

## 多壳液晶微胶囊的包覆及印刷应用

武军<sup>1,2</sup>, 肖武<sup>2</sup>, 沈荣波<sup>2</sup>, 杨伟栋<sup>2</sup>, 沈海生<sup>2</sup>, 汪龙生<sup>2</sup>, 陈俊忠<sup>2</sup>, 张朝忠<sup>2</sup>

(1.北京印刷学院, 北京 102600; 2.永发印务(东莞)有限公司, 东莞 523821)

**摘要:** **目的** 保护液晶特有的光学色彩不被外界侵蚀, 为使液晶能够二次应用于工业产品中, 实现多壳液晶微胶囊的包覆。**方法** 采取不同种类的有机化合物囊壳物质(壁材), 再通过不同种类(如乳液、接枝、溶液)聚合方法的交互作用制造多壳液晶微胶囊, 即第 1 壳层以带有不同电荷的 2 种亲水胶体作为壁材, 第 2 壳层以通过透明有机化合物单体形成的聚合物作为壁材。同时, 在第 1 壳层与第 2 壳层之间构筑一层互穿网络的“高分子合金”过渡层。**结果** 成功研制了颗粒尺寸在 12  $\mu\text{m}$  以内的多壳液晶微胶囊, 可有效呈现色彩变化, 且结构强度满足印刷工艺需求。**结论** 研制的微胶囊壳为 3 层结构, 胶囊整体结实、耐酸碱、不易受环境影响, 可有效保护液晶独有的光学异彩, 能二次应用于工业产品中, 达到了预期的研究目标。

**关键词:** 液晶; 包覆; 微胶囊; 印刷

中图分类号: O753.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)09-0066-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.09.011

## Coating and Printing Application of Multi-shell Liquid Crystal Microcapsule

WU Jun<sup>1,2</sup>, XIAO Wu<sup>2</sup>, SHEN Rong-bo<sup>2</sup>, YANG Wei-dong<sup>2</sup>, SHEN Hai-sheng<sup>2</sup>, WANG Long-sheng<sup>2</sup>,  
CHEN Jun-zhong<sup>2</sup>, ZHANG Chao-zhong<sup>2</sup>

(1.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China;

2.Yongfa Printing (Dongguan) Co., Ltd., Dongguan 523821, China)

**ABSTRACT:** The paper aims to protect the optical color of liquid crystal from external erosion, so that liquid crystal can be used in industry twice to achieve multi-shell microcapsule coating. Different types of organic compound capsule materials (wall materials) were used, and multi-shell liquid crystal microcapsules were produced by the interaction of different kinds of polymerization methods such as emulsion, grafting and solution. The first shell was made of two hydrophilic colloids with different charges, the second shell was made of polymers formed by transparent organic compounds monomers as wall materials, and an alloy transition layer of interpenetrating polymer network was constructed between the first shell and the second shell. The encapsulation of multi-shell liquid crystal microcapsules with particle size of 12  $\mu\text{m}$  was successfully completed. The color change can be effectively presented and the structural strength met the printing requirements. The microcapsules developed have 3 layers of structure. They are strong, acid and alkali resistant, not susceptible to environmental impact, and can effectively protect the unique optical brilliance of liquid crystal. They can be used in industrial products for a second time and achieve the desired research objectives.

