

文章编号: 1007-2780(2012)02-0182-05

明胶-阿拉伯树胶电子墨水微胶囊显示性能优化

王登武¹, 王芳², 任建伟¹, 高康能¹, 李婷¹, 赵晓鹏³

(1. 西京学院 基础部, 陕西 西安 710123, E-mail: farmouse403@mail.nwpu.edu.cn;

2. 陕西教育学院 化学与化工系, 陕西 西安 710061;

3. 西北工业大学 智能材料实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 以明胶-阿拉伯树胶为壁材, 四氯乙烯为分散介质, 硬脂酸改性的 TiO_2 为显示颗粒, 采用复合凝聚法制备了红白显示的电子墨水微胶囊。详细讨论了 TiO_2 用量对反射性能的影响, 讨论了 Span80 用量对分散体系稳定性的影响。结果表明: 随着电荷控制剂 Span80 用量的增加, 颗粒的 Zeta 电势和电泳淌度随之增加, 使得分散体系的稳定性增加。当 Span80 浓度为 3.0% 时, 分散体系长时间放置, 无沉降发生。制备的微胶囊涂膜后, 器件的对比度及分辨率均得到了良好改善。同时, 驱动电压可达 $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$, 响应时间降低到 150 ms。

关 键 词: 电子墨水; TiO_2 ; 硬脂酸; 微胶囊; 复凝聚法

中图分类号: TN104.3; TF123

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20122702.0182

Optimical Display Property of Microencapsulated Electronic Inks by Complex Coacervation

WANG Deng-wu¹, WANG Fang², REN Jian-wei¹,
GAO Kang-neng¹, LI Ting¹, ZHAO Xiao-peng³

(1. Basic Department, Xijing University, Xi'an 710123, China, E-mail: farmouse403@mail.nwpu.edu.cn;

2. Department of Chemistry, Shaanxi Institute of Education, Xi'an 710061, China;

3. Smart Material Lab, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: The electronic ink microcapsules containing TiO_2 nanoparticles modified with stearic acid dispersed in Tetrachloroethylene (TCE) were prepared by complex coacervation with one step method using Gelatin-Gum acacia as wall materials, and Span80 was used as stabilizer. In order to enhance the display properties of the microencapsulated electronic ink, the influence of the concentration of Span80 on the dispersion stability was also investigated. The results indicated that the increase of the concentration of Span 80 can enhance the stability of the dispersion. The suspension was able to be kept stable for a long time at the concentration of 3.0% of span80. After supporting the microcapsules on the ITO glass, the contrast and the resolution of prototype were evidently improved. The electric field was decreased to $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$, and the response time was 150 ms.

Key words: electronic ink; TiO_2 ; stearic acid; microcapsule; complex coacervation

收稿日期: 2011-12-21; 修订日期: 2012-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50272054); 西京学院自然科学基金(No. 10B01)

作者简介: 王登武(1977—), 男, 四川南充人, 博士, 讲师, 主要从事电子墨水微胶囊制备及显示性能研究。

1 引言

电子纸是一种超轻、超薄的显示屏,可以像报纸一样折叠起来,它的内容又像 PDA 那样可以根据人们需求动态更新^[1-3]。用电子墨水制成的电子纸将在很大程度上改变人们的生活面貌,尤其是对广告、报刊、图书等行业产生重大影响。电子墨水微胶囊的制备是电子墨水工业化的关键,是该领域目前研究的热点^[4-5]。电子墨水显示技术原理是把带电的微粒子分散在液体中构成悬浮液,当对该分散体系施加电场时带电粒子就会在电场的作用下发生电泳,使得带有一定颜色和电荷(正或负)的粒子定向泳动,通过透明电极构成显示^[6]。采用电子墨水制备的电子纸因其独特的性能而备受各国研究机构的重视。

2003 年,E-Ink 公司、Philips 公司和 Sony 公司共同宣布了第一个商业化电子纸显示模块,应用于 Sony 最新的 e-Book 阅读器中,显示分辨率达到了 170 ppi,可实现 4 级灰度。由于仅在电子纸中内容发生改变的时候才需要电能,因此用 4 节常规 5 号碱性电池就可以阅读 10 000 页的文字内容。日本 Canon 公司开发的“仿纸张显示器”电子纸技术只在单侧配置电极,采用让黑色粒子在平面上移动的方法,分辨率为 200 dpi,使用塑料底板时还可以弯曲,但缺陷是断电后内容维持时间仅为几分钟^[7-8]。

