

色彩微胶囊液晶膜的研究

谢淑云 金昭廷 彭传才

提 要 本文简要叙述色彩微胶囊液晶膜的研究, 以及利用该膜进行色彩图案象显示的基本原理和测试结果。此膜为进行各种场强分布分析提供方便, 同时也为各种热效应提供较为直观的判断手段。此膜的应用领域较广, 很有推广价值。

引 言

采用微胶囊法^[1]是将分子排列具有螺旋结构、显著温度效应及左右旋的圆偏光选择散射性能的胆甾相液晶, 进行封装制成具有一定厚度的色彩微胶囊液晶膜, 此膜背面再作有吸收能量的电阻衬底, 既可对微波电磁场、激光场、声场等各种场强能量, 进行从红→黄→绿→兰→紫的不同色彩图案象显示, 能较直观地、简便地判断各种场强分布, 为有关各种场强辅助设计与分析判断, 提供有利手段; 此外, 不配有电阻吸附的液晶薄膜, 可用来直接探测温度梯度变化, 比如, 作成温度自动记录仪和热寻址大屏幕显示等^[2]。

根据胆甾相液晶种类和混合物配比不同, 可使它呈现的温度区域从几十度到几百度(国外已作到 $-20^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$)^[1]较宽的范围, 用于对各种材料结构的不连续性分析(即无损探伤)^[3]、电子线路和装置的热分布的非破坏性检查^[4]、体温的测定^[5]、及疾病部位的诊断等医学检查^[6]、和玩具、广告、建筑涂料等, 也有的利用选择反射特性制成了光学滤波器^[7]和热色透镜报警器、闪光器件^[8]等等, 国外已有广泛应用。目前国内只在测乳癌、无损探伤等方面有应用, 其它方面的应用尚不多。

我们曾利用胆甾相液晶的显著温度效应和独特的光学特性, 制成了一定厚度的测微波能量的微胶囊液晶膜, 利用此膜进行了微波电路设计的场分布分析(见图9示意图), 为微带天线方向图的确定, 提供了可靠的定性分析方法^[9](见图10示意图)。此方法经初步推广使用, 受到有关人员的欢迎。又利用此液晶膜, 对节制生育的微波照射器进行了微波场强分布的分析(见图11和图12所示,)比用试管测温度既方便又直观, 经数百例的临床实验, 反映良好。也曾做过相似人表皮温度的 $30^{\circ}\sim 34^{\circ}\text{C}$ 范围的温度液晶膜, 为人体针灸经络变化提供分析手段。(与湖南省中医学院协作)。

总之, 色彩微胶囊液晶膜的应用, 越来越广泛, 它具有长期使用方便, 既经济又实用的特点, 很有推广价值。

一、色彩热图象显示原理

目前,把胆甾相液晶一种或几种混合做成薄膜后,根据应用不同,大体分为二类,一类为带有吸附层(电阻层)的液晶膜,这种膜直接用于探测各种场强分布;另一类只是单纯的液晶膜,作为探测温度效应用。二者显示的色彩图象的基本原理是一致的。

1. 独特的光学特性

胆甾相液晶具有双折射和选择反射、极大旋光性、圆偏光二向色性等光学特性。

胆甾相液晶物质的分子结构结合非常脆弱很易解离。因此,即使是一个微小的扰动干扰了分子间的脆弱结合力,也会显著地改变其散射、透射、双折射、圆偏振光的二向色性,旋光性以及颜色等的光学性能。

当白光入射到具有螺旋结构的胆甾相液晶后,就有选择散射性,其入射角与反射角的关系如图1所示。若晶液的螺距(P)为固定值时,所得到的最大反射强度由下式表示:

$$\lambda_m = n \cdot P \cos \frac{1}{2} \left\{ \sin^{-1} \left(\frac{\sin \phi_i}{n} \right) + \sin^{-1} \left(\frac{\sin \phi_s}{n} \right) \right\}$$

