

西北工业大学专著出版基金资助项目

# 复相微纳米胶囊与电子墨水

赵晓鹏 郭慧林 王建平 编著

西北工业大学出版社

**【内容简介】** 本书介绍了有关复相微纳米胶囊制备与电子墨水的研究成果。内容包括电子墨水显示原理及其影响因素,电子墨水微胶囊的组成及材料的选择,电子墨水制备中的基本问题;悬浮体系的稳定性与电子墨水分散体系稳定性计算,单分散乳液的控制和复凝聚法制备均匀电子墨水微胶囊;黑白和三原色电子墨水微胶囊的制备及性能;电子墨水的纳胶囊化方法及微纳米胶囊形成机理与电子墨水的电场响应特性等。

## 图书在版编目(CIP)数据

复相微纳米胶囊与电子墨水/赵晓鹏等编著. —西安:西北工业大学出版社,2007.2

ISBN 978-7-5612-2034-4

I. 复… II. 赵… III. ①复相—纳米材料—微型胶囊—基本知识 ②显示器—基本知识 IV. TB383 TN873

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 012921 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpu.com

印 刷 者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开 本:850 mm×1 168 mm 1/32

印 张:9.5

字 数:227 千字

版 次:2007 年 2 月第 1 版 2007 年 2 月第 1 次印刷

定 价:18.00 元

# 前 言

造纸术和印刷术是中华民族古代的重大发明,在人类文明的传承中熠熠生辉。随着现代科学技术的进步,特别是信息科学与材料科学技术的飞速发展,人们期望的图书文字的变化正在成为现实。电子墨水与电子纸技术的出现给人们带来了极大的希望,它既能满足人们的阅读习惯,又能够实现快速地更新信息。与传统的显示器技术相比,电子墨水显示器具有很多优势,它的可读性、便携性、低耗能、薄而轻、易卷曲以及应用广泛等特点是其他任何显示技术都无法比拟的。无疑,电子墨水将开创阅读与书写的新时代。

但是,由于电子墨水性能的不足制约了电子墨水显示器的快速发展。电子墨水显示器的核心是装有固体微纳米颗粒和基液的复相微胶囊。微胶囊化技术起源于20世纪50年代,并在以后得到了迅猛发展。目前,微胶囊技术在医药、染料、食品、日用化学品等领域得到了广泛应用。然而,由微胶囊化实现电子墨水显示还是最近出现的新领域。

本书是专门介绍复相微纳米胶囊的制备与电子墨水的科学著作。作者力求系统地介绍微纳米胶囊的机理及电子墨水制备的最新研究成果,书中有关电子墨水部分的主要内容都是作者在国家杰出青年科学基金、国家自然科学基金重大研究计划——光电信息功能材料——资助下完成的研究结果;很多内容已经授权或申请中国发明专利,具有自主知识产权;部分内容也已经在国内外著名学术期刊发表。

本书共分为9章。第1章主要介绍了电子纸和电子墨水的提出,电子墨水的显示原理,影响电子墨水显示性能的因素,微胶囊化电子墨水显示的特点及电子纸显示电路。第2章主要介绍了电子墨水微胶囊的组成及材料的选择,包括分散相、分散介质、染料、基体材料、微胶囊的物理性能,电子墨水微胶囊制备的界面聚合法、原位聚合法、复合凝聚法以及电子墨水制备中的基本问题。第3章介绍了接触角及颗粒与分散介质间的润湿性,尤其是接触角及其与润湿的关系,接触角的测量等。第4章主要介绍了悬浮体系的稳定性与电子墨水分散体系稳定性计算。第5章主要介绍了液-液界面与界面张力,单分散乳液的控制和复合凝聚法制备均匀电子墨水微胶囊。第6章主要介绍了黑白电子墨水微胶囊的制备和红色电子墨水微胶囊的制备及性能。第7章主要介绍了酞菁绿颗粒的表面改性及性能、脲甲醛树脂壁材和明胶-阿拉伯胶壁材的绿色微胶囊,蓝色颜料颗粒的表面改性、微胶囊化方法及条件优化、直流电场下蓝色电子墨水微胶囊的行为特征。第8章主要介绍纳米胶囊制备方法,包括乳液中的界面聚合法、界面沉积法、复相乳液溶剂挥发法及纳米胶囊的制备过程,影响纳胶囊化的主要因素。第9章介绍了微纳米胶囊形成机理与电子墨水的电场响应特性。