前期研究结果中,制备的电子墨水微胶囊显示器件,存在分辨率低、对比度低、可重复性差,且驱动电场强度高缺点^[9]。因此,制备具有优良显示性能,同时降低器件的驱动电压,以实现真正低能耗,以及快速响应,从而满足动态需求的电子墨水微胶囊显得尤为重要。本论文在前期研究基础上,通过调节分散体系内相组分配比关系,显著提高电子墨水器件显示性能。

2 实验

2.1 微胶囊的制备

40 ℃水浴,100 mL 质量比为 0.02% 的 SDS 水溶液中分别加入 40 mL 质量比为 1% 的明胶水溶液、阿拉伯树胶水溶液,搅拌 20 min,加入预超声 30 min 电泳液 2 mL^[9],转速 400 r/min,乳化 10~15 min,略降速并用醋酸的水溶液调节 pH 至 3~4,至产生相分离,加冰急速降温冷却到

5 ℃以下,搅拌 15 min,加入质量分数为 50% 的戊二醛溶液 4~6 mL,使明胶-阿拉伯树胶交联固化 6~8 h,反复水洗得到微胶囊。

2.2 分析检测

Zeta 电势采用动态光散射仪(Malvern, NanoZS, UK)。接触角测量采用表面接触角仪(KSV CAM100, 芬兰),观察不同时间下粉体表面与水间接接触角的变化。用连接 CCD(FUJISTU 公司)的 ALPHAPHOT2YS2 生物显微镜(Nikon 公司)观察制备的电子墨水微胶囊的形状、大小,囊内颗粒的分布情况,通过视频捕捉卡采集图像。用高压直流电源测试制得的电子墨水微胶囊的显示效果。

3 结果与讨论

3.1 改性颗粒润湿性

根据表面化学原理,可以用水在膜上的接触角来判断膜的亲水性大小。在众多测量方法中,躺滴法是测定接触角最为广泛的使用方法^[10],其测定值受实验条件影响,如温度、湿度以及液滴在样品表面的停留时间等^[11]。实验表明在样品表面的接触角测量过程中,时间因素的影响是不能忽略的。图 1 显示了未改性及改性后 TiO₂ 纳米颗粒表面接触角随液滴停留时间的变化。由图 1 可见,未改性 TiO₂ 接触角几乎不随停留时间改变,保持在 19°左右(图 1a 和 1b)。而改性后的 TiO₂ 开始接触角随停留时间下降很快,在前 10 s 内就从起始接触角(q_s ,接触时间为零时)127.27°(图 1c)迅速降低到 24.05°(图 1d),随后下降趋势减缓,10~50 s 由 24.05°降到 17.04°,其后接触

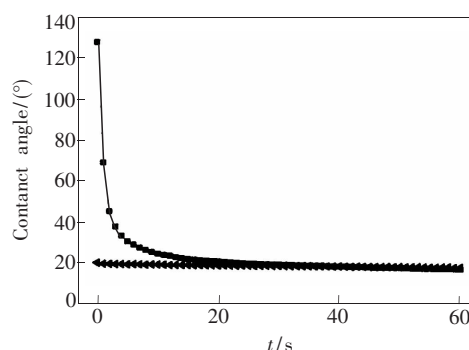


图1 改性前后颗粒的润湿性变化:改性及未改性 TiO₂ 接触角随时间变化曲线。

Fig.1 Mean contact angle of bare and modified TiO₂ vs. time

角不再随时间变化,即为平衡接触角(q_e)。改性前后 TiO_2 随时间变化如图 1(e)所示。产生这种现象的主要原因在于:接触角时间依赖性主要是由于水滴与颗粒表面接触后其表面发生重构引起,起始接触角与平衡接触角则分别与改性后颗粒表面疏水性组分和亲水性组分相关^[11]。

3.2 分散体系组分配比关系影响因素

3.2.1 Span80 量对 Zeta 电势的影响

本实验中,由于 Zetasizer 表面电位测量仪是利用激光多普勒电泳(Laser Doppler Electrophoresis),当分散液的浓度太高时,会产生计数比例失误(counting rate error)。因此,实际测量时,是将添加不同体积百分比的 Span80 后所得分散液静置 12 h,经低速离心后取上层悬浮液来测量吸附 Span80 后 TiO_2 的 Zeta 电位。其原因在于,经过长时间静置,颗粒表面对 Span80 的吸附已达到平衡,因而,离心沉降处理并不会破坏颗粒表面的双电层结构^[12]。