**KEY WORDS:** liquid crystal; coating; microcapsule; printing

收稿日期: 2019-01-16

作者简介: 武军(1951—), 女, 北京印刷学院教授, 主要研究方向为绿色包装印刷材料与技术。

通信作者: 杨伟栋(1984—), 男, 工程师, 主要研究方向为环保型包装印刷材料与技术。

液晶兼具晶体和液体的部分性质,形态很特殊,介于流体与固体之间<sup>[1-3]</sup>。

目前,液晶主要应用于显示器和温度指示计上,在印刷品领域的应用尚不多见。在显示器和温度指示计上使用的液晶多为单质液晶,不需要包覆,直接置于显示器的2个极板之间。用于印刷品上的油墨液晶要置于一个多材料复配的体系中,液晶会受到体系中酸碱度和印刷压力的影响而失去特有的光学色彩,因此必需对其加以包覆<sup>[4-6]</sup>从而隔绝酸碱性腐蚀、抵抗外界压力。鉴于液晶因结构特性而体现出的光学异彩,将其应用于印刷品,可以产生独特的变色效果。色彩随角度、温度、光线的变化而变化,全方位的异彩不仅给人以视觉上的冲击,且因液晶图案无法复制和模拟,还具有安全有效的防伪功能。文中基于此,将液晶制成油墨,但因液晶耐抗性差,故先将液晶多层次包覆起来,形成保护囊壳,即多壳液晶微胶囊,再将其应用到油墨体系中。

目前微胶囊被广泛应用于医药方面,制备方法均为喷雾法,因为该类微胶囊不存在二次应用的问题,且直接被人吸收,所以对强度的要求不高。文中旨在研究微胶囊的二次工业应用,故微胶囊需要具备一定的抗压性、抗剪切性以及抗腐蚀性,且对其结构要求较高。文中拟采取多种排查实验,最终选取交互聚合的方法(即多种材料多种聚合方法相交融)来完成多壳液晶微胶囊的制备,其目的是有效保护液晶,使其完好地呈现自身的特性,并在不同温度、不同角度下绽放不同的光学异彩。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

主要材料有甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯,南京利源化工/茂名石化公司;阿拉伯树胶,中山市铎树胶业制品公司;黄原胶,上海百舜生物科技公司;脲醛树脂,上海巨道化工;明胶,上海高鸣化工;乙烯-醋酸乙烯酯,美国杜邦;液晶 SL79,石家庄诚志永华显示材料有限公司。

主要仪器有500 mL反应器,四川蜀玻有限责任公司;真空干燥箱,上海一恒;500 mL抽滤器,上海亚荣生化仪器厂;电磁加热搅拌器(TALBOYS)、超景深三维显微镜(KEYENCE VHX-600K),北京中润汇宝科技发展有限公司;体视显微镜(XYH-4A),上海光学仪器一厂;扫描电镜(zeiss-supra55),德国蔡司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 不同包覆方法的筛选

借鉴其他物质的包覆经验,最初针对液晶采取了3种包覆方法,即脲醛树脂包覆、黄原胶包覆、透明

高分子树脂包覆。聚合方法有溶液聚合反应、乳液聚合反应、悬浮聚合反应。因效果不佳,包覆后形成微胶囊的百分比低,而且液晶特有的光学异彩不能得到充分体现,达不到预期效果,因此这些聚合方法被放弃。最后采取了交互式聚合的方法<sup>[7]</sup>,即多种材料经多种聚合方式相融合在一起的方法。

#### 1.2.2 多壳液晶微胶囊的制备

1) 在分散的芯材外围形成第一壳层。首先在反应器中先加入2 g质量分数为20%的带负电荷胶体溶液,然后在高速搅拌下加入3 g液晶,混合均匀。在50℃下再加入2 g质量分数为20%的带正电荷胶体溶液,使其在液晶芯材上形成复凝聚层。随后通过硬化剂将复凝聚层转化为不溶解的、具有交联结构的第一壳层,其芯材壁材质量之比为0.8。

2) 形成溶胀接枝过渡层。在60℃下加入浓度为20%,质量比为1:1的正负电荷胶体溶液,使第1壳层表面形成溶胀粘层,随后经反应接枝形成互穿网络“高分子合金”<sup>[8-9]</sup>过渡层。

3) 形成第2壳层。升温至一定温度,加入定量的乳化剂溶液。随后在乳化剂的保护下,将含有引发剂0.3 g、乳化剂0.2 g、甲基丙烯酸甲酯8 g或其他透明化合物的单体加入体系,反应5 h,实现甲基丙烯酸甲酯等单体的自由基聚合,最终形成第2壳层。

