

文章编号: 1007-2780(2013)01-0050-05

黄绿电子墨水微胶囊的制备及性能研究

唐浩运, 杨 刚*

(电子科技大学 光电信息学院, 四川 成都 610054)

摘 要: 利用十八胺改性的酞菁绿 G 作为绿色显示颗粒, span80 为电荷控制剂, 四氯乙烯为分散介质, 油溶黄为背景色, 制备稳定的电泳液, 采用界面聚合法制备出电子墨水微胶囊。研究了改性后的酞菁绿 G 颗粒在电泳液中分散性和颗粒大小分布, 通过 SEM 照片证明, 当十八胺的质量分数为 4% 时, 酞菁绿 G 在四氯乙烯下分散效果最好。对电泳液进行微胶囊化处理, 在 $E=50$ V/mm 电场下, 微胶囊中的颗粒可以进行可逆运动。

关 键 词: 酞菁绿 G; 界面聚合法; 电子墨水微胶囊;

中图分类号: TN104.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20132801.0050

Performance Research and Preparation of Yellow-Green Electronic Ink Microcapsule

TANG Hao-yun, YANG Gang*

(School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Electronic ink microcapsules were prepared by the method of interfacial polymerization, stable solution of electrophoresis were produced by modified phthalocyanine green G as the green particles, span80 for the charge control agent, oil-soluble yellow for background color, PCE as a dispersion medium. Dispensability and particle size distribution of modified phthalocyanine green G in the electrophoresis medium were studied. SEM photograph is proved that when the octadecylamine mass fraction were 4%, dispersing effect of phthalocyanine green G in the PCE were the best. When $E=50$ V/mm, the particles in the microcapsules would be moved after the microencapsulation process is performed on the electrophoresis liquid.

Key words: electronic ink microcapsules; interfacial polymerization; phthalocyanine green G

1 引 言

电子纸是近年来受到重点关注的一种电子显示器, 它既具备电子器件信息更新快, 数字化控制的特点, 又具有纸张传播信息的节能、双稳态存储信息和便于携带, 几乎没有视角等优点^[1-4]。电子纸可以应用于电子书、电子报纸、电子纸装饰材料

和广告牌等显示展示领域, 应用前景广泛。

在国外, 美国的 E Ink 公司掌握电子墨水技术的时间最早, 世界上包括飞利浦、普利斯通、SiPix 公司、施乐、朗讯、爱普生等多个国家的国际大型企业电子墨水技术做了不同程度的贡献。国内电子墨水显示研究起步较晚, 只有近十几年的历史, 主要以基础理论和模仿实验为主。

收稿日期: 2012-09-10; 修订日期: 2012-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 61936008)

作者简介: 唐浩运(1990-), 男, 安徽芜湖人, 硕士研究生, 主要从事平板显示技术的研究。

* 通信联系人, E-mail: uestcyanggang@yahoo.com.cn

电子墨水显示是一种平板显示技术, 具有高反射率, 宽视角, 柔软便携, 双稳态显示, 耗电量低等特点。它利用微胶囊内分散的电泳粒子在电场作用下的电泳运动来实现显示, 电子墨水采用微胶囊包覆电泳显示液, 其中包含电泳粒子、悬浮液、电荷控制剂和分散稳定剂, 利用带电颜料粒子在染色悬浮液中受电场作用发生电泳迁移从而产生颜色变化^[5-11]。该领域的研究已成为开发柔性、低价、超薄显示器的热点。

本论文通过十八胺对酞菁绿 G 改性^[12], 研究了不同量的十八胺对酞菁绿 G 颗粒分散性、颗粒粒径的影响, 并且制备了电子墨水微胶囊, 来检测酞菁绿 G 颗粒在电子墨水微胶囊中的移动, 并研究了微胶囊的性质和电子墨水性能的关系。通过制备微胶囊, 便于后期制备电子墨水微胶囊显示原型器件。

2 实 验

2.1 实验试剂

酞菁绿 G; 十八胺和 Span80 为化学纯; 四氯乙烯、戊二醛 50% 溶液和无水乙醇均为分析纯, TCE, 2,4-甲苯二异氰酸酯; 聚乙烯吡咯烷酮。

2.2 实验方法

实验步骤:

将研磨烘干的酞菁绿 G 2 g 分散在十八胺的

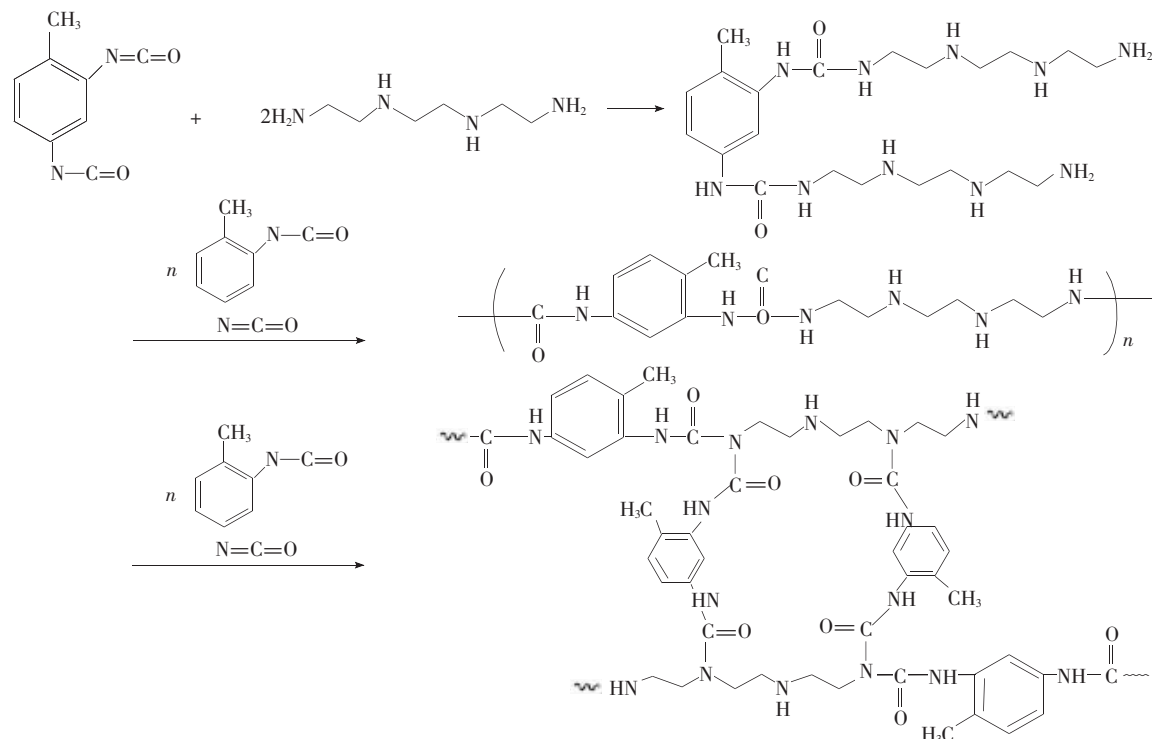


图 1 反应式

Fig. 1 Response equation

无水乙醇溶液中; 将其超声 40 min 得到分散液。80 ℃下, 将分散液在水浴锅中回流机械搅拌 1 h。然后用无水乙醇反复离心洗涤, 红外灯下干燥, 研磨产物, 即得到改性的酞菁绿 G 颗粒。

将 40 mg 改性的酞菁绿 G, 50 mg 油溶黄溶于 7.3 mL TCE 中, 再加入 0.2 mL Span80, 混合均匀, 超声 15 min 后即得到所需要的电泳液。

称取 1.46 g 三乙烯四胺, 用 10 mL 蒸馏水稀释后加到三口瓶中, 水浴加热至 90 ℃, 搅拌回流。称取 0.8 g 戊二醛, 用 10 mL 蒸馏水稀释, 2 h 内缓慢滴加到该三口瓶中, 回流 2 h, 得预聚体。

向电泳液中加入, 0.33 g 2,4-甲苯二异氰酸酯, 混合均匀。将 40 mL 蒸馏水和 0.40 g 聚乙烯吡咯烷酮加到三口瓶中, 搅拌至完全溶解, 然后加入含 2,4-甲苯二异氰酸酯的电泳液。10 s 内转速升至 800 r/min, 30 s 后将预聚体加到三口瓶中。反应 3 min 后降低搅拌速度至 400 r/min, 10 min 后停止反应, 分离, 洗涤, 制得微胶囊。

