

中文摘要

电子墨水显示器是电子纸的一种类型。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。该领域的研究已成为开发柔性、低价、超薄显示器的热点。本论文研究微胶囊彩色电子墨水的制备和表征,特别是其微胶囊化工艺,并研究了微胶囊的性质和电子墨水性能的关系。

通过聚甲基丙烯酸甲酯包覆二氧化钛制备了白色电泳粒子。选择有机颜料汉沙黄 10G 作为黄色电泳粒子,以二癸烷基二甲基氯化铵为电荷控制剂,以四氯乙烯/环己烷混合溶剂为分散介质。通过球磨法、超声法和超分散法分别得到了不同的电泳液。

采用甲苯二异氰酸酯和三乙烯四胺为原料经界面聚合法,制备了聚脲微胶囊。研究了表面活性剂 OP-10、Span 80、Tween 80、SDS 等对成囊的影响。并对其化学结构、平均粒径、粒径分布和胶囊形貌进行了分析。所得微胶囊平均粒径 $80\mu\text{m}$,壁厚 $1.5\mu\text{m}$,粒径分布均匀、颗粒规则圆整、光滑、透明、有韧性、干燥不破裂且密闭性良好。研究还发现了微胶囊的壁厚与直径线性相关。用戊二醛对三乙烯四胺改性得到了机械强度更好的微胶囊。通过添加三聚氰胺,制备了尿素-三聚氰胺-甲醛复合树脂微胶囊,比脲醛树脂微胶囊具有更好的几何形貌和光学性能。此外,以聚脲为内壁,脲醛树脂为外壁,合成了一种新颖的双层微胶囊,具有超常的壁厚达 $7\mu\text{m}$ 。

分别采用上述微胶囊包覆电泳液制备了电子墨水。在静电场下对其电响应性能进行研究表明:球磨法得到的汉沙黄荷正电,电泳效果较差;超声法得到的汉沙黄粒子荷负电,在 $E = 30\text{V/mm}$ 的电场下,在聚脲微胶囊发生快速可逆电泳,响应时间是 150 ms ;而用超分散剂法得到的负电粒子在尿素-三聚氰胺-甲醛复合树脂微胶囊中响应时间达 120 ms ,且连续往复 5000 次无衰减。

关键词:电子墨水;汉沙黄 10G;双层微胶囊;界面聚合法;原位聚合法;电泳性能

ABSTRACTS

Electronic ink display, as one of the electronic paper technologies has been the subject of intense research and development for applications in creating a flexible low-cost paper-like display. Electronic ink displays are fully reflective type display devices, which utilize electrophoretic phenomena of charged pigment particles dispersed in a colored solvent. Microencapsulated electronic ink concerns numerous microcapsules which is applied to encapsulate electrophoretic medium containing electrophoretic particles, suspension medium, charge control agent dispersion stabilizing agent. This paper mainly covers the preparation and characterization of colored electronic ink, especially the micro-encapsulation process, and the relationship between the characteristics of capsules and the performance of electronic inks.

In the article, titanium dioxide was coated by polymethyl methacrylate to make white particles. Meanwhile, organic pigment Hansa Yellow 10G was selected as yellow electrophoretic particles, didecyl dimethyl ammonium chloride (BTC 1010) as charge control agent, and tetrachloroethylene-cyclohexane mixture as suspension medium. Hansa Yellow 10G was processed by three different methods including pulverization, ultrasonic bath and hyper-dispersion.

Polyurea (PU) microcapsules were fabricated from tolyene 2,4- diisocyanate (TDI) and triethylene tetraamine (TETA) by interfacial polymerization method. Emulsifier influencing the dispersing process were experimentally investigated, including OP-10、Span 80、Tween 80 and SDS. PU microcapsules were characterized on structure, mean particle size, size distribution and morphology. The resulted microcapsules were clear, round, transparent, flexible and uniformly distributed, with a mean diameter of 80 μ m, a wall thickness of 1.5 μ m and a good sealing property. We have also found that the wall thickness of the microcapsules depends on the capsule diameter. Furthermore, by modifying triethylene tetraamine with glutaraldehyde, a kind of much stronger capsules were prepared. On the other hand, urea-melamine-formaldehyde (UF/MF) resin microcapsules were prepared by in-situ polymerization method, which gave better morphology and optical properties than pure UF resin. In addition, we have synthesized a kind of novel double layered microcapsules with PU as inner layer and UF as outer layer, which has a ultra-thick wall of 7 μ m.

PU and UF/MF microcapsules were applied for making encapsulated electronic ink respectively. The electric response behavior of the electronic ink was studied under electrostatic field. The negatively charged yellow particles moved reversibly and quickly inside the PU microcapsules while the electric field alternated, with a response time of 150 ms approximately at $E = 30\text{V/mm}$. While in UF/MF capsules, the response time was 120 ms and no decline was detected after 5000 times of repeat.

Key words: electronicink; Hansa Yellow 10G; double layered microcapsule; interfacial polymerization; in-situ polymerization; electrophoretic property

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的
研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表
或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证
书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中
作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：李刚 签字日期：2006 年 01 月 01 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。
特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检
索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校
向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：李刚

导师签名：冯亚青

签字日期：2006 年 01 月 01 日

签字日期：2006 年 1 月 1 日

第一章 文献综述

1.1 引言

随着计算机技术的发展和因特网的普及,通过计算机等媒介浏览“电子出版物”已经成为一种新的阅读方式。但电子出版物无法取代日常的报纸和图书。传统的显像管(CRT)显示,因其物理构造限制了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。平板显示器分为受光型(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,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、质量轻、功耗低和工作电压低等优点。但还有待于进一步扩大视角,提高对比度,增加色纯度,提高响应速度。同时LCD在制造大屏幕显示上存在技术和设计上的困难,一旦尺寸做太,液晶的流动性会造成不同部位的厚度变化,光学特性随之改变,使各部位的显示反差不同。厚度的变化还导致液晶层电阻和阻抗的变化,进一步影响大型液晶显示器显示的一致性。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)、数字化工作模式和易于制作大尺寸,但在图像的亮度、对比度、色彩保真度等方面与显像管显示存在明显的差距,且成品率低、功耗大(300~400W)、价格昂贵。

随着可折叠的塑料晶体管的问世,人们希望研制一种低能耗、高反射、宽视角的薄层便携式显示器。事实上,早在1973年美国Xerox公司的N Sheridan就开始研究Gyricon旋转球显色技术^[1],但直到20世纪90年代才引起人们广泛的注意。1997年美国E Ink公司发展了一种电泳粒子微胶囊电子纸显示技术^[2],由于这类显示器利用微粒的双稳态实现显示,并具有纸的柔软性,且对比度好、可视角度大、不需背景光源,所以被形象的称为“电子纸”,也叫双稳显示器(bi-stable display)或数字纸(digital paper)。电子纸的出现引起了人们极大的关注。它是传感器的一种衍生产品,它同时具备纸张和电子器件特性,既符合人们的视觉习惯,又方便、快捷,具有可彩色化、数字化控制和规格多样化的特点。

1.2 电子纸技术

1.2.1 电子纸技术的优点

电子纸显示器相对于传统显示器具有一下优点^[3]:

(1) 可视性好: 电泳显示是根据朗伯反射原理显示, 与电子阅读器和各类发光的显示器相比电子纸视角大, 靠反射环境光呈色, 不像当前使用的显示器产生辐射, 不伤眼睛, 日光下和偏暗处都可以阅读, 其精度可达 300 dpi (一英寸面积内像素的多少, Dot Per Inch), 大大高于普通显示器的 72 dpi~92 dpi, 亮度是 LCD 的 2~3 倍, 图像精度好。

(2) 低能耗: 电子纸非常省电, 只有开关电路消耗电力, 断电以后电子纸上的图像不会消失(即维持图像不需要消耗电能), 能耗是 LCD 显示器的 1/10~1/100 左右。

(3) 便携式: 电子纸重量非常轻, 厚度为 1mm 左右, 现在最薄的只有 0.1mm, 可弯曲, 有的可以折叠。

(4) 环保性: 电子纸可以重复使用几次甚至几十万次以上, 显著减少了一次性用紙的浪费, 可以节省大量的纸张, 保护了森林资源。

1.2.2 电子纸技术分类

目前, 电子纸已成为当前显示器技术的研究热点, 吸引国际上许多大公司及机构投入巨额资金开发自己的电子纸新产品, 并且已有许多技术应用于电子纸中, 见表 1-1。

表 1-1 部分电子纸技术原理

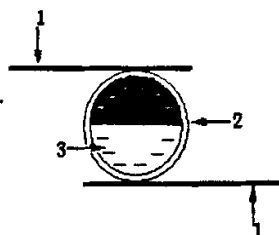
Table 2-2 Classification and principles of some electronic papers		
名称	工作原理	研发机构
微胶囊电泳显示 ^[4]	利用微胶囊中带电颜料粒子的电泳迁移实现显示	美国 MIT 和 E Ink
旋转球 ^[5]	利用以电场控制双色球的旋转显色	美国 Xerox 公司
双色性染料液晶 ^[6]	利用掺合双色性染料的液晶分子的排列变化实现显示	大日本印刷公司和东海大学
色粉显示板 ^[7]	利用易滑动导电色粉在电层中移动实现显示	日本 Bridge stone 和千叶大学
胆甾液晶显示 ^[7]	利用胆甾醇液晶的螺旋间距来选择色光进行反射实现显示	美国 Kent Display 公司
电致显示 ^[8]	利用电化学反应使银溶解或析出实现显示	日本 SONY 公司

电子浸渍显示 ^[9]	利用疏水绝缘固体和水之间的 彩色油膜的运动改变固体表面 的润湿性实现显示	荷兰飞利浦公司
微形杯显示 ^[10]	利用微型杯内的带电颗粒的电 泳迁移实现显示	美国 SiPix Imaging 公司

其中 Xerox 公司 PARC 实验室的旋转球和 E-Ink 公司的微胶囊电泳显示技术走在世界的前列, 代表着电子纸的两种技术, 但都是依据了双稳态原理。它们在结构上也有一些相似之处。

1.2.3 Gyricon 电子纸技术

旋转球电子纸以 Xerox 公司的 Gyricon 电子纸技术最为成熟。这是一种以每半球分别涂成黑与白两色的球形微粒, 由电场来控制其旋转, 由白色与黑色来显示图像的方式。用硅树脂与这种双色微粒混合做成薄膜, 浸泡在密度相近的特定油体中形成充泊空穴, 微粒各自稳定地分散在空穴中, 黑白半球电性相异, 因不同 ζ 电势而形成偶极子。当薄膜上下表面加上电极时, 微粒便转动使黑或白半球朝上, 从而可以显示图像, 在上下电极极性没有改变或撤掉电源时, 微粒将保持当前状态直到下一次变化, 如图 1-1 所示。



1、透明电极 2、充泊空腔 3、双色球

图 1-1 Gyricon 电子纸结构示意图

Fig. 1-1 Structure of Gyricon electronic paper

1.2.4 电泳显示和电子墨水技术

早期的电泳显示主要是平板型的电泳图象显示 (EPID, 即 electrophoretic image display), 如图 1-2 所示。它是利用胶体分散粒子在电场作用下发生泳动的现象, 其优点是高对比度、大视角、高显示明度、低价格、容易实现大平面显示等。其缺点是可靠性差, 阈值特性不容易控制, 尤其是分散系中微粒易发生团聚、沉淀等现象。所以 EPID 显示的寿命较短^[11]。

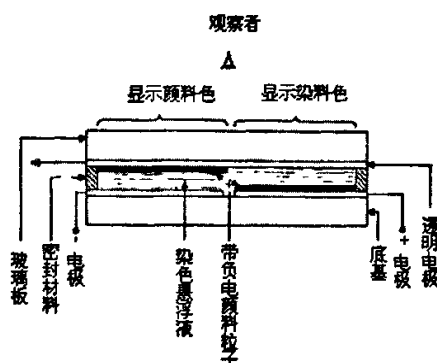


图1-2 电泳图象显示结构示意图

Fig. 1-2 Structure of electrophoretic image display

1995年，Joseph Jacobson^[12]在斯坦福大学做物理学博士后时提出了关于一种书的构想，这种书的所有页面都可以通过电子手段重新配置。他在寻找成像方法时把目光瞄准了电泳。电泳就是悬浮在液体中的带电粒子在电场作用下所产生的运动。Jacobson用含有一种蓝色液体染料和白色微粒的透明聚合物微囊，利用电泳技术，使带正电的白色二氧化钛颗粒停留在微囊的可见一侧，形成一张白色的页面。而当微囊下方的电极带负电荷时，就把这些粒子拉到另一侧，留下一个类似于墨水的图像来代替它们，直到一个正电荷脉冲又把白色的颗粒送回原位。把上面这一过程倒过来，就可以在蓝色背景上产生白色的字母。悬浮在水中的微囊可以像墨水一样印刷在带电极的材料上。这就是单粒子微胶囊电子墨水（图1-3）。Jacobson称它为“电子墨水”（e-ink），即微胶囊化电泳显示技术(encapsulated electrophoretic display)^[12]。随后，Jacobson被聘为麻省理工学院媒体实验室助教后，带着他的2位在校生J. D. Albert和Barrett Comiskey继续研究电子墨水，并于1997年成立了电子墨水公司（E Ink Corporation）。

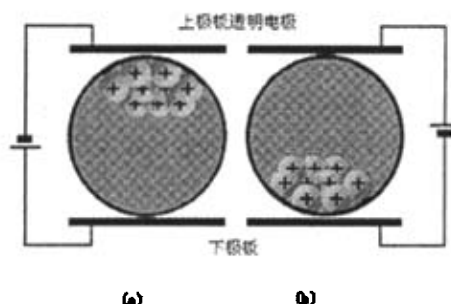


图 1-3 单粒子电子墨水显示原理

Fig. 1-3 Principle of single particle electronic ink

另一种电子墨水是“双粒子”显示^[13,14]，用电性相反、黑白颜色的微粒装入微胶囊中，电势变化时两种微粒分别发生电泳，显示黑白颜色组成的图像。显示原理如图 1-4 所示。从图中可以看出，当上极板带负电荷时，微胶囊内的白色颗粒向上极板运动，黑色颗粒向下极板运动，使得上极板呈现白色，如图 1-4a；当上极板带正电荷时，微胶囊内的白色颗粒向下极板运动，黑色颗粒向上极板运动，使得上极板呈现黑色，如图 1-4b。随着外加电场的转换，电子墨水转换不同的颜色而实现图文显示。

通过在微囊内实现电泳显示，从而抑制了电泳粒子在大于胶囊尺度范围内的团聚、沉积等缺点，提高了其稳定性，延长使用寿命。电子墨水是一种墨水状的悬浮物，在外电场作用下可以实现可逆、双稳态、柔性显示，是一种融合物理、化学、电子学等学科的柔性显示材料和技术，具有良好的可视性、低功耗、信息载人能力强、携带方便、制造低廉、无电磁辐射等优点，且可以从根本上解决现有平板显示技术的不足。

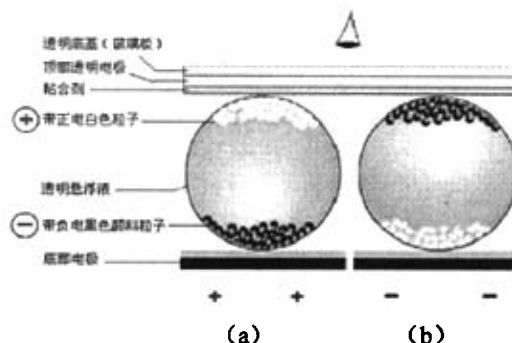


图 1-4 双粒子电子墨水显示原理

Fig. 1-4 Principle of double particle electronic ink

1.3 微胶囊电子墨水的组成与制备

微胶囊电子墨水主要由微胶囊和包覆于其中的电泳液组成^[15]，其具体结构如图 1-4 所示。电泳液包括电泳粒子、悬浮液、染料（单粒子电子墨水）、电荷控制剂以及稳定剂。其中电泳粒子由电场定位控制，从而显示颜色，控制电场由带有高分辨率显示阵列的底板产生。其制备的重点在于电泳颗粒表面修饰、显示液的配制以及微胶囊化。

此外，除包覆电泳液微胶囊外，要构成一个电泳显示器件还需要其它要素：

(1) 作为基版的一对电极（至少有一个是透明的），如果要制作柔性显示器则需用柔性电极，主要是沉积 ITO 的玻璃板或复合 ITO 膜的聚碳酸酯透明薄膜；

(2) 粘结剂, 用于显示器件的封装, 要求高度绝缘和防水; (3) 外加电场及驱动, 主要有点阵式、离子束阵列和薄膜晶体管 (TFT) 等, 生产时完全可以借助 LCD 的技术。

1.4 电子墨水电泳液的制备

1.4.1 电泳粒子

电泳粒子是电子墨水中的分散相, 其性能直接影响对比度、图像灰度、响应时间等质量问题。电泳粒子应具有较强的而且均一的电荷, 对于球形粒子, 其响应时间 t 与电泳微胶囊的直径 d , 静电介质的粘度 η , 介电常数 ϵ , 电场强度 E_0 , Zeta 电势 ζ 有以下关系^[16]:

$$t = d\eta / (\zeta\epsilon) \quad (1-1)$$

电泳粒子的选择应满足以下要求: (1) 为了降低颗粒的聚沉或漂浮, 其密度应与分散介质的接近; (2) 颗粒在有机溶剂中应具有低溶解度、无溶胀性及化学稳定性; (3) 颗粒应具有良好的光学性能, 具有高的折射率、高的散射系数和低的吸收系数, 即有一定的颜色, 高明亮度, 不透明性; (4) 颗粒尺寸应尽可能小, 以增加分散系的稳定性, 对于颜料粒子, 粒径通常在几百纳米。(5) 颗粒表面易吸附电荷或改性; (6) 对微胶囊内表面有防粘性。

颜料的粒径, 是影响其对光散射率的重要因素, 当颜料颗粒直径是光线波长的一半。电泳微粒的体积平均粒径为 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 时, 即相当于可见光波长的一半, 对光的散射能力最强^[17]。粒径太小, 会使对比度降低, 若粒径太大会使粒子电泳的顺畅性降低, 降低图文清晰度。电泳粒子可以选择白色、黑色或彩色粒子, 可以是无机粒子也可以是有机粒子。可选择白色系: 氧化钛, 硫酸钡、氧化锌等无机颜料, 但考虑到氧化钛的光活性能引起着色剂褪色等情况, 故以光活性能低的金红石型为佳; 或可以选择黑色系: 碳黑或钛黑等黑色粒子; 其它类型还有黄色系: 氧化铁、镉黄、钛黄等无机颜料, 或不褪色黄、发色酞黄、苯并咪唑酮偶氮黄、萘酚黄、硝基化合物等有机颜料; 另外还有橙色系、红色系、紫色系、蓝色系、绿色系以及黑色系等各种颜色类别的粒子。

当选择密度比较大的微粒时, 可以在其表面包裹一层透明的聚合物 (如聚乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯) 来降低颗粒的密度。I. B. Jang 等选用苯乙烯包覆的 TiO_2 以降低其密度, 得到可以在有机溶剂中悬浮的白色电泳粒子^[18] 电泳微粒在悬浮液中的浓度最好在 $5 \sim 40 \text{ wt}\%$, 浓度太低会降低对比度, 太高则会使响应速度减慢。

1.4.2 悬浮液—分散介质

分散介质在电子墨水显示中的作用是分散固体颗粒，对于单色粒子电子墨水体系，还要与电泳粒子形成强烈的色彩对比。一般应该具备以下条件：(1)较高的沸点和较低的熔点；(2)较低的介电常数、较高的电阻率和较低的水溶性；(3)良好的光学和电化学稳定性；(4)动力学粘度要低；(5)分散介质的折射率和密度与颗粒的要相匹配，以增加体系的稳定性；(6)良好的环境相容性，低毒性。通常可以选择非极性烷烃、环烷烃、芳香烃、环氧化合物、卤代烃或硅氧烷，或密度相近的不同比例的混合物。Comiskey^[2]选用四氯乙烯作为电泳悬浮液，赵晓鹏等^[19]则采用四氯乙烯和环己烷的混合液。