图 2 为 Span80 浓度与 Zeta 电势关系。由图可见:吸附 Span80 后的粒子带有正电荷。F. M. Fowkes 认为^[13]:陶瓷粒子在非水系介质中带电荷来自于粒子表面与有机介质的电子和质子间的交换反应。由图可见:表面电位一开始随 Span80 浓度而增加,在 Span80 体积分数 3.0 % 时,Zeta 电势为 +32.6 mV,而对应的电泳淌度达 $5.42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。而当 Span80 体积分数升高到 3.5 % 时,Zeta 电势为 +33 mV,而对应的淌度为 $5.47 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,可视为 Span80 体积分数达到 3.0 % 时,Zeta 电势保持不变。

以上现象与 L. S. Park 等人分别使用氨基硅烷 SA 0700(3-(2-aminoethyl)-aminopropyl trimethoxy

silane))及 LD 5601(3-amino propyl triethoxy silane)将 TiO_2 分散于环己酮结果相似,为无机粉末分散于有机溶剂中的典型现象^[14-16]。其原因可能为:Span80 以中性分子的形态吸附于 TiO_2 粒子表面。由于之前 TiO_2 表面为硬脂酸所改性,因此,Span80 将质子转移至 TiO_2 粒子表面的硬脂酸,因而产生表面带正电的 TiO_2 粒子。随着 Span80 在 TiO_2 表面吸附量的增加,表面电荷密度随之增加,因此,Zeta 电位随之增加。进一步观察发现,随着 Span80 浓度继续增加,表面电位反而下降。可能原因为:添加于溶剂中的 Span80 一部分在溶剂中解离而带负电。溶剂中带负电的 Span80 为表面带正电的 TiO_2 反离子,因此,在溶液中形成双电层。而溶液中过多解离态的 Span80 减少了双电层,使得粒子表面电位下降。相似显色粒子在有机溶剂中的带电机理也在其他地方被提出^[17-18]。

3.2.2 Span80 量对悬浮稳定性的影响

一般而言,颗粒分散在介质中时会带电,但这并不足以保证分散体系的稳定性。原因在于,电中性要求其周围紧邻的液体带有等量异种电荷,这样也就构成了双电层。P. Müräu 和 B. Singer 认为^[19]:对于给定分散体系而言,其失稳定作用来自于两个方面。其一为结块(agglomeration),由于粒子间斥力势垒较低所致;其二为聚集(clustering),由于分散体系内流体运动所致。通过进一步研究分散体系稳定机理,他们认为通过以下几种方法可提高分散体系的稳定性:使粒子带点;减低表面能;增加表面活性以及与介质相容性;利用高分子或保护胶体,以形成表面结构层,加强空间位阻等。实验发现,选用 Span80 作为电荷控制剂,能够使颜料颗粒表面带电,并维持体系的稳定及使颗粒对电场做出响应。

对于电泳分散体系而言,若电泳显示液在画面显示以后,由于分散颗粒的聚集沉降,则必然破坏显示画面。因此,为使显示图案的保留时间尽可能长,必须获得长时间保持悬浮稳定的电泳分散体系。Span80 浓度与分散体系悬浮稳定性如图 3 所示。在未加入 Span80 时,①号样品内颗粒很快沉入试管底部。当 Span80 浓度增加时,体系稳定性增加,但经过一段时间放置后,②~⑤号样品仍会沉降,表明在此 Span80 浓度下,体系仍未能达到稳定状态。继续增加浓度到 2.5 % 时,

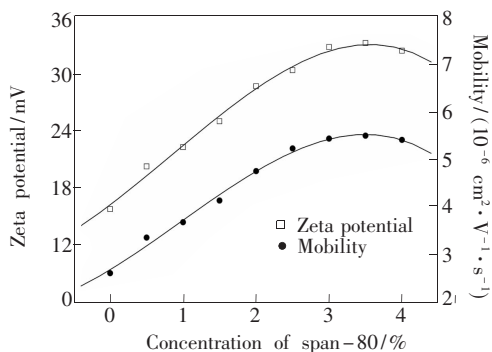


图 2 Span80 浓度与 Zeta 电势及电泳淌度间关系

Fig. 2 Relationship between Span 80 concentration and Zeta potential and mobility