4) 清洗分离后得到直径为12 μm以内的液晶微胶囊产品。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 包覆后液晶微胶囊的形态、颗粒尺寸、色彩变化的分析

1) 将包覆前的液晶与包覆后的液晶微胶囊形态做直观比较。

2) 采用超景深三维显微镜(KEYENCE VHX-600K)对包覆后液晶微胶囊的颗粒尺寸进行测试。

3) 采用扫描电镜(zess-supra55)对包覆后液晶微胶囊的形貌及颗粒尺寸进行扫描测试。

4) 采用体视显微镜(XYH-4A)对包覆后液晶微胶囊的色彩进行测试。

#### 1.3.2 包覆率的测定

包覆完毕后,将体系中漂浮在液体表面、没被包覆的极微量液晶吸出来,过滤干燥,最后称量计算得到包覆率。计算公式为:

包覆率=(加入液晶的量-没包覆的液晶量)/加入液晶的量

#### 1.3.3 实际应用测试

采用100目或150目的丝网印刷方式进行验证测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 锥形壳(第1壳层)水溶胶体用量对微胶囊包覆效果的影响

因为体系中的液晶在分散后,需要先将其隔离,所以第1层锥形壳的形成是微胶囊形成的关键。文中采用复凝聚方法形成锥形壳,采用水溶性的带电成膜物质先将液晶包裹并分散成一个个极微小的液滴,其经过正负电荷作用和凝聚,顺利地在液晶表面形成壳层,依旧可呈现液晶的光学异彩。在这个过程中,包覆层用量是十分重要的,用量较大则会遮挡色彩,用量较小初级壳层则无法形成。

由于第1壳层皮薄且质软,抗压抗外力性能都不能满足工业二次应用的要求,因此决定在此基础上再包一层。两层之间的有效连接至关重要,于是采取了中间用接枝的方法形成高分子的互穿网络“合金层”。使用该方法后,可形成三层微胶囊结构层,十分结实,包覆率高达97%,可满足印刷的要求,更重要的是满足了研究的初衷,微胶囊仍然呈现出了液晶特有的光学异彩。实验证明,采取多种材料多种聚合方式交互相容制造微胶囊的方法是有效的。在整个包覆过程中,第1壳层的包覆至关重要,决定着多壳液晶包覆的成功与否。锥形壳水溶胶体用量对微胶囊包覆状态及光学异彩的影响见表1。

表1 质量分数为15%的锥形壳水溶胶体对微胶囊包覆状态及光学异彩的影响

Tab.1 Effects of hydrosol body amount (mass fraction: 15%) of prototype shell on coating and optical splendor of microencapsulation

| 水溶胶体质量/g | 微胶囊包覆率/% | 微胶囊色彩 |
|----------|----------|-------|
| 0.5      | 3±0.2    |       |
| 1        | 25±0.2   | 红色    |
| 1.5      | 96±0.2   | 桃红色   |
| 2        | 97±0.2   | 桃红色   |
| 2.5      | 98±0.2   | 桃红微浅  |
| 3        | 99±0.2   | 桃红渐浅  |

实验数据显示,在第1壳层包覆过程中,当胶体溶液用量较少时,包覆率较低;随着胶体溶液用量的增加,液晶包覆率总体上呈上升趋势。当质量等于或大于2.5 g时,微胶囊色彩变淡,这是因为壁层增厚,在一定程度遮挡了颜色的显示,其结果将直接影响后续应用时的色彩显示。综上所述,质量分数为15%的水溶液胶体质量在1.5~2 g之间时,效果最佳,既有良好的包覆率,又可使得微胶囊色彩达到最大饱和度。

