

# 明胶-阿拉伯胶电泳微胶囊的制备及显示性能

高伯楠<sup>1,2,3</sup>, 易小倩<sup>1,2,3</sup>, 张亚娟<sup>1,2,3</sup>, 赵 谦<sup>1,2,3</sup>,  
刘红丽<sup>1,2,3</sup>, 王世荣<sup>1,2,3</sup>, 李祥高<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300192; 2. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072; 3. 物质绿色创造与制造海河实验室, 天津 300051)

**摘要:** 以纳米 TiO<sub>2</sub> 和铁锰黑为电泳粒子、异构烷烃 (Isopar-L) 为分散介质, 制备了电泳显示分散液。以十二烷基硫酸钠 (SDS) 为分散剂, 在水为连续相的电泳液分散体系中, 通过明胶和阿拉伯胶的复凝聚反应制备了电泳微胶囊。将制备的微胶囊与聚乙烯醇混合均匀后, 以甘油为增塑剂, 涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯/氧化铟锡基底膜上制备了原型显示器件。通过 SEM 考察了明胶溶液 pH、SDS 添加量、分散时间、复凝聚 pH 和电荷控制剂对制备的微胶囊形貌和粒径分布的影响, 在±25 V 直流脉冲电压驱动下测试原型显示器件的显示效果。结果表明, 当反应体系为 5.00 g 电泳液 (固含量为 12.5%, 黑白粒子质量比为 1 : 1.5) 分散在 100 mL 质量浓度均为 20 g/L 的明胶-阿拉伯胶溶液中时, 在明胶溶液 pH=7、SDS 添加量 0.2 g、分散 20 min 后调节复凝聚 pH=4.7、全氟辛基磺酰氟为电荷控制剂的最佳反应条件下, 所制备的微胶囊强度高、单分散性好, 微胶囊收率为 73%, 其中, 30~50 μm 微胶囊占比达到 54.4%, 平均壁厚 283.6 nm, 在 80 °C 干燥 30 min 后仍能保持良好的形貌。原型显示器件白态反射率 18.88%, 黑态反射率 3.51%, 响应时间 570.5 ms。

**关键词:** 电泳; 微胶囊; 明胶-阿拉伯胶; 反射率; 显示; 功能材料

中图分类号: TQ151.7; TN873 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 06-1250-07

## Preparation and display properties of gelatin-arabic senegal electrophoretic microcapsules

GAO Bonan<sup>1,2,3</sup>, YI Xiaoqian<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Yajuan<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Qian<sup>1,2,3</sup>,  
LIU Hongli<sup>1,2,3</sup>, WANG Shirong<sup>1,2,3</sup>, LI Xianggao<sup>1,2,3\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300192, China; 2. Tianjin Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China; 3. Haihe Laboratory of Sustainable Chemical Transformations, Tianjin 300051, China)

**Abstract:** Electrophoretic display dispersion liquids were prepared using nano TiO<sub>2</sub> and manganese ferrite black spinel particles as electrophoretic particles and isoparaffin (Isopar-L) as dispersing medium. And the microcapsules were synthesized from complex coacervation of gelatin and arabic senegal in the continuous phase of water with sodium dodecyl sulfate (SDS) as dispersing agent. The prototype display device was then constructed by coating the mixture of the microcapsules and polyvinyl alcohol on polyethylene terephthalate/indium tin oxide substrate film using glycerol as plasticizer. The effects of gelatin solution pH, SDS addition amount, dispersion time, complex coacervation pH and charge control agent on the morphology and particle size distribution of the microcapsules obtained were investigated by SEM. The display performance of the prototype display device was tested under ±25 V DC pulse voltage. The results showed that the microcapsules with high strength and monodispersity were obtained under the optimized conditions in the dispersion system composed of 5.00 g electrophoretic liquid (solid content 12.5%, mass ratio black to white particles 1 : 1.5), 100 mL gelatin-arabic senegal solution (pH=7) both with a mass

收稿日期: 2024-04-18; 定用日期: 2024-05-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240315

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFB3603701)

作者简介: 高伯楠 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: gaobonan@tju.edu.cn. 联系人: 李祥高 (1962—), 男, 教授, E-mail: lixianggao@tju.edu.cn.

concentration of 20 g/L, 0.2 g SDS, complex coacervation pH=4.7 after 20 min dispersion, and perfluorooctane sulfonyl fluoride as charge control agent. The microcapsule showed a yield of 73%, of which 54.4% exhibiting a size of 30~50  $\mu\text{m}$ , an average wall thickness of 283.6 nm, and good morphology which could be maintained after drying at 80  $^{\circ}\text{C}$  for 30 min. The prototype showed that the reflectance of white state was 18.88%, the reflectance of black state was 3.51%, and the response time was 570.5 ms.

