

УДК 541(14+64)

## ОБРАЩЕННОЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЕ. МЕЖФАЗНОЕ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ, МЕЖФАЗНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ, МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЕ, ФОТОДЕСТРУКЦИЯ, ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ

© 1993 г. О. Нуйкен\*, Ю. Штебани\*\*, А. Ланг\*

\* Высшая школа высокомолекулярных соединений Технического университета Мюнхена  
Лихтенбергштрассе, 4, D-8046 Гарсинг, Германия

\*\* Высшая школа высокомолекулярной химии Университета Байройта  
D-8580 Байройт, Германия

Фоточувствительные полiamидные и полимочевинные микрокапсулы, содержащие азогруппы, образуются в результате межфазной поликонденсации и полиприсоединения соответственно. Микрокапсулирование осуществляется обращенным способом, который заключается в капсулировании водных растворов. Определен размер полученных фоточувствительных микрокапсул. Измерением проводимости продемонстрирован их фотораспад под действием УФ-излучения.

### ВВЕДЕНИЕ

Под микрокапсулированием подразумеваются процесс создания оболочки мелко раздробленных жидких или твердых частиц с образованием капсул диаметром от 1 до 1000 мкм [1]. Микрокапсулы используются в самых различных областях [2 - 4]. Так, хорошо известно их использование в процессах печати без копировальной бумаги.

В отличие от обычного микрокапсулирования с применением растворов в органических растворителях обратное или обращенное микрокапсулирование предполагает капсулирование водных растворов [5]. Такой способ предпочтителен с экологической точки зрения.

В результате синтеза микрокапсул, содержащих термочувствительные азогруппы в оболочке [6], успешно получены фоточувствительные термически устойчивые микрокапсулы [7].

В задачу настоящей работы входили синтез и изучение обращенных фоточувствительных микрокапсул. Такие микрокапсулы должны быть устойчивы к механическому давлению и должны иметь непроницаемую оболочку. Помимо этого им должна быть присуща достаточная термостойкость, а их содержимое должно выделяться лишь только в результате облучения УФ-светом.

Обращенные микрокапсулы были получены межфазной поликонденсацией и межфазным полиприсоединением с использованием эмульсий вода в масле (В/М-эмulsion). Фоточувствительность обеспечивалась использованием хлорангидридов дикарбоновых кислот и дизоцианатов, содержащих азогруппы. Сшитые непроницаемые капсулы получали с использованием трифункционального диэтилентриамина (ДЭТА). Чтобы достичь надлежащей механической прочности, необходимо, чтобы диаметр капсул был менее 5 мкм.

Потребовался синтез соответствующих модельных соединений и модельных полимеров для объяснения термических и фотохимических свойств [8].

Прежде всего были оценены термическое и фотохимическое поведение этих модельных соединений [8]. Получив представление об этих свойствах, были синтезированы обращенные фоточувствительные микрокапсулы и изучен их фотораспад.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ *Синтез микрокапсул*

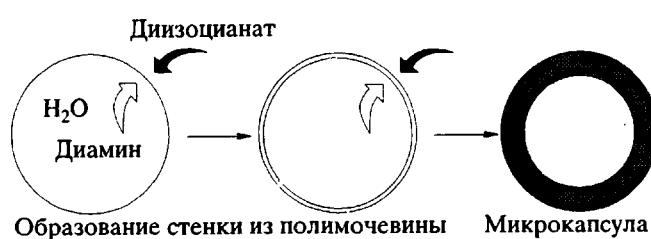
**Модельные микрокапсулы.** Для синтеза обращенных микрокапсул необходимо было создать эмульсию воды в масле, в которой водная фаза содержала бы ди- и триамины как реакционноспособные мономеры. Их партнерами выступали хлорангидриды дикарбоновых кислот или дизоцианаты (рис. 1). Последние, введенные в окружающую органическую fazу, реагировали с амином на границе раздела водной и органической faz с образованием шитой полимерной оболочки.

Реакционноспособные соединения, находящиеся в органической fazе и в окруженной ею водной fazе, в результате диффузии контролируемой реакции завершают формирование капсул.

