

# 长链分子对热可逆透明成像材料性能的影响

季长亮 魏杰\*

(北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

**摘要:**以乙基纤维素为基体,长链分子作为添加物,制备了可逆热透明成像材料的热敏层,研究了不同的长链分子对热敏层光学性能及透明温度范围的影响。结果表明,在以4种单组分(硬脂酸、硬脂酸酯、十八烷二羧酸、二十烷二羧酸)和4种复合组分长链分子(十八烷二羧酸和硬脂酸、二十烷二羧酸和硬脂酸、二十烷二羧酸和硬脂酸酯、硬脂酸和硬脂酸酯)分别制得的热敏层中,硬脂酸和硬脂酸酯(质量比1:1)复合体系的综合性能最优,其在白浊状态和透明状态有着很高的透光率对比度,这使得热可逆透明成像材料有着很好的影像质量,同时,它具备较宽的显透温度范围(60~75℃),保证了影像的写入和读出。

**关键词:**热敏材料;记录层;长链分子

**中图分类号:**O631.24

热敏记录材料是一种新型数字影像记录材料,它以加工即时快捷、无化学处理、配套使用的成像装置简单、噪音低等优点而在传真、复制、印刷、医学成像等领域得到广泛应用。透明热敏记录材料是热敏记录材料的新品种,它具有良好的透明性、防粘性和抗划伤性,记录的图像文字清晰、明亮,又大量用于图片的陈列展示、广告宣传、会议交流的投影仪、幻灯等,其制备技术引起了人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。

可逆热透明材料的典型代表是将高级脂肪酸类的长链分子有机物分散于氯乙烯/醋酸乙烯共聚物中,涂于支持体上,干燥后形成热敏层,再涂布保护层。也可以增加粘接层、磁性记录层及光反射层等辅助层。在常温下,涂层为白色不透明,将涂层加热到温度 $T_1$ 时,变为透明,在此温度下缓慢降到室温,整个涂层保持透明状态,即形成透明影像。用热板或热辊将已形成透明影像的材料,加热到温度 $T_2$ ,然后急剧降温到室温以下,在这个过程中,低分子有机物迅速结晶析出,来不及成长,只能以微小的结晶形式出现,致使整个涂层变成白色不透明状态,此为透明影像的消除。这样的操作可反复进行。同时在背面复合有色薄膜,则可形成有色影像<sup>[4-7]</sup>。

图像的可擦性和反复耐久性决定了该材料的使用范围。现有的材料由于多采用一种长链分子<sup>[8-9]</sup>,其透明化温度的范围较窄。本文以乙基纤维素作为基材,长链分子作为添加物,制备了热可逆透明成像材料的热敏层。研究了不同链长的相变分子对热敏层性能的影响。长链分子复合体系的使用增大了热敏层的透明化温度范围,从而增强了其作为记录材料的使用性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

乙基纤维素(ethyl cellulose, EC),分析纯,英国BDH化学品有限公司;硬脂酸(SA),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;硬脂酸酯(PEGDS),上海市轻工业化学研究所;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),长春佳林化工有限责任公司;十八烷二羧酸(ODA),二十烷二羧酸(EDA),分析纯,北京百灵威化学品有限公司;聚酯片基,工业级,中国乐凯胶片集团公司。

### 1.2 热敏记录材料的制备

将EC分散于甲苯和四氢呋喃混合溶剂(甲苯和四氢呋喃的质量比为1:1)中,搅拌使其溶解。然后分别加入一定量的DOP、长链分子,搅拌直至溶液完全透明。将透明溶液以一定的厚度涂布在聚酯片基上,干燥,即制得热敏记录层。

### 1.3 性能测试

采用日立U-3010紫外可见分光光度计测定吸收光谱;采用上海华辰医用仪表有限公司的温度指

收稿日期:2006-06-06

基金项目:国家部委预研项目(JG2002-01)

第一作者:男,1982年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: weij@mail.buct.edu.cn

示控制仪测定温度,控温范围 10~100℃;采用美国 Macbeth 公司的 TD-504 透射密度计测定透射光密度;采用美国爱色丽公司的 404A 型反射光密度仪测定反射光密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 长链分子种类对热敏层光学性能的影响