**Key words:** electrophoresis; microcapsules; gelatin-arabic senegal; reflectivity; display; functional materials

电子纸是一种模拟纸上普通墨水外观的显示设备<sup>[1]</sup>, 基于封装在低介电常数液体介质中的带电颜料粒子在施加电压时的运动而实现信息显示<sup>[2-3]</sup>。电子纸作为一种常见的反射式显示器, 通过分散在介质中的带相反电荷的黑白纳米粒子在电场驱动下向相对的两个电极运动而得到黑白显示的效果, 具有护眼、轻薄、柔性和制备工艺简单、功耗低等优点<sup>[4]</sup>。但电子纸仍存在着响应时间慢、对比度低、色域窄等缺点。

1989年, OSAMU<sup>[5]</sup>首次将粒子分散液微胶囊化制备了最早的电泳显示器件。1998年, E-Ink公司将微胶囊电子墨水显示屏与薄膜场效应晶体管(TFT)驱动背板相结合, 使微胶囊电泳显示技术实现了有源驱动显示, 并开启了实际应用新阶段<sup>[6]</sup>。1999年, ALBERT等<sup>[7]</sup>将TiO<sub>2</sub>的蓝色染料溶液分散液进行聚合物微胶囊化实现了“蓝底白字”的显示。20世纪50年代, NCR公司开发了明胶-阿拉伯胶的微胶囊用于压敏复写纸<sup>[8]</sup>。1977年, SHERDON<sup>[9]</sup>开发出Gyricon显示技术, 利用悬浮在油囊中的双色小球在电场中受电荷力作用发生旋转显示双色图案来达到显示目的。1998年, NAKAMURA等<sup>[10]</sup>制备了电泳分散液的明胶-阿拉伯胶微胶囊用于电泳显示。张静<sup>[11]</sup>采用复凝聚法制备了高强度的明胶-阿拉伯胶微胶囊, 以聚氨酯为胶黏剂制备出良好的显示器件, 器件对比度达到6.58。王登武等<sup>[12]</sup>添加Span 80以降低油/水界面张力, 当Span 80体积分数为2.0%~3.0%时, 制备的微胶囊囊壁光滑、粒径均一, 平均粒径约为60  $\mu\text{m}$ 。代璐等<sup>[13]</sup>以明胶、阿拉伯胶和壳聚糖为壁材, 制备了电泳显示微胶囊, 确定了反应最佳条件为: 壳聚糖质量分数在1.0%~1.5%、温度在40  $^{\circ}\text{C}$ 、转速为1000~1200 r/min。KIM等<sup>[14]</sup>以明胶、阿拉伯胶为壁材, 将光子墨水微胶囊化, 在明胶质量分数为3%时得到了强度较高的微胶囊, 并发现, 较低的明胶质量分数有利于形成单一尺寸的微胶囊。HONG等<sup>[15]</sup>将电泳分散液与质量分数10%阿拉伯胶和质量分数5%明胶水溶液混合, pH调至约4.0, 用质量分数50%的戊二醛固化, 搅拌10 h得到了微胶囊产物, 将该微胶囊涂覆在由氧化铜锡-聚对苯二甲酸乙二醇酯

(ITO-PET)膜组成的前透明电极上, 该器件具备176.6 ms的快速响应时间。电子纸的基底为透明电极, 需要在微胶囊与胶黏剂组成的电子墨水成膜干燥后, 再将其与另一电极黏结在一起构成一种“三明治”结构, 然后才能在两端电极处施加电场来实现信息显示, 因此, 选择合适的胶黏剂对显示层微胶囊形貌和器件显示效果至关重要。YIN等<sup>[16]</sup>先将聚氨酯(PU)涂敷在电极上, 90  $^{\circ}\text{C}$ 下固化15 min, 随后将微胶囊与PU的混合溶液涂布在电极上, 制备另一侧电极。结果显示, 当电子墨水微胶囊与PU质量比为2:1时, 涂层效果最佳, 黑白、红白和绿白电子墨水微胶囊的对比度分别为3.75:1、1.69:1和2.05:1。LIU等<sup>[17]</sup>考察了聚乙烯醇(PVA)质量分数对其在电极上接触角以及电极透过率、电阻率的影响, 发现PVA的质量分数由0.1%提高至10.0%时, 接触角由47.1 $^{\circ}$ 降至18.0 $^{\circ}$ ; 由质量分数2.0%的PVA为胶黏剂制备的微胶囊器件窗口的响应时间为375 ms。KIM等<sup>[14]</sup>将明胶-阿拉伯胶微胶囊的水溶液涂布100  $\mu\text{m}$ 后用模具压平, 以聚氨酯为黏合剂, 随后在紫外光固化10 min得到显示器件, 该法制备的显示器件在环境中放置一年后仍然有显示效果。

本文拟以纳米TiO<sub>2</sub>和铁锰黑为电泳粒子、异构烷烃(Isopar-L)为分散介质来制备电泳显示分散液。以十二烷基硫酸钠(SDS)为分散剂, 在水为连续相的电泳液分散体系中, 通过明胶和阿拉伯胶的复凝聚反应来制备电泳微胶囊。考察反应条件对制备的微胶囊形貌和粒径分布的影响; 测试微胶囊与PVA混合制备的原型显示器件的现实性能。以期为高性能电泳显示微胶囊及其电子纸显示器件的应用研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