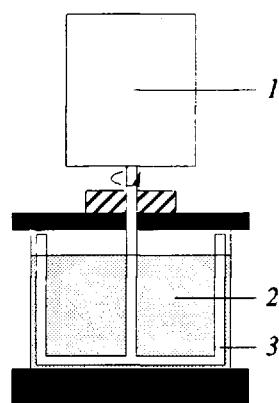
На рис. 2 показан диспергатор, который использовался для создания В/М-эмulsion. Он включает моторчик с якорной мешалкой, погруженной в дисперсию, находящуюся в закрытой емкости.

На рис. 3 представлена схема процесса образования модельной микрокапсул на основе 1,3-толуилендиизоцианата и диэтилентриамина. Для стабилизации эмульсии использовали неионный эмульгатор Спан 60.

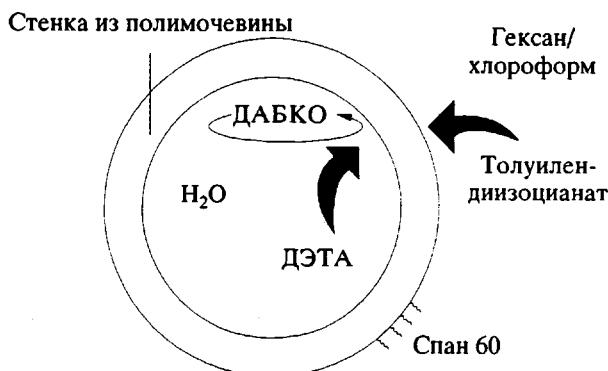
Диазабицикло(2,2,2)октан (ДАБКО), являющийся катализатором реакции полиприсоеди-



**Рис. 1.** Образование обращенной микрокапсулы на примере межфазного полиприсоединения диизоцианата и диамина. Органическое окружение содержит диизоцианат, который реагирует с дисперсией водного раствора диамина с образованием оболочки. Реакционноспособные соединения из органической и водной фаз, реагируя между собой, завершают капсулирование.



**Рис. 2.** Схема диспергатора, использующегося для микрокапсулирования: 1 – мотор для перемешивания со скоростью 100 - 1500 об/мин; 2 – эмульсия воды в масле; 3 – якорная мешалка.



**Рис. 3.** Образование модельной микрокапсулы при межфазном полиприсоединении.

нения, ускоряет формирование оболочки. Таким способом формируется высокосшитая и вследствие этого непроницаемая полимочевинная оболочка. Схема реакции полиприсоединения с образованием сшитой мочевины приведена на рис. 4.

**Фоточувствительные азополимочевинные микрокапсулы.** На рис. 5 показан синтез фоточувствительных микрокапсул на основе полимочевины.

Фоточувствительный диизоцианат ADNCO вступает в реакцию с диэтилентриамином на границе раздела фаз с использованием ДАБКО в качестве катализатора (рис. 6). При этом формируются сильносшитые фоточувствительные микрокапсулы, содержащие воду.

**Фоточувствительные азополиамидные микрокапсулы.** Фоточувствительные обращенные полиамидные микрокапсулы получали с использованием ADCl в качестве фоточувствительного дихлорангидрида (рис. 7 и 8). HCl, выделяющийся при поликонденсации, нейтрализуется предварительно введенным NaOH. Образующийся NaCl остается в водной сердцевине капсул. После завершения формирования капсул дисперсию фильтруют через найлоновый фильтр 0.5 мм для отделения агломератов.

Для переноса капсул в водную среду можно воспользоваться следующей методикой: вначале следует подвергнуть суспензию микрокапсул центрифугированию, после чего прозрачный раствор удалить, а оставшуюся массу капсул перемешивать в водном растворе Твина 20 (нейтральный эмульгатор). Такую операцию проводят дважды для удаления следов органического растворителя.

#### Фотораспад микрокапсул

Фоторазложение было продемонстрировано на капсулах, содержащих водный раствор NaCl. После облучения светом ртутно-ксеноновой лампы высокого давления фотораспад оболочки полимера с азогруппами происходит так, как это показано на рис. 9. При разрушении капсул выделяется ее содержимое. За выделением инкапсулированного раствора NaCl следили по увеличению проводимости окружающей среды в процессе облучения (рис. 10).