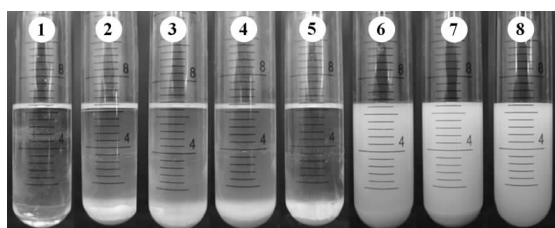


图3 不同 Span 80 浓度时分散体系稳定性

Fig. 3 Stability of suspension with different Span 80 concentration

观察⑥号样品发现,大部分 TiO_2 颗粒沉降于试管底部,体系已无明显分层。当体积分数增加到 3.0% 时,分散体系内只有少量沉于试管底部,表明此时分散体系已趋于稳定。进一步增加 Span80 浓度后,发现⑧号样品显示此时体系稳定程度很高,试管底部未发现沉降的颗粒。

3.3 电泳显示

根据上述结果,将配置好的电泳液加入到自制电泳槽内,两电泳槽间距为 $98\ \mu\text{m}$ 。如图 4 所示,当驱动电压为 5 V 时,可清晰显示图像显示。

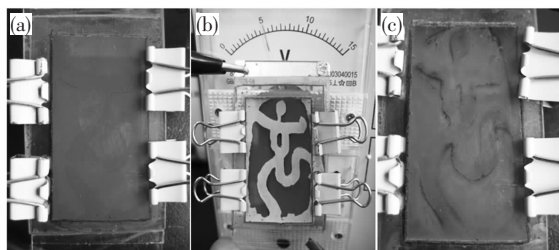


图4 电泳显示图片。(a) $V=0$;(b) $V=5\ \text{V}$;(c) $V=-5\ \text{V}$ 。
Fig. 4 Picture of electrophoresis display. (a) $V=0$; (b) $V=5\ \text{V}$; (c) $V=-5\ \text{V}$.

3.4 静态显示

图 5 为电子墨水微胶囊涂膜后及显示原型器件显示照片。如图 6(a)所示,电泳液内 TiO_2 纳米

颗粒包覆于微胶囊内,无明显团聚,呈密集分散态。显然,这有利于增加器件的显示密度,从而提高对比度。另外,微胶囊固化后发生形变,平铺于电极上,呈多边形并紧密排列。这样,将有助于增大有效面积,也利于缩短响应时间。此时未对该器件施加电场,可看到电泳颗粒在胶囊内均匀分散。由图 6(b)可见,显示图案细部特征清晰可见,且器件的响应时间为 150 ms。

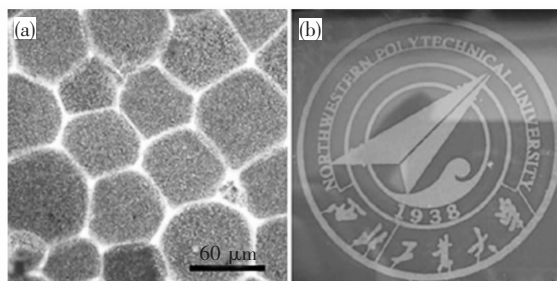


图5 电子墨水照片。(a),(b)涂膜后微胶囊膜光学显微照片;(c),(d)显示后数码照片($E=2.5\ \text{V}/\mu\text{m}$)。

Fig. 5 Photograph of microencapsulated electronic ink; (a),(b) Morphology of microcapsules coated on ITO glass; (c),(d) Digital picture of microcapsules after applying a voltage ($E=2.5\ \text{V}/\mu\text{m}$).

4 结 论

为提高电子墨水微胶囊显示性能,讨论了 TiO_2 用量对反射性能的影响,并讨论了 Span80 用量对分散体系稳定性的影响。研究结果表明:

(1)Span80 浓度的升高可显著提高颗粒的 Zeta 电势和电泳淌度,从而提高分散体系的稳定性,当 Span80 体积分数为 3.0% 时,分散体系长时间放置,而不发生沉降。

(2)制备的微胶囊涂膜后,器件的对比度及分辨率均得到了良好的改善。同时,驱动电压为 $2.5\ \text{V}/\mu\text{m}$,响应时间为 150 ms。

参 考 文 献:

- [1] 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, 2006:28-35.
- [2] Zhao X P, Guo H L, Preparation and properties of micro- and nano-microcapsules for electronic ink [M]//New Research on Optical Materials, New York: Nova Science Publishers Inc., 2007:53-97.
- [3] 伍媛婷,王秀峰,王列松,等. Pechini 溶胶凝胶法制备电子墨水用 TiO_2 白色显色颗粒 [J]. 液晶与显示, 2006, 21 (4):363-367.
- [4] 冯宇光,滕枫,黄世华. 沉淀聚合法制备电泳显示白色球形复合粒子的机理 [J]. 液晶与显示, 2011, 26(3):285-295.
- [5] 王建平, 赵晓鹏, 王允韬,等. 蓝色电子墨水微胶囊的制备及其电场响应行为 [J]. 液晶与显示, 2004, 19(6):

- 4342-439.
- [6] 冯宇光,滕枫,黄世华. 4-乙烯基吡啶对电子纸用电泳粒子形貌的影响[J]. 液晶与显示, 2010 25(5):649-655.
- [7] Rojas P. Live shot of the Reader, Sony's new e-book reader[EB/OL]. [2006-01-04]. <http://www.engadget.com/2006/01/04/live-shot-of-the-reader-sonys-new-e-ink-e-book-reader>
- [8] 王英. 电子纸显示器技术[EB/OL]. [2006-06-04]. <http://www.zjest.com/2006lwj/0604.htm>.
- [9] 王登武,王松茂,赵晓鹏. 一步法制备电子墨水微胶囊[J]. 液晶与显示, 2008, 23(2):137-142.
- [10] Kwok D Y, Neumann A W. Contact angle measurement and contact angle interpretation[J]. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 1999, 81(3):167-249.
- [11] Neumann A W, Good R J. Thermodynamics of contact angles(I): Heterogeneous solid surfaces[J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1972, 38(2):341-349.
- [12] Malvern Corporation. Concentration limits for zeta potential measurements in the Zetasizer Nano[EB/OL]. <http://www.malvern.com.cn/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000822.pdf>.
- [13] Fowkes F M. Dispersions of ceramic powders in organic media[J]. *Adv. Ceram.*, 1987, 21(3):411-421.
- [14] Park L S, Park J W, Choi H Y, *et al.* Fabrication of charged particles for electrophoretic display[J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2006, 6(4):644-648.
- [15] Hudson G F, Andrews M M, Raghavan S. Interaction of phosphate ester dispersants with calcined alumina[J]. *Colloid Polym. Sci.*, 1993, 271(1):56-62.
- [16] Mikeska K R, Cannon W R. Non-aqueous dispersion properties of pure barium titanate for tape casting[J]. *Colloids Surf.*, 1988, 29(3):305-321.
- [17] Pearlstein K, Page L, Sayed L E. Mechanism of electric charging of toner particles in Non-aqueous liquid with carboxylic acid charge additives[J]. *J. Imaging Sci.*, 1991, 35(1):55-58.
- [18] Fowkes F M, Lloyd T B, Chen W J, *et al.* Zeta-potentials and heats of adsorption of charge-control agents on liquid toners[J]. *Proc. SPIE*, 1990, 1253(1):52-62.
- [19] Mürä P, Singer B. The understanding and elimination of some suspension instabilities in an electrophoretic display[J]. *J. Appl. Phys.*, 1978, 49(9):4820-4829.

《液晶与显示》投稿指南

《液晶与显示》投稿方式为网上投稿。网上投稿便于您随时查询稿件的处理情况,方法为:登录本刊网站 <http://www.yjyxs.com>,进入“作者投稿”栏目,在线注册投稿。注册时“用户名”和“口令”由您设定,登录后按“提示”进行操作即可。稿件请用 Word 完成以便专家网上审理。

《液晶与显示》稿件发表的正常周期为 3~6 个月,缩短论文发表周期是学术论文的社会效益尽早实现的重要条件,而满足《液晶与显示》征稿简则,特别是第 3 项中(1)~(7)的要求,是稿件可以尽早编辑加工的必要条件。因此,您若希望论文能够早日发表,请您务必按“简则”写稿。

若您的稿件附有同行专家评语及单位推荐信,则您的稿件将优先发表,也欢迎您推荐 2~3 名审稿专家;同时,本刊更欢迎国家各重大科技攻关项目和基金课题产出的自主创新性文章。

《液晶与显示》稿件发表含印刷版、电子版和网络版,对版权有特殊要求者,请事先声明。