ITO-PET薄膜, 惠兰市兰谷电子科技有限公司; 明胶, 药用级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 阿拉伯胶, 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; SDS, 质量分数99%, 北京伊诺凯科技有限公司; 冰醋酸, 分析纯, 利安隆博华(天津)医药化学有限公司; 戊二醛(照相级)、PVA(1788低黏度型), 上海麦

克林生化科技股份有限公司;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司;  $\text{TiO}_2$ , 工业品, 美国 DuPont 公司; 铁锰黑, 工业品, 湖南科莱新材料有限公司; Isopar-L, 工业品, 上海慧朔科技股份有限公司; 甘油, 质量分数 99.5%, 上海毕得医药科技股份有限公司; 氟碳改性聚丙烯酸酯, 质量分数 50%, 青岛晟实新材料有限公司; 正辛醇, 质量分数 98%, 天津希恩思生化科技有限公司; 全氟辛基磺酰氟, 分析纯, 湖北恒新化工有限公司; 二甲基十八胺、二甲基油胺, 自制; 硅氧烷表面活性剂 (质量分数 50%), 青岛日晟新材料有限公司; A4300, 亚博色彩科技有限公司。

BX51 型研究级透射材料显微镜、BX51M 型研究级反射材料显微镜, 日本 OLYMPUS 公司; Apreo S 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 电子墨水测试仪器, 北方液晶工程研究开发中心。

## 1.2 方法

### 1.2.1 黑白电泳粒子分散液的制备

将  $\text{TiO}_2$  2.25 g、Isopar-L 15 mL、A4300 0.30 g、锆珠 20 g 一并加入到 30 mL 球磨瓶中, 球磨分散 12 h 得到  $\text{TiO}_2$  粒子分散液; 将铁锰黑 1.50 g、Isopar-L

15 mL、A4300 0.30 g、锆珠 20 g 一并加入到 30 mL 球磨瓶中, 球磨分散 12 h, 得到铁锰黑粒子分散液。将上述制备的  $\text{TiO}_2$  粒子分散液和铁锰黑粒子分散液混合, 再加入全氟辛基磺酰氟 0.09 g, 超声分散 30 min 后得到黑白电泳粒子分散液 (固含量为 12.5%, 黑白粒子质量比为 1 : 1.5)。

### 1.2.2 微胶囊的制备

将 1.00 g 明胶加入到 50 mL 去离子水中搅拌溶解, 用质量分数 5% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液调节明胶溶液 pH=7, 得到明胶溶液; 将 1.00 g 阿拉伯胶加入到 50 mL 去离子水中搅拌溶解, 得到明胶-阿拉伯胶溶液 (质量浓度均为 20 g/L)。将明胶溶液、阿拉伯胶溶液和 0.20 g SDS 加入到 250 mL 四口烧瓶中搅拌混合, 加热至 50 °C 维持搅拌 30 min 后, 注入 5.00 g 黑白电泳粒子分散液, 在固定转速下分散 20 min。然后, 用质量分数 5% 醋酸溶液调节体系 pH=4.7。结束后用冰水浴使反应体系降温至 5 °C 左右, 再加入质量分数 10% 戊二醛溶液进行固化反应。2 h 后加入 100 mL 去离子水稀释, 用质量分数 10% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液调节体系 pH=8.5, 升温至 50 °C 反应 70 min, 降至室温, 将反应体系静置分层, 弃去清液后得到微胶囊。微胶囊的制备过程示意图如图 1 所示。

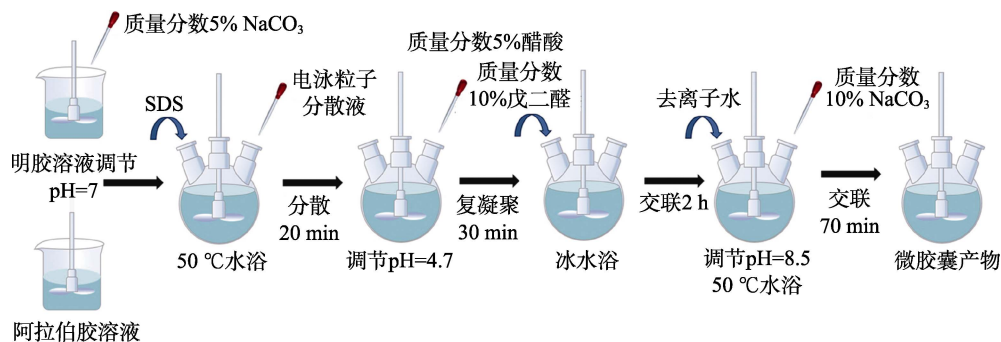


图 1 微胶囊的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of microcapsules

将得到的微胶囊在分液漏斗中用去离子水洗涤 3 次, 然后筛分得到粒径在 30~50  $\mu\text{m}$  的微胶囊。

### 1.2.3 微胶囊电泳显示器件的制备

以 PET-ITO 为电极、PVA 为黏合剂、甘油为增塑剂, 微胶囊 (2.0 g)、PVA、甘油质量比为 15 : 1 : 0.6, 与消泡剂正辛醇 0.20 g 混合均匀得到电子墨水。设置涂布刮刀与电极表面之间高度为 150  $\mu\text{m}$ , 调节刮刀运动速率得到均匀的电泳微胶囊涂层, 在室温晾干后于 80 °C 干燥 1 h。然后, 在其表面涂布 5~10  $\mu\text{m}$  PVA 涂层, 室温晾干, 再将其与对电极的 ITO-PET 表面贴合, 在 170 °C 塑封得到长 5 cm、宽 3 cm 的微胶囊电泳原型显示器件。