式中 n 为液晶折射率, ϕ_i 为入射角, ϕ_s 为反射角, P 为螺距。

根据上式,当把白光入射角定为($0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$)而散射角也看出不同,相应波长的颜色也有差异,如图2所示。从图2中看出,因入射角,反射角不同,也必然引起相应的

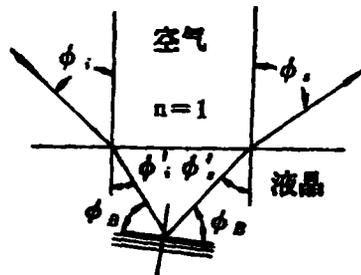


图1 胆甾相液晶散射角的关系

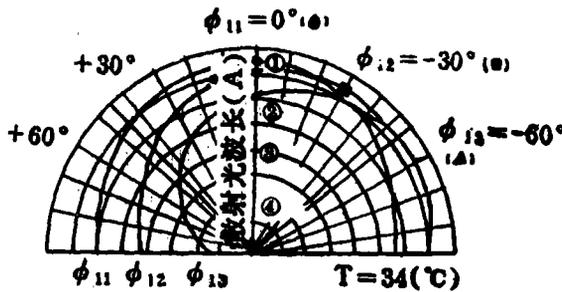


图2 入射角 $\phi_i = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ 时散射角有不同与胆甾相液晶膜颜色变化关系

图中①—6000(黄), ②—5500(绿)
③—5000(蓝), ④—4500(蓝紫)

颜色差别^[10]。这一特性是色彩图象显示的重要因素之一。但同时必需注意,在不同照射方向与观测方向,其颜色也不相同。

胆甾相的另一不寻常特性是旋光性极强,是其他旋光性材料的许多倍。比如旋光性石英在可见光谱范围内将偏振平面旋转20度/毫米,而在胆甾相结构中能使偏振平面旋转达18000度/毫米(或50转)。

与旋光性有关的是圆偏振光的二向色性。这是指非偏振光入射在胆甾相液晶上后，被分成一个分量的电矢量是顺时针旋转（右旋）的，另一个是逆时针旋转（左旋）的。从图3中看出，二种成分光一个被透射（即右旋），而另一个被散射（即左旋）。由此看出了胆甾相液晶的圆偏振光的二向色性，即对左旋或右旋的圆偏振光的选择散射性。同时又要注意胆甾相液晶本身的结构是左旋或是右旋，这就是说，当一波长右旋偏振光

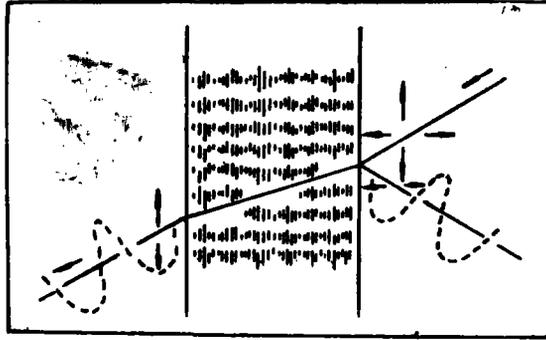


图3 非偏振光入射液晶上‘透射光是右旋圆偏振，
反射光是左旋偏振

入射在右旋的液晶上或者左旋偏振光入射在左旋液晶上，其反射光不改变旋转方向，无透射光；如果右旋偏振光入射在左旋的液晶上，或者左旋光入射在右旋的液晶上，其反射光将改变旋转方向，而透射光不改变方向；如果线偏振光入射在右旋的液晶上反射光为右旋，透射光为左旋，对右旋液晶则相反。因此在选用几种胆甾相液晶，组成混合物进行色彩显示时，必须首先了解每种成分的结构状态，也就是必须清楚是左旋还是右旋的，不能把左右旋的两种配在一起，这将起抵消作用，达不到预期色彩显示的目的。

2. 液晶材料的显著温度效应

胆甾相液晶具有独特的另一特征是显著的温度效应，此种材料随着温度的微小变化，它就有相应的螺距改变，也就是说，胆甾相液晶的螺距也随温度而变，可利用颜色的变化指示温度。反之也可因温度差异显示颜色不同。