液晶的色彩往往都是由自身的结构决定,文中所

使用的是胆甾型液晶,其特征是可通过自身的螺旋结构对可见光产生布拉格反射,具有旋光性。液晶螺距的大小直接取决于外境环境,如光、温度。此外,液晶选择反射可见光的峰值波长也随外界环境的改变而变化。当温度升高时,液晶螺距变短,螺旋绕紧,放射光的峰值波长向短波方向移动;反之,当温度降低时,向长波方向移动,进而直接导致液晶色彩的变化。在液晶螺距形成时,构像的改变、温度的改变、角度的改变,都会导致液晶色彩的变化。

胆甾型液晶是由若干平行的平面层组成,分子长轴平行排列在一个平面上,各平面层均以15°状态旋转,当旋转到360°时,回到了原始的旋转起点,该两点之间的距离就是螺距。液晶的温度效应较强,这是由于螺距在温度的影响下会导致其有选择性地反射光,因此当螺距与光的波长一致时,就发生强烈的、有选择的反射。

### 2.2 锥形壳层形成过程中搅拌速度对微胶囊包覆效果的影响

在交互聚合过程中,附凝聚是关键。除了水溶胶体的用量对微胶囊包覆状态与色彩产生影响外,搅拌速度也会对微胶囊的尺寸产生影响。这2项是制备微胶囊的关键因素,直接影响微胶囊的颗粒尺寸和色彩,决定着微胶囊二次工业应用的成败。这是因为微胶囊没有色彩,就失去了研究意义,同样,微胶囊颗粒太大,也会失去印刷应用的价值。通过大量实验获得了详实的数据,为液晶微胶囊的二次工业应用奠定了基础。搅拌速度对锥形壳微胶囊颗粒尺寸大小的影响见图1。

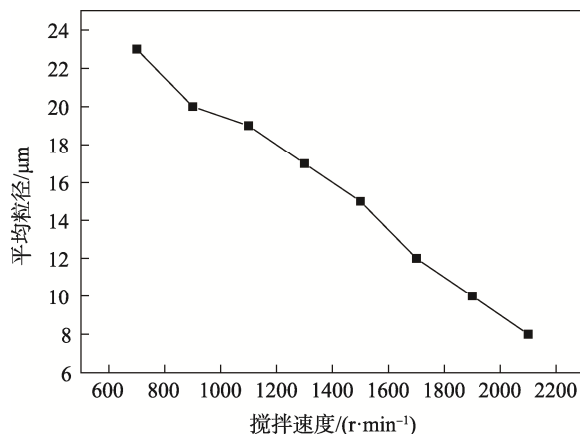


图1 搅拌速度对锥形壳微胶囊颗粒尺寸大小的影响  
Fig.1 Effect of stirring speed on particle size of microcapsules of prototype shell

由图1可知,搅拌速度对于形成微胶囊颗粒尺寸的大小至关重要。随着搅拌速度的加快,液晶的分散度就越好,颗粒尺寸就越小,壁材在芯材上的附着就越快越均匀,进而导致包覆率高,液晶得到更彻底地转化。然而,若搅拌速度超过极限时,形成的液晶颗

粒将太小, 初步的囊壳都将难以实现, 同时色彩聚集力也会过低, 加之中间的囊壁层增多阻挡了液晶对光的折射, 将大大削弱或失去胶囊中光学异彩的绽放。当速度为 1500~2100 r/min 时, 微胶囊的平均粒径在 12  $\mu\text{m}$  以内, 因此是最适合于印刷应用。综上所述, 在包覆过程中, 微胶囊粒径的选择原则应该是在满足应用要求的情况下尽可能大些, 这样既保障了光学异彩的充分显示<sup>[10-12]</sup>, 也满足了二次工业应用的要求。由此, 微胶囊的平均粒径在 12  $\mu\text{m}$  以内为最佳。

## 2.3 液晶微胶囊在水中或配墨印刷后光学异彩的显示

制备的液晶微胶囊经过水洗后, 其光学异彩在水中依然得到充分显示, 且随角度不同而变换, 充分体现了液晶自身结构所赋予的光学特性。此外, 将液晶微胶囊配成油墨, 再经印刷后, 其光学异彩随角度的变化与微胶囊在水中的变化完全一致。液晶微胶囊在水中或配墨印刷后的光学异彩随角度的变化关系见图 2。

