冬雁. 日用化学品化学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2001.
WANG Shen-min, TANG Dong-yan. The Chemistry of Daily Chemicals[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press,2001.

(上接第 129 页)

- [5] KOSSEN E, HEURTAULT B, STASSEN A F. Comparison of Two Step Printing Methods for Front Side Metallization, Conference Proceedings,25th EUPVSEC, Valencia(2010).
- [6] JU M, LEE Y, LEE J, et al. Double Screen Printed Metallization of Crystalline Silicon Solar Cells as Low as 30 μm Metal Line Width for Mass Production[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2012(100):204-208.
- [7] 黄婷婷,张逸新. 二次丝网印刷对产业化太阳能电池效率的影响[J]. 包装工程,2012,33(17):133-135.
HUANG Ting-ting, ZHANG Yi-xin. Influence of Twice Screen Printing on Conversion Efficiency of Industrial Solar Cell[J]. Packaging Engineering,2012,33(17):133-135.
- [8] 黄婷婷,张逸新. 丝网叠印展宽对晶体硅太阳能电池填充因子及其最终转换效率的影响[J]. 太阳能学报(待发版).
HUANG Ting-ting, ZHANG Yi-xin. The Influence of Overprint Expand on the Fill Factor and Finally Conversion Efficiency of Crystalline Silicon Solar Cells[J]. Acta Energetica Solaris Sinica(in press).
- [9] GIZACHEW Y T, ESCOUBAS L, SIMON J J, et al. Towards Ink-jet Printed Fine Line Front Side Metallization of Crystalline Silicon Solar Cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2011,95(S):70-82.