1.4.3 染料

只有在制备单粒子电子墨水时才会使用染料。通常选用遮盖力强，且与电泳微粒反差大的染料^[20,21]，一般应满足以下条件：(1)在分散介质中有良好的溶解度且不电离；(2)有良好的化学稳定性和耐光、耐电稳定性；(3)既不吸附在电极上又不吸附在固体颗粒表面上；(4)具有高的光密度。必要时可以通过化学处理以提高染料的油性，降低其在固体颗粒表面的吸附。可以使用的染料有苏丹红、苏丹黑-B、油蓝等偶氮、蒽醌及三苯甲烷类染料。例如，黄色系可以选择油黄 3G，橙色系如不褪色橙 G，蓝色系如 Macrolex 蓝 RR，红色系如油红 5303、油红 5B，紫色系如油紫 730，黑色系如油溶性碳黑 X60 等。这些染料可以单用，也可复配。染料与悬浮液溶剂的重量比为 1~10:100，用量太少会导致着色力不足，对比度下降。

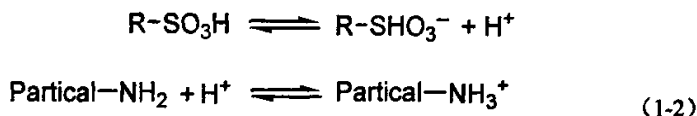
1.4.4 电荷控制剂 (CCA)

电泳粒子必须是带电粒子。在非极性介质中，粒子的表面电荷起源于离子的选择吸附。体系中离子的来源，有可能是某些微量杂质（例如水）造成的，但电荷量不足以引起颗粒较大的电泳迁移速度；也有可能是某些可离解物质的加入，即所谓的电荷控制剂 (Charge Control Additive, CCA)，它可以与电泳微粒表面的功能性基团作用，使微粒表面产生较高的 Zeta 电势，在悬浮液中可以较快的速度运动。此外，颗粒表面电荷的引入同时也增加了颗粒间的静电稳定性。

加入离子型表面活性剂可使电泳粒子表现出更高的电性。Tom Bert^[22]等研究发现，通常颜料表面会选择性的对该表面活性剂的阴离子或阳离子有较强的吸附性，在电场下离子氛（即粒子周围的离子层）的滑动会使粒子表现出净的负电或正电。

加入酸性或碱性电解质也可以使粒子带电。通常当颗粒表面是酸性基团时，

必须选择碱性的电荷控制剂以产生负电荷；当颗粒表面是碱性基团时，必须选择酸性的电荷控制剂以产生正电荷。例如当电泳颗粒表面为氨基时，加入烷基磺酸，可在电泳颗粒表面产生正电荷^[23]：



因此电荷控制剂一般应该具备以下条件：(1)能在有机溶剂中电离；(2)电离出来的其中一种离子能优先吸附在固体颗粒表面；(3)在溶液中的自由离子必须降低到最低，以降低自由离子的电导，节约电能。常用的电荷控制剂有：有机硫酸盐或磺酸盐、金属皂、有机酰胺、有机磷酸盐或磷酸酯等。

1.4.5 稳定剂

其作用是为了阻止电泳微粒的团聚和沉积，主要依靠吸附在电泳粒子表面的表面活性剂疏水链形成的溶剂化膜。稳定剂不仅要具有亲水/亲油性（使电泳液更容易在水中分散成乳液），还要有亲颜料/亲溶剂的特性（使颜料粒子更容易在溶剂中分散成稳定的悬浮液）。通常是带有长链烷基的硅烷、钛酸酯、铝系或乙烯基系偶联剂等。如三异硬脂酰基钛酸异丙酯、十三烷基磺酰基钛酸异丙酯、烷基乙酰乙酸酯铝二异丙酸酯、乙烯基三甲氧基硅烷等^[24]。

1.5 微胶囊的制备

1.5.1 微胶囊技术

微胶囊技术是一种用成膜材料把固体或液体包覆使其形成微小粒子的技术，得到的微小粒子叫微胶囊^[25]。微胶囊由囊心物和壁材组成，直径可以从几微米到几百微米。最早微胶囊技术研究起始于上世纪30年代，50年代进入高潮。早期主要用于无碳复写纸的研究，后来广泛用于分离纯化^[26]，药物香料等的控制释放^[27]，等领域。此外，微胶囊技术促进了信息记录材料研究的发展，在卤化银乳化剂制备^[28]、静电复印机墨粉^[29]、喷墨打印机用墨水改进^[30]等方面获得了广泛应用。电子纸是信息记录材料的一种，许多类型的电子纸，包括电泳显示电子纸、LCD电子纸和磁性显示电子纸的制作或者性能改进都与微胶囊技术有关。

微胶囊技术的应用是电泳显示的一大突破，使之实际应用于显示器成为可能。电泳微粒被包覆在一个个独立的微胶囊中，大大减少了微粒之间的碰撞和相互作用力，可有效阻止微粒大面积沉积，并通过电压调节电泳，实现灰度等级控制，同时也可满足可印刷显示设备的要求。微胶囊应具备粒径适度（15~150μm），粒度分布均匀，形状规则，囊壁清晰透明，机械强度高，高电阻，密封性能好、

不渗透等优点。Kanbe^[31]提出使显示一侧的微胶囊具有平坦表面,从而有效增加胶囊和底基的接触面积,与传统的电泳显示相比,可避免不均匀显示,还可获得更好的对比度和显示质量。

1.5.2 微胶囊的制备方法

传统微胶囊制作技术大致分为化学法、物理法和物理化学法三类^[32]。早期的物理机械方法用于制备药物胶囊是从40年代开始的。美国人D.E.Wurster首先采用空气悬浮法制备微胶囊,并成功运用到药物包衣方面。物理化学法的相分离复合凝聚微胶囊,用于制备无碳复写纸。50年代美国NCR公司的B.K.Green采用相分离复合凝聚法制备含油明胶微胶囊,取得专利并用于制备无碳复写纸,由此开创了以相分离为基础的物理化学制备微胶囊的新领域。随着高分子化学研究的进展,高分子聚合方法越来越多地应用于微胶囊制作,发表了许多以高分子聚合反应为基础的化学方法制备微胶囊的专利。20世纪80年代以后,伴随纳米材料技术研究的发展,粒径在纳米范围微胶囊制作技术也应运而生。

表1-2 微胶囊制备方法

Table. 1-2 Microcapsules preparation method

分 类	具体方法	囊材	应用领域
化 学 法	界面聚合	聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚脲等	记录材料、香料、农药、 胶粘剂
	原位聚合	聚苯乙烯、脲醛树脂、聚氨酯等	压敏纸、胶粘剂
	锐孔-凝固浴法	聚乙烯醇、褐藻酸钠、明胶等	医药、香料、饲料
物 理 化 学 法	水相分离法 (凝聚法)	明胶、阿拉伯胶	记录材料、香料、医药、 胶粘剂
	油相分离法	聚乙烯、聚苯乙烯、乙基纤维素、硝酸 纤维素等	记录材料、医药
	干燥浴法 (复相乳液法)	聚苯乙烯、纤维素衍生物、明胶等	农药、化肥等
	熔化分散冷凝法	聚乙烯、石蜡等	医药、食品
	粉末床法	纤维素、醋酸钛酸酯、明胶、酪朊等	医药
物 理	空气悬浮法 (Wurster 法)	纤维素衍生物、植物胶、石蜡等	医药、农药、化肥

机	锅包衣法	硬脂酸单甘油酯、白蜂蜡、聚乙烯吡咯	医药
械		烷酮、明胶等	
法	喷雾干燥法	甲基纤维素、聚苯乙烯、明胶、淀粉等	食品、医药、农药、香精、 洗涤剂、化妆品等
	真空蒸发沉积法	铝、镍、铜、蜡等	医药、食品

不仅如此,人们还发明了多种微胶囊化方式,包括界面聚合法、原位聚合法、锐孔法、喷雾干燥法、空气悬浮法、真空蒸发沉积法、静电结合法、溶剂蒸发法、包结络合物法、挤压法、水相分离法、油相分离法、干燥浴法(复相乳化法)、融化分散冷凝法等。各种制备方法详见表 1-2。

1.5.2.1 物理方法

在物理方法中,喷雾干燥法的应用最为广泛。喷雾干燥法操作灵活,成本低廉,具有良好的产品质量。喷雾干燥微胶囊化过程,首先是制备囊心和壁材的混合乳液,然后将乳液在干燥器内进行喷雾干燥而成。壁材在遇热时形成一种网状结构,起着筛分作用,水或其它溶剂等小分子物质因热蒸发而通过“网孔”顺利的移出,分子较大的芯材滞留在“网”内,使微胶囊颗粒成型。芯材通常是香料等风味物质和油类,壁材常选用明胶、阿拉伯胶、变性淀粉、蛋白质、纤维酯等食品级胶体。

1.5.2.2 物理化学方法

以凝聚相分离法制备微胶囊为例说明具体过程。首先把囊芯分散在含有壁材的胶体溶液中,通过机械搅拌等方法形成稳定的分散相呈细小微粒的分散体系。其中分散相是囊芯的溶液或固体颗粒,连续相是壁材的胶体溶液。然后根据壁材胶体溶液的性质改变各种条件(如加入电解质、壁材的非溶剂、改变温度、pH 值等)使连续相发生相分离形成两个新相。可以自由流动的聚合物丰富相会在囊心分散相表面凝聚,逐渐把囊心包覆。最后使沉积在囊心周围的壁材形成包覆膜再经固化形成微胶囊。如图 1-5 所示, (a)囊芯在溶液中分散; (b)壁材从溶液中析出; (c)壁材在芯材液滴表面上沉析; (d)壁材结合形成包覆膜。

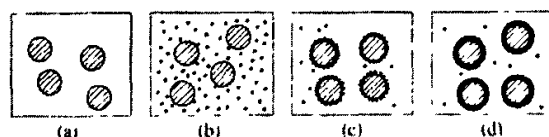


图 1-5 复凝聚微胶囊化工艺

Fig. 1-5 Preparation of microcapsules by coacervation method

Lan Cao 等^[33]以阴性聚电解质(如聚甲基丙烯酸)与阳性或两性聚电解质(如明胶)进行凝聚制备微胶囊。神户贞男^[24]等以明胶和阿拉伯胶为原料采用复凝聚法制备微胶囊,并提出了微胶囊不要干燥直接湿法涂布,可大大降低微胶囊的破损率。

1.5.2.3 界面聚合法

界面聚合法属于化学方法。在界面聚合法中,一般在反应前把两种发生聚合反应的单体分别溶于水和有机溶剂中,并把囊心分散到溶剂中。然后把两种不相混溶的液体混入乳化剂以形成水包油或油包水的乳液。两种聚合反应单体分别从两相内部向乳化液滴的界面移动并迅速在相界面上反应生成聚合物将囊心包覆形成微胶囊^[32]。

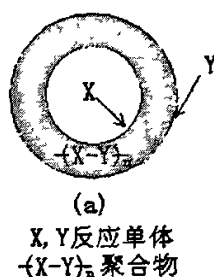


图 1-6 界面聚合法示意图

Fig. 1-6 Principle of interfacial polymerization

利用界面聚合法反应制备高分子化合物有以下几个优点: (1) 反应速度快, 可在几分钟内完成; (2) 反应条件温和, 在室温下即可进行; (3) 对反应单体纯度要求不高; (4) 对两种反应单体的原料配比要求不严; (5) 由于反应物可从界面不断离开取走, 因此反应是不可逆的。

界面聚合反应应注意几个问题: (1) 在界面聚合反应生产微胶囊过程中, 副反应对微胶囊性质有明显影响; (2) 线形聚合物膜和交联聚合物的选择。如果发生聚合反应的单体都是双官能团的, 则得到的聚合产物都是线形分子结构, 这种膜有微孔, 半透性良好; 如果反应单体分子中含有三个以上官能团, 缩聚反应得到的微胶囊有交联结构, 交联度越大壁膜的强度就显著增加; (3) 对于不耐酸的囊芯不适合用酰氯做缩聚反应的单体; (4) 界面聚合反应形成的微胶囊膜, 一般是两种不同的反应单体聚合形成的单层膜, 但也可能是通过多次界面聚合反应形成的复合膜。根据实际需要, 有时也可以把界面聚合反应与其他一些制备微胶囊的技术结合起来得到多层薄膜的产物。

聚脲是一类优良的包装材料, 由于二异氰酸酯(TDI)与多元胺的发生的是加成聚合反应, 不会像缩合聚合脱去小分子, 故可得到密封性高形态好的微胶囊。

K. Hong等分别采用TDI与乙二胺和环己胺制备了包覆卵清蛋白的聚脲微胶囊^[34]，同时他们还研究了不同组成下聚脲微胶囊的结构和热性能^[35]。

1.5.2.4 原位聚合法

原位聚合法是另一种典型的制备微胶囊的化学方法。作为分散相的囊心可能是液体或固体粉末，而此时溶解或分散在连续相中的单体在囊心的外部。当单体在催化剂的作用下开始聚合或缩聚时逐步形成不溶性的高聚物就包覆在囊心表面形成微胶囊。在发生聚合反应之前囊心必须被分散成细粒以分散相状态存在，原位聚合法中的单体和催化剂全部位于囊心的内部或外部，而且要求单体是可溶的^[32]。

要把不溶于水的固体粉末或疏水液体形成微胶囊，常常使用水作介质，制成囊心为分散相、水为连续相的分散体系。为获得均匀细小的分散相，在水中加入表面活性剂或亲水高分子胶体溶液做乳化分散剂，并要配合强烈的机械搅拌。使用的单体既可以是疏水的油溶性单体，也可以是水溶性的单体。在使用油溶性的单体时，单体是溶解在囊心溶液中的。当使用水溶性的单体如丙烯腈、醋酸乙烯酯或水溶性的预聚体做形成高聚物的原料时，也是首先将含油的囊心分散到水中，通过搅拌形成均匀细粒的分散油滴。

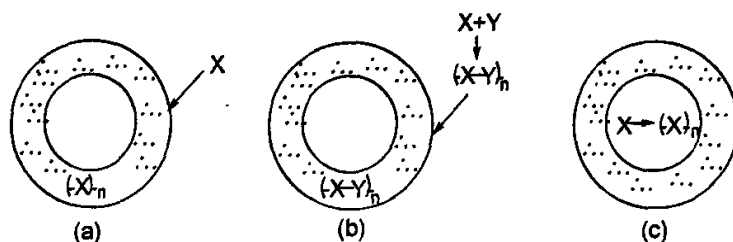
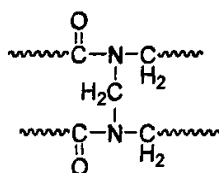


图1-7 原位聚合法示意图

Fig. 1-7 Principle of in-situ polymerization

原位聚合法是建立在单体或预聚体聚合反应形成不溶性聚合物壁材的基础上，如何将形成的聚合物沉淀、包覆在囊心表面上是该方法的关键。

尿素-甲醛树脂法是典型的原位聚合工艺，它是利用尿素和甲醛分子间脱水形成预聚体，它们是可以溶于水的，在酸或碱的催化作用下发生缩聚反应，预聚体分子间进一步脱去小分子（水等），形成交联立体网状结构的非水溶性缩聚物（如式 1-3），并包裹囊心形成微胶囊^[36]。



(1-3)

在脲醛树脂的制备过程中,通过加入铵盐可以调节体系电荷分散状态以及电荷分布效率,以达到提高胶囊抗热性、强度,降低渗透性的目的^[37],加入聚合物分散剂,可以防止聚合过程中发生快速的相分离,以减少固体块的形成。常用分散剂如马来酸酐及其水解物、丙烯酸、甲基丙烯酸与乙烯类单体的共聚物,丙烯酸共聚物的碱金属盐,磺酸类高分子等^[38]。

1.6 涂布

涂布就是将微胶囊组合物制成涂布液后,均匀涂布在具有透明电极的薄膜底材上。电子墨水可以通过各种方式涂覆在基材上,如狭缝或挤出印刷(slot or extrusion coating)、帘幕印刷(curtain coating)、滚筒印刷(roll coating)、凹版印刷(gravure coating)、喷雾印(spray coating)、旋转印刷(spin coating)、刷印(brush coating)、空气刀印刷(air knife coating)、静电印刷(electrostatic printing processes)、热印刷(thermal printing processes)等。涂布液一般包括粘接剂,如:水溶性醇酸树脂,水溶性环氧酯树脂,丙烯酸烷基酯共聚分散乳液等,各种添加剂,如:粘度调整剂、分散剂、润湿剂、消泡剂、防霉剂等。常用底材可选用带ITO的PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜那样的导电透明薄膜,或像铝箔那样的金属箔或者像聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯那样的导电性聚合物的薄膜。神户贞男^[24]发明了微胶囊不经干燥直接涂布的方法,避免了干燥过程中微胶囊的变形、粘连或破裂。

1.7 微胶囊电子墨水的现状

目前,电子纸的研究与开发已倍受科学界和产业界关注,众多公司及研究机构在从事该领域的研究,并有大量的专利与论文发表。就电泳显示而言,已是一日千里。Ricoh公司^[39]新开发了一种电泳显示技术,它含有两种不同颜色的粒子,其中一种带电,另一种不带电,带电粒子在电场作用下迁移,而不带电粒子则保持不动,从而实现显示。IBM公司^[40]研制了一种堆栈式的彩色电泳显示技术,每一个像素由几个垂直叠加的子像素构成,而每个子像素所含颜料粒子颜色各异,且只吸收特定波段的可见光。同时他们还开发了透射式^[41]和反射式^[42]电泳显示器,都是利用垂直电极对电泳粒子的作用。Canon公司^[43]研制出了抗变形的电泳显示器,它具有可伸展顶层,从而具有良好的柔韧性。SiPix图象公司^[44]则是开发了基于微杯技术的电泳显示器,代替了微胶囊。

以美国E-Ink公司为中心的世界范围内的研究联盟在微胶囊电泳显示技术上已取得了令人瞩目的成果。2000年秋季材料研究会上,E-Ink公司^[45]与贝尔实验室共同展示了第一个微胶囊电泳显示电子纸的原型。2001年6月,Philips公司与E-Ink推出面向手持设备的“电子纸”显示模型。2002年1月,E-Ink公司^[46]开

发出名为“**Ink-In Motion**”，支持动态图象显示的微胶囊电泳显示电子纸，用于显示品牌产品的商标或图形。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170dpi，可实现四级灰度，并具有突出的节能性，4节碱性电池可阅读10000页的文字内容，如图1-8^[47]。利用彩色滤光板，E-Ink、TOPPAN和Philips推出了世界上第一款高分辨矩阵式彩色电子纸，可以显示4096色的稳定图像，分辨率达到80 ppi，见图1-9^[47]，E-Ink公司宣布将于2010年前使彩色电子纸上市。

日本理光开发了一种能够利用打印机反复打印的可改写电子纸张，改写时必须使用专用打印机。这种打印机具有擦除、写入文字的两个打印头，可在擦除的同时写入。目前已经达到可改写200次的水平。



图1-8 微胶囊电泳技术的
电子书**LIBRIé**

Fig. 1-8 E-book **LIBRIé** by micro-
encapsulation electronic ink



图1-9 高分辨彩色电子墨水
显示器**The ol' RGB**

Fig. 1-9 Colored electronic ink display
The ol' RGB with high resolution

相比之下，我国在电子墨水领域的研究比较初级，启动较晚，经费少，主要以基础理论和模仿实验为主，仅局限于微胶囊电子墨水技术。目前已有西北工业大学、大连理工大学、清华大学和浙江大学等单位进行了一定的研究，见表1-3。

表 1-3 国内微胶囊电子墨水研究现状

Table 1-3 Research progress of microencapsulated electronic ink in China

研究者	研究机构	显色粒子	底色	胶囊	性能
赵晓鹏, 郭慧林等 [19,48]	西北工业大学	红色, 聚乙烯 改性大红粉	无色	脲醛树脂	在 120v/mm 的 直流电场下, 响 应时间为 3.2s
赵晓鹏, 郭慧林等 [49,50]	西北工业大学	蓝色, 酞菁兰	无色	脲醛树脂	100v/mm 下, 响 应时间 0.6s