本书作者编写分工如下:第1,2,5,6章由赵晓鹏教授与郭慧林博士编写;第3,4章由郭慧林博士编写;第7章由赵晓鹏教授与郭慧林、王建平博士编写;第8,9章由赵晓鹏教授与王建平博士编写,全书由赵晓鹏教授统稿。书中的许多研究工作由赵乾博士、王宝祥博士、王登武博士、刘曙硕士、王允涛硕士、郑晴硕士、左朝阳硕士、赵艳硕士、王松茂学士、雷静学士等参加完成。感谢所有同学为我们的工作付出的辛苦和努力。

在此,感谢国家自然科学基金的资助,使我们首先在国内开展了有关电子墨水的研究工作,同时也希望通过本书对促进电子墨

水与电子纸在我国快速发展,为保护生态环境和可持续发展尽一份力。

本书的出版得到西北工业大学专著出版基金的资助,谨向各位专家和学校表示衷心的感谢。西北工业大学出版社张近乐社长和雷军编辑为本书的编辑和出版花费了相当多的心血,谨表谢意。

由于我们的水平有限,加之成稿时间仓促,书中错误在所难免,敬请广大读者批评指正。

赵晓鹏

2006年7月于西安

# 目 录

第 1 章 电子墨水及其显示原理	1
1.1 电子纸和电子墨水的提出	1
1.2 电子墨水的显示原理	3
1.2.1 电泳显示原理及其存在问题	3
1.2.2 电子墨水显示原理	6
1.3 影响电子墨水显示性能的因素	8
1.4 微胶囊化电子墨水显示的特点	9
1.5 电子纸显示电路	12
参考文献	14
第 2 章 电子墨水微胶囊的组成及其制备方法	18
2.1 电子墨水微胶囊的组成及材料的选择	18
2.1.1 分散相——电泳颗粒	18
2.1.2 分散介质	20
2.1.3 染料	22
2.1.4 电荷控制剂	22
2.1.5 稳定剂	23
2.1.6 基体材料(柔性基材)	25
2.1.7 微胶囊的物理性能	25
2.2 电子墨水微胶囊的制备	26

2.2.1	界面聚合法	27
2.2.2	原位聚合法	29
2.2.3	复合凝聚法	35
2.3	电子墨水制备中亟待解决的几个基本问题	39
2.3.1	显示颗粒与电泳基液的相容性	40
2.3.2	显示颗粒表面电荷	43
2.3.3	电泳显示液的稳定性	45
2.3.4	显示颗粒的相-相转移	46
2.3.5	颗粒与胶囊囊壁的相容性	47
	参考文献	49
<b>第3章 接触角及颗粒与分散介质间的润湿性</b>		<b>54</b>
3.1	润湿与接触角	54
3.1.1	润湿的概念	55
3.1.2	接触角及其与润湿的关系	57
3.1.3	接触角的测量	58
3.1.4	接触角滞后	68
3.2	固体表面的润湿性与临界表面张力	72
3.2.1	低能表面与高能表面	72
3.2.2	低能表面的润湿性与临界表面张力	73
3.2.3	高能表面上的自憎现象	75
3.3	润湿热	75
3.4	表面活性剂对润湿过程的影响	76
3.5	竞争润湿	77
3.6	固体颗粒的表面改性	78
3.6.1	表面活性剂改性	80
3.6.2	高分子聚合物表面处理	80