**2.1.1 透光率** 热可逆透明成像材料的信息记录是利用记录点处透光率与周围透光率的反差来实现的。4 种单组分长链分子体系的透光率如图 1 所示。热敏层的厚度均为 18 μm,添加的长链分子质量为 EC 的 50%(以后讨论的所有体系均同)。由图 1 可知,4 种单组分体系中,在白浊状态下,SA 体系的遮光率最好,PEGDS 体系的遮光率最差,ODA 和 EDA 体系居中。因为 4 种长链分子作为结晶物质,在基体树脂中以微小结晶形式存在,热敏层的遮光主要是因为这些微晶对光线散射造成的,单位表面上分子数目越多,对光散射越多,遮光率越好。由于  $M_{SA} < M_{ODA} < M_{EDA} < M_{PEGDS}$ ,相同质量的 4 种长链分子相比,摩尔质量越低,摩尔数越大,相应的单位面积上分散的分子数目越多。这样散射的光也越多,遮光率也越好。

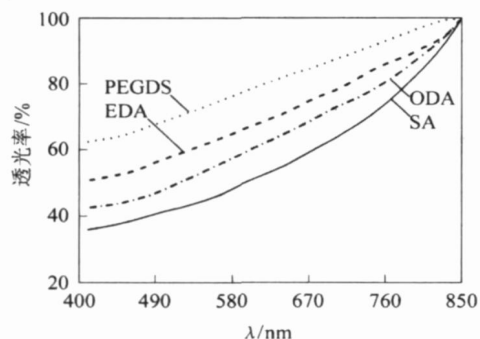


图 1 单组分体系白浊状态下透光率

Fig. 1 Transmittance of single-component systems in the non-transparent state

4 种复合长链分子体系透光率的比较如图 2 所示。复合体系中两种长链分子的质量比为 1:1。由图 2 可知,2 种二羧酸和 SA 复合的体系,遮光率较差,其中以 EDA 和 SA 复合体系的遮光率最差,这是因为 EDA 的摩尔质量较 ODA 的大,在质量相同的条件下,由 EDA 和 SA 复合体系的摩尔数较 ODA 和 SA 复合体系的小,因此前者单位面积上分散的分子数目就少,相应对光的散射弱,遮光率较后者

差。另外,两个由 PEGDS 与 SA 和 EDA 复合的体系遮光率均较好,其中以 SA 和 PEGDS 复合体系的遮光率最好,原理同上。对于这两个添加 PEGDS 的复合体系,由于 PEGDS 具有乳化和分散功能,在复合体系里,其有助于另一种长链分子在基材中均匀分布,这样大大增强了光的散射。

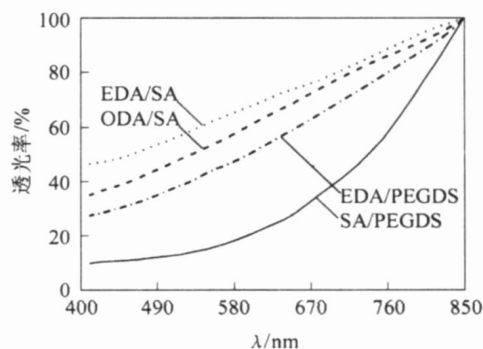


图 2 复合长链分子体系白浊状态下透光率

Fig. 2 Transmittance of compound systems in the non-transparent state

本文进一步研究了添加 SA 和 PEGDS 复合体系热敏层在白浊状态和透明状态的透光率的差别。2 种状态下透光率的对比如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在可见光(400~700 nm)范围内,涂层在透明状态的透光率较高,而在白浊状态的透光率很低,这表明涂层在白浊和透明状态有着较高的透光率对比度,保证了影像的写入质量。

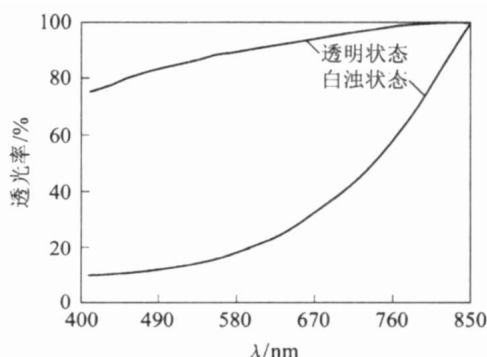


图 3 SA/PEGDS 复合体系白浊状态和透明状态透光率对比图

Fig. 3 Comparison of transmittance between non-transparent and transparent states of the SA/PEGDS compound system