В результате фоторазложения капсул азополимочевины, содержащих NaCl, наблюдалось более быстрое повышение проводимости, чем при разложении капсул азополиамида, содержащих такое же количество NaCl. При облучении азополимочевинных капсул в отсутствие NaCl никакого повышения проводимости не наблюдалось.

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с более быстрым фотолизом азополимочевин по сравнению с азополиамидаами [8].

#### Оптическая микроскопия

Используя оптическую микроскопию, были получены первые данные о размере и форме микрокапсул. Можно было оценить капсулы размером до нескольких микрон (рис. 11).

#### Распределение по размерам

**Дисковоцентрифужный фотометр (ДЦФ).** Более точное представление о диаметре и распределении по размерам микрокапсул можно было получить с использованием ДЦФ. Принцип определения размеров частиц в коллоидных диспер-

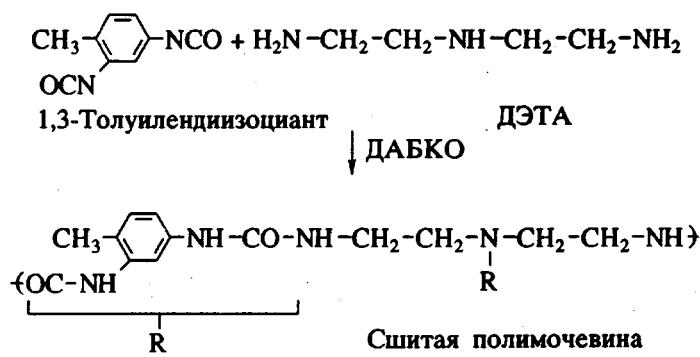


Рис. 4. Схема образования полимера оболочки.

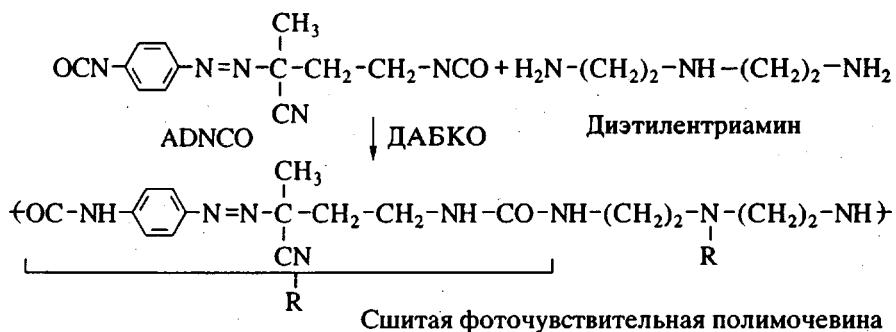


Рис. 5. Схема образования фоточувствительной полимочевинной оболочки из ADNCO и диэтилентриамина.

сиях с помощью ДЦФ заключается в измерении скорости седиментации частиц через вязкую жидкость под влиянием центробежных сил. По массе определяли размеры частиц и их распределение по размерам. Таким путем возможно определение распределения по размерам частиц.

На рис. 12 и 13 приведены кривые распределения для азополимочевиновых и азополиамидных микрокапсул, полученные с помощью измерений на ДЦФ.

Как видно из этих диаграмм, средний диаметр частиц приблизительно один и тот же. Для азополимочевинных капсул он составляет 1.7 мкм, а для полиамидных капсул – 1.6 мкм. В обоих случаях распределение весьма узкое, полидисперсность составляет соответственно 1.9 и 2.0.

Из полученных результатов можно заключить, что средний диаметр микрокапсул определяется угловой скоростью мешалки, при которой получают капсулы [5].

Для получения прочных капсул, устойчивых к механическому давлению, необходимо, чтобы капсулы имели диаметр менее 5 мкм. При средних диаметрах капсул от ~2 мкм можно с уверенностью говорить о том, что их раскрытие имеет место только в результате процесса фотолиза.

**Измеритель размера микрокапсул.** Этот измеритель представляет собой прибор, с помощью которого определяют число и размер частиц диаметром от 0.4 до 100 мкм, суспендированных в проводящей жидкости.

