

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0301-04

光热敏微胶囊材料的光引发固化特性研究

李晓苇 赖伟东 李新政 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要 选取光引发剂 184、聚合树脂(TMPTA)作为裹芯固化物质,采用界面聚合法对光固化物质包裹,扫描电镜、激光粒度仪观测表明光热敏微胶囊形貌规则,峰值粒径为 $0.3 \mu\text{m}$ 。热重分析获得微胶囊热分解温度高于 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 该材料在室温下具有热稳定性。利用吸收光谱、红外光谱研究了光热敏微胶囊的光引发固化反应过程。结果表明所得光热敏微胶囊的光谱吸收峰位于 310 nm , 半峰全宽为 30 nm ; 曝光后 TMPTA 在 1620 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 双键吸收峰和 920.1 cm^{-1} , 837 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 键上 $\text{C}-\text{H}$ 键吸收峰减小,说明光热敏微胶囊内光固化是 TMPTA 在引发剂引发下,通过 $\text{C}=\text{C}$ 双键打开形成空间网络的交联聚合过程。对比不同曝光条件下的影像密度特性,确定裹芯固化最佳曝光时间为 20 s 。

关键词 材料; 光热敏微胶囊; 红外光谱; 光固化; 影像密度

中图分类号 TQ577.3 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0301

Investigation of Photoinitiated Harden Characteristic of the Light-Thermal Sensitive Microcapsule Material

Li Xiaowei Lai Weidong Li Xinzheng Fu Guangsheng

(College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract In this paper, the photoinitiator 184 and prepolymer TMPTA are microencapsulated based on the interfacial polymerization technique. The shape of microcapsules is uniform and the peak diameter is about $0.3 \mu\text{m}$ detected with scanning electron microscope (SEM) and laser particle diameter analyzer. The weight loss result verifies that the microcapsules is high thermal stable with decompose temperature above $350 \text{ }^\circ\text{C}$. The photo-harden process is investigated by the absorption spectrum and infrared (IR) technique. The absorption peak is at the wavelength of 310 nm with half width about 30 nm . After exposure, the remarkable reduction in absorption intensities are observed at 1620 cm^{-1} for the $\text{C}=\text{C}$ stretching and the 920.1 cm^{-1} , 837 cm^{-1} for the $\text{C}-\text{H}$ stretching on the $\text{C}=\text{C}$ molecular bond. Such a result can be ascribed that the photo-harden reaction in the microcapsule is the process of cleavage of double bond and formation of network structure. Based on the image density property under different exposure time conditions, it can be concluded that the optimal exposure time of the microcapsule material is 20 s .

Key words materials; light-thermal sensitive microcapsule; infrared spectrometry; photo harden; image density

1 引 言

光热敏微胶囊材料利用内部物质曝光固化失去加热时的渗透性,而未曝光微胶囊则在加热时通过内外物质渗透接触实现显色。光热敏微胶囊材料可作为无碳粉的数字信息记录复现媒质,其制备、使用技术在近年受到信息领域关注。N. Elsner 等研究了微胶囊吸附在玻璃基材表面上产生的形貌变化,发现吸附面积主要决定于微胶囊壁厚度^[1]。Lu Zonghuan 等^[2]讨论了在约 $10 \mu\text{m}$ 粒径多层自组装微胶囊内部丙烯酸脂光聚合后对微胶囊结构的影

响。美国希毕克斯(Sipix)幻像有限公司提出在微胶囊内包裹光敏交联聚合化合物、光引发剂、染料前体物,微胶囊外部存在显影剂以形成光热敏微胶囊材料的发明专利^[3],日本富士公司(Fuji Photo Film)也提出了相关专利^[4]。中国李晓苇等^[5,6]利用界面聚合方法制备出相当于卤化银微晶约 $1 \mu\text{m}$ 尺寸的高分辨率光热敏微胶囊,并初步研究了光热敏微胶囊材料光吸收和热显色特性。由于光热敏微胶囊材料内部光固化是实现光信息记录的关键,因此本文在利用界面聚合法制备 $0.3 \mu\text{m}$ 粒径光热敏微

