

胆甾型液晶微胶囊膜的制备及应用

中国科学院生物物理研究所五室液晶微胶囊组

液晶是介于液态与固态之间的一类有机化合物。根据其结构特性,液晶又能分为近晶型、向列型和胆甾型。胆甾型液晶主要是胆固醇和其它固醇类的衍生物,其分子呈扁平状,排列成层。层间的厚度为几个埃,层内分子互相平行。分子长轴平行于层的平面,层与层之间分子长轴取向有偏转,分子长轴排列方向相同的层之间的距离称为螺距。胆甾型液晶的螺距为几千埃,它与光波长相当。此螺距随着温度、电磁场、化学蒸气、应力而灵敏地变化,螺距的变化相应地产生了光反射、散射、圆二色性、双折射、旋光性等一系列的光学性质变化。

胆甾相液晶的热敏性是应用最广的一种特性。微弱的温度变化引起螺距相应变化,当螺距和光的某一波长一致时就产生强烈的选择性反射。温度上升螺距变短,最大反射光波长向短波移动,依次为红黄绿蓝紫的变化。每种胆甾型液晶有其一定的显色温度范围及温度灵敏度。为了扩大使用范围,可以混合多种液晶材料得到更合适的显色温度范围和温度灵敏度。目前已发现成千种纯的或混合的胆甾型液晶物质。能制成 -20°C 到 250°C 温度范围内的灵敏度为 0.1°C 的各种液晶配方^[1]。

胆甾型液晶在使用时,先把液晶溶于有机溶剂中,然后均匀地涂在黑色底膜上,如果被测物体为黑色,可直接涂于被测物体上。若被测物质不是黑色,可在液晶中加上黑色物质,然后直接涂于被测物体上。由于这类物质很不稳定,容易受环境中水蒸气、二氧化碳、紫外线和化学蒸气等影响,寿命仅数小时,因此进行测量时很不方便。为了解决稳定性问题可采用多种保护方法,其中微胶囊技术是有效方法之一。它的优点在于:

(1) 把液晶系统变成拟固态(Pseudo-Solid),即制成液晶颗粒微胶囊的悬浮液,可以随意地取用以及涂布于不同材料上而形成各种薄膜,使用方便。

(2) 由于液晶被包在囊内而不与环境接触,减少了表面的污染,尤其对紫外线的保护,大大延长了寿命,通常可达数年。

(3) 提供了热操作过程的可转换性;在上百万次使用后不会产生指示的衰退疲乏。

(4) 避免灰尘等污物颗粒落在上面以及防止接触碰摸产生损伤。

(5) 允许在一给定位置同时使用响应不同温度范围的各种液晶系统。

(6) 减少了易燃烧和有毒溶剂的需要量。

(7) 降低了颜色观察的角度依赖性。

(8) 避免了非包囊液晶在工作温度时可能产生的混合液晶的大面积结晶,使其中一种材料从混合体中分离出来,影响了混合体的组成和色温关系以及灵敏度。

微胶囊化的液晶有上述很多优点,大大地扩大了使用范围,但包囊后也能部分地影响液晶色彩和灵敏度。

一、胆甾型液晶微胶囊膜的制备

1. 微胶囊化

微胶囊技术是由美国 NCR 公司发明的,于 1954 年首先应用于无磷复写纸。微胶囊化可采用复合凝聚法,界面反应法,物理方法等不同方法制备^[2]。微胶囊化的主要过程是把有毒的或活性物质封装在某些材料里慢慢地释放或起作用。同时也起到了机械保护活性物质的作用。把胆甾型液晶用一定方式封于明胶中即称为微胶囊液晶(MELC)。我们采用了复合凝聚

法,其过程简图(图1)如下:

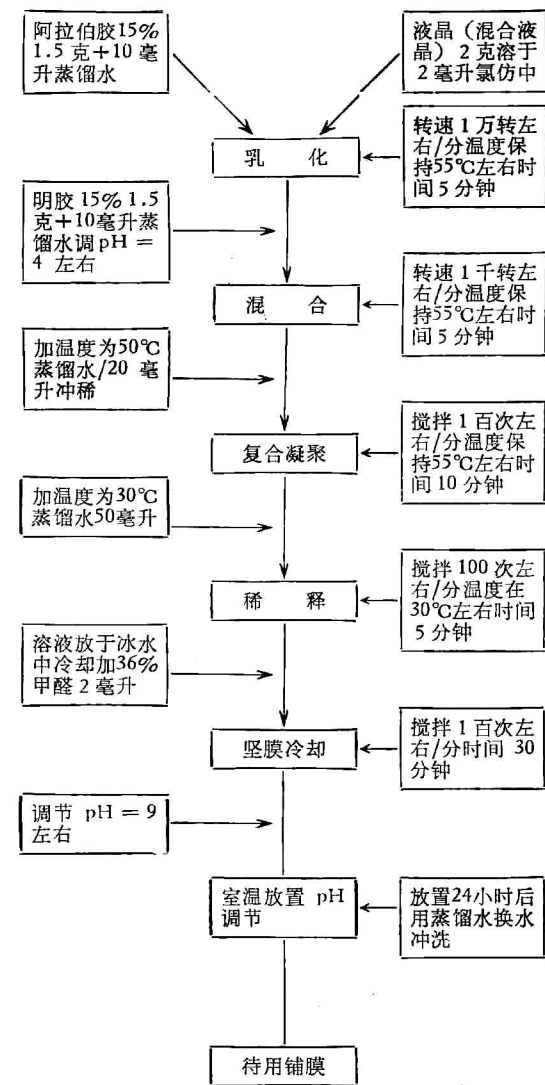


图1 微胶囊制备工艺简图

使用的混合液晶材料为油烷基胆甾基碳酸酯(COC),壬酸胆甾酯(CN),苯甲酸胆甾酯(CBz),根据温度及灵敏度需要按一定比例混配。表1为我们包裹后使用过的几种配方。

微胶囊化形成的胶囊如图2所示,大部分颗粒直径在10—30微米范围内。若颗粒不均匀,也可以用尼龙筛进行筛选。我们也试验了把液晶、阿拉伯胶和明胶混在一起进行乳化,也得到了同样好的效果。

微胶囊过程中形成的囊的大小、形状、外囊的厚度、氯仿的含量、包裹的紧密程度等对于显

表1 混配后的液晶微胶囊温度范围

COC	CN	CBz	包裹后温度范围
65%	25%	10%	22℃—26.2℃
55%	35%	10%	24.2℃—28.7℃
45%	45%	10%	26.5℃—30.5℃
39%	51%	10%	29.5℃—34.2℃

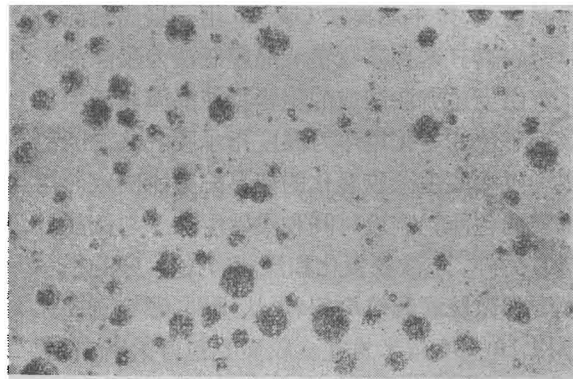


图2 液晶微胶囊的显微照片 240×

色以及温度范围、灵敏度都会产生一定的影响。

2. 涂膜

微胶囊化制备的液晶胶囊悬浮液,经静置沉降,把上层的水倒出形成液晶微胶囊浆液。取此浆液和1%明胶溶液以4:1体积混合,温度保持在50℃以上,均匀搅拌,即可用于涂膜。

液晶微胶囊膜由三层组成,如图3所示。



图3 微胶囊膜切面示意图

涂膜方法有两种,具体步骤如下:

(1) 正涂法

取黑色底膜,涂黑是为了增加吸热效果以及便利观察颜色变化和避免杂散光,其材料为染为黑色的涤纶膜、赛璐珞膜、塑料膜、金属膜、木材、纸、玻璃等,其厚度可根据不同的要求而选定。把底膜清洗干净,再把浆液和明胶混合液均匀地涂于底膜上,等彻底干后,再用一定浓度的火棉胶溶液均匀地涂于液晶层上,干燥后

成为一层透明顶膜层,这样制成的微胶囊液晶膜称为正涂法。

(2) 反涂法

取一透明顶膜层,材料为天然的或合成的不溶于水的透明有机材料,如涤纶、赛璐珞、或溶于溶剂中的树脂、塑料涂布而成。首先把顶膜洗净,均匀地涂上一层液晶浆液和明胶溶液的混合液,待干后再喷(或涂)上一层黑色涂料作为底膜。这种微胶囊液晶膜制法为反涂法。

由上述方法制成的胆甾型液晶微胶囊膜可根据彩色的变化用作为温度指示膜。其温度范围和灵敏度由微胶囊化的液晶配方所决定。指示膜的色泽、响应时间和灵敏度除了与液晶材料有关外,与微胶囊化和涂膜有关。好的指示膜要求微胶囊颗粒均匀、形状规则、颗粒直径大小以10—30微米为宜。胶囊要包得紧密,囊壁不要太厚,但太薄了也容易破,涂膜要均匀不能产生气泡和进入杂质。在大面积涂膜时需用涂膜机。

二、胆甾型液晶微胶囊膜的应用

利用胆甾型液晶的热敏性以及微弱温度变化所产生的颜色变化,胆甾型液晶微胶囊膜可应用于下列几方面。

1. 热成像接收元件

把红外的物体象通过红外光学系统成象于胆甾型液晶微胶囊膜上,若把膜恒温在临界温度则可大大提高测量灵敏度。据报道测量灵敏度可达到 0.2°C ,若用线偏振光可望达到 0.02°C ^[3]。空间分辨率达50对线/毫米,响应时间为十分之一秒^[4]。用液晶膜作为接收元件的热成像系统在常温下工作,结构简单、制作方便,成本低,但在温度灵敏度、空间分辨率、响应时间、作用距离方面还比不上半导体热成像器件。我们在实验室做过原理实验,得到了1.5米外的C字型铜管热象^[5]。

2. 热图显示膜

把膜直接与被测物体相接触可得到有关被测物体信息的热图,热图分辨的大小可达0.02毫米。热图在医学中可用于浅层恶性肿瘤诊

断、血液循环和经络研究。在半导体器件中可检测超热部件、免于器件损坏并改进设计。热图也能用于无损探伤方面,检查某些材料结构中是否有疤痕。

3. 液晶温度计或寒暑表

由于目前有可能做到灵敏度为 0.1°C 的液晶温度配方以及微胶囊膜可以长期使用达数年,制作液晶温度计是可能的。在体温范围内可以制成不同温度范围的液晶配方来制作液晶温度计或寒暑表。液晶温度计价格便宜、使用方便,避免了水银有毒的严重缺点。我们在实验室里任意地选用了温度为 19°C 、 24°C 、 26°C 、 29°C 、 31°C 的五种配方,示意地做成了寒暑表。若多选配一些配方就能成间隔为一度的寒暑表。也可以制成超过正常体温范围的微胶囊膜,用于大概地判断是否发烧或定性地知道是否发高烧等。

4. 能量检测器

凡是能够直接以热能给出的或能线性转化为热能的能量可以用微胶囊液晶膜来检测,因此它可用以多种检测器。

红外线检测:直接把不可见的红外线辐射成象于膜上,可以直接观察红外辐射体的性质和进行红外系统的调整。也可用于红外全息接收元件。

微波检测:它基于微波辐射通过电阻层转换成热能再通过微胶囊液晶膜检测。其优点为可以实时地连续观察二维的微波功率图。它克服了探针测量时对场的干扰。据报道液晶膜检测器可给出微波近场天线模式和给出波导管和谐振腔模式图,也可测量恒定波的阻抗和功率。同时也能作为微波荧光镜的基本元件观察物体的缺陷和深度^[5]。也可用作微波全息的关键元件。