胆甾相材料在各向同性的液相内是无色的，但经过相变温度冷却过程中，在反射光中可看到有些材料是具有彩色的。有紫、兰、绿、黄、红的色彩变化。我们就是利用这样的材料进行色彩图象显示的。另外，选择材料时，要考虑有些胆甾相液晶材料对温度变化与前边提的不同。比如有的在冷却时从红变到绿；也有的从红变到绿再变到兰或从红到绿又返回红，或者原来是兰的变到绿再到红，这要根据不同应用进行选择，使原每种彩色与胆甾相材料的一个准确温度相对应。彩色变化率、特定彩色出现的温度，以及移动的方向都是可以人为规定或预断。变换材料配比可以得到所希望的不同色彩显示。

胆甾相液晶的反射波长随温度变化如图6、7所示。从图中看出，各条曲线表示不同液晶的不同反射波长与温度的关系，同时也看出颜色上的差异，其中黄色光谱宽度特别窄，实验证明液晶相呈现的黄色温度范围也很窄，胆甾相液晶的螺距，在可见光波长范围内从 $3000\text{Å} \sim 5000\text{Å}$ 之间色彩变化，以此进行热图象色彩分析判断^[11]。但颜色变化没有使温度等分，所以此种方法尚不适用于作温度的定量测量。