## 2.4 包覆后微胶囊的形态、颗粒尺寸、色彩的变化分析

### 2.4.1 液晶包覆前后的形态变化分析

液晶包覆前是漂浮在水面上的一层带有色彩的油膜, 经包覆后就成为一个个均匀的小颗粒。液晶包覆前后的形态见图 3, 当旋转烧杯时, 体系中的液晶小颗粒就全部悬浮起来, 顺着旋转方向一起旋转。当旋转静止时, 成群的小颗粒就沿旋转的方向慢慢沉降下来, 色彩均匀一致。

### 2.4.2 微胶囊颗粒尺寸的分析

微胶囊颗粒的尺寸对于其最终的印刷应用有较大影响。微胶囊颗粒尺寸的大小由印刷墨膜的厚度决定, 通常情况下, 丝网印刷的墨膜厚度可根据印刷图案的要求及承印物的材质选定在 2~12  $\mu\text{m}$  内。文中采用高放大倍率的超景三维显微镜对所研发的微胶囊颗粒尺寸进行表征, 该显微镜配备 4 组转换镜头, 放大倍率为 20×1000, 最高像素为 5400 万, 且具有独特的环形照明技术, 因此输出图像的画质精细, 最终表征结果见图 4。

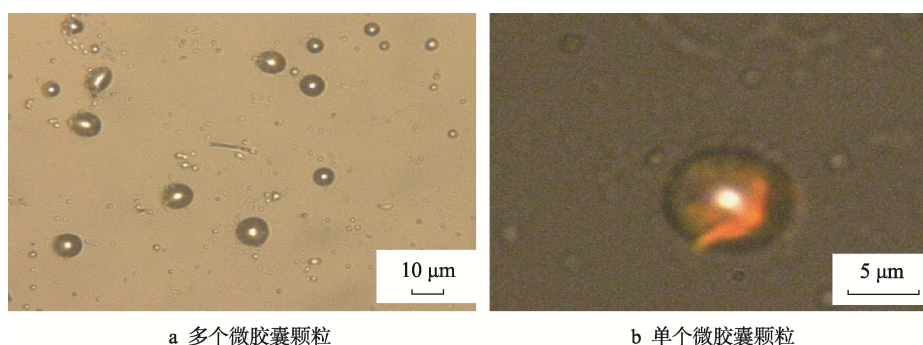


图 4 微胶囊超景深三维显微镜图片

Fig.4 3D microscope images of microcapsules with ultra-depth of field

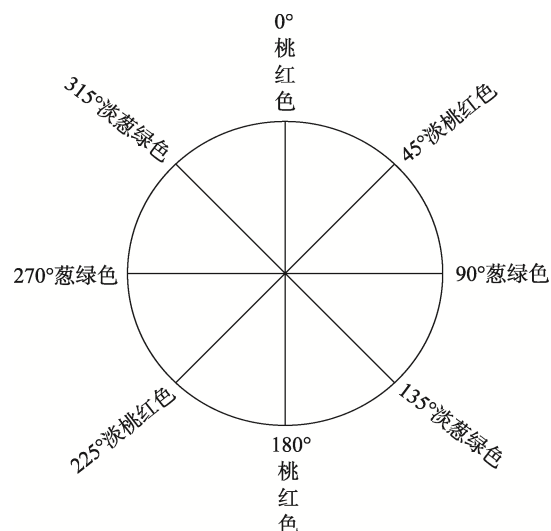


图 2 微胶囊的光学异彩随角度的变化关系

Fig.2 Optical splendor of micro-capsules varying with angle

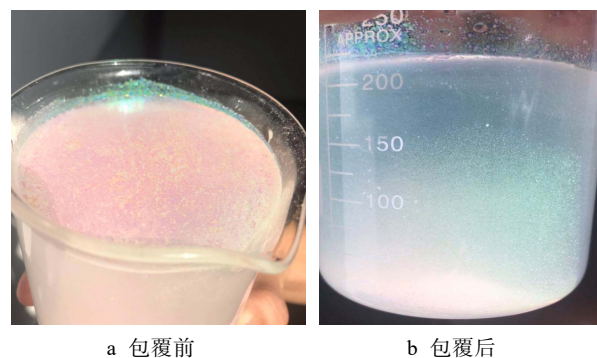


图 3 液晶包覆前后的形态

Fig.3 Morphology of liquid crystals before and after coating