基金项目: 国家自然科学基金(60877010)、高校博士点科研基金(20060075003)和河北省自然科学基金(2006001039)资助课题。

作者简介: 李晓苇(1955—),男,教授,主要从事信息功能材料方面的研究。E-mail: laser@hbu.cn

胶囊的基础上,通过吸收光谱、红外光谱手段研究了光热敏微胶囊材料光引发固化过程,并利用影像密度方法分析了光信息记录规律。

2 材料制备

热敏染料前体 ODB-2, 光敏预聚单体 TMPTA, 光引发剂 184 及囊壁材料 D-110N 溶解混合获得油相反应物。130 mL PVA224 (醇解度 88%, 平均聚合度 2245 聚乙烯醇, 浓度 4.5%) 水溶液作为保护胶体与 7 mL 甜菜碱表面活性剂 (浓度 80 g/L) 混合获得水相反应物。室温下利用高速剪切搅拌在 6000 r/m 下对水相、油相混合物进行高速分散 10 min, 然后在 800 r/m 下恒温 60 °C 控制乳化分散液与四乙烯五胺的界面聚合反应, 反应持续 4 h

得到光热敏微胶囊悬浮液。将光热敏微胶囊乳液和显色剂 D-8 的研磨液按 1:1 比例混合后, 利用 250 丝棒涂布在 PET 片基上并在室温下干燥 5 h 后形成光热敏微胶囊材料。

光热敏微胶囊材料作为记录信息的载体, 其成像分辨率直接决定于成像单元粒径尺寸。光热敏微胶囊材料的粒径和形貌特性分别利用 Hitachi S-4200 扫描电镜和 Mastersizer2000 激光粒度分布仪进行了检测。由图 1(a) 可见所得光热敏微胶囊形貌规则, 表面光滑, 粒径尺寸在微米量级, 图 1(b) 表明微胶囊粒径分布峰值约为 0.3 μm , 分布半宽为 0.4 μm 。这表明利用界面聚合法获得的光热敏微胶囊可用于构成高分辨率信息记录材料。

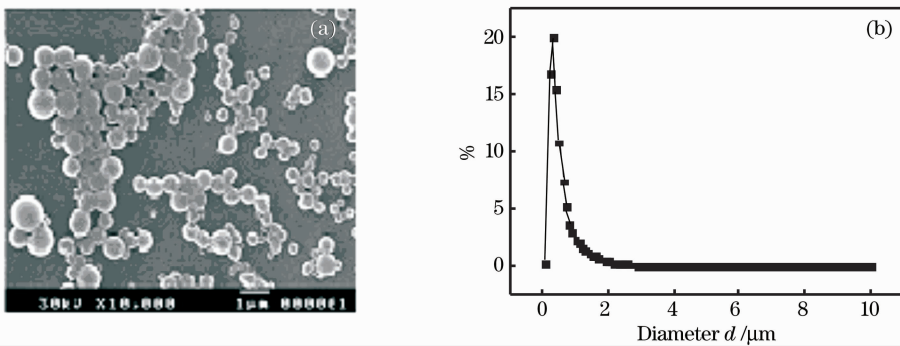


图 1 光热敏微胶囊。(a) 电镜照片; (b) 粒径分布曲线

Fig. 1 (a) Scanning electron microscope graph and (b) size distribution curve of microcapsule sample