## 1.3 表征方法和性能测试

将微胶囊在 150 °C 的真空烘箱中干燥 4 h 后,

取出微胶囊, 将其冷却至室温。将微胶囊置于液氮中冷冻并贴合在导电胶上, 通过 SEM 观察微胶囊的表面形貌。

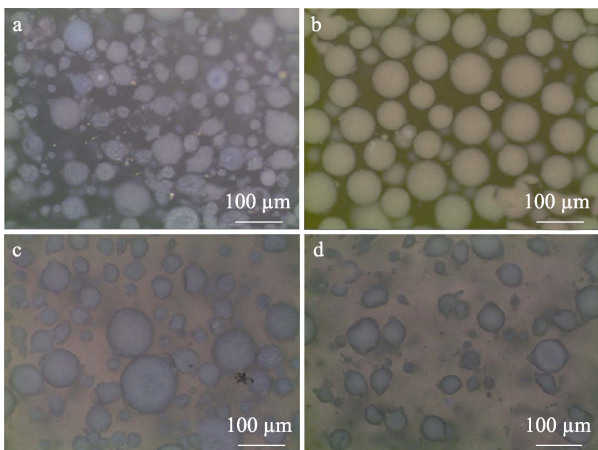
将原型显示器件置于电子墨水测试仪器, 设置电场转换方向时间为 10000 ms, 在  $\pm 25$  V 直流脉冲电压驱动下测量原型显示器件的反射光强度, 得到原型显示器件的显示效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件的考察

#### 2.1.1 明胶溶液 pH 的影响

图 2 为不同 pH 明胶溶液制备的微胶囊的 SEM 图。



a—pH=6; b—pH=7; c—pH=8; d—pH=9

图 2 不同 pH 明胶溶液制备的微胶囊的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of microcapsules prepared by gelatin solution with different pH

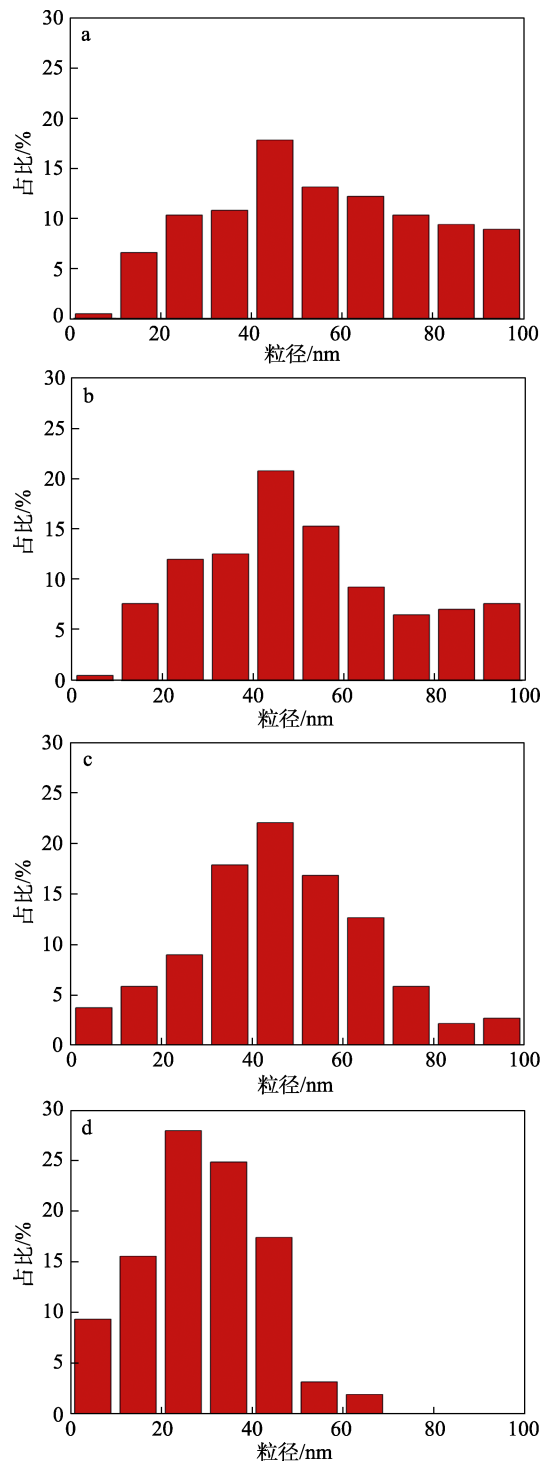
从图 2 可以看出, 在明胶溶液 pH=6 时, 出现较多的自凝聚体和微胶囊黏连 (图 2a); 在初始 pH=7 时制备的微胶囊的团聚程度较小, 且球形度很高 (图 2b); 当初始 pH 继续增加至 8 和 9 时 (图 2c、d), 出现多种组成的凝聚物, 形成复杂的凝聚片、凝聚团和多核微胶囊等。这是因为, 在水溶液中, 明胶在 pH 大于等电点 (pH=5.5) 时带负电荷 ( $-\text{COO}^-$ ), 小于等电点时带正电荷 ( $-\text{NH}_3^+$ ), pH 接近等电点时明胶正电荷数量最大, 而阿拉伯胶为多糖和蛋白质的混合物, 其主要成分包含 D-半乳糖和 L-阿拉伯糖等, 含有大量的羟基, 所以只呈负电荷状态。因此, pH 越接近等电点, 由于正负电荷的吸引, 明胶和阿拉伯胶越容易发生复凝聚反应生成不溶性的复合物, 即凝聚成微胶囊。当明胶溶液 pH=6 时, 正电荷的增多导致明胶和阿拉伯胶分子间静电作用的增强, 同时两种分子间形成  $-\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}-$  和  $-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-$  氢键的几率增加, 导致明胶在复凝聚前即与阿拉伯胶较多地缔合, 形成自凝聚胶团或者微胶囊的黏连。随着明胶溶液 pH 升高至 7, 由于分子间、离子间静电作用的减弱, 凝聚现象会减少; 但当明胶溶液的 pH 继续增至 8 和 9 时, 反应体系中明胶变为完全的负电荷状态, 与阿拉伯胶分子间的排斥作用增强, 导致阿拉伯胶和明胶在产生复凝聚的同时各自也会发生自凝聚现象。