赵晓鹏, 郭慧林等 ^[51]	西北工业大学	白色, PMMA -PMA 包覆 TiO ₂	分散蓝	脲醛树脂	125v/mm 电泳 速度 365.9 $\mu\text{m/s}$
裴广玲等 ^[52]	清华大学	联苯胺黄	油溶性 蓝 N	脲醛树脂	150v/mm 下发电泳
李路海, 杨锦宗, 邹竞 ^[53]	大连理工大学	颜料黄 14	苏丹红	阿拉伯树胶 明胶微胶囊	100V/mm 下, 响应时间 350ms, 实现双稳显示, 图像稳定 26 天
荣宇, 吴刚, 陈红征, 汪茫 ^[54]	浙江大学	白色, 苯乙烯 包覆 TiO ₂	油蓝	明胶与苯乙烯-马来酸酐 的复凝聚	9v 直流电场下 显示文字

1.8 本文的研究意义和研究内容

由以上论述可以看出, 国外主要进行电子墨水的产品化研究, 并取得了巨大的成就。但当前的微胶囊电泳显示存在明显的缺点, 像只能做双色显示、更新频率过慢(无法显示动画), 无法方便地输入内容, 以及显示品质尚不及阅读印刷品的感觉; 在彩色化方面, 仍只是采用彩色滤光板技术, 还没有真正的彩色电子墨水; 在电泳粒子上, 多使用无机颜料作为电泳颗粒, 由于无机粒子亲油性差, 密度大, 往往需要表面处理改性, 随之增加了工艺复杂程度。实际上, 有机颜料密度低, 容易选择悬浮液; 色系全, 有利于实现彩色电子墨水; 色光色调好, 可以达到令人满足的亮度和对比度。因此, 对有机颜料粒子电泳性能的研究, 对于制备彩色微胶囊电子墨水具有重要的意义。

另一方面, 目前用于电子墨水的包囊技术中, 脲醛树脂制备的微胶囊疏水、气密性好、介电效果理想、涂布以后容易干燥, 但表面比较粗糙, 透明度较差, 韧性不够, 涂布时难以实现紧密堆积, 胶囊光散射率高, 影响显示对比度; 明胶-阿拉伯胶体系微胶囊膜的平滑度和透明度高, 具有亲水性、渗透性, 但胶囊之间容易团聚, 难以获得分散存在的单个微胶囊产物, 另外其强度低, 干燥后极易坍塌。因此研究合适的用于电子墨水的微胶囊技术具有重大的理论意义和广泛的应用价值。

本文拟制备良好的光学性能、规则的几何形貌、具有一定的机械强度, 较好

的化学稳定性的微胶囊,并使该微胶囊可用于电子墨水的微胶囊化,能够耐溶剂,与电泳粒子有良好的相容性,最重要的是能够在较低的电场下($<100\text{ V/mm}$)实现电泳粒子较快的电泳迁移(响应时间 $<200\text{ ms}$)。本论文将为电子墨水的微胶囊化提供新的工艺,也将为彩色电子墨水的研究提供理论依据。研究内容主要包括以下四个方面:

(1) 选用有机颜料汉沙黄 10G 作为电泳粒子,配制电泳悬浮液,研究其电泳性能;

(2) 采用界面聚合法制备聚脲微胶囊,研究其性能形态与制备条件的关系,考察其对电泳液的包覆性能,考察微胶囊电子墨水的电响应性能;

(3) 选用尿素-三聚氰胺-甲醛为原材料,制备 UF/MF(脲醛/蜜胺甲醛)复合微胶囊,研究其性能形态,考察微胶囊电子墨水的电响应性能;

(4) 制备改性的聚脲微胶囊和多层微胶囊,考察其性能形态。

第二章 实验部分

2.1 药品与仪器

2.1.1 药品

表 2-1 主要原料和试剂

Table 2-1 Main raw materials and reagents

名称	厂家	规格	纯度
四氯乙烯	天津化学试剂一厂	分析纯	99.0%
三乙烯四胺(TETA)	沈阳市新西试剂厂	分析纯	
2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)	天津市大茂化学试剂厂	分析纯	
三乙醇胺	天津市大茂化学试剂厂	分析纯	98.0%
戊二醛	天津市大茂化学试剂厂	分析纯	50%
甲醛	济南白云有机化工有限公司	分析纯	37%~40%
十二烷基苯磺酸钠 (SDS)	天津大学科威公司	分析纯	
尿素	天津大学科威公司	分析纯	99.0%
无水碳酸钾	天津大学科威公司	分析纯	99.0%
无水硫酸钠	天津大学科威公司	分析纯	99.0%
四氢呋喃	天津大学科威公司	分析纯	99.0%
聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP)	北京市东环联合化工厂	化学纯	
汉沙黄(Hansa Yellow 10G)	天津大学科威公司	化学纯	
油溶蓝 35	天津市染料研究所		
油溶红 G	天津市染料研究所	化学纯	
聚乙烯醇	天津大学科威公司	分析纯	
辛基酚聚氧乙烯十醚 (OP-10)	天津广成化学试剂有限公司	化学纯	
聚氧乙烯脱水山梨醇 单油酸酯 (Tween 80)	天津市大茂化学试剂厂	分析纯	

二癸烷基二甲基氯化铵 (BTC1010)	天津市大茂化学试剂厂	分析纯
失水山梨醇油酸酯 (Span 80)	天津市大茂化学试剂厂	化学纯
三聚氰胺	天津化学试剂一厂	分析纯
间苯二酚	天津化学试剂一厂	分析纯
丙三醇	天津市大茂化学试剂厂	分析纯
纳米二氧化钛		金红石型

2.1.2 主要仪器

表 2-2 主要实验设备及仪器

Table 2-2 Main experimental equipments and apparatus

仪 器 名 称	规格和厂家
数显电动搅拌器	DW-3 型 巩义市英峪予华仪器厂
光学显微镜	53-XC 型 上海用亨光学仪器公司
CCD 图像采集卡	WV-GP240 型 Panasonic
环境扫描电子显微镜 (ESEM)	XC-30 TMP 型 PHILIPS
红外光谱仪 (IR)	BIO-RAD3000 型
微电泳仪	JS94J 型 上海中辰
超声波发生器	CSF-1A 上海超声波仪器厂
电子恒温水浴锅	

2.2 电泳粒子的制备

2.2.1 无机/有机白色复合粒子的制备

采用原位乳液聚合法, 以 5.12g(0.05mol)甲基丙烯酸甲酯和 0.89g (0.01mol) 甲基丙烯酸为单体原料, 10ml 水为连续相, 0.58g TiO_2 为芯材, 在氮气保护下, 70℃回流, 在 300 rpm (转每分钟) 搅拌下, 加入 0.05g 过硫酸铵作引发剂, 进行聚合反应, 生成聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 包覆的 TiO_2 , 1h 后冷却抽虑, 洗净, 真空干燥得 3.92g 白色粉末, 略有团聚, 轻微挤压即可粉碎。

取 0.0234g TiO_2 /PMMA, 在酒精灯下小心加热 3min, 致有火焰产生, 剩余残渣称重。

2.2.2 黄色电泳粒子悬浮液的制备

球磨法：取 40 mL 四氯乙烯/环己烷 (4:1, [wt], 密度=1.59, 20 °C) 置于 100 烧杯中，加入 0.2g 汉沙黄 10G，加入 0.1g (0.15mol) OP-10, 0.1g (0.25mol) 的 BTC1010，加入 30g 玻璃珠，300 rpm 下研磨 4h，然后用铜网过滤除去玻璃珠，得稳定分散的黄色电泳液。密封备用。

超声法：取 20 mL 四氯乙烯/环己烷 (4:1, [wt], 密度=1.59, 20 °C) 置于 100 烧杯中，将 0.05 g 二癸烷基二甲基氯化铵溶于其中，然后加入 0.1 g 汉沙黄粉末，在超声波水浴中分散 30min，得黄色电泳粒子悬浮液。密封备用。

超分散法：在球磨法的条件下，用 CH 系列超分散剂代替 OP-10 和 BTC1010，制得超分散的黄色电泳液。密封备用。

2.3 微胶囊的制备

2.3.1 用原位聚合法制备脲醛树脂微胶囊

第一步：37%的甲醛水溶液 12.22g (含 0.151mol 甲醛)，加 1~2 滴三乙醇胺调节 pH 到 8.0~8.5，加入 5.0g (0.083mol) 尿素，70°C 下回流 1h，制得预聚体，加入两倍的水冷却至室温。

第二步：取 4 mL 四氯乙烯，加入到上述预聚体中，在 800 rpm 下搅拌 10 min，0.5h 内滴加 0.1 M 盐酸调节 pH 到 1.5，再反应 2h，冷却至室温，过滤洗涤至中性，得脲醛树脂微胶囊。

2.3.2 用界面聚合法制备聚酰胺微胶囊

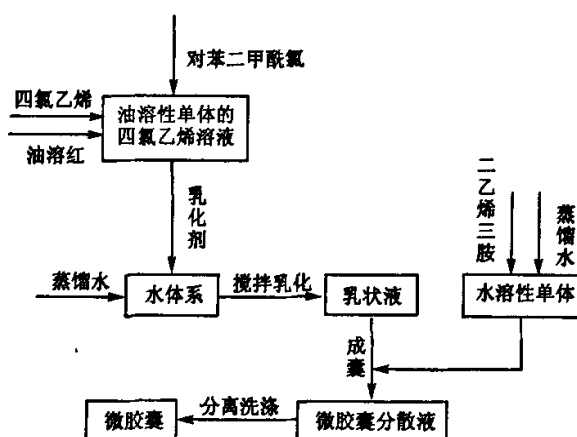


图 2-1 典型的界面聚合法制备微胶囊工艺流程图

Fig. 2-1 Flow chart of preparing microcapsules by interfacial polymerization

在 4mL 四氯乙烯, 向其中加入 0.23g (0.001mol) 对苯二甲酰氯, 3.2mg(8.42×10^{-3} mmol)油溶红, 搅拌使其完全溶解; 向 100mL 三口烧瓶中加入 40mL 蒸馏水, 加入 2.06g (0.02mol) 二乙烯三胺, 将搅拌速率稳定在 800 rpm 下, 加入上述油相溶液, 反应 1min 后, 降低搅拌速率至 400 rpm, 10min 后停止搅拌, 过滤、洗涤、干燥得红色微胶囊。

2.3.3 用界面聚合法制备聚脲微胶囊

取 2, 4-甲苯二异氰酸酯 (TDI) 0.33g(1.9mmol)溶解在 4mL 四氯乙烯中, 加入 3.2mg(8.42×10^{-3} mmol) 油溶红, 搅拌溶解, 然后加入 30mg (4.62×10^{-2} mmol)OP-10, 搅拌得到均一的有机相。向 100mL 三口瓶中加入 40mL 蒸馏水和 0.4g 聚乙烯吡咯烷酮, 搅拌至完全溶解。然后倒入 TDI 的四氯乙烯溶液, 采用锚式搅拌桨搅拌, 10s 内搅速升至 800rpm, 30s 后加入 2.92 g (0.02mol) 三乙烯四胺的 4mL 水溶液, 反应 3min 后降低搅拌速率至 400rpm, 10min 后停止反应, 分离, 洗涤, 得红色微胶囊。

2.3.3.1 搅速对聚脲微胶囊粒径的影响

在 2.3.3 条件下分别制备搅速分别为 500rpm、600rpm、800rpm、1000rpm、1200rpm 的聚脲微胶囊。将每次制得的微胶囊随机取样, 均匀铺在载玻片上干燥后用光学显微镜照相, 逐个微胶囊测量直径, 测量 500~1000 个微胶囊, 按下式计算粒径分布:

$$F_i = N_i / N_0 \quad (2-1)$$

F_i 是第 i 区间段中的微胶囊的个数 N_i 占全部区间上总的微胶囊的个数 N_0 的百分比; 区间依据胶囊的直径范围划分, 如 40~60 μ m 为一个区间;

平均粒径:

$$D_0 = (\sum D_i) / N_0 \quad (2-2)$$

即平均粒径等于全部微胶囊直径的和除以微胶囊的总数。

2.3.3.2 乳化剂种类对聚脲微胶囊粒径的影响

在 2.3.3 条件下分别制备以 26mg (6.07×10^{-2} mmol) Span 80、25.9g (1.91×10^{-2} mmol) Tween 80、16mg (5.04×10^{-2} mmol) BT1100C, 26mg(7.69×10^{-2} mmol) SDS 为乳化剂的聚脲微胶囊, 其中 SDS 加入到水相, 其余三种加入到油相。分别以 2.3.3.1 的方法测定其粒径。

2.3.3.3 乳化剂 (OP-10) 用量对微胶囊粒径的影响

在 2.3.3 条件下分别制备 OP-10 用量为 208.4mg (0.321mmol)、104.2mg (0.161mmol)、52.1mg (8.03×10^{-2} mmol)、26.1mg (4.01×10^{-2} mmol)、13.0g (2.01×10^{-2}

mmol)、6.5g (1.00×10^{-2} mmol)、3.3g (5.02×10^{-3} mmol)OP-10 的微胶囊。分别以 2.3.3.1 的方法测定其粒径。

2.3.4 用戊二醛改性水相单体三乙烯四胺制备微胶囊

取 1.46g(10mmol)三乙烯四胺,用 10mL 蒸馏水稀释,然后加入到三口瓶中,水浴加热至 90℃,搅拌回流。取 0.80g(8mmol)戊二醛,用 10mL 蒸馏水稀释,在 2h 内,缓慢滴加到三口瓶中,继续搅拌加热回流 2h,得红棕色透明预聚体。以此作为水相单体,按照 2.3.3.1 的方法制备微胶囊。

2.3.5 UF/MF 复合微胶囊的制备

取 1.26g (10mmol) 三聚氰胺、0.26g (4.3mmol) 尿素、0.07g (0.64mmol) 间苯二酚、0.1g 聚乙烯吡咯烷酮、明胶 0.07g 加入到 250mL 三口烧瓶中,再加入 150mL 去离子水,60℃水浴中搅拌至溶解,滴加 0.5M 盐酸至 pH=4.0,酸化 0.5h 后,加入 4mL 四氯乙烯,600rpm 下搅拌 10min,滴加 37%的甲醛水溶液 2.26g (含 27.9mmol 甲醛),反应 2h 得透明微胶囊,洗涤,重力沉降分离得 UF/MF 复合微胶囊。

2.3.6 双层微胶囊的制备

用 2.3.4 方法制备微胶囊,水洗至中性。

在三口瓶中加入 1.2g (20mmol)尿素,用 40mL 蒸馏水溶解,加入上述微胶囊,搅拌水浴加热至 60℃。用 HCl 调节 pH=2.0,40min 内逐滴滴加 37.0%甲醛溶液 3.10g (38.2mmol),继续搅拌加热 1h 得微胶囊。

2.4 电子墨水微胶囊的制备

取 2.2.2 中球磨法得到的黄色电泳液 4mL,不添加任何背景色,按照 2.3.3 的方法制备黄色电子墨水微胶囊 (I)。

取 2.2.2 中超声法得到的黄色电泳液 4mL,加入 0.0032g (8.42×10^{-3} mmol)油溶红作为背景色,搅拌溶解,作为油相,按照 2.3.3 的方法制备黄色电子墨水微胶囊 (II)。

取 2.2.2 中超声分散法得到的黄色电泳液 4mL,并加入 0.005g 油溶蓝 35 作为背景色,用 2.3.5 的方法制备黄色电子墨水微胶囊 (III)。

对原电泳液进行稀释,考察不同电泳粒子浓度下的胶囊的光学性质。

2.5 电泳粒子与微胶囊的表征

2.5.1 粒子表征

粒子的电泳淌度由显微电泳仪测定，在 20℃下将电泳粒子悬浮液用四氯乙烯稀释至透明，取 0.5mL 置于有机相电泳池中，电压 100V，电压切换时间 700ms；。粒子表面形貌由环境扫描电子显微镜（ESEM）测定，取几滴稀释至透明的粒子悬浮液，均匀铺展在载玻片上，凉干，真空溅射镀金，测定不同倍数下的图像。

2.5.2 微胶囊表征

微胶囊化学结构经由傅立叶变换红外光谱（FTIR）分析测定，溴化钾压片，利用镜面反射法测试，测定范围 $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ，分辨率 2cm^{-1} ；胶囊形貌分别由 ESEM 和光学显微镜图像分析仪测定。

其中胶囊的横切面通过涂覆一切片法得到：取少量微胶囊用 30wt% 的 PVP 均匀混合，涂覆在载玻片上，干燥后用刀片切割，得胶囊横截面的图形及尺寸。

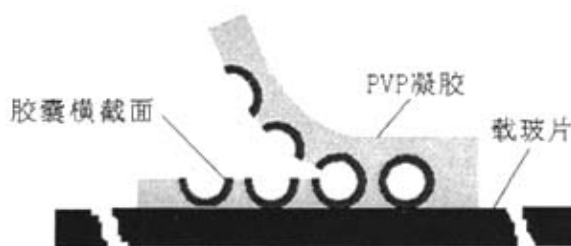


图 2-2 用涂覆-切片法制备微胶囊横截面

Fig. 2-2 Cross section of microcapsules prepared by coating-slicing method

2.5.3 微胶囊电子墨水的电场相应

将两片铜电极平行焊接在载玻片上，两电极板间距离约 2mm。将包覆电泳液的湿润微胶囊用添加了一定量甘油的 30wt% 的 PVP 均匀混合，填充在电极的缝隙中，待干燥到一定程度，通直流电压，测定微胶囊内粒子的电泳性能。也可施加方形波交流电场，观察电泳粒子的连续往复性。

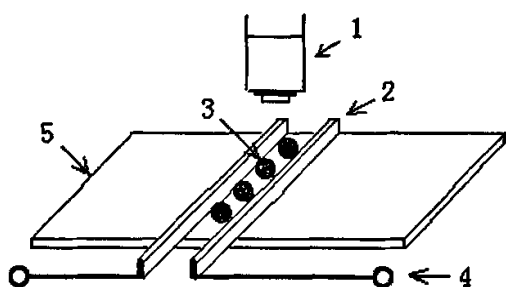


图 2-3 电泳微胶囊测定装置：1. 显微镜；2. 平行电极；
3. 电泳微胶囊；4. 电源；5. 载玻片

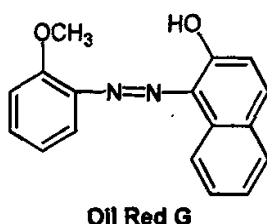
Fig. 2-3 Electrophoresis detecting device: 1. microscope; 2. parallel electrodes; 3. microcapsules containing electrophoretic medium; 4. electrical source; 5. glass substrate

第三章 微胶囊的制备及性能

3.1 微胶囊化的化学检测

微胶囊化是制备微胶囊电子墨水的关键技术之一，应具备粒径适度（15~150 μm ），粒度分布均匀，形状规则，囊壁清晰透明，机械强度高，高电阻，密封性能好、不渗透等优点。影响微胶囊尺寸的影响因素主要有：乳化条件、反应原料的化学结构，有机相的固含量，相关物质的粘度，表面活性剂的浓度和类型，容器及搅拌器的构造，有机相和水相的量、聚合时的温度。

微胶囊化的是否完全是整个过程的关键。最简单的检测方法是利用化学方法，在微胶囊中加入显色剂。微胶囊化后，通过检测显色剂质是否存在来测定微胶囊化是否完全。本文采用油溶红 G 作为显色剂，以便于观测。油溶红 G，染料所引号为 C.I. Solvent Red 1，外观为黄光红色至黄光橙色粉末，熔点 180 $^{\circ}\text{C}$ ，微溶于乙醇，溶于烷烃，芳烃和卤代烷烃等。



(3-1)