3 结果与讨论

3.1 囊壁红外光谱分析

为表征光热敏微胶囊形成过程, 采用 Nicolet

380 FTIR 傅里叶红外光谱仪获得光热敏微胶囊的红外吸收谱如图 2(a) 所示。与异氰酸酯 D-110N 单体红外谱图 2(b) 相比, 经过界面聚合反应得到的光

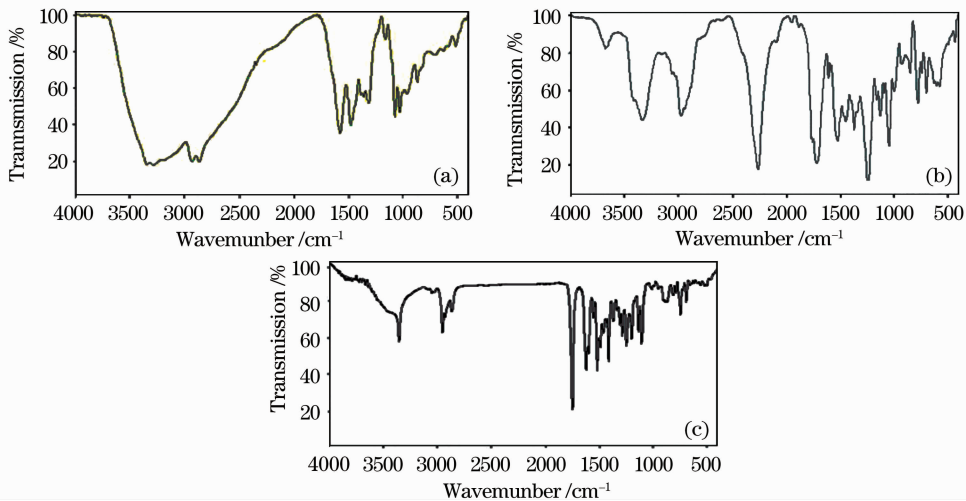


图 2 光热敏微胶囊(a); D-110N 单体 (b) 和 ODB-2 染料前体(c)的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of (a) microcapsule sample, (b) D-110N and (c) dye precursors of ODB-2

热敏微胶囊其—CO 化学键在 $1647 \sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ 和 N—H 键在 3322 cm^{-1} 的吸收均增强,而在 2276 cm^{-1} 处—NCO 的吸收则减弱,微胶囊囊壁出现强氢键特征,说明制备微胶囊过程中—NCO 基团与水反应生成—NHCONH—的聚脲结构;由于聚脲既不溶于水相也不溶于油相,因此沉积在油水相界面处形成微胶囊囊壁。同时聚合反应后的微胶囊红外谱图 2(a) 出现染料单体 ODB-2 的红外吸收谱图 2(c) 中的特征吸收峰,表明油相反应物被包裹到微胶囊内构成了囊芯材料。

3.2 热稳定性分析

光热敏微胶囊的热重分析(TG)如图 3 所示,在温度高于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 dm/dt 值缓慢降低,当温度达到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 后 dm/dt 值快速减小,而在常温下(低于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$) dm/dt 基本不变。表明光热敏微胶囊材料的热分解温度始于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$,并在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 后发生快速热分解反应,在常温下则具有高稳定性。因此光热敏微胶囊材料的热敏显色温度范围可选取在高于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 低于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围。

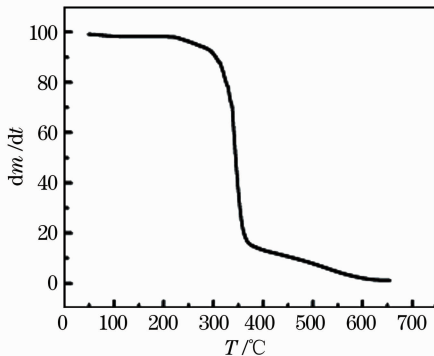


图 3 光热敏微胶囊材料的热重曲线

Fig. 3 TG thermal analysis of microcapsule synthesized in experiment

3.3 光热敏微胶囊光吸收分析

囊芯光敏物质的光吸收特性决定着光热敏微胶囊材料记录光信息的效率。由图 4 可见,预聚单体 TMPTA 的吸收峰位于 275 nm ,半峰全宽为 30 nm ;光引发剂 184 的吸收峰约为 270 nm ,半峰全宽为 50 nm ;所制备的光热敏微胶囊材料吸收光谱波段为 $310 \sim 600 \text{ nm}$ 。