Схема прибора представлена на рис. 14. В сосуд с раствором электролита вставляют капилляр. Внутри и снаружи его помещаются платиновые электроды, к которым подводится постоянный ток, идущий через отверстие в капилляре. Насосом обеспечивается постоянная подача раствора электролита через отверстие в капилляре. В момент, когда частица с очень высоким импедансом (микрокапсула) туннелируется через апертуру, импеданс между двумя электродами резко возрастает. Поскольку интенсивность тока сохраняется постоянной, фиксируется прирост напряжения, пропорциональный размеру частицы, и таким образом их распределение по размерам.

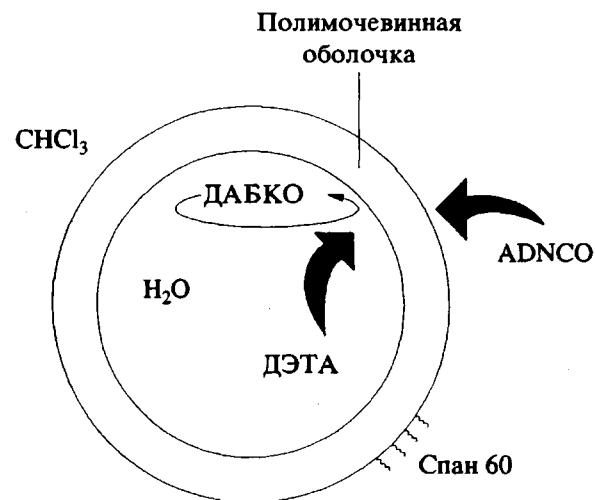
На рис. 15 показано распределение по размерам для капсул азополимочевины. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с измерениями с помощью ДЦФ. Среднечисленный диаметр составляет 1.6 мкм, а полидисперсность ~2.1.

**Электронная микроскопия.** Интересную информацию дает электронная микроскопия. Специальная методика препарирования, основанная на криометодике, позволяет увидеть первоначальную форму капсул. Приведенный на рис. 16 снимок получен при 130 К.

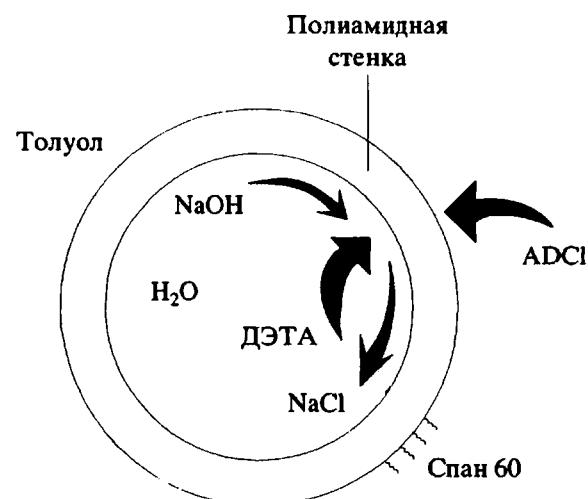
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### Исходные вещества и растворители

В работе [8] описан синтез мономеров с азогруппами. Амин и все растворители использовали



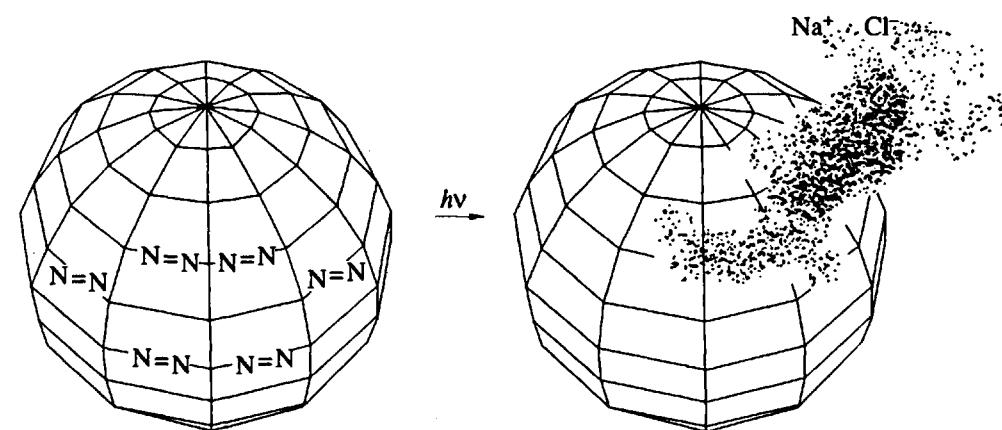
**Рис. 6.** Образование обращенных фоточувствительных полимочевинных микрокапсул.