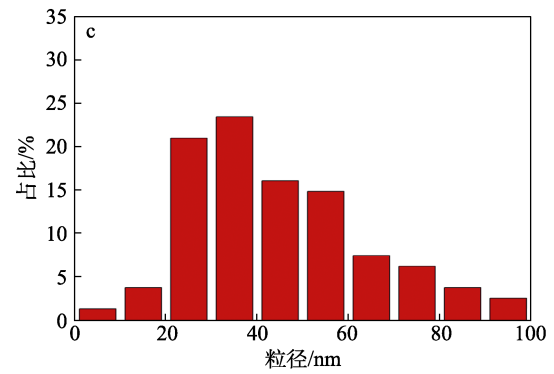
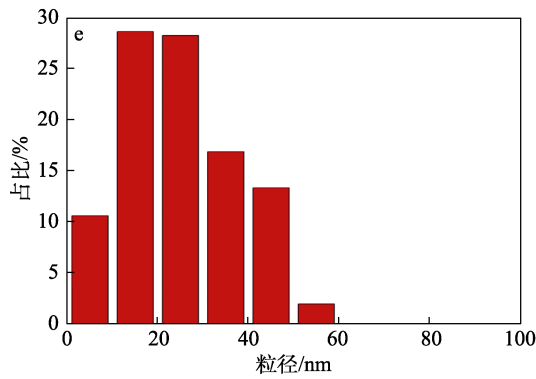
2.1.2 SDS 添加量的影响

图 3 为在明胶溶液 pH=7、分散时间 10 min 和复凝聚 pH=4.7 的条件下, 不同 SDS 添加量制备的微胶囊的粒径分布图。

在电泳液滴与水的分散体系中, 表面活性剂的亲油烷基链伸展到电泳液滴的分散介质 Isopar-L 中, 而亲水基团 ( $-\text{SO}_4^-$ ) 排列在液滴的表面。当表面活性剂分子数与液滴比表面相匹配时, 分散体

系中所有液滴的表面被亲水基团完全覆盖, 明胶和阿拉伯胶才能形成液滴胶囊。从图 3 可以看出, SDS 添加量对微胶囊的粒径分布影响很大。当 SDS 添加量为 0.05 g 时, 较少的 SDS 只能覆盖较小的比表面, 这种条件下只能维持较大粒径的液滴分散稳定, 因此, 得到较大粒径 (10~100 μm) 的微胶囊 (图 3a); 当 SDS 添加量为 0.10 g 时, 较多的 SDS 可大幅降低油水界面的表面张力, 从而维持较大比表面的液滴保持分散稳定, 因此, 可形成粒径较小 (30~80 μm) 的微胶囊 (图 3b)。





a—SDS 添加量 0.05 g; b—SDS 添加量 0.10 g; c—SDS 添加量 0.15 g; d—SDS 添加量 0.20 g; e—SDS 添加量 0.25 g