将制备好的电泳液滴加到电泳池内, 加上直流电场, 观察其显示图像。

2.3 微胶囊的成壁原理

2,4-甲苯二异氰酸酯和三乙烯四胺生成微胶囊的反应式如图 1 所示。

2,4-甲苯二异氰酸酯苯环上带有两个—NCO 基团,—NCO 基团上氧原子和氮不饱和碳原子上的羟基不稳定,容易发生重排,三乙烯四胺含有活泼氢,能与—NCO 基团反应。三乙烯四胺的氨基与 2,4-甲苯二异氰酸酯反应生成取代脲,生成的取代脲通过其亚氨基进一步反应而交联固化,在囊芯液滴上形成囊壁。

3 实验数据分析

用十八胺对酞菁绿 G 进行改性,十八胺中的氢原子与酞菁绿 G 颗粒表面上的氮原子形成氢键,吸附在颗粒表面。十八胺可以在酞菁绿 G 颗粒表面附着,不仅可以增加颜料的带电性能^[12-14],而且提高了酞菁绿 G 在电泳液中的分散稳定性。

3.1 红外光谱分析

改性前后酞菁绿 G 的红外光谱图如图 2 所示。

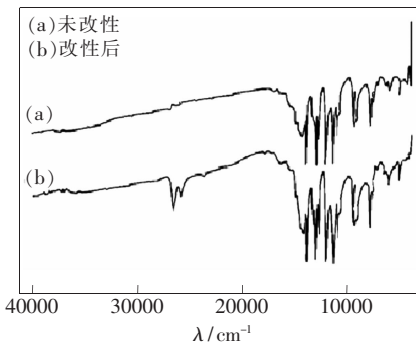


图 2 酞菁绿 G 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR of phthalocyanine green G

为了证实和评价十八胺对酞菁绿 G 的改性,对改性前后的酞菁绿 G 颗粒进行红外分析。图 2 所示为酞菁绿 G 颗粒改性前后的红外光谱图,改性后在 2700 cm^{-1} 和 2570 m^{-1} 处出现透射峰(如图 2(b)所示),透射峰是十八胺的 C-H 表现出来的,而未改性的酞菁绿 G 在此处并没有透射峰出现(如图 2(a)所示)。因此,从红外图中可以看出,十八胺的 H 与酞菁绿 G 颗粒表面上的 N 形成氢键而被吸附在颜料颗粒表面上,十八胺对酞菁绿 G 起到了改性效果^[15]。

3.2 分散性研究

从图 3 可以看出,当十八胺用量少于 4% 时,酞菁绿 G 在四氯乙烯中的分散性逐渐增强,分散

性由原来的 13% 增大到 75%。说明随着十八胺的用量增加,在酞菁绿 G 表面吸附的十八胺越多,使得更多十八胺牢固地吸附在颜料表面,分散作用提高。当体系中十八胺用量大于 4% 时,继续增加 CH-11B 用量时,体系的分散稳定性变化不大。这可能是由于十八胺在酞菁绿 G 上吸附存在饱和量的原因。

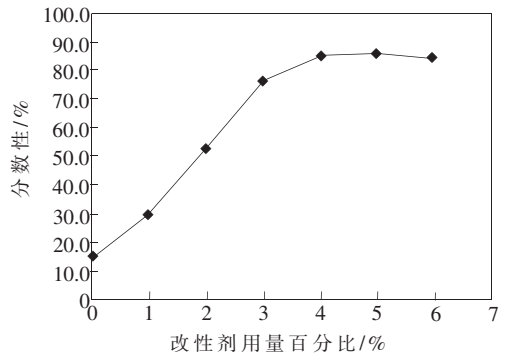


图 3 改性剂用量对酞菁绿 G 在四氯乙烯中分散性的影响
Fig. 3 Impact of modifier's dosage for dispersion of phthalocyanine green G in PCE