---

3.6.3	以无机化合物实施表面改性	82
3.6.4	低温等离子体照射改性技术	83
	参考文献	83
<b>第 4 章</b>	<b>悬浮体系的稳定性与电泳显示液</b>	<b>85</b>
4.1	稳定性理论概述	85
4.2	DLVO 理论的精确表达式	89
4.3	电子墨水分散体系稳定性计算	94
4.3.1	酞菁蓝-四氯乙烯体系的分散稳定性	94
4.3.2	品蓝色淀/TCE 以及纳米 ZnO 有机溶胶体系的分散稳定性估算	102
	参考文献	104
<b>第 5 章</b>	<b>液-液界面张力与微胶囊粒径控制</b>	<b>106</b>
5.1	液-液界面与界面张力	107
5.1.1	液-液界面与界面张力	107
5.1.2	界面张力的测量	110
5.2	液-液界面张力的理论计算	118
5.2.1	Antonoff 规则	118
5.2.2	Good-Girifalco 理论	119
5.2.3	Fowkes 的 $\gamma^d$ 理论	121
5.3	乳状液的制备及其稳定性	123
5.3.1	乳状液的制备方法	123
5.3.2	影响分散度的因素	126
5.3.3	影响乳状液稳定性的因素	128
5.3.4	乳状液稳定性的测定	133
5.4	单分散乳液的控制	133

#### 4 复相微纳米胶囊与电子墨水

---

5.4.1	膜乳化法	134
5.4.2	微通道乳化法	138
5.4.3	单分散微胶囊制备过程参数分析	142
5.5	复合凝聚法制备准均匀电子墨水微胶囊	145
5.5.1	基本原理	145
5.5.2	应用实例	146
	参考文献	153
<b>第 6 章</b>	<b>电子墨水微胶囊的制备及性能 ( I )</b>	<b>156</b>
6.1	黑白电子墨水微胶囊的制备	156
6.1.1	电泳显示液的配制	156
6.1.2	显示液的微胶囊化	162
6.1.3	电子墨水微胶囊的制备	178
6.2	红色电子墨水微胶囊的制备及性能	192
6.2.1	红色电泳颗粒的选择及其表面处理	192
6.2.2	电泳显示液的制备	199
6.2.3	红色电子墨水微胶囊的制备及表征	199
6.2.4	电场响应行为	200
	参考文献	202
<b>第 7 章</b>	<b>电子墨水微胶囊的制备及性能 ( II )</b>	<b>205</b>
7.1	绿色电子墨水微胶囊的制备及性能	205
7.1.1	绿色颗粒的选择	205
7.1.2	酞菁绿 G 颗粒的表面改性及性能	206
7.1.3	脲甲醛树脂壁材的绿色微胶囊	210
7.1.4	明胶-阿拉伯胶壁材的绿色微胶囊	217
7.2	蓝色电子墨水的制备及性能	219

---

7.2.1	蓝色颜料的选择 .....	219
7.2.2	蓝色颜料颗粒的表面改性 .....	221
7.2.3	电泳显示液的制备 .....	226
7.2.4	微胶囊化方法及条件优化 .....	227
7.2.5	直流电场下蓝色电子墨水微胶囊的行为特征.....	
	.....	240
	参考文献.....	242
<b>第 8 章</b>	<b>电子墨水的纳胶囊化方法.....</b>	<b>244</b>
8.1	纳米胶囊制备方法简介 .....	244
8.1.1	乳液中的界面聚合法 .....	244
8.1.2	乳液中的界面沉积法 .....	245
8.1.3	复相乳液溶剂挥发法 .....	245
8.1.4	胶体模板上聚电解质的逐步沉积法 .....	246
8.1.5	微乳聚合法 .....	247
8.2	细乳液聚合法制备电子墨水纳米胶囊 .....	248
8.2.1	核材料纳米金属氧化物有机胶体(显示液)的 制备 .....	248
8.2.2	纳米胶囊的制备过程 .....	248
8.2.3	测试方法 .....	248
8.3	影响纳胶囊化的几个因素 .....	249
8.3.1	影响 ZnO 纳米有机胶体生成的因素 .....	249
8.3.2	纳胶囊化过程的影响因素 .....	254
	参考文献.....	261
<b>第 9 章</b>	<b>微纳米胶囊形成机理与电子墨水的电场响应特性 .....</b>	<b>267</b>
	.....	267
9.1	微纳米胶囊的形成机理 .....	267