**Рис. 8.** Образование обращенных фоточувствительных полiamидных микрокапсул.



**Рис. 7.** Образование фоточувствительной полиамидной оболочки из ADCl и диэтилентриамина.



**Рис. 9.** Фотолиз обращенных фоточувствительных микрокапсул. Выделение NaCl после фоторазложения.

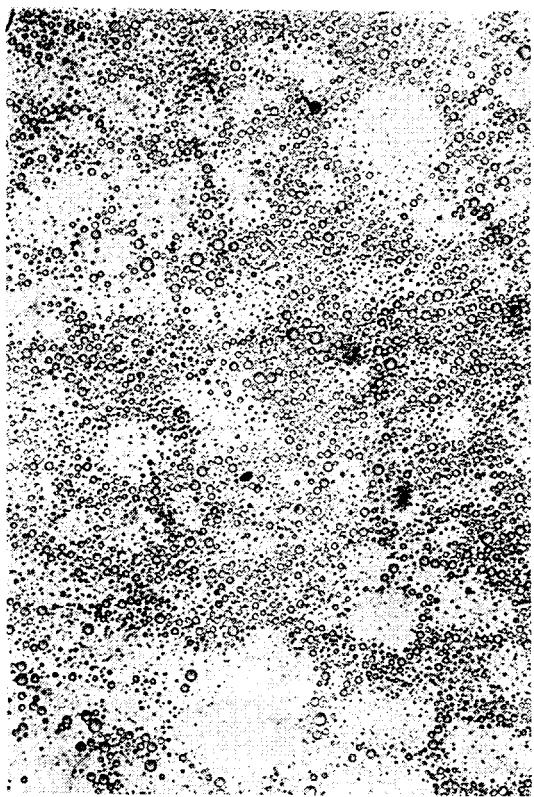


Рис. 11. Оптическая микроскопия микрокапсул ADNCO.

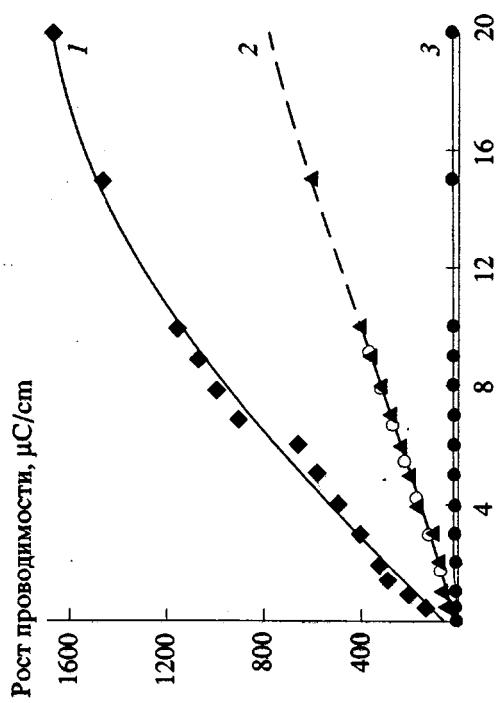


Рис. 10. Измерение электропроводности в ходе облучения. 1 – ADNCO-MK с NaCl, 2 – ADCl-MK с NaCl, 3 – ADNCO-MK без NaCl.