如图 4(c) 所示,光热敏微胶囊材料在 310 nm 处有强吸收峰,吸收峰半峰全宽为 30 nm ;在 $310 \sim 370 \text{ nm}$ 波段,随波长增加样品吸收强度迅速降低,在 $370 \sim 600 \text{ nm}$ 波段样品吸收强度的降低趋势变平缓。表明光热敏微胶囊材料敏感波段为紫外波段,有较强的吸收选择性,可实现紫外光信息记录功能。

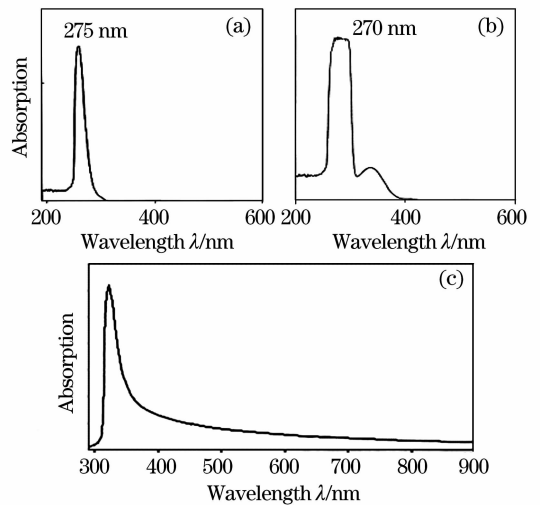


图 4 TMPTA (a),光引发剂 184 (b)和光热敏微胶囊材料(c)的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of (a) TMPTA, (b) photoinitiator 184 and (c) light-thermal sensitive microcapsule

3.4 光热敏微胶囊的光固化特性

为从微观角度分析囊芯光引发固化过程,获得了聚合单体 TMPTA 在微胶囊光固化前后的红外谱如图 5 所示,通过官能团特征峰的谱线变化可以看出固化前后体系官能度的变化。结果表明未曝光的光热敏微胶囊材料存在 1620 cm^{-1} 处由 C=C 双键收缩振动引起的吸收峰, 920.1 cm^{-1} , 837 cm^{-1} 处为 C=C 上 C—H(即烯烃上的 C—H 键)面外弯曲振动引起的吸收峰,而曝光固化后谱线中 C=C 双键吸收峰和烯烃上 C—H 键吸收峰减小。这说明自由基型光引发剂 Irgacure184 通过吸收紫外光子能量断开自身化学键,裂解产生苯甲酰自由基和羟基环己基自由基,引发了含有不饱和双键的预聚单体 TMPTA 发生交联聚合反应,从而在囊芯内部形成高聚物网络。

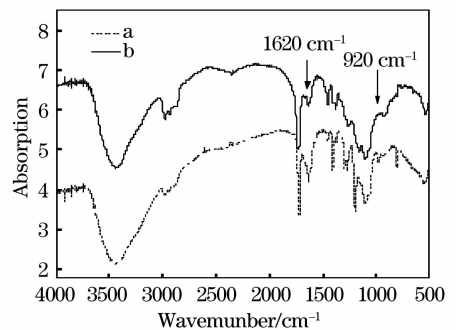


图 5 光热敏微胶囊囊芯材料在曝光前(a)和曝光后(b)的红外吸收光谱

Fig. 5 IR spectra of the microcapsule core material under, (a) unexposed and (b) exposed condition

3.5 影像密度随曝光时间、控温温度的变化

光热敏微胶囊的光固化效果直接决定于曝光强度,当光源强度一定时曝光是决定光固化程度的主要因素。曝光时间 t 与影像密度 D 的关系如表 1 所示。由 $t \sim D$ 关系可见相同曝光时间的样品在 140 °C 控温下获得的影像密度高于 110 °C 的影像密度,说明温度较高时光热敏微胶囊囊壁的热相变程度较大,微胶囊外成色剂渗透到微胶囊内与染料前体 ODB-2 接触发生较强的成色反应,影像密度随之提高。在热显色温度为 110 °C, 140 °C 条件下,曝光