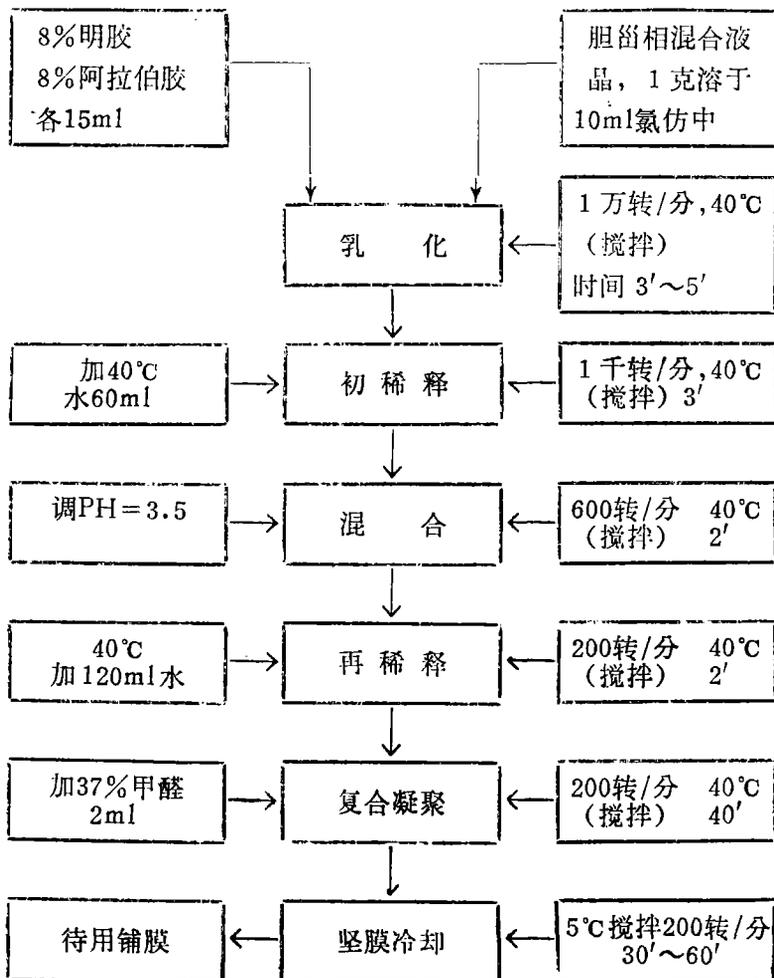
二、微胶囊液晶膜的工艺探讨

制备微胶囊工艺有多种方法,但对我们来说是陌生的,经查阅国内外资料,我们选用了复合凝聚法^[1],经近一年来的反复实践,终于作出了色彩微胶囊液晶膜。

1. 材料的选择

构成胶囊的主要材料为核材及壁材。核材一般为:水溶性和非水溶性固体;非水溶性液体溶液;及固体的分散液或分散胶体。我们采用非水溶性的液体,即胆甾相液晶的氯仿溶液。壁材一般具有成膜性能的天然或合成聚合物、如明胶、阿拉伯胶、羧甲基纤维素,乙基纤维素,醋酸酐酸纤维素,聚乙烯醇,聚乙烯基醚,苯乙烯,氯乙烯,环氧树脂,聚乙烯,聚丙烯、聚酯、聚丁二烯等,我们用明胶,阿拉伯胶、聚乙烯醇,苯乙烯、甲乙基纤维素,三聚氰酰胺等进行了尝试,在一般条件下选用较为经济的明胶与阿拉伯胶为宜,若从高温、防潮、绝缘性方面考虑三聚氰酰胺合适^[12]。

2. 制胶囊工艺流程



在上述实施过程中我们体会到,要获得较满意的胶囊膜,首要的是注意控制混合液PH值的调节,PH值高不产生复合凝聚,PH值偏低,复合凝聚不彻底,其次是交联、硬化过程,也就是一定要使混合液充分冷却,使封装的胶要硬化,观察封装的优劣,可用显微镜进行检查。其封装后的显微放大图形如图4。图4中的1—液晶,2—胶膜。第三点要控制好液晶分子被搅碎后的颗粒大小,也就是要使所封装的液晶分子尽量大小均匀,封装的厚薄一致,目前国外已作出 5μ 的微胶囊小球,而我们国内目前只能作到 20μ 以上,因此对于高速搅拌速度的控制,也是不能忽视的。

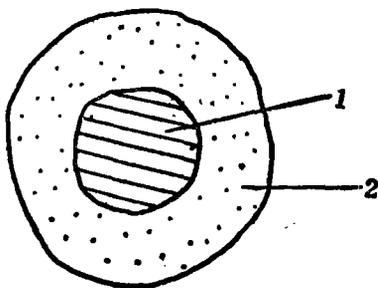


图4 封装后液晶分子小球放大图形

3. 铺膜的有关问题

铺膜的方法也有多种,国外采用丝网漏印法较多,国内加工量少,大部分是采用手工涂敷,这种方法缺点是均匀性差。我们用甩胶机试过,小面积展膜可以作的很均匀,但有浪费材料的缺点。

所得到的液晶胶悬液,要经离心沉降后,再用8%~10%明胶溶液,按着一定比例混合,保持在 40°C 条件下,经均匀搅拌后涂膜。

涂膜的衬底,一般用薄的聚酯膜,有透明的和色彩两种,我们采用深兰色的聚酯膜。关于底膜的厚薄由用途不同而异。

微胶囊液晶膜与衬底聚酯膜粘附必须要牢。否则对测试效果影响较大,因此一般是采用衬底膜进行敏化处理,或者涂上一层极薄的粘接剂,但对粘接剂的要求必须不与明胶起化学反应,又要无色透明,国外应用很广泛,我们目前还在试验阶段。

4. 微胶囊液晶膜结构图

图5中表示:

1—明胶的胶膜,

2—混合胆甾相液晶,

3—深兰色衬底膜。如为使此膜使用寿命加长,可用在微胶囊膜的上面再加一层透明薄膜。

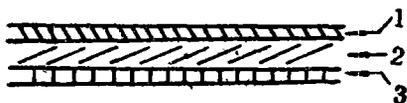


图5 微胶囊液晶膜断面图

三、液晶微胶囊初温测试及实用例

我们分别对不同初始温度的液晶膜,进行了初温测试。

1. 反射波长随温度变化

液晶膜色彩显示的规律是随反射波长减小,色彩由红→黄→绿→兰→紫的从低温到高温进行显示,其测试结果如下:

图6表示微胶囊液晶膜,初始温度为 30°C (图中(1))、 31°C (图中(2)),表示了不同温度区间内色彩的变化情况。

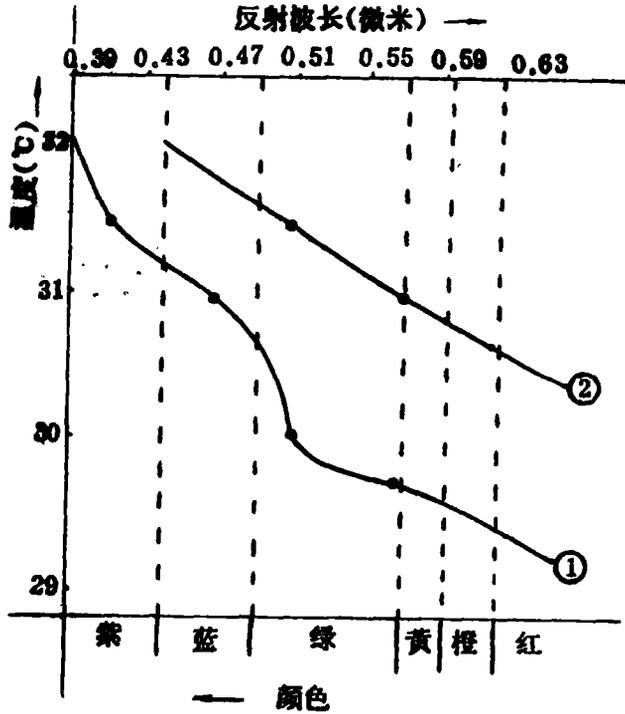


图 6 初温为30℃和31℃色彩分布曲线

有关初始温度的标定或选择，目前我们还没有严格标准，因此在初温的颜色判断中，还存在着一定的误差。有待今后改进。

具体测试数据分别为：

初始温度为30℃	颜色
29.25℃	铁灰
29.75℃	浅绿
30℃	绿
30.75℃	淡兰
31℃	兰
31.5℃	深兰
32℃	紫

初始温度为31℃	颜色
30.75℃	红(稍黄)
31℃	黄
31.5℃	绿
32℃	兰

初始温度为35℃	颜色
35℃	绿黄色
35.5℃	深绿色
36℃	兰
36°以上	紫色

初始温度为38℃	颜色
37.5℃	黑红
38℃	淡绿
38.5℃	绿
39.5℃	淡兰
40℃	兰
40℃以上	紫

从图6、图7中看出，我们实验得到的也是黄色的温度范围较窄，而绿色、红色光谱宽度较宽，液晶相呈现的绿、红色也较宽，人们也往往用这二种色彩作为某种液晶材料的初始温度标准。

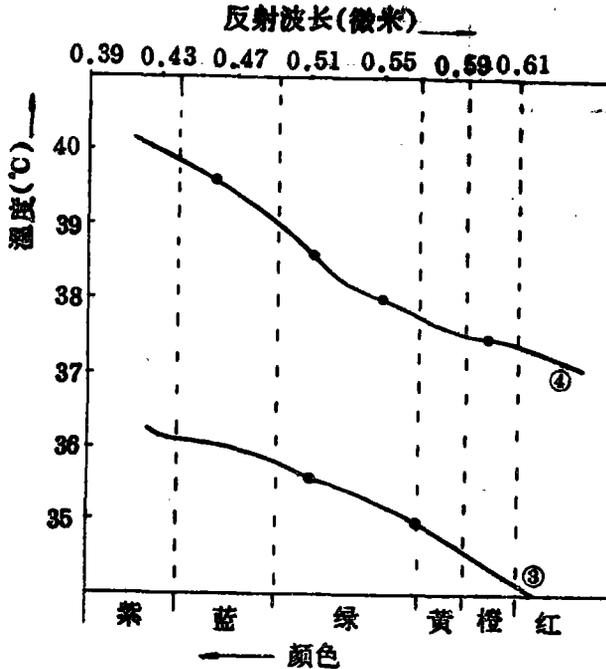


图7 初始温度为35°C, 38°C色彩分布曲线

2. 响应时间

一般液晶由下式定义：

$$\lambda = \lambda_0 - |\lambda_1 - \lambda_0| \exp(-\beta T)$$

式中 λ 是时间为 T 时最大强度的反射波长， λ_0 是稳定状态下反射波长， λ_1 是加热前的反射波长， $1/\beta$ 是时间常数，一般认为 $0.1 \sim 0.2$ 秒。