3.2 原位聚合法制备脲醛树脂微胶囊

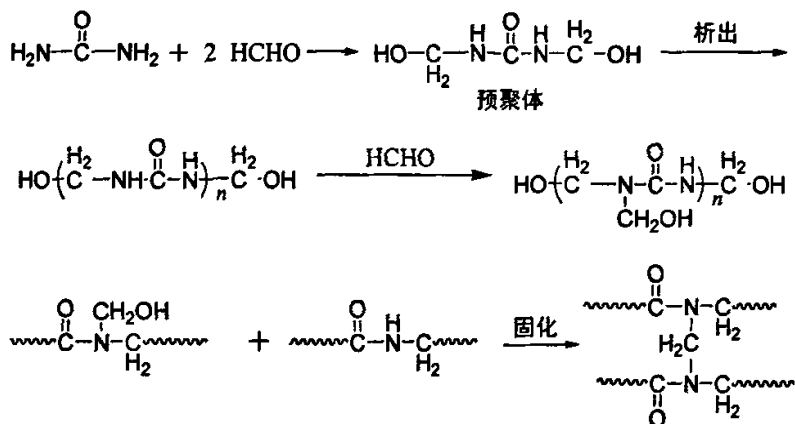
3.2.1 制备原理

尿素与甲醛反应方程式如式3-2所示。

该反应与介质的 pH 值有关。在碱性条件下，反应较慢，生成水溶性的羟甲基脲，得到预聚体。在固化阶段，碱性条件下，羟甲基之间不能直接反应形成亚甲基键，而主要形成二甲基醚键，反应速度相当慢^[51]，在酸性条件下羟甲基缩聚时主要通过亚甲基键连接，有利于分子链的增长和交联网状结构的形成，可顺利固化。pH 值降到 5 以下时囊壁开始形成^[55]。但酸不可一次加入，否则 pH 值降低太快致使反应太剧烈很快出现凝胶。pH 值过低，交联速度过快，得到的预聚体含羟甲基多，树脂的疏水性增加，造成微胶囊粒径分布不均匀，不利于包覆。所以 pH 值应控制在 1.5~5 之间。

同时温度对反应速度也有所影响。反应温度越高，反应速度越快，但形成的

微胶囊粒径越大，分布越宽；反应温度过低则造成反应时间延长，相对分子质量太小，致使微胶囊固化过慢甚至不固化^[56]。



(3-2)

3.2.2 影响因素

影响实验的因素如下：

(1) 水相表面活性剂的加入，包括 Tween80，SDS，CMC-Na，虽然有利于油相分散成小液滴，但对胶囊的形成不利，究其原因还得从脲醛胶囊成形机理研究起：酸的加入，催化预聚体（主要是一羟甲基脲和二羟甲基脲）发生聚合反应，生成分子量更大的聚合物，当聚合物分子量增大到一定程度时，便从水相析出，吸附在油滴表面，随着 pH 的进一步降低，更多的聚合物析出，并且在油滴表面相互连接，聚合成囊。而水相表面活性剂的加入，使析出的聚合物表面被表面活性剂包覆从而变得亲水，不利于在油滴表面吸附。

(2) 油相表面活性剂的加入，有利于油相形成液滴状，有利于微胶囊的成型，但由于使用的是 Span80 非离子表面活性剂，其 HLB 值只有 4.2，属 W/O 型，故得到的微胶囊往往包覆有少量的水滴。

表 3-1 酸的种类对脲醛树脂微胶囊的影响

Table 3-1 The effect of acid type on UF resin MC(microcapsule)

酸的种类	成囊率	囊的光滑性	干燥后成型率
醋酸	30%	较好	10%
HCOOH	70%	较好	50%
0.1%的盐酸	60%	较好	50%
1%的盐酸	60%,但有粘连	粗糙	10%

(3) 酸类型的影响。分别采用醋酸、HCOOH、0.1%的盐酸、1%的盐酸为催化剂，半小时内滴加至 1.5 左右，结果如表 3-1:

(4) 聚合温度的影响。发现加酸聚合这一步，如果先降低体系的温度（降到 4℃ 左右），得到的胶囊成形率较高，物理性能较好，干燥后有较高的成型率。原因可能是随着温度的降低，聚合物在比较小的分子量时就可析出，所以形成的囊更加致密。

3.2.3 小结

采用预聚体法制备脲醛树脂微胶囊，以中强酸调节体系 pH=2 进行固化成囊，但表面活性剂的加入会阻碍成囊。本论文实验得如下微胶囊:

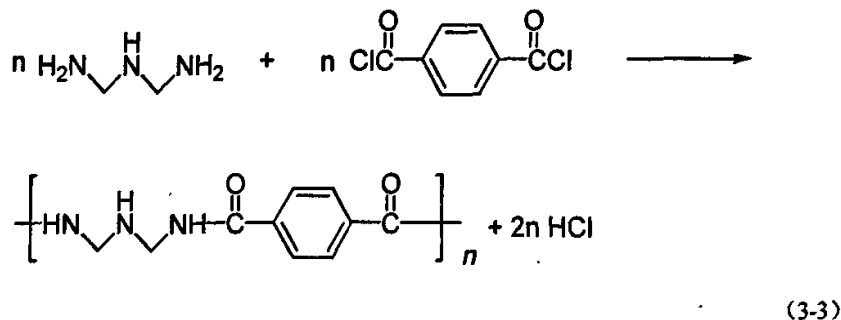
(1) 微胶囊粒径分布在 50~150μm，颗粒圆整，分布比较均匀，有较大的刚性，胶囊干燥后不变形；(2) 密封性较差，韧性不足，干燥后易产生微小裂痕，导致溶剂挥发逸出；(3) 耐水和耐溶剂性差，表面比较粗糙，透明性较差。

故该方法制备的微胶囊不适合下一步用于电子墨水微胶囊化。

3.3 界面聚合法制备聚酰胺微胶囊

3.3.1 制备原理

由对苯二甲酰氯作为油相单体，二乙烯三胺作为水相单体，经界面聚合制得聚酰胺微胶囊。聚酰胺强韧，结晶性好，是制备尼龙纤维的材料。如式 3-3 所示。



3.3.2 影响因素

本论文中的聚酰胺微胶囊具有较厚的囊壁、半透明性，良好的韧性和弹性，干燥不破损，见图 3-1。但是界面聚合法制备的聚酰胺微胶囊形状不够规则，粒径分布不够均匀。这是由于酰氯具有很高的反应活性，在形成 O/W 乳液的过程中，酰氯在油水界面发生水解（式 3-4），影响界面的均一性；另一方面，高反应速率使得酰氯与胺的缩聚反应不易控制，这也是造成聚酰胺微胶囊均一性较差的原因。还有胶囊耐水性很差，在水中放置数小时就会在胶囊内部产生气泡，这可

能是水渗入胶囊内与酰氯反应放出 HCl 气体的缘故。此外在聚酰胺制备过程中，所释放的盐酸，对遇酸易变性的材料的是不适用的，特别地在用于电子墨水时，有可能与电泳粒子、分散剂或电荷控制剂反应，影响电泳悬浮液的稳定性和电响应性。

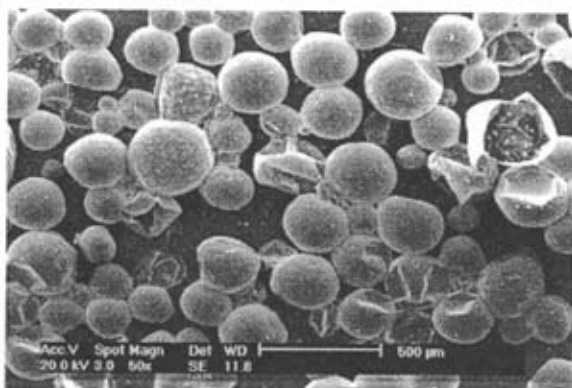
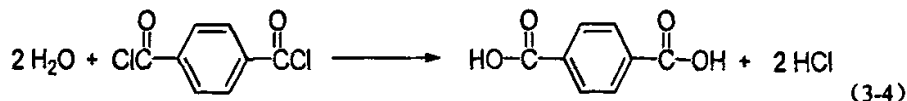


图 3-1 聚酰胺微胶囊的 ESEM 图像

Fig. 3-1 ESEM image of nylon MCs

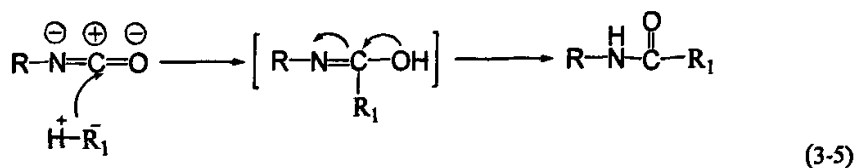
3.3.3 小结

采用对苯二甲酰氯制备的聚酰胺微胶囊具有良好的机械性能和光学性能，但由于酰氯活性太高，极易发生副反应，囊形不够好，且反应生成 HCl，可能危害电子墨水体系。

3.4 界面聚合法制备聚脲微胶囊

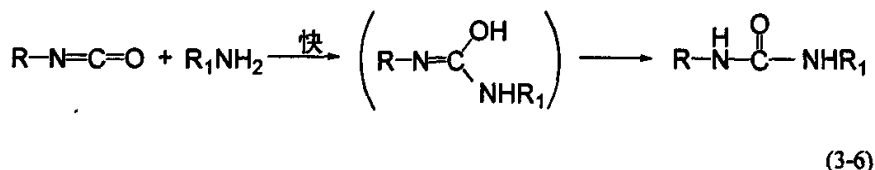
3.4.1 异氰酸酯团的反应活性

2, 4-甲苯二异氰酸酯 (TDI) 苯环上带有两个 $-\text{NCO}$ 基团。 $-\text{NCO}$ 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。碳原子上电子云密度较低，呈较强的正电性，易受到亲核试剂地进攻。反应机理如式(3-5)所示：

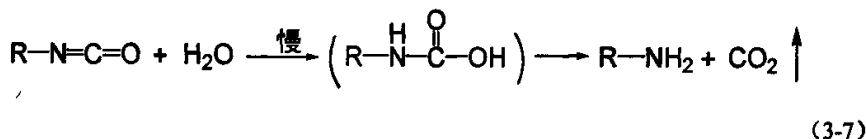


醇类、伯胺仲胺类、水等化合物都含有活泼氢，均能与-NCO 基团反应，但反应活性有所差别。氨基在 0℃ 时即可与异氰酸酯迅速反应，羟基在 20~50℃ 可与异氰酸酯反应^[57]，常温下水和异氰酸酯的反应很慢。总的来说，氨基与异氰酸酯的反应活性较其他活性氢化合物高，反应一般都在室温下进行。

氨基与异氰酸酯反应生成取代脲，反应如式(3-6)所示：



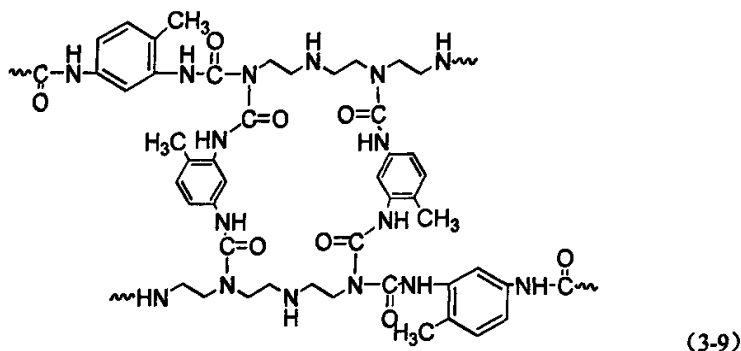
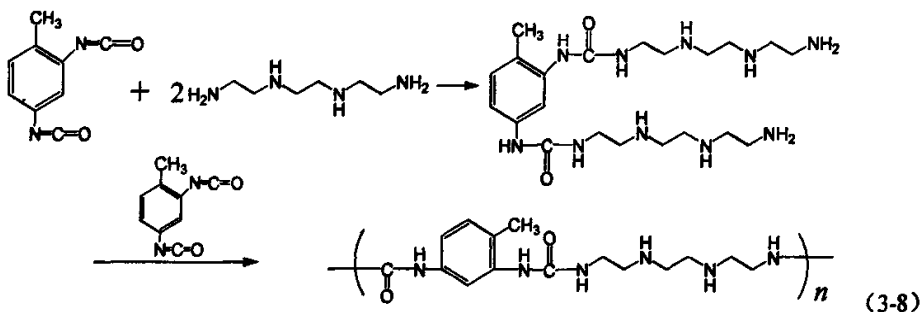
水与异氰酸酯反应首先生成不稳定的氨基甲酸，然后分解生成 CO₂ 及胺。反应如式 3-7 所示：



生成的伯胺可以继续跟异氰酸酯发生反应生成取代脲。

3.4.2 三乙烯四胺与 TDI 的反应

三乙烯四胺与 TDI 的反应的化学方程式如式 3-8 所示：



该反应速度很快，常温下数十秒钟即得微胶囊。同时三乙烯四胺的亚氨基也

可以与 TDI 发生反应最终形成网状结构 (3-9)。

3.4.3 影响聚脲微胶囊形貌的因素

在制备微胶囊的过程中, 搅拌速度、乳化剂种类和用量对微胶囊的形态和粒径影响很大, 所以有必要考查这些因素对微胶囊的影响。

由于该界面聚合反应速度很快, 如 TDI 与辛醇的反应在 5min 即可完成 90%^[58], 而胺的活性要远大于醇, 根据实验结果, TDI 与三乙烯四胺在 1.5min 即可生成胶囊; 同时, 为了避免生成的胶囊在高速搅拌下破裂, 本实验采取在 1.5min 时, 即已经成囊后, 降低搅拌速率至 300rpm。

3.4.3.1 搅拌速度对微胶囊粒径的影响

在同一坐标轴下绘制搅拌速度分别为 500rpm、600rpm、800rpm、1000rpm 和 1200rpm 时微胶囊的相对含量随粒径大小变化的曲线, 其中相对含量是指某一粒径范围内的胶囊占有所有胶囊的百分数。

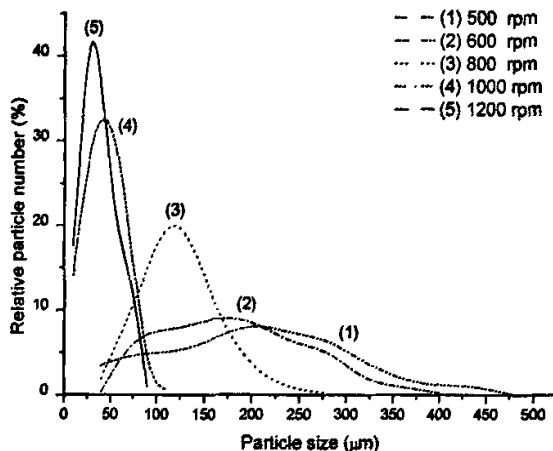


图 3-2 不同搅拌速度下胶囊的相对含量随粒径变化曲线

Fig. 3-2 Relative particle distribution of MCs by different stirring rate

由图 3-2 可以看出, 随着搅拌速度的增加, 微胶囊粒径明显减小, 其分布也随之变窄。在分散体系中导致液滴分散的是剪切应力。剪切应力正比于搅拌速度, 液滴的表面张力反比于直径。液滴的表面张力必须足够大才可以抵消搅拌的剪切力, 否则就会被分散切割成更小的液滴, 所以随着搅拌速度的增大, 剪切应力随之增大, 液滴粒径减小, 被分散的很细。

图 3-3 是微胶囊平均粒径随搅拌速度变化曲线, 由图可以看出微胶囊平均粒径跟搅拌速度近似成反比。可以根据需要选择相应的搅拌速度制备微胶囊。但是当搅拌速度小于 400rpm 时得到的微胶囊颗粒太大, 胶囊内囊心液体对胶囊壁产

生的压力过大,往往会造成微胶囊的破裂。并且形成的微胶囊形状极不规则。当搅拌速度大于 1200rpm 时,微胶囊表面部分凹陷且发生少量团聚。这是因为当分散颗粒较小时,比表面积增大,体系具有的能量增加,变得不稳定,颗粒与颗粒之间的斥力不足以克服相互之间的引力时,小颗粒便发生团聚。图 3-4 和图 3-5 为 800rpm、1200rpm 下微胶囊形态对照。

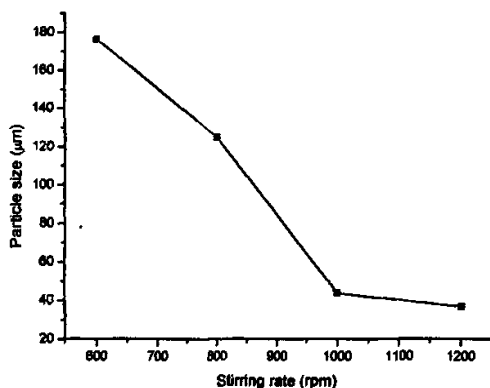


图 3-3 微胶囊平均粒径随搅拌速度变化曲线

Fig. 3-3 Mean particle size of MCs depending on stirring rate

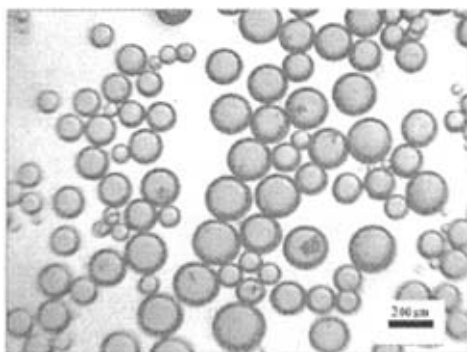


图 3-4 在 800rpm 下微胶囊的形态图

Fig. 3-4 Optical morphology of MCs
under 800 rpm

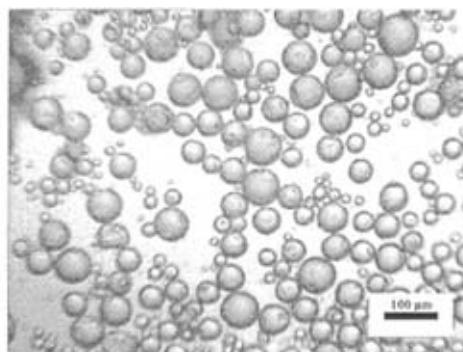


图 3-5 在 1200rpm 下微胶囊的形态图

Fig. 3-5 Optical morphology of MCs
under 1200 rpm

综上所述,当搅拌速度在 800rpm~1000rpm 时,粒径分布较窄,微胶囊平均直径在 50μm~110μm 之间,颗粒圆整,表面光滑,效果较好。

3.4.3.2 乳化剂种类对微胶囊粒径的影响

乳化剂是一种表面活性剂,可降低某种液体的表面张力,乳化剂分子中既有亲水的极性基团,又有亲油的非极性基团,它可在油水界面吸附形成界面膜,此

界面膜具有一定强度,对分散相液滴有保护作用,使其在相互碰撞时不易聚结,因此乳化液的关键在于选择适当的乳化剂,使之形成稳定的乳化液。通过图 3-6 各条曲线对比可以发现乳化剂种类对微胶囊粒径分布影响不大。

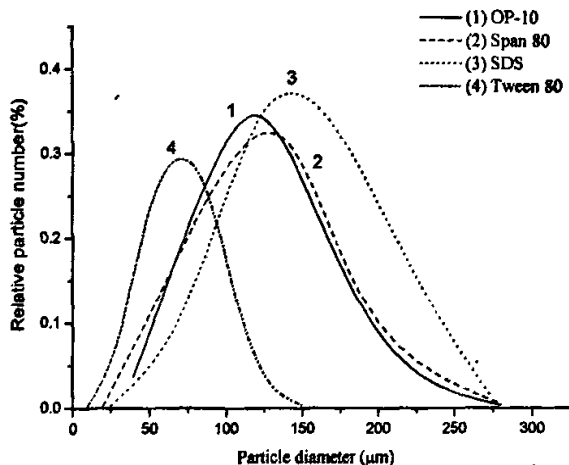


图 3-6 不同乳化剂时微胶囊的相对含量随粒径变化曲线

Fig. 3-6 Particle size distribution of MCs by different emulsifiers

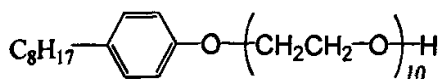
采用乳化剂可以明显地减小微胶囊的粒径分布,但是不同的乳化剂对微胶囊的几何形貌影响不同。表 3-2 反映不同乳化剂对形成微胶囊的影响。