3.3 粒径及其粒径分布研究

从图 4 和图 5 为改性前后的颗粒大小分布图。由图可见,未改性的酞菁绿 G 其粒径大小平均在 $9\ \mu\text{m}$ 左右,而使用十八胺改性后的酞菁绿 G 颗粒,其粒径大小基本保持在 $4\ \mu\text{m}$ 左右。可以看出,改性后的酞菁绿 G 颗粒粒径变小,这是因于十八胺对酞菁绿 G 颗粒改性的作用,改性使酞菁绿 G 表面能迅速形成溶剂化膜,阻止颜料颗粒相互靠近而形成絮凝,有利于颗粒的细化和分布。

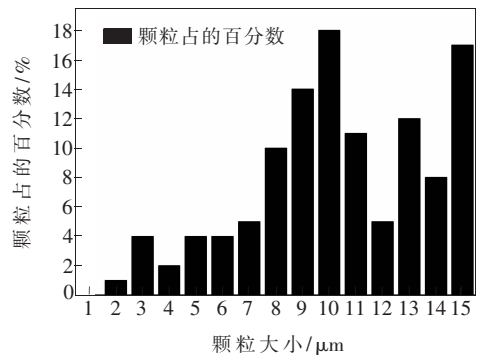


图 4 未改性的酞菁绿 G 颗粒大小分布图

Fig. 4 Size distribution of the unmodified phthalocyanine green G particle

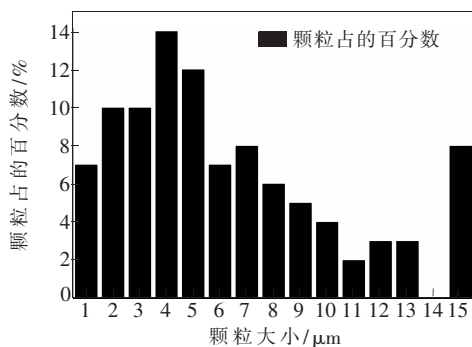


图 5 改性后的酞菁绿 G 颗粒大小分布图

Fig. 5 Size distribution of the modified Phthalocyanine Green G particle

3.4 扫描电镜分析

由图 6 可以看出,未改性的酞菁绿 G 团聚比较严重,而改性后的酞菁绿 G 分散程度较好。这主要是由于十八胺在酞菁绿 G 粒子表面的吸附阻碍了其相互团聚。

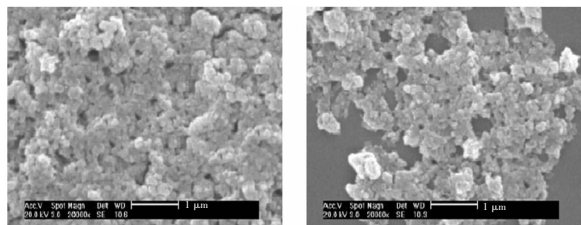


图 6 改性前后的酞菁绿 G 的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM of the phthalocyanine green G

3.5 微胶囊的显示分析

考察电泳粒子的电场响应行为,在微胶囊两侧施加了电场,由图 7 可以看出,未加电场时,酞菁绿 G 电泳粒子随机分散在电泳液中;当对微胶囊施加 $E=50 \text{ V/mm}$ 的电场时,黄色粒子向正极板移;当反向施加电场时,酞菁绿 G 粒子向另一侧极板移动。这说明酞菁绿 G 在电场的作用下,可以在微胶囊内进行可逆的电泳运动。

参 考 文 献:

- [1] 李路海. 微胶囊电泳显示电子墨水构成与性能关系研究 [D]. 大连:大连理工大学,2003.
- [2] 王允韬. 电子墨水材料的制备[D]. 西安:西北工业大学,2003.
- [3] 赵晓鹏,郭慧林,王建平. 复相微纳米胶囊与电子墨水[M]. 西安:西北工业大学出版社,2007:257-469.
- [4] 赵晓鹏,郭慧林,王建平. 电子墨水与电子纸[M]. 北京:化学工业出版社,2006:125-173.
- [5] 李路海,何君勇,李华峰,等. 微胶囊制作技术及其在电子纸中的应用 [J]. 功能材料,2004,35(4):407-409.
- [6] Hou W H. Black and white electrophoretic particles and method of manufacture: US, 6117368[P]. 2002-09-10.

