

蓝色电子墨水微胶囊的制备^{*}

王建平 郭慧林 王允韬 郑 晴 赵晓鹏^{**}

西北工业大学电流变技术研究所, 西安 710072

摘要 以脲甲醛树脂为壁材, 表面改性的酞菁蓝 BGS 分散于四氯乙烯中的悬浮液为电泳显示液, 采用原位聚合法制备了蓝色电子墨水微胶囊. 利用红外光谱、粒度分析、显微照相技术和电泳实验等方法表征了改性酞菁蓝 BGS 和电子墨水微胶囊. 结果表明, 用十八胺改性后的酞菁蓝 BGS 在四氯乙烯中的分散性、稳定性显著提高, 在 100 V/cm 直流电场下颜料颗粒的运动速度比改性前快了 20 倍. 所制备的蓝色电子墨水在 100 V/mm 电场下其电泳颗粒实现了可逆移动.

关键词 电子墨水 微胶囊 酞菁蓝 BGS

在众多的显示技术中, “电子纸”作为一种薄而柔软的纸状显示材料已引起人们的极大关注^[1~5]. 这一技术的核心是电子墨水微胶囊的制备. 以单一相(固、液或气)为囊芯的微胶囊的制备已是较成熟技术^[6~9], 电子墨水微胶囊由于其囊芯是由固体颗粒分散在液相中组成的两相体系, 在制备过程中需解决颗粒的分散稳定性、在囊壁内表面的吸附以及带电量等问题, 这些因素同时又是影响所制备的电子墨水的显示视频速度、使用寿命和显示可逆性的关键^[10, 11]. 有关黑白色电子墨水微胶囊的制备, 文献[10]已有报道. 本课题组尝试由三原色复配方法实现彩色显示, 已制备出了红、绿色电子墨水微胶囊. 本文将表面改性的酞菁蓝 BGS 作为电泳颗粒, 四氯乙烯作为电泳显示基液, 脲甲醛树脂为壁材, 采用原位聚合法制备蓝色电子墨水微胶囊, 并考察了改性酞菁蓝 BGS 在四氯乙烯中的分散性、电泳速度及显示基液中的表面活性剂对微胶囊制备的影响.

1 实验方法

1.1 酞菁蓝 BGS 的表面改性与电泳液的制备

5.0 g 酞菁蓝 BGS 中, 加 100 mL 无水乙醇、

0.3 g 十六烷基三甲基溴化铵, 在 80 °C 下回流 1.5 h 后将乙醇蒸干, 得到十六烷基三甲基溴化铵改性的酞菁蓝 BGS. 同法可得十八胺改性的酞菁蓝 BGS. 0.1 g 改性颜料中, 加 30 mg Span-80, 15 mL 四氯乙烯, 超声分散 20 min 即得电泳液.

1.2 电子墨水微胶囊的制备

28.0 mL 37% 甲醛溶液, 用三乙醇胺调节 pH 值至 8.4~8.8, 加 15 g 尿素, 溶解后在 85 °C 的水浴中反应 1.5 h (加回流), 快速冷却至室温, 加 30 mL 蒸馏水, 得到脲甲醛预聚体溶液. 取此溶液 10 mL 加 20 mL 水、5 mL pH=3.0 的柠檬酸-NaOH 缓冲溶液及 2 mL 电泳液, 搅拌使形成水包油的乳化液, 在室温下反应 1 h 后, 缓慢升温到 60 °C 继续反应 0.5 h, 洗涤、干燥, 制得蓝色电子墨水微胶囊^[12].

1.3 表征

红外光谱分析采用 EQ UIINO×55 型红外光谱仪, 以 KBr 压片法测定. 显微照相采用连接有 CCD (Fujitsu 公司) 的 Alphaphot-2 YS2-H 生物显微镜 (Nikon 公司) 进行. 粒度分析使用 Global Lab Im-

2003-09-25 收稿, 2003-12-22 收修改稿

^{*} 国家自然科学基金重大研究计划(批准号: 90101005)、国家杰出青年科学基金(批准号: 50025207)和西北工业大学研究生创业种子基金(项目编号: Z20030095)资助

^{**} 通讯作者, E-mail: xpzhao@nwpu.edu.cn

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

age/2 V3.5 图像分析软件(Data Translation, Inc)进行. 酞菁蓝 BGS 在四氯乙烯中分散性 (T_d) 按文献 [13] 方法测定. 表(界)面张力的测定采用滴体积法, 由恒温水浴保持测量温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 表面改性对酞菁蓝 BGS 性能的影响

2.1.1 酞菁蓝 BGS 改性前后的红外光谱 将未改性的 1 号样和分别经 6% 的十六烷基三甲基溴化铵及十八胺改性的酞菁蓝 BGS 的 2, 3 号样品进行红外光谱分析(图 1), 可以看出, 与 1 号样相比, 2, 3 号样的红外光谱中 2850 和 2917 cm^{-1} 处出现了改性剂的 C—H(CH_3 —和— CH_2 —) 伸缩振动峰, 而且 3 号样的 C—H 伸缩振动更强. 说明两种样品的表面都已包有一定量的改性剂, 且十八胺改性效果更佳.