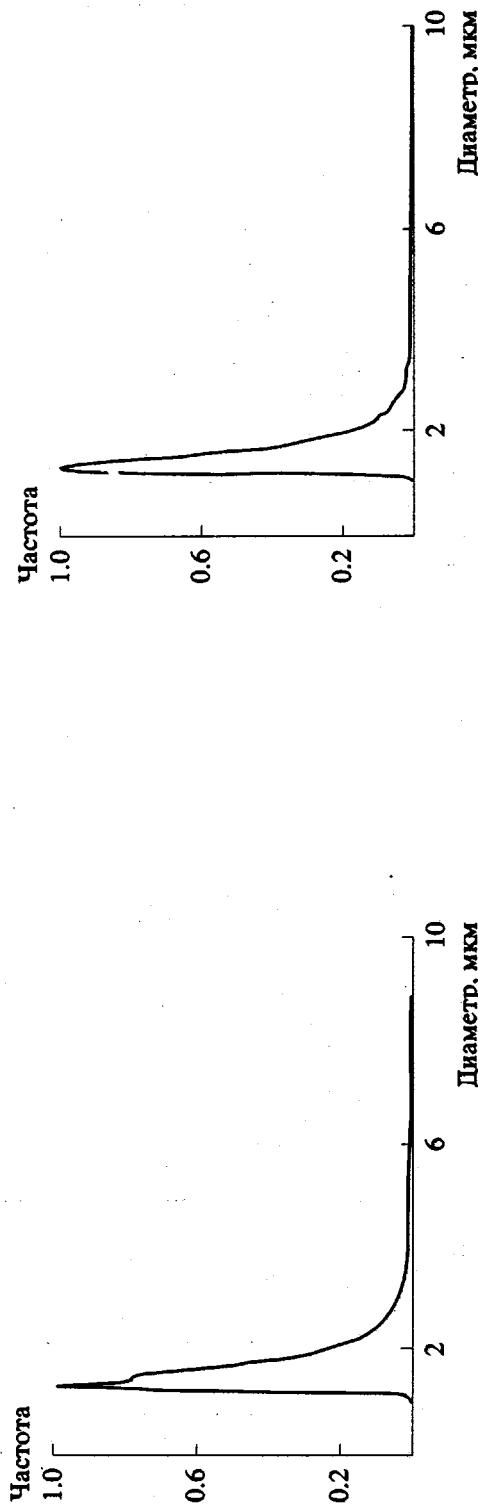


Рис. 12. Распределение по размерам частиц ADNCO микрокапсул (ДЦФ).

Рис. 13. Распределение по размерам частиц микрокапсул ADCl (ДЦФ).

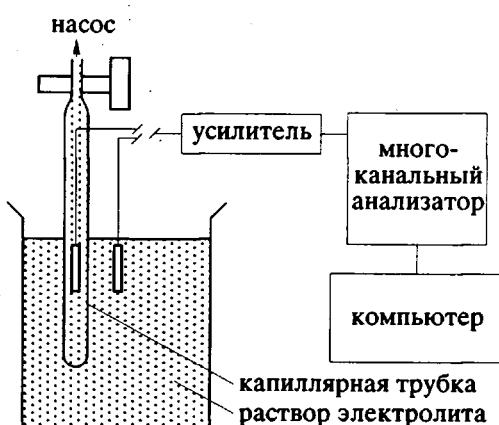


Рис. 14. Схема измерителя по размерам.

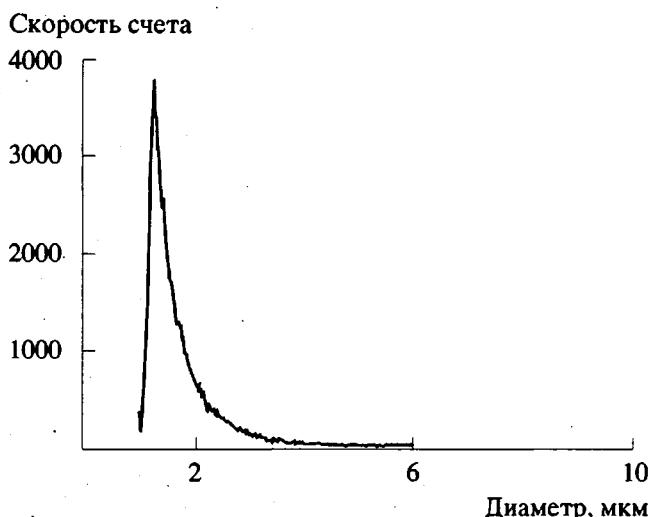


Рис. 15. Распределение по размерам частиц микрокапсул ADNCO (измеритель размеров).