9.1.1 理论背景 .....	267
9.1.2 胶囊形成的表面活性剂机理模型 .....	269
9.2 电子墨水的电场响应特性 .....	282
9.2.1 测试装置 .....	282
9.2.2 测试结果 .....	283
参考文献.....	288

# 第 1 章 电子墨水及其显示原理

在信息高度发达的今天,对更快、更优的信息显示技术的研究和开发已引起人们极大的关注。传统的显像管(CRT)显示,因其物理构造限制了显示向更大屏幕超薄方向的发展,从而逐渐被平板显示器(FPD)所取代。平板显示器分受光型(如液晶显示LCD)和发光型(如等离子体PDP)。LCD显示是利用液晶在外场的激励下分子发生再排列,从而引起液晶的双折射、旋光性、二色性、光散射性等光学性质的变化,并转变为视觉变化进行显示。它兼备薄型、重量轻、功耗低、工作电压低等优点,但还有待于进一步扩大视角,提高对比度和响应速度,增加色纯度。同时LCD在制造大屏幕显示上存在技术和设计上的困难,目前有源矩阵薄膜晶体管(TFT)生产线可生产的全球最大的LCD显示屏只有100cm。彩色PDP是利用气体放电产生的真空紫外线激发三基色荧光粉发光而实现显示的新型平板显示技术。它的特点是视角大,响应快,有存储特性,色彩丰富(与CRT不相上下),数字化工作模式,易于制作大尺寸等,但在图像的亮度、对比度、色彩保真度等方面与CRT显示存在明显的差距,且成品率低,功耗大(300~400W),价格昂贵。为了克服现有显示技术的不足,人们正试图提出新的显示概念,开发新颖的显示技术<sup>[1]</sup>。

## 1.1 电子纸和电子墨水的提出

电子纸是一种薄而柔软的纸状物,是新一代的显示器。它将传统纸的属性和电子显示可重复擦写的特点有机地结合在一起,

同时具有传统纸的柔韧性和电子显示屏灵活改变图像和文字的特性,是一种“像纸一样薄、柔软、可擦写的显示器”。

事实上,早在大约 30 年前,科学家就开始研制被称为“梦幻技术”的电子纸,希望能够利用电子装置,达到既能改写信息,又便于阅读信息的目的。为了实现这一愿望,各种显示技术不断涌现,如旋转球显示<sup>[2-5]</sup>、电化学反应显示<sup>[6]</sup>、电子墨水显示<sup>[7-12]</sup>及电润湿显示<sup>[13]</sup>等。

电子墨水的概念是 1997 年由麻省理工学院(MIT)媒体实验室提出的,但它的提出可追溯到 20 世纪 70 年代,当时电泳显示作为一种非发光平面显示,由于可以通过电子学方法寻址和擦涂,并具有视角宽、对比度高、容易实现大平面显示等特点,被认为是最有发展潜力的平面显示技术之一。然而,电泳显示存在电泳基液中颗粒团聚和沉淀等现象,从而引起可靠性差、寿命短等缺点<sup>[14]</sup>,因此使这项技术的工业化进程受到严重限制。1997 年,Comiskey 等人采用电泳基液微胶囊化的方法,不但解决了颗粒在大于微胶囊尺度范围的团聚和沉淀,而且在微胶囊内实现了双稳态电泳显示。此外,微胶囊化的电泳基液可以通过打印或印刷的方法涂覆在柔性基体材料上,进而实现柔性显示。因此,微胶囊化电泳显示,即电子墨水显示被认为是当前最具发展前途的电子纸显示技术之一<sup>[15]</sup>。

电子纸和电子墨水的研究开发至今已走过了 20 多个年头。目前,施乐、柯达、3M、东芝、摩托罗拉、佳能、爱普生、理光、IBM 等国际著名公司都在涉足电子纸的研究。有关电子纸和电子墨水的研究与发展,基本上可分为以下几个阶段<sup>[16]</sup>:

1975 年,施乐公司的 PARC 研究员 N. K. Sheridan 率先提出电子纸的概念。

1976—1977 年,2000 年度诺贝尔化学奖的三位得主共同署名发表有关导电聚合物的重要论文,为实现电子纸显示提供了柔性

基材。

1996 年 4 月, MIT 的贝尔实验室成功制造出电子纸的原型。

1997 年 4 月, 美国 E-Ink 公司成立, 并全力研究把电子纸商品化。1999 年 5 月, E-Ink 推出名为 Immedia 的用于户外广告的电子纸。

2000 年 11 月, E-Ink 和朗讯科技公司正式宣布已开发成功第一张利用电子墨水和塑料晶体管制成的可卷曲的电子纸和电子墨水。

2001 年 5 月, E-Ink 与 Toppan Printing 合作, 宣布利用 Toppan 的滤镜技术, 生产彩色电子纸。

2001 年 6 月, E-Ink 再次宣布推出 Ink - In - Motion 技术, 电子纸上可显示活动影像。同时, 美国的大型百货公司 Macy 宣布, 店内的广告牌采用 Smart Paper。

2002 年 3 月召开的东京的国际书展上, 出现了第一张彩色电子纸。

2004 年 10 月, Solomon 科技创新 IC 技术驱动全球首只 Electronic Paper 手表, 荣获 2004 年度香港电子业商会创新科技奖。

## 1.2 电子墨水的显示原理

### 1.2.1 电泳显示原理及其存在问题<sup>[17]</sup>

电泳图像显示技术是利用胶体化学中的电泳原理, 把带电的颜料固体颗粒稳定地分散在含染料的非水体系分散介质中, 使分散相与分散介质呈强烈反差。在电场作用下, 带电颜料离子移动到电极表面上而显示出图像。如图 1.1 所示。

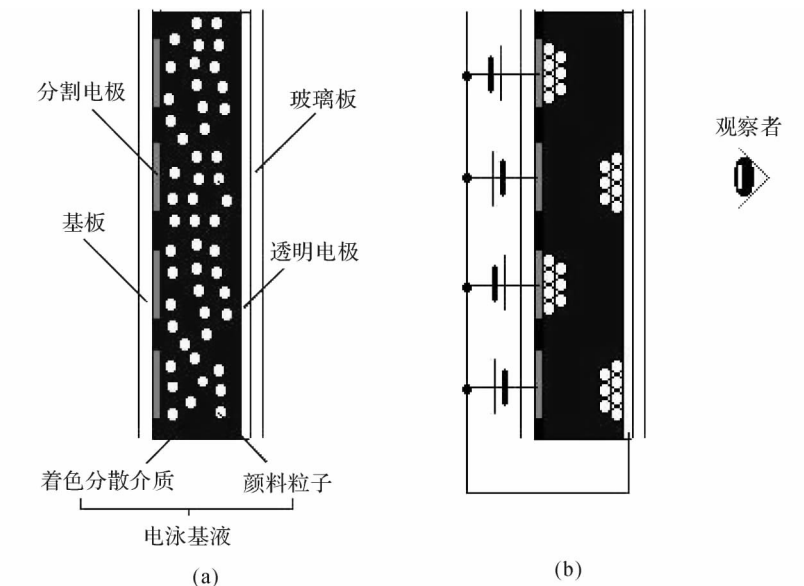


图 1.1 电泳显示的基本结构和工作原理

(a)基本结构；(b)工作原理

图 1.1(a)所示是一块简单的电泳图像显示器匣体的基本结构,它由两块电极组成,其中一块是透明电极,通常采用导电玻璃电极。两电极之间的距离为  $25\sim 100\ \mu\text{m}$ ,中间充满悬浮液。悬浮液为带色的粒子弥散在被着色的非水悬浮液中,带色粒子为亚微米的尺寸大小并有相同极性的电荷,假设粒子带负电。倘若把透明电极连接在电源的正极,而把另一电极连接在负极,颜料粒子就会在电场力的作用下向正极方向移动并附着在透明电极上,这时观察者将看到颜料的色彩(见图 1.1(b))。相反,如果将透明电极接在负极,颜料颗粒就会远离观察者,此时看到的是非水介质呈现的颜色。