图 3 不同 SDS 添加量制备的微胶囊的粒径分布图

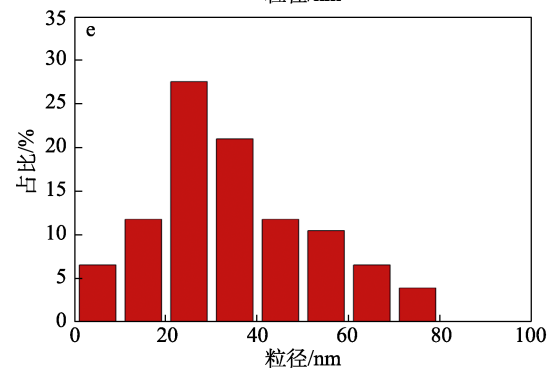
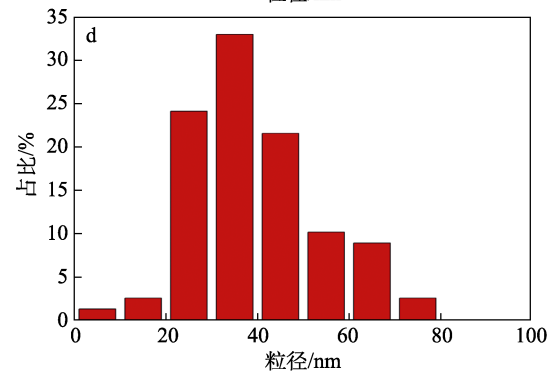
Fig. 3 Particle size distribution diagrams of microcapsules prepared with different SDS addition amounts

SDS 添加量 (0.15、0.20、0.25 g) 的继续增加可促进粒径更加集中和较小粒径 (10~60 μm) 微胶囊的形成 (图 4c~e)。结果表明, 通过调节表面活性剂的添加量, 可调控制备的微胶囊粒径的大小和分布。SDS 添加量以 0.20 g 为宜, 此时制备的微胶囊粒径较小 (30~50 μm), 分布也最为集中。

### 2.1.3 分散时间的影响

图 4 为控制明胶溶液 pH 为 7、SDS 添加量为 0.20 g、复凝聚 pH 为 4.7 时不同分散时间制备的微胶囊的粒径分布图。

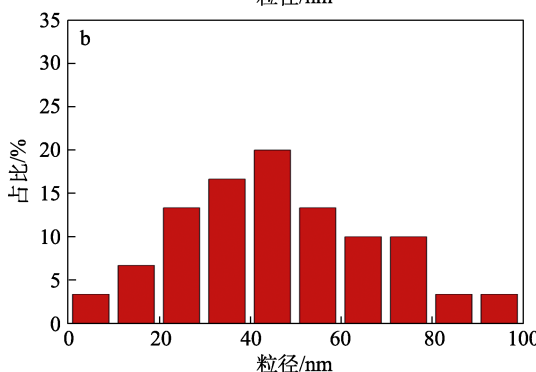
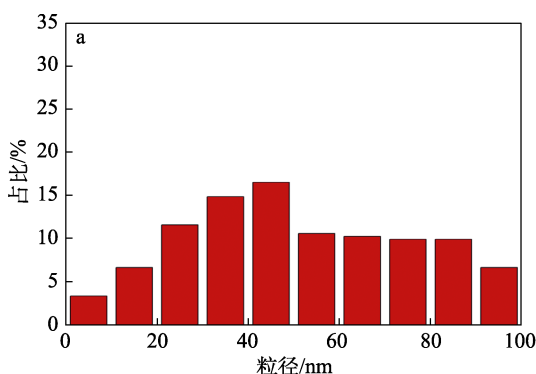
从图 4 可以看出, 分散时间较短 (5~10 min) 时制备的微胶囊粒径较大 (10~100 μm, 图 4a、b), 随着分散时间的延长, 微胶囊粒径的分布逐渐变窄 (10~80 μm) 且向小粒径集中 (图 4c~e)。



a—5 min; b—10 min; c—15 min; d—20 min; e—25 min

图 4 不同分散时间制备的微胶囊的粒径分布图

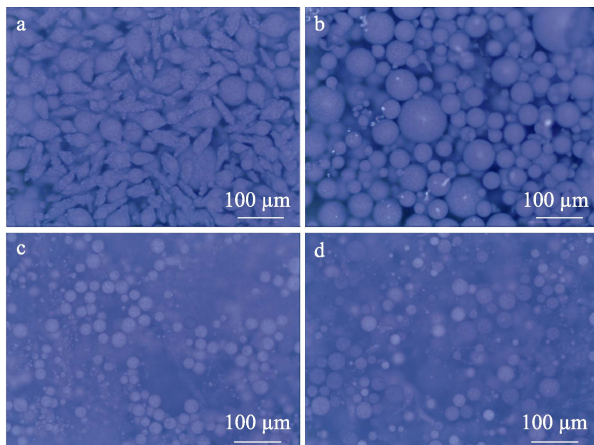
Fig. 4 Particle size distribution diagrams of microcapsules prepared at different dispersion times