表 3-2 不同乳化剂对微胶囊形态的影响

Table 3-2 MCs prepared by different emulsifiers

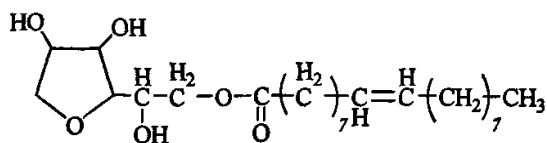
表面活性剂	表面活性剂类型	HLB 值	浓度 (mol/L)	微胶囊形态
OP-10	非离子	11.5~14.4 ^[59]	0.0100	颗粒圆整, 光滑
Span 80	非离子	4.3 ^[59]	0.0152	颗粒不圆整, 囊内有水泡
Tween 80	非离子	15.0 ^[59]	0.0012	颗粒不圆整, 表面皱纹
十二烷基苯 磺酸钠	阴离子	40	0.0192	颗粒圆整光滑, 表面有少量皱纹, 有小坑

其中 OP-10、Span 80 和 Tween 80 是非离子表面活性剂, 其结构式分别为:



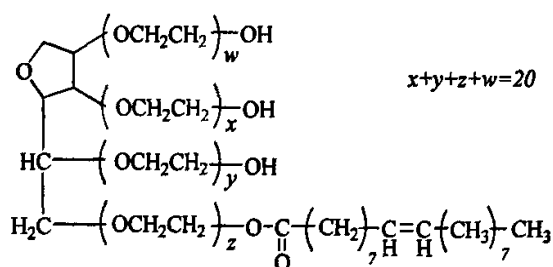
OP-10 结构式

(3-10)



Span 80 结构式

(3-11)

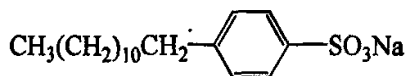


$$x+y+z+w=20$$

Tween 80 结构式

(3-12)

十二烷基苯磺酸钠 (SDS) 是阴离子表面活性剂, 其结构式为:



SDS 结构式

(3-13)

OP-10 和 Tween 80 的 HLB 值都大于 10, 形成 O/W 型乳液。由于 Tween 80 分子的亲水基团乙氧基有 20 个, 是 OP-10 分子的两倍; 同时 Tween 80 分子有两种亲油基团可以更好地同有机相结合, 所以乳化效果强于 OP-10, 需要的浓度小于 OP-10。

Span 80 的 HLB 值为 4.3, 属于水包油型的乳化剂, 所以在乳化过程中容易把水滴包进四氯乙烯中, 形成 W/O/W 型乳液, 所以在形成的微胶囊壁中的时候, 往往会包覆一些水滴。

实验中同时发现采用 Tween 80 和 Span 80 乳化得到的微胶囊表面都存在一定程度的皱缩, 这是由于这两种乳化剂分子中都存在多个羟基, 虽然其活性远远小于氨基, 但仍然可以与异氰酸酯发生聚合, 定向排列在油水界面上的乳化剂分子被异氰酸酯所交联, 破坏了界面膜的均一性。

十二烷基苯磺酸钠在水溶液中会电离，能产生一定程度的水化作用，在液滴颗粒静电斥力和水化层的空间位阻的双重作用下，可使聚合物乳液更加稳定^[28]。

对比不同乳化剂对形成微胶囊形态的影响（见图 3-7），使用 OP-10 制得的微胶囊颗粒圆整，光滑，且乳化剂的用量较少，乳化效果明显。

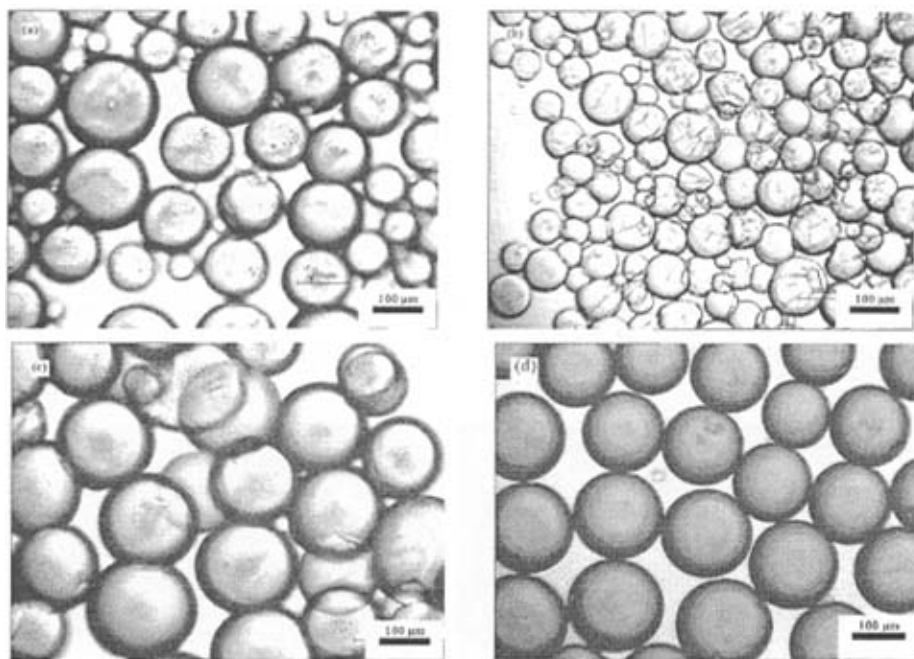


图 3-7 使用不同乳化剂制备的微胶囊形态：(a) 使用 Span 80；(b)使用 Tween 80；
(c) 使用 SDS；(d) 使用 OP-10

Fig. 3-7 Optical morphology of MCs by different emulsifiers: (a) Span 80;
(b) Tween 80; (c) SDS; (d) OP-10

3.4.3.3 乳化剂用量对微胶囊粒径的影响

图 3-8 是加入不同质量的乳化剂 OP-10 时粒子的相对含量随粒径的变化曲线。由图可以看出随着乳化剂浓度的增加，微胶囊粒径明显减小（图 3-9），其分布也随之变窄。

乳化剂 OP-10 是由亲油的非极性基团和亲水的极性基团所构成。亲油的烷基链吸附在液滴表面，极性部分深入到水相中，从而能定向排列在两相界面中，使界面的不饱和力场得到某种程度的补偿，从而使界面张力降低。当 OP-10 的浓度小于其临界胶束浓度时，随着浓度的增加，排列在油相液滴周围的分子数增加，液滴的表面张力降低，粒径变小。

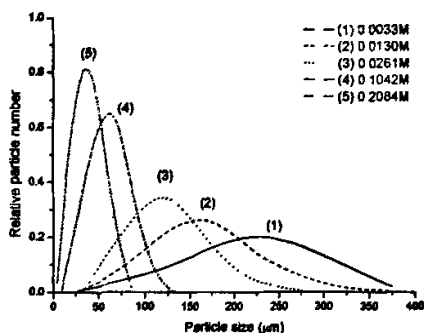


图 3-8 不同乳化剂浓度时胶囊的相对含量
随粒径的变化曲线

Fig. 3-8 Particle size distribution at different
emulsifier concentration

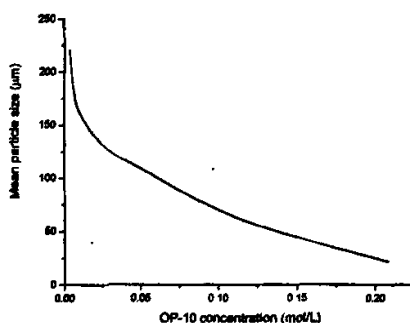


图 3-9 微胶囊平均粒径随
乳化剂浓度变化曲线

Fig. 3-9 Mean particle size at different
emulsifier concentration

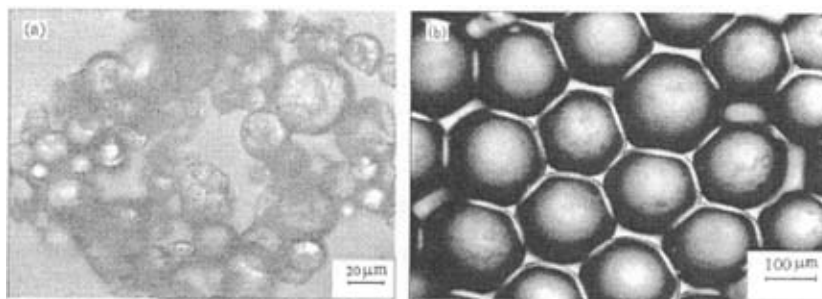


图 3-10 不同乳化剂 OP-10 浓度时微胶囊图片:

(a) 0.2084mol/L ; (b) 0.0521 mol/L

Fig. 3-10 Optical morphology of MCs at different OP-10 concentration:

(a) 0.2084mol/L ; (b) 0.0521 mol/L

当乳化剂 OP-10 的浓度达到 0.2084mol/L 时, 胶囊发生团聚。其原因在搅拌速度对粒径影响中已提到, 粒径较小时, 比表面积较大, 体系具有的能量大, 颗粒与颗粒之间的斥力不足以克服相互之间的引力, 小颗粒便发生团聚。图 3-10(a) 为微胶囊颗粒团聚的图片。

分析图 3-10(b) 可以看出乳化剂浓度为 0.05~0.12mol/L 时, 粒径分布较窄, 微胶囊平均直径在 50μm~100μm 之间, 颗粒圆整, 表面光滑, 效果较好。

3.4.4 聚脲微胶囊形成的动力学研究

界面聚合是扩散控制的过程, 有两方面的涵义: 过程的总速率决定于扩散速率; 反应区域中单体的浓度比决定于单体向反应区域中扩散的速率。在反应区域,

单体总是达不到平衡浓度，扩散到反应区的单体立即反应掉。

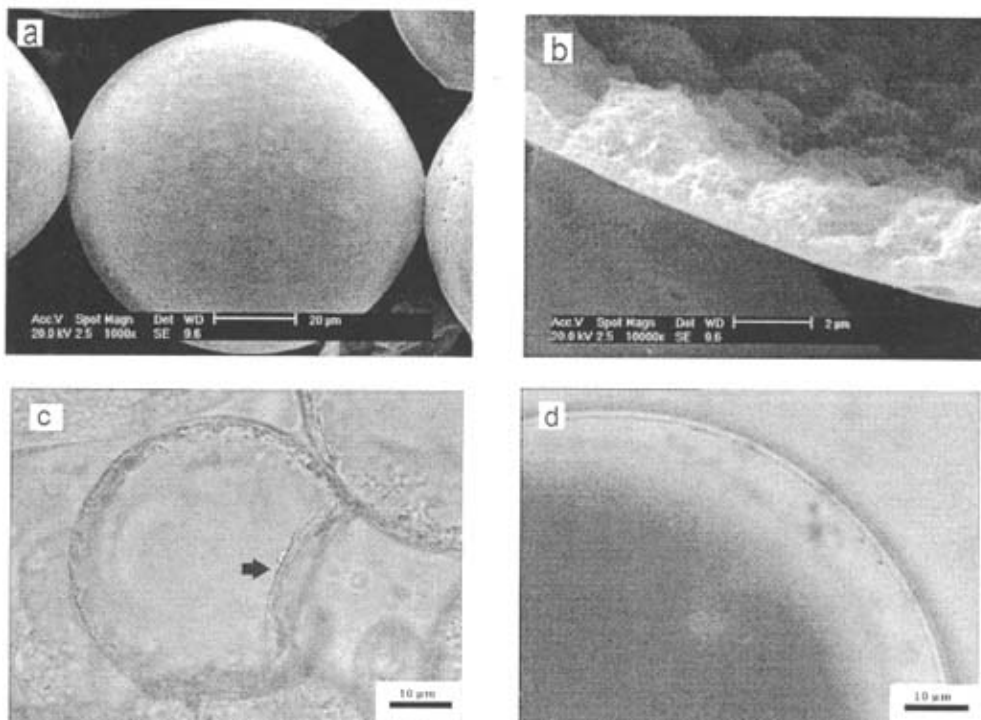


图 3-11 TDI 与三乙四胺反应得到的聚脲微胶囊微观形貌：(a)胶囊外形的 ESEM 图像；(b)胶囊截面的 ESEM 图像；(c)直径为 40μm 胶囊截面的光学显微镜图像；(d)直径为 100μm 胶囊截面的光学显微镜图像。

Fig. 3-11 Morphologies of PU MCs: (a) ESEM of MCs profile; (b) ESEM of MCs cross section; (c) Optical image of MCs cross section, diameter $d = 40\mu\text{m}$; (d) Optical image of MCs cross section, $d = 100\mu\text{m}$

单体 A 的扩散速率可表示为

$$v_A = D_A S (C_{A0} - C_A) / \delta_A \quad (3-14)$$

式中 D_A 为单体 A 的扩散系数； δ_A 为 A 的扩散层厚度； S 为相界面面积； C_{A0} 为单体 A 在原相中的浓度； C_A 为 A 在反应区域中的浓度。同理，单体 B 的扩散速率也可表示成相似的方程。

界面聚合制备复合膜时，单体 A 需要扩散通过复合层才能到达有机相的界面并与单体 B 进行聚合反应^[60]。在本反应中，小分子有机物三乙烯四胺既可以溶于水，在油相（四氯乙烯）中也有一定的溶解度，所以在发生反应时三乙烯四胺从水相向油相扩散在界面发生反应生成聚合物膜。反应刚开始时聚脲膜还未生

成,三乙烯四胺可以比较容易的通过油水界面,扩散速率 v 较大,聚脲膜迅速生成;胺继续向油相扩散,进行链的增长反应;随着膜厚逐渐增加,扩散层厚度 δ 增加,胺的扩散速率减小,膜厚增长变慢,最后反应逐渐停止,膜厚不再增加。

通过观测微胶囊的微观形貌,见图 3-11,可以发现:(1)所制备的聚脲微胶囊形状圆整,外表面光滑致密(见图 a);(2)内表面比较粗糙,呈蜂窝状(见图 b),这是由于核内的有机相溶胀生成的聚脲,残余的 TDI 进一步与亚氨基反应生成网状结构;(3)囊壁呈现油溶红的颜色(图 c,d),这进一步说明了核内油相对壁的溶胀作用,另外囊壁具有良好的韧性,可以发生一定的形变(图 c 中箭头处);(4)囊壁透明,壁厚均一,约 $1.5\mu\text{m}$ (图 b,d)。

本论文还发现相同条件下,胶囊壁厚度与其直径有密切的关系。测量同一批但不同粒径微胶囊的直径和壁厚,反应条件同 2.3.3,油相共 4mL,水相共 40mL,可以算出其中 TDI 在油相中浓度 0.438mol/L (0.0762g/mL),三乙烯四胺在水相浓度 0.5mol/L ,反应温度 20°C 。结果如图 3-12 所示。从中可以看出,胶囊壁厚是胶囊直径的一次函数,且成正比,可以表示为:

$$d = \delta + kD \quad (3-15)$$

式中 d 表示壁厚; D 表示胶囊直径; k 是反应系数,应该与单体浓度、活性以及囊壁的密度相关; δ 为常数,可能是测量过程引入的误差项。

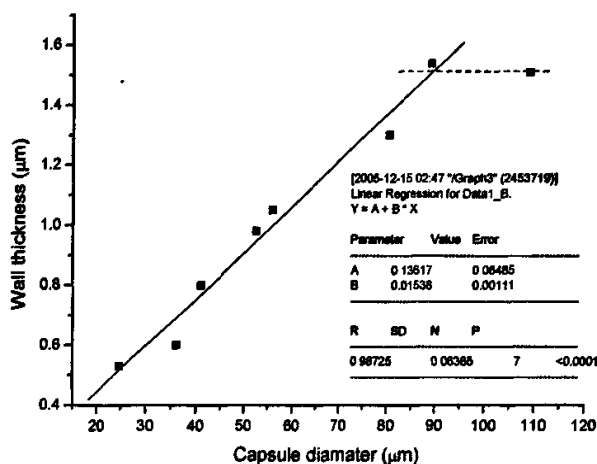


图 3-12 聚脲微胶囊壁厚与直径的关系。

Fig. 3-12 Wall thickness of PU MCs with different diameters

根据界面聚合的特点,也可从理论上导出式 3-15。两相中单体 TDI 与三乙烯四胺摩尔比为 1:10,按摩尔比 2:1 反应,即使 TDI 全部参与反应,后者仍剩余 95%以上,故可以认为水相中三乙烯四胺浓度几乎不变。回到式 4-1,扩散动力

来自于浓度差($C_{A0} - C_A$), 而扩散到反应区域中的单体会迅速反应掉, 故 $C_A \ll C_{A0}$, 因此, 在本实验中我们可以认为扩散动力保持恒定。扩散层厚度 δ_A , 即胶囊壁是扩散的主要阻力, 设 δ_0 为最大扩散层厚度, 当 $\delta_A < \delta_0$ 时, 扩散进行, 壁厚增加; 当 $\delta_A = \delta_0$ 时, 扩散将停止, 胶囊壁厚达最大值将不再增加。若所得胶囊的壁厚小于最大值, 则说明胶囊中 TDI 已反应完全。

假设成囊前油滴直径等于成囊后胶囊直径, 且呈规则圆球形, 则有:

$$d = (D_0 - D_1)/2 \quad (3-16)$$

$$V_0 = \pi D_0^3/6 \quad (3-17)$$

$$V_B = V_0 - V_1 = W/\rho \quad (3-18)$$

式中 V_0 是微胶囊总体积, mL; V_B 是囊壁的体积, mL; V_1 是成囊后油芯的体积, mL; D_1 是油芯的直径, μm ; D_0 是胶囊直径, μm ; W 是囊壁重量。

可以认为平均每两个 TDI 分子与一个三乙烯四胺 (TETA) 分子反应, 生成一个聚脲结构单元 (参见图 3-14), 故该单元分子量:

$$M = 2M_{TDI} + M_{TETA} \quad (3-19)$$

根据质量守恒, 囊壁重量可以表示为:

$$W = \pi D_0^3 C_B M / 12 M_{TDI} \quad (3-20)$$

式中 C_B 是最初油相中单体的浓度, g/mL; ρ 是壁材的密度, mL/g。

将式 3-20 带入式 3-18 得:

$$V_B = \pi D_0^3 C_B M / 12 M_{TDI} \rho \quad (3-21)$$

$$V_1 = \pi D_1^3 / 6 = V_0 - V_B = \pi D_0^3 (1 - C_B M / 2 M_{TDI} \rho) / 6 \quad (3-22)$$

所以,

$$D_1 = D_0 (1 - C_B M / 2 M_{TDI} \rho)^{-3} \quad (3-23)$$

将式 3-23 带入式 3-16, 得到:

$$d = \left\{ 1 - (1 - C_B M / 2 M_{TDI} \rho)^{-3} \right\} D_0 / 2 \quad (3-24)$$

$$\text{对比式 3-15, 即: } k = \left\{ 1 - (1 - C_B M / 2 M_{TDI} \rho)^{-3} \right\} / 2 \quad (3-25)$$

在本实验中, TDI 浓度为: $C_B = 0.0762\text{g/mL}$; 聚脲的密度为: $\rho = 1.05\text{g/mL}^{[61]}$; $M_{\text{TDI}} = 174$ $M_{\text{TETA}} = 146$ 带入式 3-25, 得: $k = 0.01780$, 即 $d = 0.01780D_0$, 由图 3-12 得到: $d = 0.01538 D + 0.13617$, 由此可见理论计算和实验结果相吻合, 从而可以充分说明在界面聚合法制备微胶囊过程中, 小于最大壁厚的微胶囊的壁厚与其直径呈正线性关系。

由图 3-12 还可以看出, 该实验条件下, 直径为 $90\mu\text{m}$ 的微胶囊即可达到最大壁厚 $1.54\mu\text{m}$, 即使大于 $90\mu\text{m}$ 的微胶囊的壁厚也在此数值左右。需要指出的是在 TDI 初始浓度较低的情况下, 达到最大壁厚值的微胶囊的直径最小值要更大一些, 如 TDI 浓度为 0.0412g/mL 时, 直径大于 $120\mu\text{m}$ 的微胶囊才达到最大壁厚。