**2.1.2 反射光密度** 为了进一步比较不同体系的透光率,分别测定了反射和透射光密度值。表 1 是 8 种体系在不同颜色光下的反射光密度,其测定方

法是将制得的膜放在标准黑色纸上分别测定膜在白浊状态和透明状态下的反射光密度。反射光密度的值越小,膜的遮光性越好;反之,光密度的值越大,膜的透光率越好。在表 1 中,白光作为混合光,而绿光、红光和蓝光作为单色光。由表 1 可知,对于 4 种单组分长链分子体系,无论白光还是 3 种单色光,由反射光密度的值可知,在白浊状态,SA 体系的遮光性最好,而 PEGDS 体系的最差,ODA 体系和 EDA

体系位居前两者之间。在透明状态,4 种体系光密度的值相差的不是很大,这说明它们在透明状态的透光率相近。对于 4 种复合长链分子体系,由白光和 3 种单色光的光密度值可知,在白浊状态,SA/PEGDA 复合体系的遮光性最好,接下来依次为 EDA/SA 复合体系、SA/ODA 复合体系以及 EDA/PEGDS 复合体系;在透明状态,由光密度值可知,4 种复合体系的透光率相差不大。

表 1 在不同颜色光下白浊状态和透明状态的反射光密度

Table 1 Reflectance density in non-transparent and transparent states in different colored light

样品	白光		绿光		红光		蓝光	
	白浊态	透明态	白浊态	透明态	白浊态	透明态	白浊态	透明态
SA	0.49	1.27	0.49	1.29	0.50	1.28	0.47	1.28
PEGDS	1.13	1.23	1.14	1.25	1.13	1.24	1.12	1.22
ODA	0.79	1.20	0.79	1.22	0.81	1.23	0.76	1.21
EDA	0.88	1.22	0.88	1.21	0.90	1.23	0.85	1.24
SA/PEGDS	0.45	1.26	0.45	1.27	0.46	1.25	0.44	1.27
EDA/SA	0.55	1.23	0.55	1.22	0.66	1.21	0.53	1.22
ODA/SA	0.56	1.21	0.56	1.26	0.58	1.24	0.54	1.21
EDA/PEGDS	0.73	1.23	0.73	1.25	0.76	1.22	0.69	1.24

2.1.3 透射光密度 8 种体系在白浊状态下的透射光密度如表 2 所示。透射光密度的测定以未添加长链分子的 EC 膜的透射光密度作为零密度。光密度越大,热敏层在白浊状态下的遮光率越好。由表 2 可知,对于 4 种单组分长链分子体系而言,SA 体系的 4 种单色光光密度均最大,相应的遮光率最好;PEGDS 体系 4 种单色光光密度均最小,因此遮光率最差;ODA 和 EDA 体系位居前两者之间。对于 4 种

复合体系而言,SA/PEGDS 复合体系的 4 种单色光光密度最大,遮光率最好;EDA/SA 复合体系的 4 种单色光光密度最小,遮光率最差;ODA/SA 复合体系以及 EDA/PEGDS 复合体系位于前两者之间。

2.2 透明温度范围

热敏层的透明温度范围决定了其作为记录材料的实用性。8 种体系的透明温度范围见表 3,总体上看,4 种复合体系的透明温度范围较 4 种单组分体系的均宽;而 4 种单组分体系的透明温度范围相差不大,EDA 的透明温度范围最宽,其次为 ODA、PEGDS 和 SA。但总体上 4 个体系的相变温度范围都很窄。在 4 种复合体系中,EDA 与 SA 复合体系的最宽,其次为 ODA/SA 复合体系、EDA/PEGDS

表 2 在不同颜色光下白浊状态的透射光密度

Table 2 Transmittance density in the non-transparent state in different colored light

样品	红光	蓝光	黄光	绿光
SA	0.18	0.11	0.09	0.10
PEGDS	0.03	0.03	0.02	0.03
ODA	0.13	0.08	0.06	0.06
EDA	0.09	0.06	0.03	0.06
SA/PEGDS	0.18	0.09	0.08	0.11
ODA/SA	0.10	0.06	0.06	0.07
EDA/SA	0.07	0.05	0.04	0.03
EDA/PEGDS	0.09	0.04	0.04	0.07