电泳图像显示器与众不同的一项特性是它在整个视角范围内

的高对比度,并且作为一种非发光的显示器,已接近于白纸上黑字的程度。此外,当去除外加电压时,颜料仍会留在电极上,是这种器件固有的存储器性能。因此,这种器件工作的功耗很低。由于组成悬浮液的各种材料以及各器件结构价格低廉,因而电泳图像显示可用于进行大面积显示。

早在 20 世纪 70 年代,I. Ota 等<sup>[18]</sup>就提出了电泳显示液的制备;之后,P. Murau 等<sup>[14]</sup>制备了一种非水悬浮液并对其不稳定因素进行了研究;M. D. Crocher 等<sup>[19]</sup>对组成电泳悬浮液各种物质的性质进行了评价。

电泳显示液是电泳显示的重要组成部分,它是由多种物质组成的悬浮液,主要包括非水介质、可溶的染料、稳定剂以及亚微米的颜料粒子。悬浮液的成分和性质在很大程度上决定着电泳显示器件的寿命、光学特性以及响应时间等重要性能指标。首先,在理想情况下,颜料在分散介质中既不会下沉也不会飘浮,即它的重力是稳定的。其次,弥散的颜料粒子要保持分开,并在所有的工作条件下都不会粘连在一起或聚集成团,即具有胶状稳定性。此外,流体和颜料之间的相互作用,即流体动力学效应,必须受到控制以保持颜料颗粒在电场的作用下迅速运动。最后,悬浮液的各组成部分之间,及其与显示器件中出现的其他材料之间要具有化学相容性。

但是,电泳显示液作为一种悬浮液属于热力学亚稳态体系,由于它存在巨大的表面积和表面自由能,因此会自发地聚结成大颗粒。在这一聚结过程中,颗粒间存在范德华力(Van der Waals)、静电斥力、空间斥力等的相互作用。当范德华力大于静电斥力和空间斥力之和时,颗粒就会相互粘连、沉聚。此外,还会由于颗粒的密度大于分散介质的密度而导致重力沉降,最终使悬浮液产生分层现象。一般在静态条件下,要满足以上的稳定性还比较容易,但是在工作条件下,光靠这些还不够,一旦加上直流电场,带电的

颗粒会沉积在带相反电荷的电极上。这种强制颗粒在电极表面的排列,会因颗粒之间距离的减小而发生团聚。当改变电场方向时,带电颜料颗粒就会向另一电极移动,与此同时,反电荷离子及液体则会与颜料颗粒反向移动。如果外加电场的电压超过某一临界数值,则液体就会发生湍流,干扰颜料粒子的整齐排布,从而导致图像边缘模糊不清,颜色深浅不一。

### 1.2.2 电子墨水显示原理

1997年,麻省理工学院(MIT)媒体实验室提出了电子墨水(Encapsulated electrophoretic ink)的概念,即微胶囊化电泳显示技术(Encapsulated electrophoretic display)。它在电泳显示的基础上,创新性地把电泳基液微胶囊化,不但抑制了电泳胶粒在大于胶囊尺度范围内的团聚、沉积等缺点,而且在微胶囊内实现了电泳显示,进而提高了其稳定性,延长了使用寿命。此外,微胶囊化的电泳基液可以通过打印或印刷的方法涂覆在柔性基体材料上,实现柔性显示成为可能。

#### 1. 单色电子墨水显示原理

电子墨水是化学、物理和电子学相融合产生的新材料。它实际上是一种液体,其中包含了几百万个细小的球状微胶囊(约是人毛发直径大小)。每个微胶囊有透明的外壳,其内充满深色染料溶液和悬浮于其中的大量带正电荷的白色二氧化钛微粒。所有这些微胶囊夹在两块透明导电柔性塑料膜中间。在没有电场的情况下,白色微粒在布朗(Brown)运动的作用下随机分布,此时显示中间色;当上极板带正电荷时,白色二氧化钛微粒向下极板运动,使得上极板呈现染料溶液的颜色(深色);当上极板带负电荷时,白色二氧化钛微粒则向上极板运动,使上极板呈现二氧化钛微粒的颜色(白色)。换句话说,电场的作用是移动微粒到显示器顶面或底部,所以观察者看到白色颗粒或深色染料;当撤去电场时,白色颗