为进一步观察液晶微胶囊的微观形貌, 文中采用德国蔡司扫描电镜对其进行扫描观察。电镜照片清晰地展示了液晶微胶囊的形貌及颗粒尺寸, 见图 5。从图 5 可看出, 液晶微胶囊颗粒的尺寸都在 12  $\mu\text{m}$  内, 满足实际印刷的工艺要求。

### 2.4.3 微胶囊光学异彩的分析

由于液晶自身带有特殊的色彩, 在包覆过程中, 需要保障光学异彩的充分显示, 因此通过体视显微镜对包覆后的液晶 (即微胶囊) 进行测试。该显微镜将



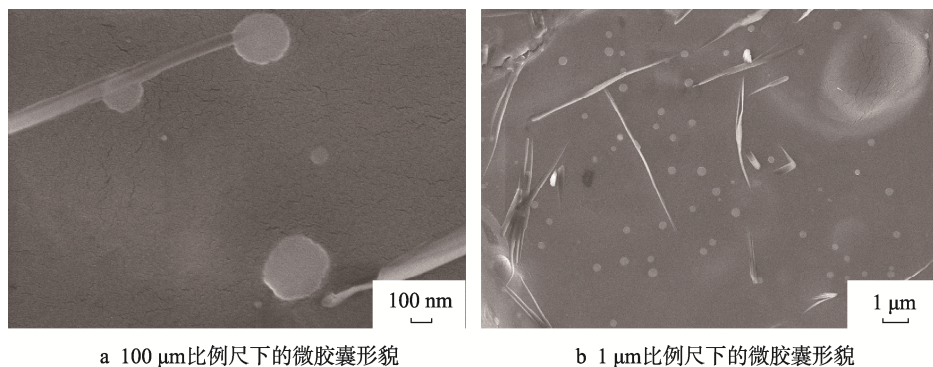


图5 微胶囊电镜图  
Fig.5 SEM of microcapsule

传统的光学显微镜与数码相机有机地结合在一起,可显示微胶囊的微观实时动态,放大倍率可选 10 倍、16 倍以及 20 倍(图 6 为 20 倍),具有分辨率高、清晰度高及立体感强等特点,因此表征微胶囊色彩的效果良好。最终的胶囊光学色彩表征结果见图 6。

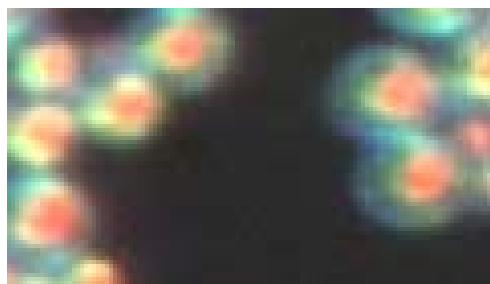


图6 微胶囊体视显微镜照片  
Fig.6 Microscope photo of microcapsule body

从图 6 可以看出,液晶经包覆后,仍然保留有效的色彩显示,满足印刷的应用与要求。

## 2.5 印刷应用测试

采用丝网印刷方式进行印刷,在 90°的角度下,印刷图案的色彩从红色变成绿色。这完全体现了液晶自身结构所导致的光学色彩特征,即无法复制的防伪功能。

印刷色彩变化的一致性也是对微胶囊包覆的有效性 & 强度的证明。液晶微胶囊有效抵抗了印刷刮板所施加的压力,胶囊未破裂,说明微胶囊的多壳包覆是成功的,因此液晶没有受到油墨体系中其他成分的侵蚀,保持了原有的色彩。印刷墨膜平滑,色彩变化一致<sup>[13-15]</sup>,有效地保护了液晶自身结构所具有的一切特性。液晶微胶囊配成墨后的丝网印刷图片见图 7。