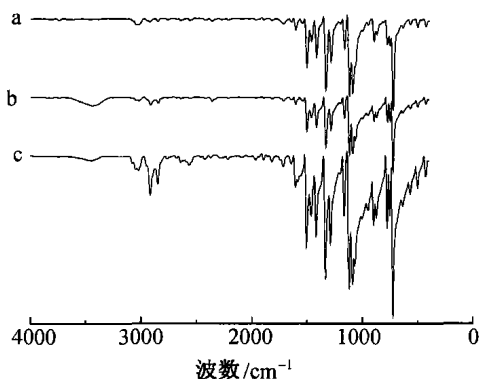


图 1 酞菁蓝 BGS 的红外光谱

a 示酞菁蓝 BGS; b 示十六烷基三甲基溴化铵改性的酞菁蓝 BGS; c 示十八胺改性的酞菁蓝 BGS

表 1 酞菁蓝 BGS 颜料在四氯乙烯中的颗粒大小分布^{a)}

(相对数目/%)

颗粒大小/ μm	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	17.53	36.08	21.65	10.31	4.12	4.12	4.13	1.03	1.03
b	16.63	59.69	18.21	3.9	0.78	0.20	0.39	0	0.20
c	32.33	61.64	4.74	0.86	0	0	0.43	0	0

a) a~c 同图 1 注

流电压, 测量 3 种样品在电场下全部移动到电极表面所需要的时间 t_1, t_2, t_3 , 据此计算颗粒移动速度 v_1, v_2, v_3 , 并根据移动方向确定其带电性质. 经测量在有分散剂 Span-80 存在下, 1, 2 和 3 号样均带负电, 其移动速度分别为 $0.33, 2.8$ 和 7.7 mm/min , 说明十八胺改性的 3 号样移动速度最快.

2.1.2 改性酞菁蓝 BGS 的易分散性 分散性的测定表明(如图 2 所示), 以十八胺处理的酞菁蓝 BGS 具有良好的分散性, 而用十六烷基三甲基溴化铵处理的酞菁蓝 BGS 分散性较差.

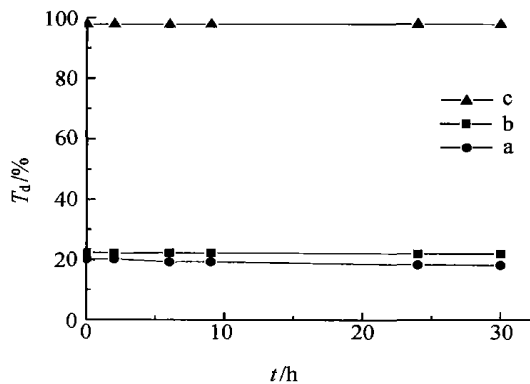


图 2 不同表面活性剂处理的酞菁蓝 BGS 在四氯乙烯中的分散性
a~c 同图 1 注

2.1.3 改性酞菁蓝 BGS 在四氯乙烯中的颗粒分布 表 1 是 1, 2 和 3 号样品在四氯乙烯中的颗粒大小分布表. 可以看出, 由于表面改性的作用, 颗粒之间的团聚现象的减小, 小粒径颗粒增加, 其平均粒径分别为: $2.39, 1.66$ 和 $1.29\ \mu\text{m}$.

2.1.4 表面改性对酞菁蓝 BGS 颗粒电场响应速度的影响 将电泳显示液注入用导电玻璃制作的电泳池中(平行电极的间距为 10 mm), 施加 100 V 的直

2.2 制备电子墨水微胶囊的影响因素

2.2.1 反应条件对微胶囊制备的影响 表 2 列出了在不同反应条件下制备的电子墨水微胶囊的基本性能, 可以看出, 以实验条件所述方法制备的微胶囊性能最好(如图 3).