3.4.5 微胶囊的化学结构表征

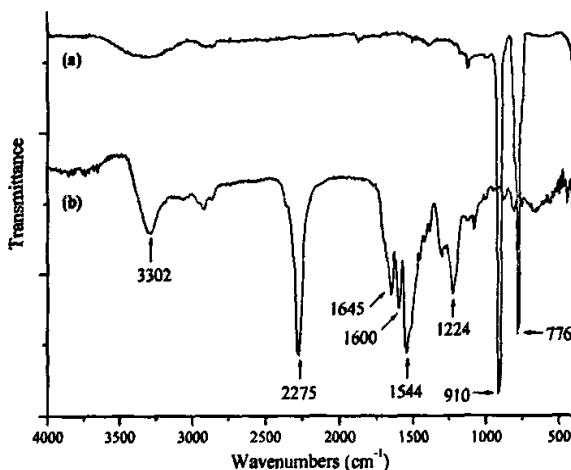


图 3-13 聚脲微胶囊的 FT-IR 图谱: (a)囊芯四氯乙烯; (b)聚脲微胶囊

Fig. 3-13 FT-IR spectra of PU MCs: (a) tetrachloroethylene as oil core; (b) polyurea capsules

聚脲微胶囊的化学结构经由傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析测定, 见图 3-13。吸收峰 1224cm^{-1} 是脲基上的 N-H 变形和 C-N 伸缩振动的偶合峰。 1640cm^{-1} 是酰胺中羰基的伸缩振动, 即脲羰基 $\text{C}=\text{O}$, 1544cm^{-1} 是 N-H 弯曲和 C-N 伸缩振动的组合吸收。 1600cm^{-1} 是苯环上 N-H 弯曲振动, 2275cm^{-1} 有一强吸收峰, 是 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团不对称伸缩振动的吸收峰。 $3200\sim 3350\text{cm}^{-1}$ 区域的宽大吸收峰为生成的聚脲中 NH 基伸缩振动所致。一般游离 NH 基团所对应的红外吸收在 $3440\sim 3600\text{cm}^{-1}$, 而该聚合物中 NH 红外吸收集集中在 3300cm^{-1} 左右, 却几乎观察不到游离 NH 吸收峰, 说明在聚合物中 NH 基本上都形成了氢键^[62]。由于体系中存在高比例的 NH 基团, 因此每个 $\text{C}=\text{O}$ 必然是与两个 NH 基键合起来形成三维氢键, 如图 3-14 所示, 该三维氢键呈平面六元环结构, 氢键化作

用使得脲 $C=O$ 的双键性质减弱, 因此该脲 $C=O$ 的吸收也从常规的 1660 cm^{-1} 移向 1640 cm^{-1} 处。在微胶囊光谱图 (图 3-13b) 中, 没有出现四氯乙烯的 $C-Cl$ 特征峰, 说明胶囊包封完好。

在三乙烯四胺中, 端位的氨基与 TDI 反应生成脲, 理论上 N 上剩余的一个 H 还可与 TDI 发生加成聚合, 但由于脲 $C=O$ 与脲基氮原子的自由电子对共轭, 使得氮原子上的电子云密度下降, 反应活性降低, 一般需较高的温度才可以进行。亚氨基则有很高的反应活性。故三乙烯四胺至少有四个反应位点, 通过与双官能团的 TDI 反应, 生成网状结构的聚合物。如图 3-14 所示的平面模型, 将该平面模型用 MM2 进行能量最小化, 可以得到一个三维的空间构型。该结构可在平面内扩展也可在层面间交联生成聚合物膜。

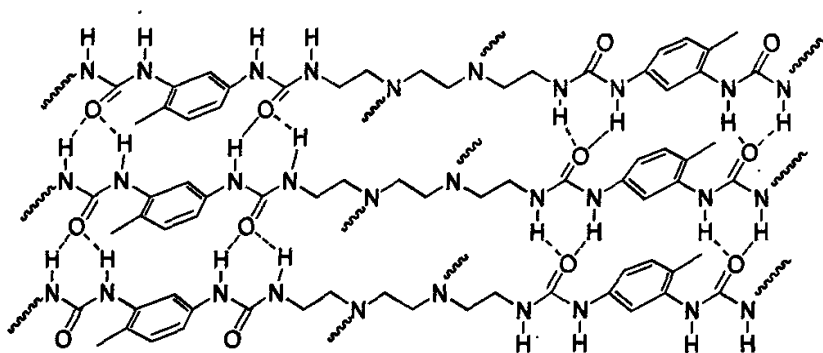


图 3-14 聚脲结构中的三维氢键模型

Fig. 3-14 A schematic model of the hydrogen bonded PU structure

3.4.6 小结

用甲苯二异氰酸酯和三乙烯四胺制备聚脲微胶囊的最优条件: 以甲苯二异氰酸酯和三乙烯四胺为成囊材料, 以 OP-10 为乳化剂, 800 rpm 下, 所得微胶囊平均粒径 $80\mu\text{m}$, 壁厚 $1.5\mu\text{m}$, 粒径分布均匀、颗粒规则圆整、光滑、透明、有韧性、干燥不破裂且密闭性良好。红外研究表明聚脲壁存在三维氢键。研究发现胶囊壁厚与直径存在正线性关系, 且其系数是与单体浓度和反应特性的函数。

3.5 戊二醛改性三乙烯四胺制备微胶囊

3.5.1 原理与表征

上述方法制备的微胶囊囊壁较薄, 受压容易破裂, 耐溶剂性、耐热性较差。

本论文考虑用戊二醛改性三乙烯四胺,以增加微胶囊壁的厚度,提高壁的机械强度。

戊二醛和三乙烯四胺反应的化学方程式如式 3-26 所示:

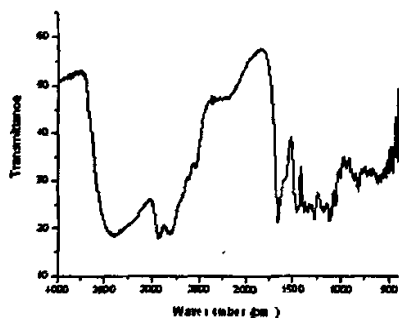
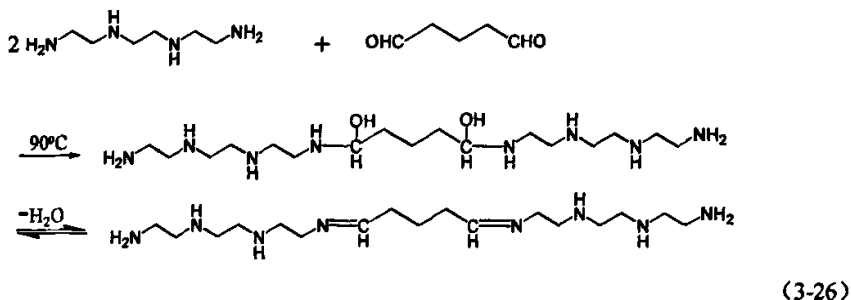


图 3-15 戊二醛改性三乙烯四胺的红外谱图

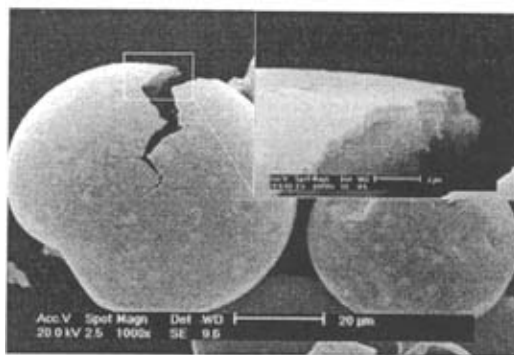


图 3-16 戊二醛改性的三乙烯四胺与 TDI 所得
微胶囊破裂的 ESEM 图像

Fig. 3-15 FT-IR spectra of glutaraldehyde modified TETA.

Fig. 3-16 ESEM image of broken microcapsules from modified TETA and TDI

初步产物一般不稳定,容易失去一分子水变成西佛碱。由红外谱图(图 3-15)可以看出,在 $1900\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 区域内没有出现羰基峰,证明醛基发生了反应。 1670 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{N}$ 伸展振动峰, 1650 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{H}$ 变形振动峰, 1280 cm^{-1} 为 $\text{O}-\text{H}$ 面内变形振动峰, 1120 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸展振动峰。由此可见产物中既有氨基仲醇结构又有西佛碱结构。

两个三乙烯四胺分子用一分子戊二醛修饰，使水相反应单体链长增加，从而使微胶囊的壁厚增加，在 $2\mu\text{m}$ 左右，见图 3-16。由于聚合物中碳链具有柔性，碳链越长，聚合物的柔韧性越大，所以使用戊二醛改性过的三乙烯四胺制备的微胶囊柔韧性和强度有所提高。对照图 3-17 和图 3-18，经戊二醛改性过的三乙烯四胺制得的微胶囊干燥破裂后，里面的油相挥发，胶囊壁完整没有塌陷；而未改性过的三乙烯四胺制得的微胶囊油相挥发后，胶囊壁完全塌陷，强度不够。

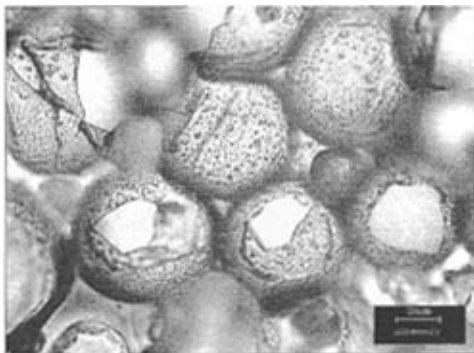


图3-17 TDI与戊二醛改性的三乙烯四胺反应制得的微胶囊干燥后破裂的图片

Fig. 3-17 Ruptured PU MCs from glutaraldehyde modified TETA

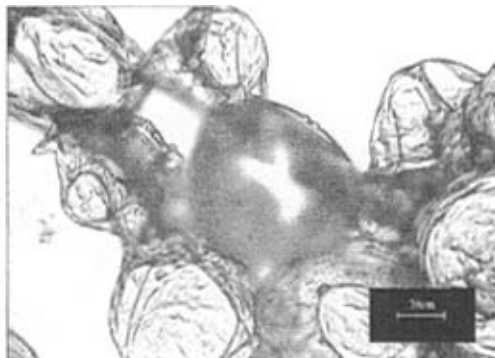


图3-18 TDI与未改性三乙烯四胺反应制得的微胶囊干燥后破裂的图片

Fig. 3-18 Ruptured PU MCs from unmodified TETA

不仅如此，微胶囊的耐水性和耐热性也有很大的提高。实验证明，未用戊二醛改性过的三乙烯四胺制备的微胶囊在水中静置半小时后就容易结块，而用改性过三乙烯四胺制备的微胶囊在60℃水浴中加热1h微胶囊完好，颗粒之间无粘连。

3.5.2 小结

TDI和经戊二醛改性的三乙烯四胺反应得到的微胶囊颗粒圆整，表面光滑，得到的微胶囊壁较厚约2μm，该微胶囊干燥后不易破裂，且具有一定的机械强度、韧性、耐水性和耐热性。

3.6 PU-UF（聚脲-脲醛树脂）双层微胶囊的制备

3.6.1 原理与表征

制备双层微胶囊可以增加微胶囊壁的厚度，提高微胶囊壁的韧性和强度。

第一层采用戊二醛改性三乙烯四胺制备的聚脲微胶囊为核型，通过原位聚合，在其外表面再包覆一层脲醛树脂，可制得厚度更大的双层微胶囊。包覆第二层囊壁时，在酸性条件下，脲醛树脂预聚体脱水缩合，形成小分子量的聚合物，从水中析出并覆盖在单层微胶囊外表面上，然后进一步脱水缩合，形成更大分子量的脲醛树脂聚合物，构成第二层囊壁。由于初期析出的小分子聚合物分子量并不均一，而且由于体系处于搅动状态，所以它们在单层微胶囊外表面上的吸附不够均匀，这些都导致最后形成的外层脲醛壁厚度不均匀，光滑性较差。微胶囊形态如图3-19所示，表面比较粗糙，为典型的脲醛树脂的形态。微胶囊涂布在玻璃

板上,干燥后用盖玻片轻压破裂后微胶囊完整,脲醛层出现裂口但内层保存完好(见图3-20)。

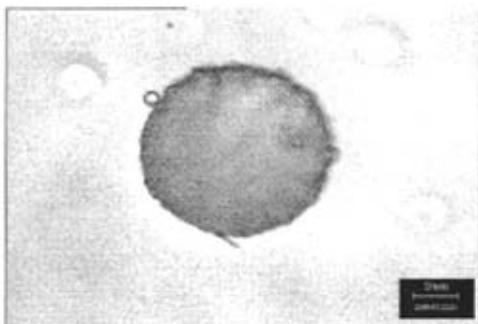


图 3-19 包覆脲醛树脂的双层微胶囊:

Fig. 3-19 PU-UF double layered MC



图 3-20 微胶囊人工压破后的图像,
表面有裂缝

Fig. 3-20 Manually fractured double
layered MC, with crack on the surface

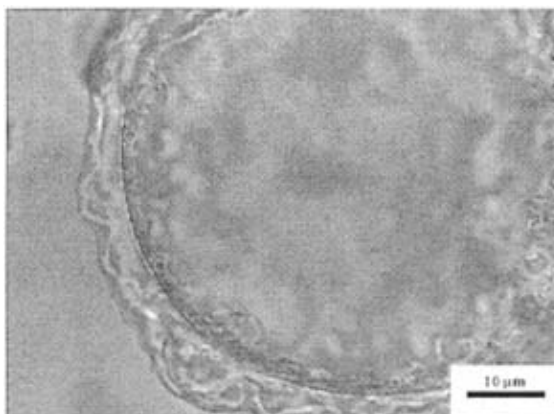


图 3-21 包覆脲醛树脂的双层微胶囊剖面图

Fig. 3-21 Cross section of double layered MC,
with PU as inner layer and UF as outer layer

包覆脲醛树脂以后,微胶囊壁厚明显增加,并且强度有所提高。由图 3-21 可以看出,内层聚脲壁厚约为 $2\mu\text{m}$,外层脲醛壁厚约为 $5\mu\text{m}$ 。

双层微胶囊的傅立叶变换红外谱图 3-22 所示从图中可以看出 PU-UF 双层微胶囊既有聚脲在 2275cm^{-1} 的异氰酸酯基特征峰,又具有脲醛树脂在 1549cm^{-1} 和 1249cm^{-1} 的 N-H 吸收峰,以及 3350cm^{-1} 附近的 O-H 吸收峰。因此可以说明形成了 PU-UF 双层微胶囊结构。

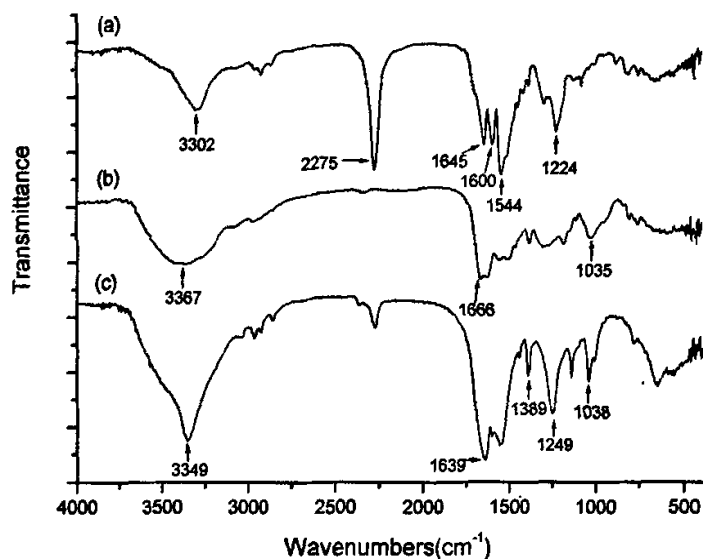


图 3-22 双层微胶囊的红外谱图: (a) 聚脲单层聚脲壁; (b) 脲醛树脂;
(c) 聚脲-脲醛树脂的双层微胶囊

Fig. 3-22 FT-IR spectra of double layered MCs: (a) PU single layered MCs;
(b) UF resin MCs; (c) PU-UF double layered MCs

3.6.2 小结

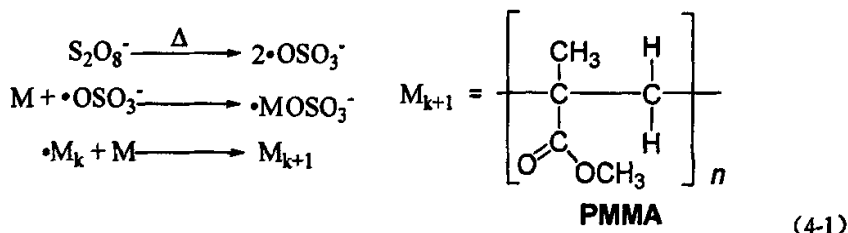
以 TDI 与三乙烯四胺形成的聚脲微胶囊为模板, 表面沉积脲醛树脂, 制得 PU-UF 双层微胶囊。该制得的微胶囊结合两者的优点, 壁厚明显增加, 并且强度有所提高, 内层聚脲壁厚约为 $2\mu\text{m}$, 外层脲醛壁厚约为 $3\sim 5\mu\text{m}$, 经显微图像和红外分析, 该胶囊具有类似蛋壳的双层结构。在水中密封性良好, 干燥后容易泄漏。具有较高的机械强度、耐水性和耐热性。

第四章 微胶囊电子墨水的制备及性能

4.1 电泳粒子的制备及表征

4.1.1 TiO₂/PMMA 白色复合粒子的制备

二氧化钛介电系数高、折射率高色泽洁白、容易制成纳米颗粒、易于吸附有机物，是一种理想的作为电泳颗粒的材料。但是其密度太大（金红石型相对密度 4.26），无法在有机溶剂中悬浮，且极易团聚，本文通过在二氧化钛上包覆聚甲基丙烯酸甲酯来降低其密度，提高其分散性。甲基丙烯酸甲酯（MMA）在过硫酸根的引发下发生自由基聚合（4-1），生成聚甲基丙烯酸甲酯。



采用聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）包覆 TiO₂ 成为纳米复合粒子。该过程的作用机理^[63]主要有：（1）化学键作用机理：TiO₂ 这类无机氧化物粒子，在水中可与水分子发生水化作用，产生羟基，因此常常引入带有 -COOH、-OH 一类官能团的高分子，一定条件下，这些官能团可以与 TiO₂ 粒子表面的羟基发生化学作用，而使有机高分子和无机粒子在同一粒子中聚合；（2）静电相互作用机理：胶体粒子的表面通常带有电荷，并分散在介质中，引发剂使高分子末端带上相反的电荷，二者通过静电作用，就可得到完全包覆的复合粒子；（3）吸附层媒介作用机理：用有机表面活性剂对 TiO₂ 纳米粒子进行表面吸附处理，使其表面包覆一种有机吸附层，以提高粒子与聚合物之间亲合性。

本实验制备了甲基丙烯酸甲酯（PMMA）包覆 TiO₂（165nm）微球，直径约 1 μm 左右。

（1）灼烧分析。剩余 70.9% 白色粉状残渣，因为 PMMA 在 270℃ 就会分解。说明有不燃性无机物存在。

（2）环境扫描电子显微镜（ESEM）分析。从图 4-1 可以看出，未改性的 TiO₂ 直径约 165nm，形状不够规则且大量团聚。经过 PMMA 包覆，粒径由 165nm 增大到 1000nm 左右，颗粒均匀，形状规则近似球形，表面光滑，仅有小部分团

聚, 见图 4-2。

(3) 亲油性。取 0.1gTiO₂/PMMA 分散到 5ml 四氯乙烯中, 超声分散 10min, 加入 5ml 水, 振荡, 放置 1hr, 水层保持澄清, 说明改性后的 TiO₂/PMMA 有良好的亲油性和良好的疏水性。

(4) 密度和分散稳定性。取 0.1gTiO₂/PMMA 分散到 5ml 四氯乙烯中, 加入 1 滴 span80 作分散剂, 超声 10min, 2000rpm 下离心 10min, 可见有少量沉入底部, 少量飘浮在上部, 中间部分呈分散状态, 放置 30 天无变化, 可见该粒子具有较好的分散稳定性。据此可推测, 改性后的粒子密度在 1.6g/cm³ 左右, 约等于四氯乙烯的密度 1.62g/cm³。

(5) 分散性。由于粒子干燥过程中易粘连, 在四氯乙烯中以微团 (约 10μm) 的方式存在, 很难分散为单一颗粒, 分散性较差, 故束缚了其在制备电子墨水中的使用。建议采用冷冻干燥法。