这是因为, 在给定的体系和搅拌速率下, 电泳液液滴在分散过程中会首先形成较大的液滴, 然后, 随着 SDS 分子的作用逐步聚集在油水界面处, 大液滴被分散为更小的液滴。在给定的剪切力作用下, 较短的分散时间 (5~10 min) 内电泳液不能得到充分分散, 从而形成直径较大、分布较宽的液滴, 但在 SDS 分子的作用下能达到阶段的分散平衡, 明胶和阿拉伯胶在液滴表面凝聚形成相应的微胶囊; 随着分散时间的延长, 电泳液经过充分的剪切分散, 才能获得所期望粒径的液滴分布、比表面更大的稳定分散体系, 从而获得相应的电泳液微胶囊。当分散时间为 20 min 时, 微胶囊粒径分布更为集中, 粒径在 20~70 μm, 30~50 μm 微胶囊占比为 54.4%。结果表明, 要得到所期望的微胶囊粒径分布, 必须调控合适的分散时间, 过短或者过长都会导致分布变宽。

### 2.1.4 复凝聚 pH 的影响

图 5 为在明胶溶液 pH=7、SDS 添加量为 0.20 g、分散时间为 20 min 的条件下, 不同复凝聚 pH 制备的微胶囊的 SEM 图。



a—pH=4.6; b—pH=4.7; c—pH=4.8; d—pH=4.9

图 5 不同复凝聚 pH 制备的微胶囊的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of microcapsules prepared by different pH complex coacervation

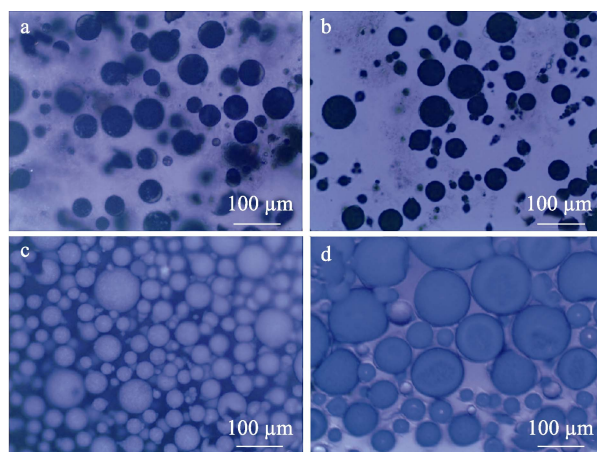
从图 5 可以看出, 复凝聚 pH 对明胶和阿拉伯复凝聚反应形成的微胶囊的形貌影响很大。在 pH=4.6 时, 由于明胶正电荷 ( $-\text{NH}_3^+$ ) 过剩, 导致明胶链段还没有聚集到液滴表面下即会与阿拉伯胶发生复凝聚反应, 使体系中产生大量的纺锤状凝聚块 (图 5a), 因此, 生成的电泳微胶囊减少; 当复凝聚 pH 为 4.8 和 4.9 时 (图 5c、d), 由于明胶分子链中正电荷减少, 使其与阿拉伯胶分子中羟基形成的氢键数量减少, 导致复凝聚反应不完全, 此时虽然制备的微胶囊形貌较好, 但囊壁较薄, 机械强度不够, 容易破裂, 且产生很多电泳粒子的凝胶块; 当复凝聚 pH=4.7 时 (图 5b), 得到的微胶囊球形度好、分散独立、囊壁强度高。结果表明, 明胶和阿拉伯胶的复凝聚反应对体系的 pH 很敏感, 必须精确控制调节才能获得所要求的产物微胶囊。

### 2.1.5 电荷控制剂的影响

油性电荷控制剂加入到电泳液中可使电泳粒子获得良好的分散稳定性和带电能力, 但会影响电泳液滴的表面性质, 从而影响明胶-阿拉伯胶在液滴表面的复凝聚反应, 导致微胶囊形态的不同。图 6 为在明胶溶液 pH=7、SDS 添加量为 0.20 g、分散时间为 20 min、复凝聚 pH=4.7 的条件下, 由不同电荷控制剂制备的微胶囊的 SEM 图。

从图 6 可以看出, 电泳液中不同电荷控制剂条件下制备的微胶囊形态有明显差异。全氟辛基磺酰氟是具有强烈疏水性质的氟表面活性剂, 其具有优异的介电性质, 可增强纳米粒子表面与分散介质之