激光,尤其是红外激光器检测:它可用于观察和记录激光模式图,测定激光输出功率和作为激光红外全息场探测器。其优点是能制成大屏幕的,有宽的光谱范围、灵敏度较高。实时观察时可方便地对激光器以及光学系统进行调节和校正。功率测量范围从毫瓦/毫米到瓦/

毫米^[6]。

超声检测：它必须把超声能量转变成热能才能用微胶囊液晶膜来检测。

5. 印刷的应用

微胶囊液晶膜也可用于印刷、如书的封面设计、检图和印刷广告等，使用不同液晶配方组成的图案，在不同的温度情况下可给出不同的图案或颜色。

微胶囊技术除了用于造纸工业上的无碳复写纸以及胆甾型液晶温度显示膜外，在国民经济其它方面也得到了广泛的应用^[7]。如医学上的应用，通过药物胶囊化，使药物减少毒性和延长作用时间，也便于保存。在农药上可增加农药的有效期。

目前我们在实验室里制作了一些微胶囊液晶膜，北京化工厂、天津试剂二厂等单位曾给予大力支援，我们深为感谢。由于条件有限以及材料不足，所以还没有大量推广应用，有待于具

体应用过程中进一步改进和提高。但我们能够看到微胶囊液晶的应用潜力是相当大的。

参 考 文 献

- [1] Williams, E.: *Liquid Crystal for Electronic Devices*, pp. 46—48, 1975.
- [2] Ranney, M. W.: *Microencapsulation Technology*, pp. 1—2, 1969.
- [3] Ewnulat, R. D. et al.: *Thermal Radiography Utilizing Liquid Crystals, Molecular Crystals and Liquid crystals*, Vol. 13, No. 2, pp. 149—164, 1971.
- [4] U. S. Patent 3770961.
- [5] Augutine, C. F.: *Electronics*, 41, No. 9—17, p. 118—121, 1968.
- [6] Allen, P. J.: *Electro-optical systems design conference*, pp. 494—500, 1969, New York.
- [7] American Chemical Society Symposium on Microencapsulation Processes and Application, Chicago, 1973. *Microencapsulation: processes and application* 1974.
- [8] 中国科学院生物物理研究所五室：《生物物理和生物化学进展》，1978年，第5期，第12页。

【本文于1978年9月20日收到】

国产聚酰胺薄膜在生化分析中的应用

武祥福 罗珊 陈远聪 戚正武

(中国科学院上海生物化学研究所)

聚酰胺薄膜是利用聚酰胺作为涂料固定在载片(涤纶片)上，制成质地均匀含有紧密多孔的薄膜。它是一种新的薄层层析材料。由于它具有分辨力强、灵敏度高、分析速度快、操作方便等优点，今天已广泛应用于各种化合物的分析^[1,2]。国内过去聚酰胺薄膜都由各实验室自己制备，由于受条件限制，质量不能保证，浪费很大，因而无法大量推广。最近，上海生化所与浙江黄岩化学实验厂协作，试制了聚酰胺薄膜，质量较好，能成批生产，从而为此种薄膜在各分析领域中的广泛应用提供了有利条件。

前文^[3]已报道了聚酰胺薄膜的层析原理及其在蛋白质化学分析中的应用。本文介绍用上述国产聚酰胺薄膜对生化中常用的氨基酸、核

酸碱基或核苷、甾体激素、糖类及脂肪酸的分析，所取得良好的分离效果。

一、DNS-氨基酸的 聚酰胺薄层层析

DNS-氨基酸的制备及层析条件见[3]，各混合氨基酸经DNS-Cl反应后的层析图谱见图1a(本文中所用国产聚酰胺薄膜的面积均为7×7平方厘米)与进口同类产品(7.5×7.5平方厘米)的层析图谱(图1b)相比较，具有如下优点：(1)在带有360毫微米滤色片的高压汞灯下，国产薄膜的底色较进口产品的深，此时由于DNS-氨基酸带有荧光，因而反差好。(2)国产