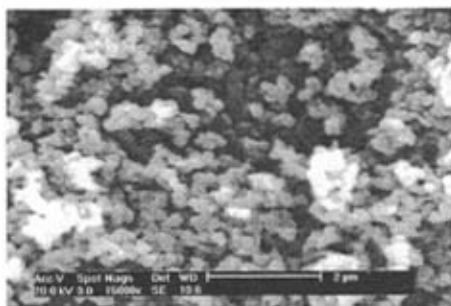


图 4-1 粒径约 165nm 的 TiO₂ 原料
Fig. 4-1 TiO₂ with diameter of 165n

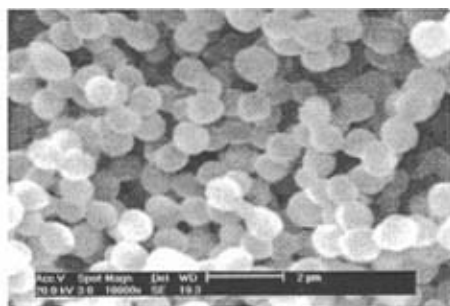
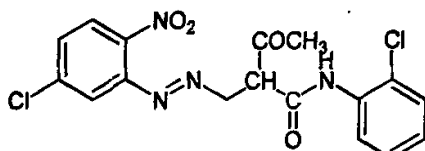


图 4-2 粒径约 1000 nm 的 TiO₂/PMMA 粒子
Fig. 4-2 TiO₂/PMMA with diameter of 1000nm

4.1.2 汉沙黄 10G 颜料粒子的改性

汉沙黄 10G, 也叫耐晒黄 10G, 染料索引号 C.I. Pigment Yellow 3, 结构式如 (4-2) 所示。其物化性质为绿光淡黄色粉末, 色泽鲜艳, 熔点 258℃。微溶于乙醇、丙酮和苯。遇浓硫酸为黄色, 稀释后呈淡黄色, 在浓硝酸、浓盐酸和稀氢氧化钠液中色泽不变化。比重约 1.59g/cm³, 耐晒性和耐热性较好, 流动性良好^[84]。



C. I. Pigment Yellow 3

(4-2)

未经分散处理的汉沙黄粒子容易团聚, 在有机溶剂中的分散性较差, 而电泳

粒子的分散性不仅仅决定了电子墨水的相应速度,更影响其使用寿命。本文采用物理方法,以及添加表面活性剂等方法来提高电泳粒子的稳定性。

汉沙黄粒子经球磨后,形状为不规则多面体,粒径约 200nm,虽然干燥后粒子之间有一定的团聚,但在有机溶剂中有着较好的分散性,见图 4-3。

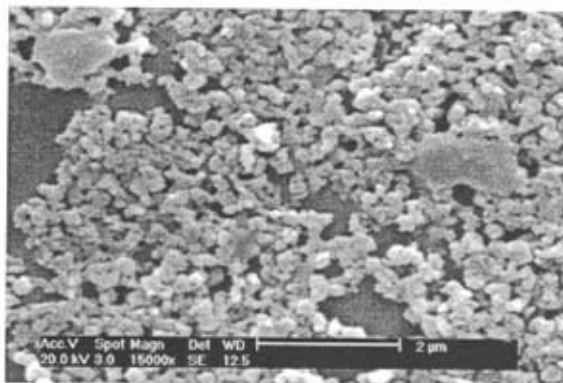


图 4-3 汉沙黄粒子经球磨处理后的微观形貌

Fig. 4-3 Micro-morphology of pulverized Hansa Yellow particles

4.1.3 汉沙黄粒子的电泳性能

在分散液的选择上,四氯乙烯具有较低的介电常数($\epsilon=2.32$)、较高的沸点($121.2\text{ }^{\circ}\text{C}$)、密度很大(相对密度 1.62)、高折射率(1.505)、低粘度($0.88\text{ mPa}\cdot\text{S}$)等优点,很适合作为电泳显示的分散介质,本论文以四氯乙烯为主与环己烷复配制备分散液。具体来说,对于汉沙黄粒子,本论文选用四氯乙烯/环己烷(4:1, [wt/wt], 密度= 1.59 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$),介电常数($\epsilon=2.03$),粘度($\eta=0.885\text{ mPa}\cdot\text{S}$)^[65]。

电荷控制剂与颗粒的结合方式分为吸附、共聚和嵌入三种,非水介质中电荷控制机理尚不十分清楚,一般认为有以下四种原因^[66], (1)与有机溶剂为质子给体-受体体系,通过离解带电; (2)当体系中存在离子型表面活性剂时,它们以离子对的形式出现,颗粒通过选择吸附某端的离子而带电; (3)非水体系中难免含有微量的水等杂质,颗粒可以通过吸附 H^+ 或 OH^- 带电; (4)固液两相对电子亲和力不同时,颗粒的热运动在两相间发生摩擦作用可使电子从一个相进入另一相,至使颗粒带电,即接触极化。

在静电场中,介质球内电场是均匀的,以及球外电场之所以变形,是由于介质球体被极化了的缘故。在球面上出现了束缚电荷,如图 4-4a 所示。束缚电荷的电场在球内是与外加电场平行的,且方向相反,而束缚电荷在球外的电场则并非与 z 轴平行的,如图 4-4b。外电场和束缚电荷的电场迭加起来,就成为总的合成电场,如图 4-4c。因此,在均匀外电场中,微胶囊内部电场分布也是均匀的^[67]。

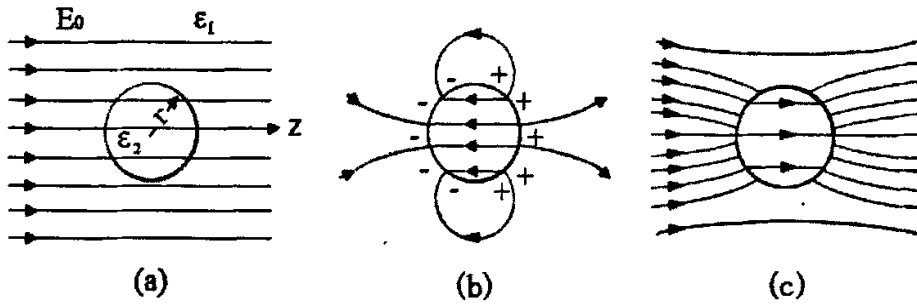


图 4-4 介质球内外的静电场

Fig. 4-4 Electrostatic field inside and outside the capsule

粒子在有机相中的电泳运动通常被看作层流。根据 Stoke's 定律^[68], 使作用在粒子上的静电力与粒子运动的摩擦阻力相等, 得到

$$qE_0 = 6\pi\eta vr \quad (4-3)$$

其中 q 是单位粒子上的电荷, E_0 是电场强度, η 是悬浮液粘度, v 是粒子空速, r 是粒子半径。

再根据 Smoluchowski 方程^[16], 对于介质粒子, 其电泳淌度 (μ) 和 zeta 电位 (ζ) 的关系为,

$$\mu = v/E_0 = \zeta\epsilon/\eta \quad (4-4)$$

其中 ϵ 为介质介电常数。

从而可以算出电泳粒子的响应时间为,

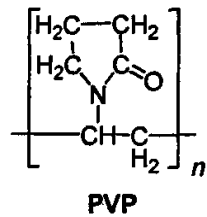
$$\tau = d/v = d/\mu E_0 \quad (4-5)$$

其中 d 是微胶囊的平均直径。

对于用超声法得到黄色电泳液, 测得其中汉沙黄粒子的电泳淌度是 $\mu = 0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$, 取微胶囊直径 $d = 100 \mu\text{m}$, 取电场强度 $E_0 = 30 \text{ V/mm}$ 带入上式, 可以得到相应时间 $\tau = 0.67 \text{ ms}$ 。

4.2 微胶囊电子墨水的表征

采用界面聚合法和原位聚合法包覆汉沙黄电泳液, 制得微胶囊电子墨水, 用聚乙烯吡咯烷酮作的粘合剂, 配合一定的甘油作为保湿剂涂覆在电极板上。聚乙烯吡咯烷酮 (povidone, polyvinylpyrrolidone, PVP) 是由 N-乙烯基-2-吡咯烷酮 (VP) 单体催化聚合生成的水溶性聚合物。PVP 易溶于水, 在许多有机溶剂中极易溶解, 溶液无色透明。PVP 化学性质稳定, 基本上呈惰性, 能与大多数无机盐以及许多天然或合成聚合物、化合物在溶液中混溶。因此, PVP 可广泛用作固体制剂的粘合剂、包衣材料、固体分散载体等等^[69]。



(4-6)

4.2.1 球磨法黄色电子墨水微胶囊（I）（黄色粒子无背景）

将用球磨法制备的黄色电泳液，包覆在聚脲微胶囊中。在直流电场下，汉沙黄粒子向负极迁移，这说明以季铵盐 BTC1010 为电荷控制剂时，球磨得到的黄色颜料粒子带正电荷，这可能是由于带有长链烷基的铵离子在球磨过程中吸附到汉沙黄表面的缘故，如图 4-5 所示，当施加外电场时，粒子周围的离子氛向低电场滑动，粒子表现出净的正电荷。由图 4-6 可见黄色粒子在微胶囊内部随电场变化，双向可逆运动，响应时间约 2.8 S。但是其它胶囊中粒子的团聚比较明显，而且往复运动次数比较差，不超过 10 次。

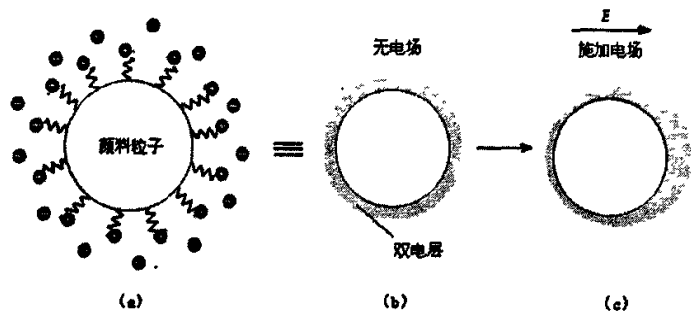


图4-5 颜料粒子吸附铵离子带电示意图

Fig. 4-5 Model of the polarization of a pigment and its counter ions in an electrical field.

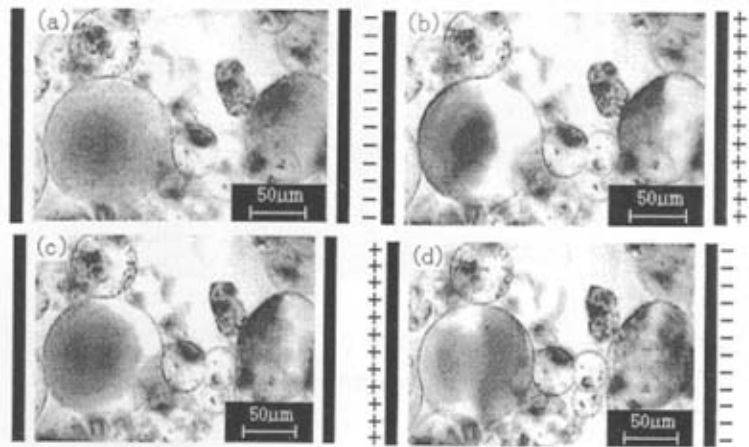


图4-6 直流电场下的电泳微胶囊: (a) $E = 0$; (b) $E = 20\text{V/mm}$; (c) $E = 0$; (d) $E = -20\text{ V/mm}$.

Fig. 4-6 Electrophoresis in MCs under DC electric field

4.2.2 超声法黄色电子墨水微胶囊（Ⅱ）（黄色粒子红色背景）

采用 2.3.3 中所制备的聚脲微胶囊包覆汉沙黄电泳液时，做了如下改进：

（1）OP-10 改加在水相，这是为了避免该乳化剂在油相中与 TDI 反应，导致电泳粒子絮凝；

（2）TDI 在油相中的量减少到原来的 $1/3$ ，即 0.16mol/L ，为了避免过剩的 TDI 与渗入的水反应，在胶囊内生成气泡，影响电泳效果。

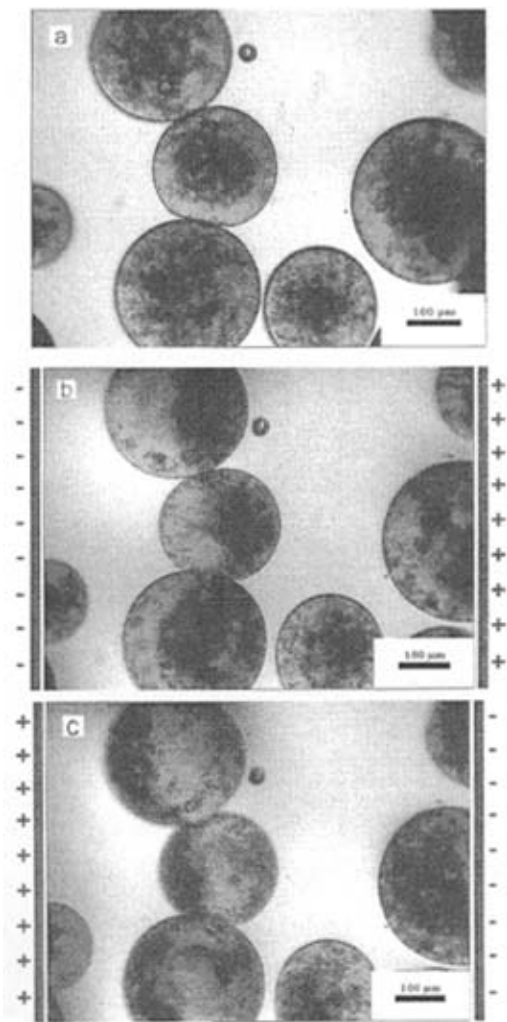


图4-7 直流电场下的电泳微胶囊: (a) $E = 0$; (b) $E = 30\text{V/mm}$; (c) $E = -30\text{ V/mm}$.

Fig. 4-7 Microcapsules under the electric field

首先在直流电场下测定电子墨水的电泳性。如图4-7a，在刚开始没有电场的情况下，汉沙黄粒子均匀的分布在微胶囊内。当施加 $E = 30\text{ V/mm}$ 的电场时，粒

子受电泳力和电渗力的作用,迅速迁移到微胶囊内靠近正极的一侧(图4-7b),该侧为黄色,另一侧为红色。这说明粒子带负电。当反向施加电场时,粒子移向相反的一侧(图4-7c),胶囊两侧的颜色发生转换。相应时间约为150 ms,这表明该微胶囊电子墨水具有双稳定性。

当把该电子墨水放在1 Hz的方形波交流电场中时,电泳粒子在微胶囊内往复可逆的运动。按照(4.1.3)中的推理,电泳粒子在每个单向运动中速率恒定。如图4-8所示,在第一个半波中,电泳粒子从A点出发(对应图4-7a)运动到B点(对应图4-7b),然后一直到C保持静止。当电场反向时,粒子返回到E点(对应图4-7c)然后停止运动。其中第一程运动(A→B)大约经历250 ms,这要比实际响应时间150 ms (C→E)略长,因为第一次运动时对电泳粒子的挤压需要额外的时间。

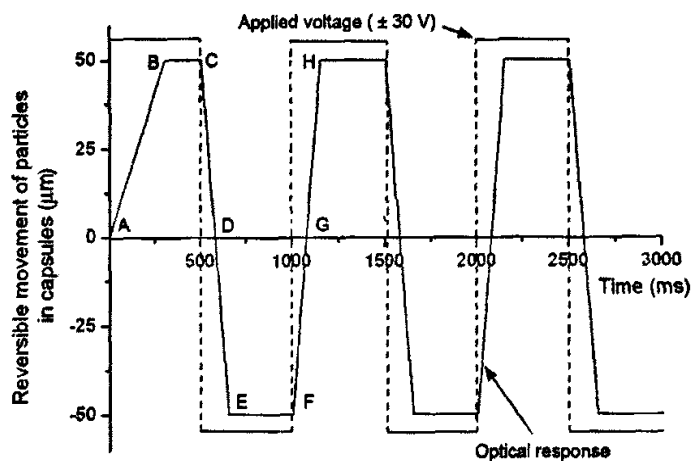


图4-8 一个100 μm 的微胶囊在方形波交流电场下,内部粒子电泳的示意图。

电场强度 $E = \pm 30 \text{ V/mm}$, 频率1 Hz。

Fig. 4-8 Schematic presentation of optical response of particles in a typical microcapsule of approximately 100 μm in diameter, under a square wave AC electric field with $E = \pm 30 \text{ V/mm}$ and at frequency of 1 Hz

通过对比4.1.3中的理论计算,实验得到的响应时间150ms远大于理论值 $\tau = 0.67\text{ms}$ 。这是由于理论计算是在粒子浓度极度稀释的条件下测得的单个粒子的响应时间,粒子间相互作用几乎可忽略;而胶囊中的粒子浓度要高到足以遮盖溶剂中染料的颜色,故粒子间相互作用力比较强,粒子会发生挤压、碰撞、桥联、甚至团聚,增大电泳阻力,降低电泳速度。此外实验还发现在较强的电场下($E > 50 \text{ V/mm}$),颜料粒子在胶囊内打转,产生涡流,而且会生成难以再分散的粒子团聚,其原因有可能是场强太大,导致粒子过渡挤压而成。

4.2.3 UF/MF 复合微胶囊黄色电子墨水(III)(黄色粒子蓝色背景)

采用尿素-三聚氰胺-甲醛三元共聚得到的 UF/MF 复合微胶囊克服了单一的脲醛树脂微胶囊囊壁不光滑、透明度差的缺点。用该微胶囊包覆经 CH 系列超分散剂改性的汉沙黄粒子,以油溶蓝为背景色,制得了具有良好电泳效果的微胶囊电子墨水。

研究发现,包覆的粒子浓度会直接影响电泳效果,从而影响电子墨水显示效果。对比电泳液中汉沙黄粒子浓度分别为 5mg/mL, 2mg/mL, 1mg/mL 时的电泳效果图(图 4-9)。可以发现粒子浓度太高会增大粒子之间的空间阻力,导致电泳速度变慢,电泳不彻底,大量粒子滞留在胶囊中心,另一侧的染料层不足以覆盖粒子的颜色,从而可能会使电泳显示器的对比度降低;粒子浓度太低会使颜料的遮盖力降低,也会降低对比度。本论文中,适宜的汉沙黄粒子浓度是 2mg/mL。

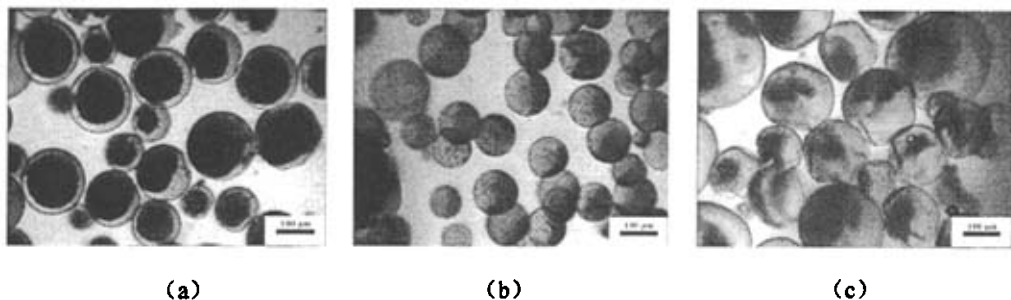


图 4-9 包覆不同浓度粒子的电泳图: (a) 5mg/mL; (b) 2mg/mL; (c) 1mg/mL

Fig. 4-9 MCs containing electrophoretic particles in different concentration

将黄色电子墨水(III)进行电泳测试,结果如图 4-10 所示。在 30V/mm 下,响应时间 120ms,重复实验 5000 次电泳效果无明显衰减。

该胶囊光滑透明,颗粒圆整,与电泳粒子有良好的相容性,在水中密封性良好,但干燥易破裂,强度比较低。如图 4-11 所示,壁厚约 2 μ m。

4.3 小结

以聚脲为壁材包覆研磨法制得的电泳液,得到了黄色粒子-无色背景电子墨水,该粒子荷正电,在 $E=20\text{V/mm}$ 静电场下电泳粒子往复可逆运动,响应时间 2.8s,但往复次数不超过 10 次;以聚脲为壁材包覆超声法制得的电泳液,到了黄色粒子-红色背景电子墨水,该粒子荷负电,在 $E=30\text{V/mm}$ 静电场下电泳粒子往复可逆运动,响应时间 150ms,具有双稳定性;以尿素-三聚氰胺-甲醛三元共聚物为壁材包覆电泳液,得到了黄色粒子-蓝色背景电子墨水,该粒子荷负电,在 $E=30\text{V/mm}$ 静电场下电泳粒子往复可逆运动,响应时间 120ms,持续往复 5000

次无衰减。

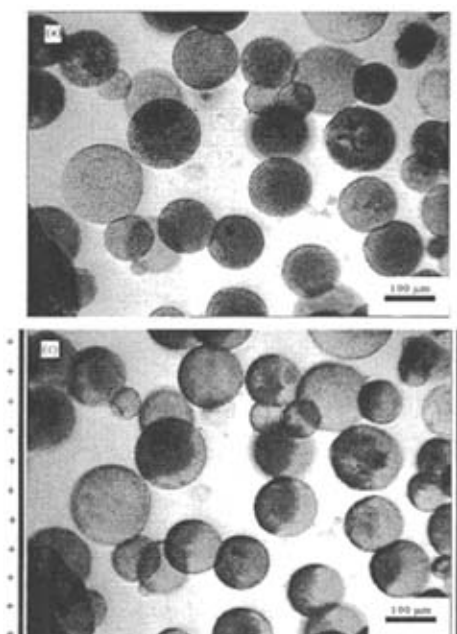


图 4-10 直流电场下的电泳微胶囊
(a) $E = 0$; (b) $E = 30 \text{ V/mm}$; (c) $E = -30 \text{ V/mm}$.