我们是采用降温法测响应时间。使用时必须注意液晶的响应速度。我们使用的材料响应速度一般在 0.2 秒 ~ 0.5 秒之间。

3. 几种实用例

我们分别对微波波导管（波导口径为 $10 \times 23 \text{mm}^2$ ）的场分布，警戒雷达接收机中 L 波段的带阻滤波器微带线的场分布、微带天线辐射场的分布以及计划生育用的微波辐射天线场的分布进行了探测，其测试结果如图8、图9、图10、图11所示的示意图及图12照片。

棒状天线测试条件：

输入功率：50mW，工作频率2450MC，

驻波 < 2 ，场分布波型为 H_{10} 型波、液晶膜初始温度为 35°C 所显示的颜色照片如图12所示。照片中椭圆内为紫色边缘部份是绿黄红色。

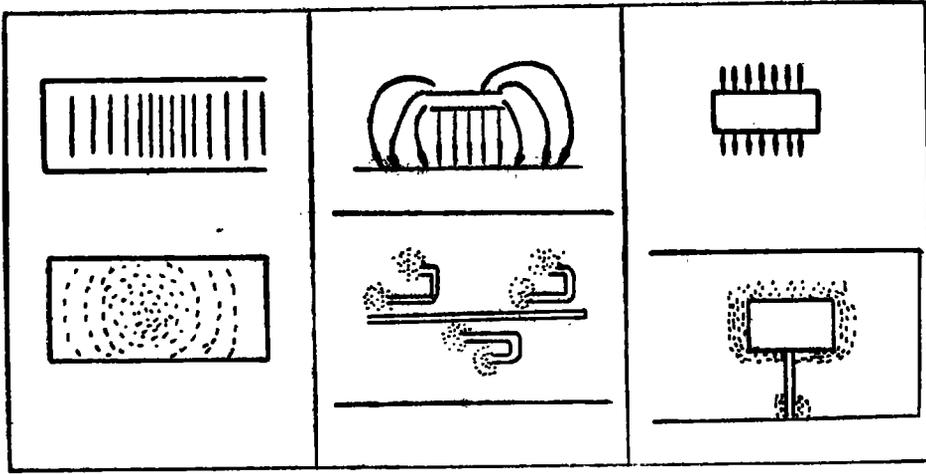


图 8 波导管场分布示意图。

图 9 微带滤波器场分布示意图

图 10 微带天线场分布示意图

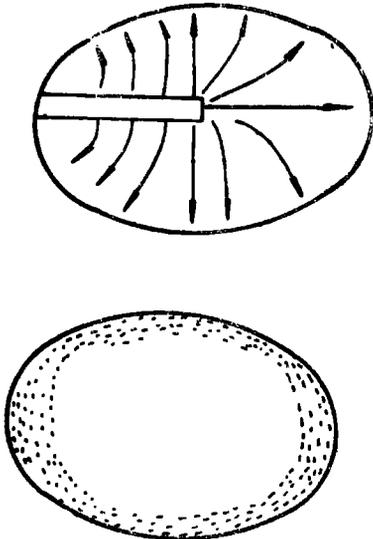


图 11 棒状微带天线场分布示意图

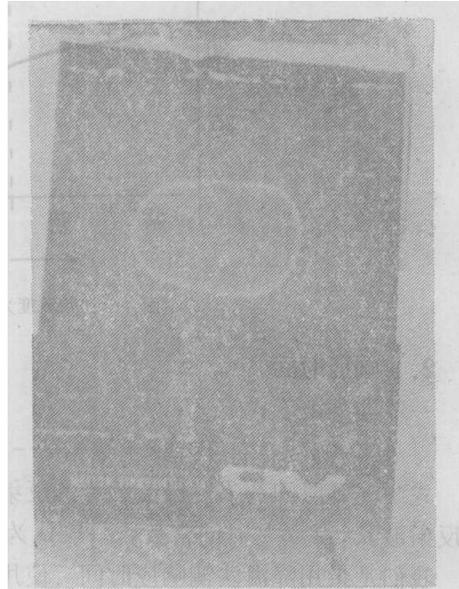


图 12 棒状天线场分布液晶显示照片

四、讨 论

用色彩微胶囊液晶膜作为探测器（或称色彩温度传感器），突出特点经济、方便。它是一种较为适用的定性分析器件，同时它又具有长久使用反复性比较好的优点，如果不采用包封的微胶囊法，因液晶为高分子聚合物，易分解，不能长期反复使用，最长用不到三个月就失效，而采用包胶法可使用一年以上，重复性非常好。

另一特点是包胶后的液晶温度显示应用更广泛，比如可以作成液晶微胶囊感光材料^[13]，具有选择散射性能的合成涂料^[14]，建筑上用的液晶聚氯乙烯树脂板^[15]，和热

塑性材料^[16]，印刷与显示上用的液晶墨水^[17,18]，等等。

胆甾相液晶被胶包封后，对其色彩的鲜艳程度和灵敏度（响应时间），有一定影响，为了弥补这一不足，在制微胶囊工艺中，一方面要注意胶球包封后的直径尽量小（ 5μ 左右），又尽量均匀，胶球大小最好要一致，另外包封的胶尽量透明而薄，而不要有针孔及包封不上的现象。加之液晶配方上的改进，是可以提高鲜艳程度达到理想目的。

最后为使其使用的寿命加长，还应选择适当的粘接剂和上下再加一层透明薄膜，达到即实用又耐久的目的，目前这一工作已有进度。

由于水平所限，有关这方面的工作作的还不多，加之受材料及有关测试设备的限制，尚未作系统分析，有不足之处请批评指正。

参 考 文 献

- [1] 日特许公报：昭50—11344.
- [2] J.A.Asars, Brit 1, 119253 (29, 6, 1965).