свежеперегнанными. Синтез проводили в затемненном помещении.

#### Синтез микрокапсул

Для синтеза микрокапсул применяли следующую стандартную методику. Особые случаи оговорены ниже.

S1. Диэтилентриамин растворяли в 15 мл дистиллированной воды. При получении полiamидных капсул вводили стехиометрическое количество NaOH. При получении полимочевинных капсул добавляли ДАБКО.

S2. Дихлорангидрид (полиамидные капсулы) или дизоцианат (полимочевинные капсулы) растворяли в 15 мл органического растворителя.

S3. 2% Спана 60 растворяли в 40 мл органического растворителя.

Для синтеза микрокапсул использовали специальный диспергатор (рис. 2).

В диспергатор загружали S1 и S3 и проводили диспергирование в течение 5 мин при скорости мешалки 800 об/мин. К полученной дисперсии быстро добавляли S2. Перемешивание продол-

жали с той же скоростью ~1 ч. Затем дисперсию фильтровали через найлоновый фильтр 0.5 мм для отделения агломератов.

Для переноса полученных капсул в водную среду использовали следующую методику. Вначале супензию микрокапсул центрифугировали в течение 10 мин при скорости вращения 1000 об/мин, после чего полученный прозрачный раствор выливали, а оставшуюся массу микрокапсул перемешивали в 150 мл 20%-ного водного раствора Твина 20. Операцию повторяли дважды для удаления остаточного органического растворителя.

#### Приготовление микрокапсул

##### Обращенные модельные микрокапсулы

S1: 0.34 г ДЭТА (3.3 мл), 80 мг ДАБКО, 15 мл дистиллированной воды.

S2: 0.87 г толуилендиизоцианата (5 ммоль), 15 мл смеси 3 : 1 гексана и хлороформа.

S3: 40 мл смеси 3 : 1 гексана и хлороформа, 0.72 г Спана 60.

При получении капсул, содержащих NaCl, к S1 добавляли 5.0 г NaCl.

##### Обращенные азополимочевинные микрокапсулы

S1: 0.34 г ДЭТА (3.3 ммоль), 80 мг ДАБКО, 15 мл дистиллированной воды.

S2: 1.35 г ADNCO (5 ммоль), 15 мл хлороформа, 1.3 г Спана 60.

При получении капсул, содержащих NaCl, в S1 добавляли 5.0 г NaCl.

##### Обращенные азополиамидные микрокапсулы

S1: 0.34 г ДЭТА (3.3 ммоль), 0.4 г NaOH (10 ммоль), 15 мл дистиллированной воды.

S2: 1.49 ADCI (5 ммоль), 15 мл толуола.

S3: 40 мл толуола, 0.67 г Спана 60.

При получении капсул, содержащих NaCl, к S1 добавляли 4.42 г NaCl.

#### Фотолиз микрокапсул

40 мл водной дисперсии капсул помещали в кварцевую кювету и облучали светом Hg–Хe-лампы на расстоянии 50 см. В перемешиваемую дисперсию был введен электрод кондуктометра.

#### Измерения на ДЦФ

Для измерения на ДЦФ использовали прибор марки "Brookhaven instruments DSP 1000 Particle sizer". В качестве рабочей жидкости в этих измерениях использовали 15 мл циклогексана, скорость вращения диска составляла 500 об/мин. Измерения начинали с введения 0.2 мл органической супензии капсул и заканчивали, когда частицы уже не детектируются.

#### Измеритель размера частиц

В сосуд помещали 150 мл фильтрованного 1%-ного раствора. Затем включали насос и прокачивали через 50 мкм капилляр раствор электролита. Для измерений к раствору NaCl добавляли 0.2 мл водной супензии капсул. Измерение заканчивали после счета 100 000.