Fig. 4-10 Microcapsules under the electric field

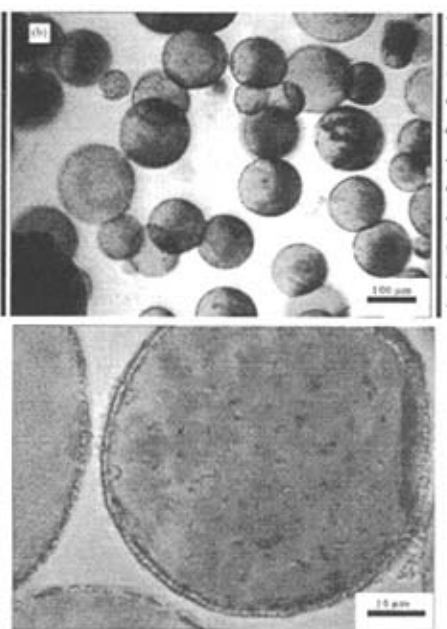


图 4-11 UF/MF 复合微胶囊剖面
Fig. 4-11 Cross section of UF/MF MCs

4.4 存在的问题与展望

本论文研究了微胶囊在电子墨水中的应用,成功的采用界面聚合法制备了聚脲微胶囊,采用原位聚合法制备了 UF-MF 微胶囊,并包覆汉沙黄电泳粒子,制得具有良好电泳性较高的响应速度的黄色电子墨水,为电子墨水的彩色化提供了理论和实验基础。但是该微胶囊还存在不足,如聚脲材料与囊芯电泳液的相容性较差,过量的 TDI 有可能降低粒子的分散性; UF-MF 微胶囊的强度有待提高;双层微胶囊由于其壁比较厚,可用于需要大强度胶囊的领域,但并不适用与电子墨水。同时,本论文的重点仍在微胶囊化方法,对电泳粒子的研究较少。因此如何将电泳粒子均匀地分散在微胶囊的油相中,使囊心与囊壁较好的相容,在外加电场作用下实现电泳显示等等将是以后的工作重点。

现有的微胶囊电子墨水彩色化研究仍局限于单色粒子类型,存在对比度差,颜料粒子会被染料染色等不足,且有机颜料粒子的分散性、亮度、荷电量方面有待进一步提高。总之,开发基于有机颜料的双粒子彩色电子墨水,研究更合适的微胶囊化技术,制备具有高对比度、高分辨率、视觉响应速度的微胶囊电子墨水显示器,将是今后努力的方向。

第五章 结论

微胶囊电子墨水的制备是涉及到多个领域的交叉学科。它是将电泳显示液包覆在大量的微胶囊中,并铺覆在两平行电极板间形成的。囊芯包含的带电粒子在直流电场作用下发生电泳,致使胶囊显示的颜色变化,形成具有不同颜色的像素点,从而实现显示。本文研究了电泳粒子的制备和改性,微胶囊材料的选择和制备,并重点对界面聚合法制备聚脲微胶囊进行了研究,考察了不同条件下几种电子墨水的电场响应性。

1. 制备电泳粒子:

利用聚合法、球磨法和超声法制备了电泳粒子,以季铵盐为电荷控制剂,分别得到带正电和负电的粒子。

2. 制备微胶囊:

利用原位聚合法制备脲甲醛微胶囊,粒径分布在 $50\sim 150\mu\text{m}$,颗粒圆整,有较大的刚性,胶囊干燥后不变形,但密封性较差、透明性差、韧性不足。利用界面聚合法制备聚酰胺微胶囊,机械性能好,但易释放HCl,不适于电子墨水。

利用界面聚合法制备聚脲微胶囊,研究得到最优条件:以甲苯二异氰酸酯和三乙烯四胺为成囊材料,以OP-10为乳化剂,800rpm下,所得微胶囊平均粒径 $80\mu\text{m}$,壁厚 $1.5\mu\text{m}$,粒径分布均匀、颗粒规则圆整、光滑、透明、有韧性、干燥不破裂且密闭性良好。红外研究表明聚脲壁存在三维氢键。

研究发现胶囊壁厚与直径存在线性正相关,且其系数是单体浓度和反应特性的函数。

利用戊二醛修饰三乙烯四胺,制得壁厚 $2.0\mu\text{m}$ 的改性聚脲微胶囊;外层包覆脲醛树脂得到PU-UF双层微胶囊,壁厚达 $7\mu\text{m}$ 。

3. 制备电子墨水:

以聚脲为壁材包覆研磨法制得的电泳液,得到了黄色粒子-无色背景电子墨水,在 $E=20\text{V/mm}$ 静电场下电泳粒子可逆往复运动,响应时间 2.8s ,但往复次数低;以聚脲为壁材包覆超声法制得的电泳液,到了黄色粒子-红色背景电子墨水,在 $E=30\text{V/mm}$ 静电场下电泳粒子往复可逆运动,响应时间 150ms ,具有双稳定性;以尿素-三聚氰胺-甲醛三元共聚物为壁材包覆电泳液,得到了黄色粒子-蓝色背景电子墨水,在 $E=30\text{V/mm}$ 静电场下电泳粒子往复可逆运动,响应时间 120ms ,持续往复5000次无衰减。

本论文制备的黄色电子墨水采用了新的微胶囊化技术,具有良好的电泳性,为电子墨水的彩色化提供了理论和实验基础。

参考文献

- [1] N K Sheridon, M A Berkovitz. The The gyricon-a twisting ball display, Proc. Soc. Information Display, 1977, 18, 289~293
- [2] Barrett Comiskey, J. D. Albert, Hidekazu Yoshizawa, et al. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic display, Nature, 1998, 394, 253~255
- [3] Wolfgang Ehrfeld. Electrochemistry and Microsystems, Electrochimica Acta, 2003, 48, 2857~2868
- [4] Y. chen, J. Au, P. Kazlas, et al. Flexible active-matrix electronic ink display, Nature, 2003, 423, 136~136
- [5] Dan A. Hays. Paperb documents via the electrostatic control of particles, Journal of Electrostatics, 2001, 51-52, 57~63
- [6] 李路海, 明天的显示器—电子纸, 电子出版, 2002, (4), 44~45
- [7] 李路海, 张淑芬, 杨锦宗等, 电子纸显示器技术现状与发展, 电子器件, 2003, 26(2), 148~154
- [8] Jin S., Tiefel T H., Wolfe R., et al. Optically Transparent Electrically Conductive Coposite Medium, Science, 1992, 255(5043): 446~448
- [9] Robert A., Hayes, B. J. Fcenstra. Video-speed electronic paper based on electrowetting. Nature, 2003, 425, 383~385
- [10] 谢建宇, 冯亚青, 李祥高等, 电子纸研究进展, 化工中间体, 2005, (2): 20~21
- [11] P. Müräu, B. Singer, The understanding and elimination of some suspension instabilities in an electrophoretic display, J. Appl. Phys. 49 (1978) 4820~4829
- [12] Jacobson Joseph M., Whitesides Thomas H., Zehner Robert W.. Electrophoretic medium with gaseous suspending fluid. WO 2004023202, 2004-03-18
- [13] Declan Butler. Electronic ink for current issues. Nature, 2001, 411:5~5
- [14] Y.Chen, J.Au, P.Kazlas, et al. 2002. IEDM'02. Digest. International. Electron Devices Meeting ,8-11Dec,2002: 389~392
- [15] 郭慧林, 王允韬, 刘曙等, 电子墨水的组成及制备方法, 功能材料, 2003, 34(4): 386~389
- [16] D. J. SHAW, Introduction to Colloid and Surface Chemistry Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992, 200~204
- [17] 周春隆, 穆振义著, 有机颜料结构、特性及应用, 北京: 化学工业出版社, 2002 年, 211~212
- [18] I. B. Jang, J. H. Sung, H. J. Choi, et al. Synthesis and characterization of titania coated polystyrene core-shell spheres for electronic ink, Synthetic Metals, 2005, (152): 9~12
- [19] H.L. Guo, X.P. Zhao, Preparation of a kind of red encapsulated electrophoretic ink, Optical Materials, 2004, 26: 297~300
- [20] Albert Jonathan D.,Comiskey Barrett, Jacobson Joseph M., et al. Encapsulated

- electrophoretic displays and methods and materials for making the same. US 6727881, 2004-04-27
- [21] Yanagisawa, Masahiro. Dyes and their use in image display media based on electrophoresis. JP 096191, 2003-04-03
- [22] T. Bert, H.D. Smet, Dielectrophoresis in electronic paper, *Displays* 2003 (24): 223~230
- [23] 周学良, 刘东志, 张天永等. 精细化工产品手册—颜料, 北京: 化学工业出版社, 2003, 1~104
- [24] 神户贞男, 川居秀幸, 串野光雄等, 电泳显示装置用微胶囊组合物, CN 1477608A, 2004-02-25
- [25] 梁治齐, 微胶囊技术及其应用, 北京: 中国轻工业出版社, 1999, 1~55
- [26] Shiomori, K., H. Yoshizawa, K. Fujikubo, et al., Extraction Equilibrium of Precious Metals from Aqueous Acidic Solutions with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsules Encapsulated Ternary Amine as Core Material, *Sep. Sci. Tech.*, 2003, 16(38): 4059~4079
- [27] Bob Perrin, IMPROVING INSECTICIDES THROUGH ENCAPSULATION, *Pesticide Outlook*, 2000, 4: 68-71
- [28] Hiroyuki W., Keizo K., Yoshioka K., et al., Silver halide photographic material, US: 5075208, 1991-12-24
- [29] Barrett C., Jonathan A., Joseph J., et al., Microencapsulated electrophoretic electrostatically-addressed media for drawing device applications, US: 6473072, 2002-12-24
- [30] Jacobson Joseph M. Electronically addressable microencapsulated ink and display thereof, US: 6120588, 2000-09-19
- [31] Sadao Kanbe. Electrophoretic display device, method of manufacturing electrophoretic display device and electronic apparatus, US: 0061927A1, 2004-04-01
- [32] 宋键, 陈磊, 李效军. 微胶囊化技术及应用, 北京: 化学工业出版社, 2001, 26~50
- [33] Lan Cao, Charles Howie Honeyman, Kimberly L. Loxley, US 2004/0012839A
- [34] K. Hong, S. Park, *Materials Chemistry and Physics* 2000 (64): 20~24
- [35] K. Hong, S. Park, *Materials Science and Engineering A* 1999 (272): 418~421
- [36] Peter L. Foris, Robert W. Brown, Paul S. Phillips. Capsule manufacture. US 4089802. 1978
- [37] K. Saeki et al. US 4251386. 1981
- [38] 浅真野等, 日本公開特許公報 昭 62-57645. 1987
- [39] Hayakawa Kunio, Harada Shigeyuki et al. US 6710540, 2004
- [40] Joseph G. et al. US 6750884, 2004
- [41] Joseph G. et al. US 6271823, 2004
- [42] Joseph G. et al. US 6225971, 2004
- [43] Nakanishi, Masahiro. US 6751007, 2004
- [44] Liang Rong-Chang, Chan-Park Mary et al. US 6680726, 2004
- [45] John A. Roger, Toward Paperlike Display, *Science*, 2001, 291(5508): 1502~1503

- [46] 蒋庆全, 新型纸状显示器发展初探, 显示器件技术, 2004, (1):14~18.
- [47] <http://www.eink.com/press/images/>
- [48] 赵晓鹏, 郭慧林等, 自然科学进展, 2003, 13(11): 1121~1123
- [49] Jian-ping Wang, Xiao-peng Zhao, Hui-lin Guo, et al., Preparation of Microcapsules Containing Two-Phase Core Materials, Langmuir 2004, 20: 10845~10850
- [50] 赵晓鹏, 郭慧林等 自然科学进展, 2004, 14(6): 717~720
- [51] 王允韬, 王建平, 郭慧林等, 脲甲醛树脂基白色电子墨水材料的制备, 功能材料, 2004, 35(1): 105~107
- [52] 裴广玲, 王亭杰, 杨毅等, 物理化学学报, 2005, 21(4): 430~434
- [53] 李路海, 微胶囊电泳显示电子墨水构成与性能关系研究: [博士学位论文], 大连: 大连理工大学, 2003
- [54] 荣宇, 吴刚, 陈红征等, 高等学校化学学报, 2005, 26(5), 982~984
- [55] 荀育军, 刘又年, 舒万良等, 原位聚合法制备颜料耐晒黄-G 微胶囊的研究, 印染助剂, 2003, 20(6), 13~16
- [56] 葛艳蕊, 冯薇, 原位聚合法制备玫瑰香精微胶囊的研究, 日用化学工业, 2003, 33(5): 337~339
- [57] 内交联型核壳结构聚氨酯-环氧复合乳液的合成及稳定性机理研究: [博士学位论文], 广州: 华南理工大学, 2005
- [58] 张留城, 李佐邦, 缩合聚合, 北京: 化学工业出版社, 1986, 335~343
- [59] 罗希权, 表面活性剂产品手册, 北京: 中国轻工业出版社, 1997
- [60] 孙悦, 羊彦衡, 苯-水混合液体的乳化机理研究, 高压物理学报, 2002, 16(4): 283~290
- [61] 中国聚脲网 <http://www.polyurea.com.cn>
- [62] P. N. Lan, S. Corneillie, E. Schacht et al. Biomaterials 1996, 23, 2273~2280
- [63] 张凯, 黄渝鸿等, 高分子通报, 2004, 3, 38~42
- [64] 杨新玮, 罗钰言, 李锦簇等, 染料及有机颜料, 北京: 化学工业出版社, 2000
- [65] Jing Wang, Ya-qing Feng, Jian-yu Xie et al. Dispersion of Phthalocyanine Green G in Nonaqueous Medium Using Hyperdispersants and Application in E-Ink, Journal of Disperse Science and Technology, [in press]
- [66] 王允韬, 电子墨水材料的制备: [硕士学位论文], 西安: 西北工业大学, 2003
- [67] 解广润, 高压静电场, 上海: 上海科学技术出版社, 1987, 336~344
- [68] 沈钟, 王果庭, 胶体与表面化学, 北京: 化学工业出版社, 1991, 61~64
- [69] 郑俊民, 药用高分子材料学, 北京: 中国医药科技出版社, 2002

发表论文和参加科研情况说明

发表论文:

1. 李刚, 冯亚青. 葫芦脲, *化学通报*, 68 (2005) w054
2. 梁足培, 冯亚青, 孟叔献, 李刚. 明胶膜固定化脲酶的研究, *精细化工*, 2004, 21 (7), 512-515
3. 梁足培, 冯亚青, 孟舒献, 李刚. 壳聚糖及其衍生物在固定酶的应用, *中国海洋药物*, 2004, 100(4), 39-42
4. Li, XF; Feng, YQ; Li, G; Wang, G, 5'-(2-chlorophenyl)-1'-methyl-2'',3''-dihydroindoline-3-spiro-3'-pyrrolidine-4'-spiro-2''-(1,3-benzimidazo[2,1-b]-thiazole)-2,3''-dione dioxane hemisolvate, *ACTA CRYSTALLOGR E*, 59 O1307-O1308 Part 9 SEP 2003 (SCI:716UF).
5. Li, XF; Feng, YQ; Shi, DX; Li, G, 1'-methyl-5'-phenyl-2'', 3'', 5'', 6''-tetra-hydroindoline-3-spiro-3'-pyrrolidine-4'-spiro-2''-imidazo[2,1-b]thiazole-2,3''-dione, *ACTA CRYSTALLOGR E*, 59 O1288-O1289 Part 9 SEP 2003 (SCI:716UF).
6. G. LI, Y.Q. FENG, X.G. LI, P. GAO, J. WANG, J.Y. XIE. Preparation and characterization of polyurea microcapsule containing colored electrophoretic responsive fluid. *Journal of Materials Science*. (Submitted)
7. Jing Wang, Ya-qing Feng, Jian-yu Xie, Gang Li, Xiang-gao Li. Dispersion of Phthalocyanine Green G in Nonaqueous Medium Using Hyperdispersants and Application in E-Ink, *Journal of Disperse Science and Technology*. (In press)

专利:

1. 李刚, 冯亚青等, 黄色电子墨水的制备方法, App. No.: CN200510014699.8.
2. 李刚, 冯亚青等, PU/UF 双层微胶囊的制备方法, App. No.: CN200510014698.3.

参加科研情况

1. 天津市科技发展计划项目应用基础研究重点项目, “高效尿素氮吸附剂的创制”, 项目编号: 033802311
2. 国家 863 项目 “纳米电子墨水及显示器件的研究”

致 谢

经过两年半的研究生学习，已初步完成了硕士毕业课题的研究。首先要感谢我的授业恩师冯亚青教授。她治学严谨，学识渊博，学术思想活跃和开阔，使我在科研学习中受益匪浅，对工作总是一丝不苟、孜孜不倦；她还是一位良师，正直朴实，对学生学术上严格要求，生活中亲切关怀，这种精神，必将使我受益终身。在此，真诚的祝愿冯老师身体健康，学术再创新高，桃李满天下！

还要真诚的感谢李祥高教授，本论文的完成，得益于李老师在各方面的支持，尤其是在学术理论和项目研究上，李老师活跃的思想和富有创新的思维，给了我非常大的帮助。

感谢孟老师、梁老师、张老师对我的工作提出的宝贵意见，对本论文提出的建设性意见。感谢刘姨对我多方面的帮助。

感谢我的同学、朋友和同门师兄，两年的生活中，他们不光在实验中还在生活中给了我很大的帮助。他们是师兄：周立山、李筱芳、史大昕、陈宏亮、刘新刚、周丹、谢建宇、薛金强；师姐：王静、刘冬青、赵冰；同年：孟祥启、刘鹤超、蔡星伟、刘云华、胡晓芬、张毅、王义；师弟师妹：梁智妍、郭军伟、石志强、刘大蔚、祁世波、刘建国、高培、顾豪辉、谭川江、阴彩霞、李文瑾。尤其是王静、谢建宇和高培，他们直接参与了实验工作，为本论文做出了重要的贡献。

同时还要感谢我的母校天津大学，愿母校明天更美好！感谢所有帮助过我的朋友！

最后要感谢生我养我的父母，我的弟弟妹妹，我的女友 *Christina Qin*，他们一直以来对我精神和物质上的帮助是我人生最大的动力！

This dissertation is dedicated to the people who have been supporting me always! Thank you all! Bless!

李刚 于 北洋园
二零零六年一月