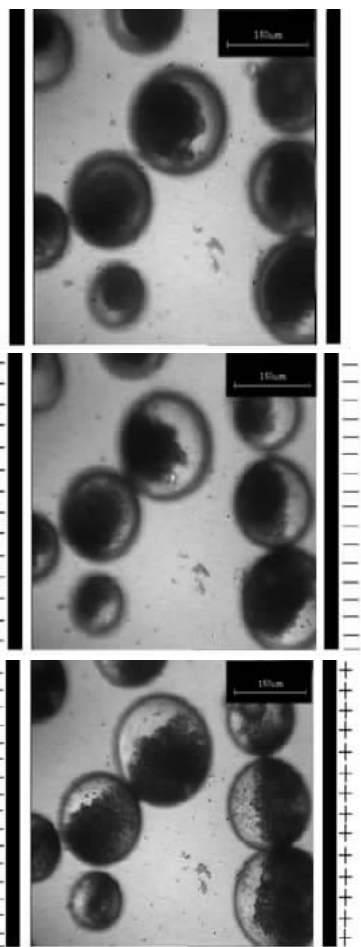


图 7 粒子在微胶囊内的电场响应行为

Fig. 7 Electric field response of the particles in the microcapsules

4 结 论

以改性的酞菁绿 G 为绿色显示颗粒,span80 为电荷控制剂,油溶黄为背景色。用界面聚合法制备了电子墨水微胶囊,在改性剂十八胺的质量分数为 4% 时,分散效果最好。通过微胶囊的显示分析,发现酞菁绿 G 在 $E=50 \text{ V/mm}$ 的电场下可往复可逆运动。

- [7] Bert T, Smet H D. Dielectrophoresis in electronic paper [J]. *Displays*, 2003, (24): 223-230.
- [8] 王登武, 王松茂, 赵晓鹏. 一步法制备明胶-阿拉伯树胶电子墨水微胶囊 [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(2): 137-142.
- [9] 王登武, 王芳, 任建伟, 等. 明胶-阿拉伯树胶电子墨水微胶囊显示性能优化 [J]. *液晶与显示*, 2012, 27(2): 182-186.
- [10] 李路海, 张淑芬, 杨锦宗, 等. 电子纸显示器技术现状与发展 [J]. *电子器件*, 2003, 26(2): 148-154.
- [11] 冯宇光, 滕枫, 黄世华. 沉淀聚合物法制备电泳显示白色球形复合粒子机理 [J]. *液晶显示*, 2011, 26(3): 285-295.
- [12] 郭慧林, 王建平, 赵晓鹏. 绿色电子墨水显示材料的制备和性能 [J]. *材料研究学报*, 2004, 18(1): 46-51.
- [13] Jacobson J M, Pullen A E, Whitesides T H, *et al.* Electrophoretic displays using nanoparticles; US, 20030096113 [P]. 2004-04-13.
- [14] Albert Jonathan D, Comiskey Barrett, Jacobson Joseph M, *et al.* Encapsulated electrophoretic displays and methods and materials for making the same; US, 6727881 [P]. 2004-04-27.
- [15] Albert J D. Electrophoretic displays with luminescent particles and materials for making the same; US, 6300932 [P]. 2004-10-09.

科技参考文献著录的规则

根据中华人民共和国国家标准“文后参考文献著录规则”(GB/T7714-2005),《液晶与显示》编辑部希望广大作者在向本刊投稿时注意参考文献的著录。

1. 文后参考文献书写格式

期刊: [序号]作者. 文献题名[文献类型标志]. 连续出版物题名:其他题名信息, 年份, 卷号(期号):起止页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[1]凌志华. STN-LCD 技术的发展[J]. *液晶与显示*, 2002, 17(4): 233-242.

例:[2]李晓东, 张庆红, 叶瑾琳. 气候学研究的若干理论问题[J]. *北京大学学报:自然科学版*, 1999, 35(1): 101-106.

例:[3]邵喜斌, 王丽娟, 李梅. a-Si: H TFT 亚阈值区 SPICE 模型的研究[J/OL]. *液晶与显示*, 2005, 20(4): 267-272. [2005-10-18]. http://www.wanfangdata.com.cn/src/szhqk/wf_szhqk_browser.Asp.