表 1 影像密度与曝光时间和显色温度的关系

Table 1 Image density against different exposure time and thermal developing temperature

t/s	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
$D/140\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.81	0.77	0.70	0.67	0.70	0.71	0.71	0.66	0.68	0.71	0.65	0.68
$D/110\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.68	0.64	0.61	0.61	0.50	0.51	0.52	0.51	0.47	0.50	0.46	0.47

4 结 论

利用界面聚合法合形成貌规则、具有 0.3 μm 粒径的光热敏微胶囊材料;红外分析表明微胶囊囊壁为聚脲聚合物,热敏染料前体和光敏物质被包裹到了微胶囊内。光热敏微胶囊材料敏感波段为紫外波段,吸收峰位于 310 nm 处,具有较强的吸收选择性,可实现紫外光信息记录功能。利用红外光谱获得了光热敏微胶囊内光敏物质 TMPTA 曝光前后特征吸收峰的变化,曝光后 TMPTA 在 1620 cm^{-1} 处的 C=C 双键吸收峰和 920.1 cm^{-1} , 837 cm^{-1} 处的 C=C 上 C-H 键吸收峰减小,说明光热敏微胶囊内部光固化是 TMPTA 在引发剂引发下,通过 C=C 双键打开形成空间网络的交联聚合过程。曝光时间、显影温度与影像密度的关系表明温度较高时光热敏微胶囊囊壁的相变程度较大,胶囊内外物质接触反应形成的影像密度较高;随曝光时间增加,囊芯光敏物质固化程度增大,最佳的光固化时间为 20s,在此条件下囊芯光引发剂和预聚物的交联聚合反应完全,曝光微胶囊的影像密度较未曝光的变化最大。

时间为 10~20 s 时样品影像密度相比未曝光的逐渐降低,曝光时间为 30~110 s 时,影像密度基本达到稳定。这主要是由于紫外光照射后,微胶囊内部的光敏物质吸收紫外光发生光固化反应,微胶囊内部固化导致胶囊外物质向胶囊内的渗透能力降低,成色反应程度随之减小,因此与未曝光样品相比发生光固化反应的样品其影像密度降低。 $t \sim D$ 关系表明光固化反应程度随曝光时间增加而增大,囊芯内光引发剂和预聚物交联聚合反应完全发生对应最佳曝光时间为 20s。

参 考 文 献

- 1 Nils Elsner, Frederic Dubreuil, Andreas Fery. Tuning of microcapsule adhesion by varying the microcapsule-wall thickness [J]. *Phys. Rev. E*, 2004, **69**: 031802
- 2 Lu Zonghuan, Shutava Tatsiana, Sahiner Nurettin *et al.*. Photopolymerization of acrylamide derivatives in polyelectrolyte microcapsules[J]. *Chem. Lett.*, 2005, **34**(11): 1536~1537
- 3 Liang Rongchang, Chen Tienteh, Phan Xuan T *et al.*. Photothermally sensitive recording sheet for high speed printing applications, e. g. computer print out paper, includes color-forming precursor encapsulated in photosensitive microcapsules [P]. 2001, WO200192024-A, WO200192024-A2, AU200175114-A, US2002155372-A1
- 4 Kubo K, Kobayashi T, Nagae S *et al.*. Heat and light-sensitive recording material for color duplicators, contains microcapsules comprising core covered with resin layer and shell which is made of a material sensitive to and curable with light [P]. 2002, US6303259-B1, JP2000296675-A
- 5 Li Xiaowei, Jiang Xiaoli, Lai Weidong *et al.*. Investigation of a light-thermal sensitive imaging system based on the microcapsule technique [J]. *J. Imaging Science and Technology*, 2007, **51**(2): 122~126
- 6 Lai Weidong, Li Xiaowei, Zhang Nan *et al.*. The granularity and penetrability property of microcapsule synthesized with interfacial polymerization technique[C]. *SPIE*, 2007, **6423**: 64234E