表 2 不同反应条件所制备的电子墨水微胶囊的性能

实验条件 ^{a)}	成囊情况	粒度分布	表面状态	透光性能	机械强度	水相中生成的树脂
(a)	成囊	均匀	光洁	好	高	很少
(b)	成囊	不均匀	粗糙	不好	较高	较多
(c)	成囊	不均匀	粗糙	不好	较高	多
(d)	成囊	不均匀	粗糙	较好	较高	大量

a) (a)按实验方法所述条件;(b)其他条件不变,用 10% HCl 溶液代替 0.3 mol/L 的柠檬酸-NaOH 缓冲溶液调节 pH 为 2;(c)其他条件不变,直接室温反应 1.5 h;(d)其他条件不变,将预聚体用量加大为 20 mL

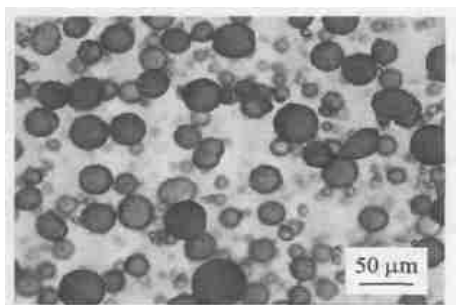


图 3 按实验方法制备的蓝色电子墨水微胶囊

2.2.2 油相中加入表面活性剂对电子墨水微胶囊形成的影响 实验发现,油相四氯乙烯中不加表面活性剂的电泳显示液所制得的微胶囊,酞菁蓝 BGS 颜料颗粒在胶囊的内表面上严重吸附且无电场响应行为.当在 15 mL 显示液中加入 0.05 mL 10% 的 Span-80 的四氯乙烯溶液后,吸附现象明显消失.为了进一步考察 Span-80 的影响,测定了油水 (O/W) 界面张力随 Span-80 加入量的关系(图 4).可

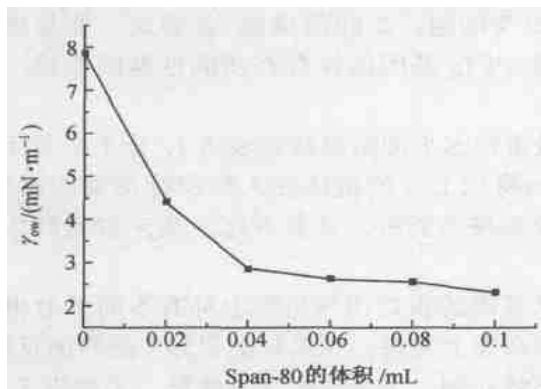


图 4 Span-80 的用量与 γ_{ow} 的关系

以看出,不加 Span-80 时, γ_{ow} 为 $7.85 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.随着 Span-80 用量的增加,界面张力 γ_{ow} 逐渐减小,当用量大于 0.04 mL 时, γ_{ow} 趋于平稳并不再变化.试验表明,当 Span-80 的用量 $\geq 0.04 \text{ mL}$ 时,不仅酞菁 BGS 在四氯乙烯中的分散性提高,而且微胶囊中

的显示颗粒不再被胶囊内壁所吸附.

2.3 直流电场下蓝色电子墨水微胶囊的行为特征

将用十八胺改性的酞菁蓝 BGS 制得的蓝色电子墨水微胶囊干粉置于自制的显微电泳池(电极间距 1 mm)内,接通 100 V 的直流电压.图 5 是施加电压前后的显微照片,可以看出,在施加电压以前,酞菁蓝 BGS 颗粒均匀分散在微胶囊内的四氯乙烯中,在加电压后,其移动到了胶囊的一侧,表明所制得的蓝色电子墨水微胶囊有明显的电场响应行为.

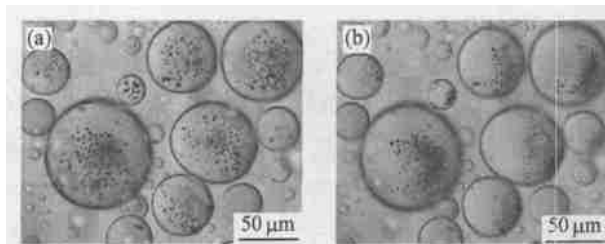


图 5 蓝色电子墨水微胶囊的电场响应
(a) 未施加电场;(b) 施加 100 V 的直流电压.
左侧为负极,右侧为正极

3 结论

- (1) 以脲甲醛预聚体为原料,四氯乙烯为电泳显示基液,表面改性的酞菁蓝 BGS 为显示颗粒,采用原位聚合法制备了蓝色电子墨水微胶囊;
- (2) 用十八胺改性的酞菁蓝 BGS 制得的电泳基液,在 100 V/cm 电场下的电泳颗粒的移动速度比改性前提高了 20 倍;
- (3) 15 mL 四氯乙烯中 Span-80 的用量 $\geq 0.04 \text{ mL}$ (10%) 时,囊芯中的颜料颗粒可以不被囊壁内表面吸附,同时分散液的稳定性明显提高;
- (4) 在 100 V/mm 的直流电场下,蓝色电子墨水微胶囊内的显示颗粒能够可逆移动.