专著: [序号]作者. 题名[文献类型标志]. 析出文献其他责任者//专著主要责任者. 专著题名:其他题名信息. 版本项(第 1 版略). 出版地:出版者, 出版年:析出文献的页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[4]周其凤, 王新久. 液晶高分子[M]. 北京:科学出版社, 1994: 27-38.

例:[5]日本学术振兴会第 142 委员会. 液晶器件手册[M]. 黄锡珉, 黄辉光, 李之熔, 译. 北京:航空工业出版社, 1992.

例:[6]母国光. 白光光学信息处理及期彩色摄影术[M]//陈星旦. *光学与光学工程*, 北京:科学出版社, 2005: 62-72.

例:[7]赵耀东. 新时代的工业工程师[M/OL]. 台北:天下文化出版社, 1998[1998-09-26]. [http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm\(Big5\)](http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm(Big5)).

例:[8]陈兵, 徐寿颐. 新型烷基环己基炔类液晶的合成与性质[C]//2002 年中国平板显示会议论文集. 深圳:深圳天马微电子股份有限公司, 2002: 167-168.

例:[9]闫石. 液晶光控取向膜材料的研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2001.

例:[10]全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. GB/T5795-1986 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社, 1986.

专利: [序号]专利所有者. 专利题名:专利国别, 专利号[文献类型标志]. 公告日期或公开日期[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[11]吕永积, 王群伟, 邵佑军, 等. 平板真空摄像器件:中国, ZL95241185. 7[P]. 1997-08-09.

(下转 P98)

- [9] Bala R. Challenges in color reproduction: Towards higher dimensions [J]. *Proc. SPIE*, 2005,5667:162-169.
- [10] Wen S F. Representations of relative display gamut size [J]. *J. Display Technology*, 2008, 4(1):18-23.
- [11] Finlayson G D, Drew M S. White-point preserving color correction [C]//*Proceedings of the Color Imaging Conference: Color Science, Systems, and Applications*, Scottsdale, Arizona:IS&T, 1997:258-261.
- [12] Muthu S, Schuurmans F J P, Pashley M D, *et al.* Red, green, and blue LEDs for white light illumination [J]. *J. Selected Toptics in Quantum Electronics*, 2002, 8(2):333-338.
- [13] Majumder A, Brown R G, El-Ghoroury H S. Display gamut reshaping for color emulation and balancing [C]//2010 *IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, San Francisco, USA: IEEE, 2010:17-24.

（上接 P54）

例:[12]西安电子科技大学. 光折变自适应光外差探测方法:中国,01128777.2[P/OL]. 2002-03-06[2002-05-28]. <http://211.152.9.47/sipoasp/zljs/hyjs-yx-new.asp?recid=01128777.2&leixin=0>.

电子文献:[序号]主要责任者. 题名:其他题名信息[文献类型标志]. 出版地:出版者,出版年(更新或修改日期)[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[13]PACS-L: the public-access computer systems forum[EB/OL]. Houston,Tex: University of Houston Libraries, 1989[1995-05-17]. <http://info.lib.edu/pacsl.html>.

例:[14]Online Computer Library Center, Inc. History of OCLC [EB/OL]. [2000-01-08]. <http://www.oclc.org/about/history/default.htm>.

2. 文后参考文献应在正文中引用该文献处进行标注。

3. 关于作者姓名,姓在前,名在后(拉丁文只用缩写);作者 3 人以下应全部列出,4 人以上仅列出前 3 人,其后加“等”(外文加“et al”)。

4. 注意参考文献标注的标点符号、次序,并不得缺项。

5. 参考文献著录不规范的有可能影响文章的录用。

注:文献类型和电子文献载体标志代码:

文献类型和标志代码

文献类型	标志代码	文献类型	标志代码
普通图书	M	报告	R
会议录	C	标准	S
汇编	G	专利	P
报纸	N	数据库	DB
期刊	J	计算机程序	CP
学位论文	D	电子公告	EB

电子文献载体和标志代码

载体类型	标志代码
磁带(magnetic tape)	MT
磁盘(disk)	DK
光盘(CD-ROM)	CD
联机网络(online)	OL