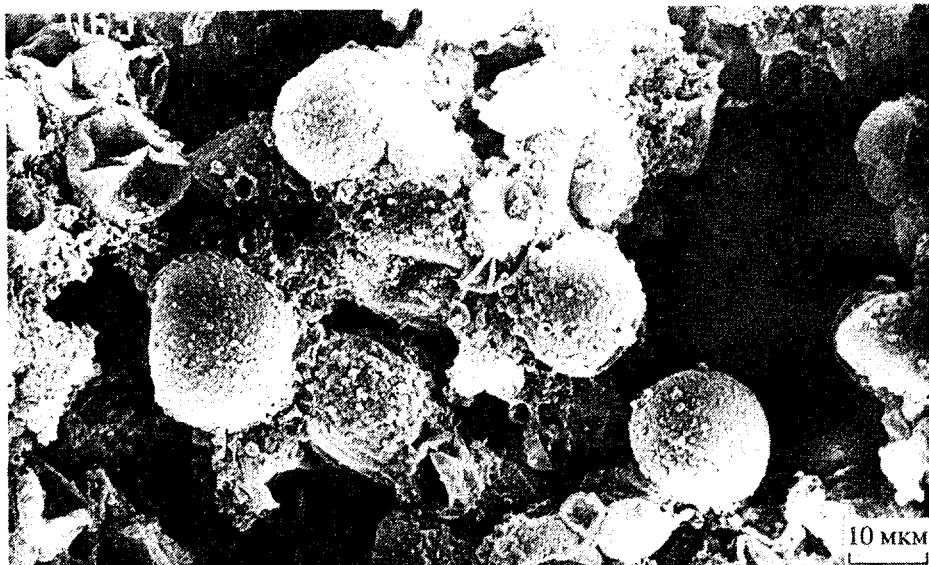


Рис. 16. Электронно-микроскопический снимок фоточувствительных ADNCO-капсул.

#### Приборы

Диспергатор. Смеситель с якорной мешалкой Janke and Kunkel.

Измерения плотности. Chempco AP PAAR OCR-D Oscillating Capillary Rheo-Densitymeter.

Измеритель частиц. Brookhaven instruments DCP 1000.

Распределение по размерам.

Микроскоп. Lritz Laborlux 12 Pol.

Электронная микроскопия. ISM-840 A Scanning Microscope.

УФ-излучатель. Hg-Xe high pressure lamp (150W), PTI A 1000.

Измерения электропроводности. Metrohm 660 conductometer.

Мы благодарны проф. Х. Хоффману из Института физической химии университета Байройта за возможность работы на денситометре и измерителя размеров микрокапсул. Мы благодарны

В. Райхштайну (физический факультет университета Байройта) за электронно-микроскопические снимки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sliwka W. // Angew. Chem. 1975. B. 87. S. 556.
2. Thies C. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering New York: Wiley, 1985. V. 9. P. 724.
3. Sliwka W. // Ullmann's Encyclopaedie der Technischen Chemie. 4th Ed., Weinheim: Verlag Chemie, 1978. V. 16. P. 675.
4. Chang T. M. S. // Chemtech. 1975. V. 5. P. 80.
5. Koishi M., Fukuhara N., Kondo T. // Chem. Pharm. Bull. 1969. V. 17. P. 804.
6. Dauth J. Dissertation. Bayreuth, 1991.
7. Nuyken O., Dauth J., Stebani J. // Angew. Makromol. Chem. (in press).
8. Nuyken O., Stebani J., Lang A. // Angew. Makromol. Chem. (in press).

## Inverse, Photolabile Microencapsulation: Interfacial Polyaddition, Interfacial Polycondensation, Microencapsulation, Photodegradation, and Release Measurements

© 1993 г. O. Nuyken\*, J. Stebani\*\*, and A. Lang\*

\*Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, Technische Universität, München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching, Germany

\*\* Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth, Germany

**Abstract** – Photolabile polyamide and polyurea microcapsules containing azo groups are formed by interfacial polycondensation and polyaddition, respectively. Microencapsulation was performed inversely, meaning that aqueous solutions were encapsulated. The size of the resulting photolabile microcapsules was determined. Their photocleavage under UV light was demonstrated by measuring conductivity.