- [3] W.E.Woodmansee, Mat, Eval, 24, 564 (1966).
- [4] La.Marr Sabourin NASA Accession No N66—34137.
- [5] 日特许公报：昭48—97777.
- [6] T.W.Davison, K.L.Ewing, J.Ferguson, M.Chapman, A.Can, C.C. Voorhis, Cancer 29, 1123 (1972).
- [7] J.Adams, W.Haas, J.Dailey, J.Appl Phys, 42, 4096 (1971).
- [8] Asani Glass Co, Ltd, Brit 1, 385, 294 (25, 5, 1972).
- [9] 谢淑云、金昭廷、彭传才，电子科学1983年2期.P94.
- [10] J.L.Ferguson; Appl, Opt, 7. 1729~1737 (1968).
- [11] United States Patent 3401262 (Sept, 10, 1968).
- [12] 日特许公报：昭49—18914.
- [13] 日特许公报：昭49—20967.
- [14] 日特许公报：昭50—4370.
- [15] 日特许公报：昭48—19488.
- [16] 日特许公报：昭48—44177.
- [17] 日特许公报：昭48—49502.
- [18] 日特许公报：昭50—101110.

Investigation of the Colour Liquid Crystal Film with the Encapsulations

Xie Shu-yun Jin Zhao-ting Peng Chuan-cai

Abstract

This paper briefly relates the investigation of colour liquid crystal film with encapsulations as well as the principle and the measured results of the colour thermal display images. The film is conveniently used to analyse the distribution of the several fields. It is also used as a visual estimate method of all sorts of the thermal effects. The applicability of the film will be wide, its spreading will be very valuable.