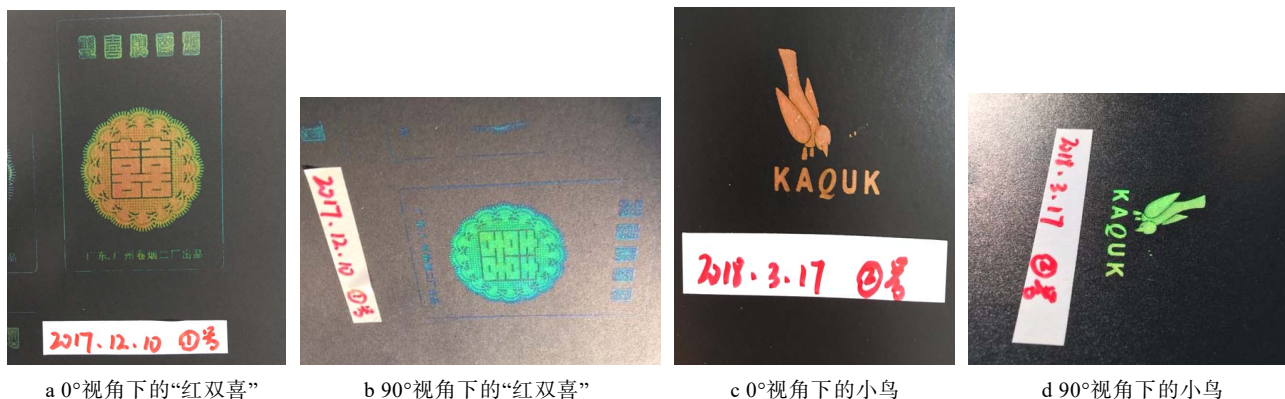


图7 液晶微胶囊配成墨后的丝网印刷图片  
Fig.7 Screen printing pictures after liquid crystal microcapsules are inked

## 3 结语

通过交互聚合制造多壳液晶微胶囊是一种行之有效的办法。该方法形成的微胶囊壳层结构为 3 层,微胶囊结构结实,柔韧度与刚度相兼容,有效实现了液晶光学异彩的保护,且避免了液晶在酸碱等腐蚀性环境下失去颜色。此外,在应用中受压力、剪切力等

外力的作用时,还避免了其发生破裂,印刷的应用实验就是最好的佐证。微胶囊有效保护了液晶自身结构所具有的一切特性,构象的改变、受温度影响的螺距改变导致其对光的折射而呈现出的光学异彩,可有效地应用于工业生产,如制造防伪油墨、高档装饰涂料、各种器件的涂层等。

该制备体系是微乳液经过正负电荷作用复凝聚形成微小的初级包裹壳层,进而逐步交联,然后再借

助中间溶胀接枝的互穿网络层实现二次乳液甲基丙烯酸甲酯等单体的自由基聚合,最终形成多壳微小胶囊的类乳液聚合体系。该体系具有乳液与溶液、离子与自由基、互穿网络与核壳聚合的多种优异特点。

该研究证明,若要满足印刷防伪油墨不同的墨膜要求,其微胶囊的粒径尺寸应在 12  $\mu\text{m}$  以内,合成时的搅拌速度应在 1500~2100 r/min 范围内。第 1 壳层的壳材应该是透明的、易吸附于芯材的材料(质量分数为 20%)。微胶囊的颗粒尺寸可以根据需要任意控制,可以根据需要二次应用于工业生产中。