表 3 8 种体系透明温度范围

Table 3 Transparent temperature range of eight systems

种类	温度范围/	种类	温度范围/
SA	4	SA/PEGDS	16
PEGDS	4	SA/ODA	17
ODA	5	SA/EDA	18
EDA	6	EDA/PEGDS	16

复合体系以及 SA/PEGDS 复合体系。因为热敏层从白浊状态到透明状态的转变是由加入的长链相变分子由结晶态到无定形态转变造成的,复合体系中 2 种长链相变分子的相变温度不同,使得复合体系在表观上热敏层的透明温度范围变宽。

图 4 是 SA 与 PEGDS 复合体系透光率与温度的关系图。由 4 图可知,该热敏层在 30℃ 以下处于白浊状态,此时涂层有很低的透明度,随温度升高,涂层的透明度逐渐升高,到达 60℃ 时,涂层的透明度最大,在 60~75℃ 范围内,涂层的透明度保持不变,此即为涂层的透明温度范围。一方面,若在 60℃ 时,开始缓慢降温,涂层仍保持透明状态。另一方面,若在此温度下继续升温,涂层的透明度将逐渐降低,升温至 78℃ 后开始降温,涂层的透明度继续降低,直至室温下回到白浊状态。

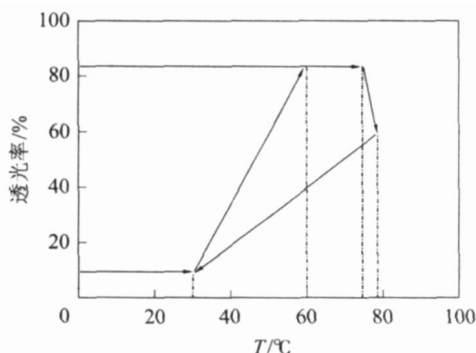


图 4 SA 和 PEGDS 复合体系的透光率与温度的关系

Fig. 4 Transparency of SA/PEGDS compound system as a function of temperature

### 3 结论

在单组分的 SA、PEGDS、ODA、EDA 和 4 种复配体系中,SA 和 PEGDS(质量比 1:1)的复合体系具备较好的遮光率,并且其在白浊状态和透明状态有着很高的透光率对比度,作为热敏层使用时,使热可逆透明成像材料具备较好的影像质量。同时,它的透明温度范围为 60~75℃,较宽的温度范围保证了影像准确地写入和读出。

### 参考文献:

- [1] 张邦彦.透明热敏记录材料制备技术[J].影像技术,2003(3):9-12.
- [2] 杨长吉.非冲击式印刷和热敏成像技术的发展概述[J].影像技术,1998(2):7-11.
- [3] 杨长吉.可逆性热敏成像材料[J].影像技术,2000(1):4-10.
- [4] 陈胜恩.热敏记录材料的应用及技术动向(一)[J].信息记录材料,2000(1):42-47.
- [5] 堀田吉彦.可逆性感热记录材料:日本,6-312577[P].1994-11-08.
- [6] 山口光南.热可逆性记录媒体:日本,6-297841[P].1994-10-25.
- [7] 山岗亚夫,玉置信之.高分子薄膜系可逆记录材料の现状[J].染料と藻品,1995,40(3):3-18.
- [8] 石田恒一,渡边一生,土田秀树,等.热敏记录材料及其制备方法:中国,01802667.2[P].2003-01-01.
- [9] 川上浩.热敏记录材料:中国,03107914.8[P].2003-12-17.

## Effects of different long-chain molecules on properties of thermally-reversible transparent imaging materials

J I ChangLiang WEI Jie

(Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,  
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A thermo-sensitive recording layer of a thermo-reversible transparent imaging material was prepared by mixing different long-chain molecules in ethyl cellulose solution. The optical properties and transparent temperature range of four single-component systems and four compound systems with different long-chain molecules were studied. The results showed that the system stearic acid/polyethyleneglycol distearate (PEGDS) (in a ratio 1:1) was the best of all eight systems, with a marked contrast between transmittance of its non-transparent and transparent states, giving a good imaging performance. Furthermore, it had a wide transparent temperature range (60~75℃), which facilitates reading and writing of the imaging.

**Key words:** thermo-sensitive materials; recording layer; long-chain molecule