参 考 文 献

- 1 Chen Y, et al. Flexible active-matrix electronic ink display. *Nature* 2003, 423: 136
- 2 Huitema H, et al. Plastic transistors in active-matrix displays. *Nature* 2001, 414: 599
- 3 Kane M G, et al. Analog and digital circuits using organic thin-film transistors on polyester substrates. *IEEE Electron Dev Lett*, 2000, 21: 534
- 4 Satoshi Inoue, et al. High-resolution microencapsulated electrophoretic display (EPD) driven by poly-Si TFTs with four-level grayscale. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2002, 49(8): 1532
- 5 赵乾, 等. 一种新型显示材料——电子墨水的研究进展. *材料导报*, 2002, 16(1): 39
- 6 Arshady R, et al. *Microspheres, Microcapsules & Liposomes*. New York: Plenum, 1998
- 7 Alexandridou S, et al. Surface characterization of oil-containing polyterephthalamide microcapsules prepared by interfacial polymerization. *Journal of Microencapsulation*, 2001, 18: 767
- 8 Soo-Jin Park, et al. Preparation and characterization of microspheres containing lemon oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 241: 502
- 9 Brown E N, et al. Fracture testing of a self-healing polymer composite. *Experimental Mechanics*, 2002, 42: 372
- 10 Comiskey B, et al. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays. *Nature* 1998, 253: 394
- 11 Suo Z, et al. Mechanics of rollable and foldable film-on-foil electronics. *Appl Phys Lett* 1999, 74: 1177
- 12 赵晓鹏, 等. 蓝色电子墨水微胶囊的制备方法. 中国专利(申请号)02139592.6, 2002
- 13 胡津昕, 等. 颜料酞菁绿表面处理与易分散性. *化学工业与工程*, 1999, 16(2): 77

我国学者研究发现非免疫细胞可产生免疫球蛋白

免疫球蛋白(Ig)分子, 是免疫细胞受到病原微生物等抗原性物质刺激后产生的重要免疫分子, 其来源仅限于B淋巴细胞及浆细胞, 因为在其他的体细胞Ig基因不发生功能性基因重排, 故不会有Ig分子的产生; 同时Ig分子主要通过补体介导的细胞毒作用及抗体依赖的细胞介导的细胞毒作用等行使着体液免疫功能, 进而保护机体免受“外敌”入侵, 这是迄今为止免疫学界公认的经典理论. 在自然科学基金会上项目和重点项目等经费的资助下, 北京大学、中国医学科学院、浙江大学、中南大学等几个研究小组冲破了这一传统理论的束缚, 通过大量的实验数据获得了如下具有突破性的研究成果:

(1) 证明了除B淋巴细胞及浆细胞外, 实际上在一些非免疫细胞, 如肿瘤细胞(如肺癌、卵巢癌、肠癌、鼻咽癌、乳腺癌、胃癌、胰腺癌等)及部分正常的上皮细胞内Ig基因同样存在功能性基因重排, 并产生一定量的免疫球蛋白分子.

(2) 对癌细胞来源的Ig分子的功能研究发现, 若在基因及蛋白水平抑制癌细胞表达Ig分子或封闭其活性, 则癌细胞增殖能力明显减弱, 细胞凋亡数目明显增加; 另将抗IgG的抗体注入到荷瘤动物的瘤体内, 可明显抑制癌细胞的生长并诱导其凋亡. 可见, Ig分子除行使免疫功能外, 还具有迄今尚未发现的生长因子样的活性.

(3) 进一步研究表明, 癌细胞所产生的Ig分子在结构及其基因的表达调控机制上都有不同于B淋巴细胞的典型特征. 其中部分研究成果近期已在Cancer Research等杂志上发表, 在国际上引起了强烈的反响.

这些有望改写现有免疫学教科书的源头性创新的研究成果将开创一个全新的探索领域, 重新定义Ig分子的来源, 并阐明Ig在生理及病理条件下所具有的迄今未知的重要作用, 具有重要的学术价值. 这些研究成果同样对肿瘤发生与发展的生物学研究及以肿瘤细胞表达的Ig分子做为靶点的肿瘤生物治疗研究产生重要的影响.

(董尔丹 徐岩英)