### 参考文献:

- [1] 徐晓鹏, 底楠. 液晶材料的分类、发展和国内应用情况[J]. 化工新型材料, 2006, 34(11): 81—83.  
XU Xiao-peng, DI Nan. Classification, Development and Domestic Application of Liquid Crystal Materials[J]. New Chemical Materials, 2006, 34(11): 81—83.
- [2] 郑爱强. 高分子液晶综述论文[D]. 武汉: 武汉大学, 2013.  
ZENG Ai-qiang. Summarize of Liquid Crystal for Macromolecule[D]. Wuhan: Wuhan University, 2013.
- [3] SONG W H, KIN L I A, WINDLE A H. Nematic Liquid Crystallinity of Multiwall Carbon Nanotubes[J]. Science, 2003, 302(9): 1363.
- [4] DAI H J. Carbon Nanotubes: Opportunities and Challenges[J]. Surface Science, 2002, 500(1): 218—241.
- [5] 贾芳雅. 含液晶结构的固体脂质纳米粒包覆 377 制备技术及应用研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2016.  
JIA Fang-ya. Research of Preparation Technology and Applied of Solid Lipid Nanoparticles Containing Liquid Crystal Structure to Coated 377[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2016.
- [6] 王少石. 基于液晶包覆的长周期光纤光栅的调谐特性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.  
WANG Shao-shi. Study on the Tuning Characteristics of the Long Period Fiber Gratings Coated with the Liquid Crystal[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009.
- [7] 陈骁, 陶雪珏, 方醞, 等. 多种聚合方法合成导电聚苯胺吸波材料性能研究[C]// 中国化学会第二届隐身功能材料学术研讨会论文集, 2004: 8.  
CHEN Xiao, TAO Xue-jue, FANG Kun, et al. Study on Absorbing Properties of Conductive Polyaniline by Various Polymerization Methods[C]// Proceedings of the Second Academic Symposium on Stealthy Functional Materials of the Chinese Chemical Society, 2004: 8.
- [8] 舒文艺. 聚合物互传网络技术在高分子合金中的应用[J]. 塑料杂志, 1994(1): 29—35.  
SHU Wen-yi. Application of Polymer Interpenetrating Network Technology in Polymer Alloys[J]. Plastic Magazine, 1994(1): 29—35.
- [9] 王国建, 李勇进, 郑震. 高分子合金技术及其理论研究进展[J]. 工程塑料应用, 1999, 27(1): 31—34.  
WANG Guo-jian, LI Yong-jin, ZHENG Zhen. Research Progress of Polymer Alloy Technology and Its Theory[J]. Engineering Plastics Application, 1999, 27(1): 31—34.
- [10] TONGCHER O, SIGEI R, LANDFESTER K. Liquid Crystal Nanoparticles Prepared as Miniemulsions[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2006, 22(10): 4504—4511.
- [11] 郝鸿飞, 刘晓艳. 胆固醇液晶热致变色微胶囊的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2017, 38(6): 75—79.  
HAO Hong-fei, LIU Xiao-yan. Preparation and Properties of Cholesterol Liquid Crystal Thermochromism Microcapsules[J]. Journal of Textiles, 2017, 38(6): 75—79.
- [12] 张九敏. 胆甾相液晶微胶囊的制备与显色性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.  
ZHANG Jiu-min. Preparation of Cholesteric Liquid Crystal Microcapsules and Their Color Rendering Properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [13] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.  
LIANG Zhi-qi. Microcapsule Technology and Its Applications[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1999.
- [14] 陈建山, 周刚. 微胶囊制备技术与应用[J]. 精细化工中间体杂志, 2003, 33(6): 17—19.  
CHEN Jian-shan, ZHOU Gang. Microcapsule Preparation Technology and Application[J]. Fine Chemical Intermediates, 2003, 33(6): 17—19.
- [15] 邹林香. 一种液晶显示油墨: 中国, 102675958A[P]. 2012-05-23.  
ZOU Lin-xiang. A Liquid Crystal Display Ink: China, 102675958A[P]. 2012-05-23.