间 Zeta 电位的稳定性, 同时降低电泳分散液滴的表面张力, 使 SDS 分子中的十二烷基碳链在分散介质 Isopar-L 中得到更有效的伸展, 形成更致密的  $-\text{SO}_2^-$  亲水表面, 有利于形成高强度的微胶囊 (图 6a); 二甲基十八胺和二甲基油胺是典型的阳离子表面活性剂, 差别仅在于长疏水链是十八烷基胺与 9-十八烯胺, 因此, 其表面活性性质差别较小。它们与连续相中的阴离子表面活性剂 SDS 存在一定的酸碱作用, 即可能在电泳液滴与水连续相的界面存在竞争关系, 不利于促进纳米粒子表面电荷的稳定。因此, 从图 6b、c 可观察到, 电泳微胶囊粒径分布很宽, 且会产生电泳粒子凝胶块。硅氧烷非离子表面活性剂由于含有聚乙氧基  $[-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-]$  亲水链段而表现出相对较强的亲水性, 不能稳定地吸附在纳米粒子的表面稳定带电量, 同时会使电泳液滴的表面张力下降, 从而形成更大液滴分散体系, 即微胶囊粒径更大 (图 6d)。因此, 全氟辛基磺酰氟是最适宜的电荷控制剂。



a—全氟辛基磺酰氟; b—二甲基十八胺; c—二甲基油胺; d—硅氧烷表面活性剂

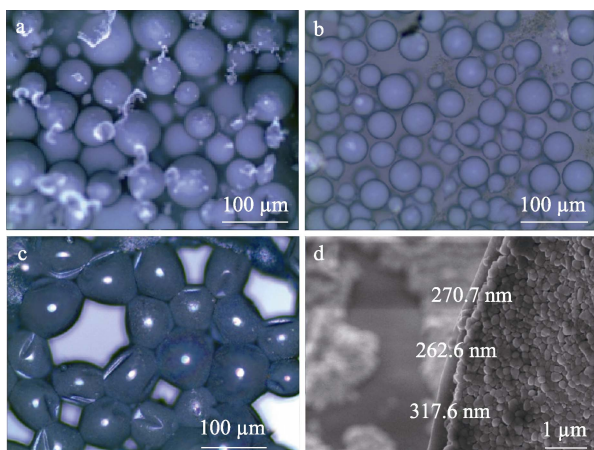
图 6 采用不同电荷控制剂制备的电泳液微胶囊的 SEM 图  
Fig. 6 SEM images of microcapsules in electrophoretic solutions with different charge control agents

综上, 微胶囊制备的最优条件为: 明胶溶液 pH=7、SDS 添加量 0.20 g、分散时间 20 min、复凝聚 pH=4.7、全氟辛基磺酰氟为电荷控制剂。

## 2.2 样品的表征

图 7 为最优化条件下制备的微胶囊及囊壁的 SEM 图。

从图 7 可以看出, 微胶囊形貌较为饱满圆润 (图 7a), 筛分得到 30~50 μm 的微胶囊 (图 7b) 的收率为 73%。80 °C 处理 30 min 后的微胶囊仍较为饱满, 没有出现破裂的情况 (图 7c), 表明制备的微胶囊具有很好的机械强度, 可满足显示器件的制备要求。微胶囊囊壁平均厚度为 283.6 nm (图 7d)。



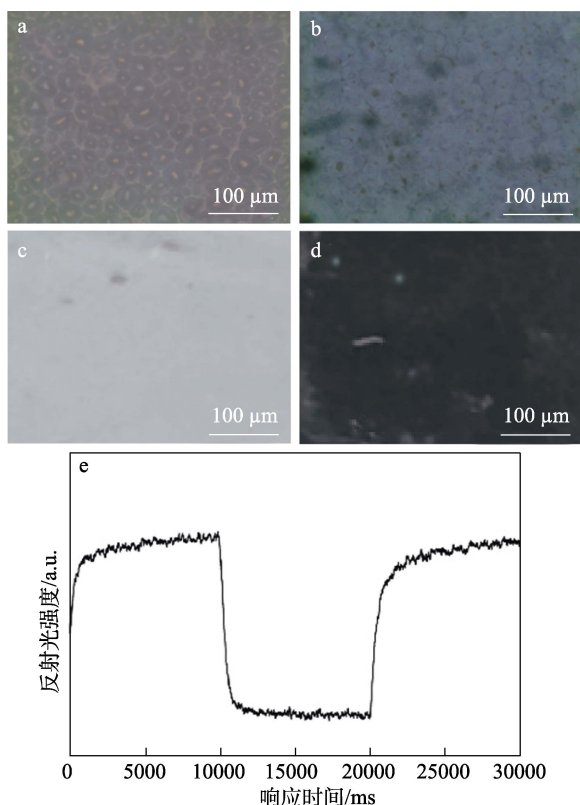
a—未筛分;b—筛分后粒径 30~50  $\mu\text{m}$  胶囊;c—80  $^{\circ}\text{C}$  处理 30 min 后微胶囊;d—微胶囊囊壁

图 7 最优条件下制备的微胶囊不同状态的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of microcapsules prepared under optimized experimental conditions in different states

### 2.3 微胶囊器件的显示性能

图 8 为微胶囊电泳原型显示器件的显示效果。



a—未添加甘油时;b—添加甘油时;c—显示白态;d—显示黑态

图 8 不同电泳微胶囊涂层 (a, b) 显微镜照片, 器件显示效果 (c, d), 微胶囊器件响应时间曲线图 (e)

Fig. 8 Microscope photos of different electrophoretic microcapsule coatings (a, b), device display effect (c, d), response time curve of microcapsule device (e)

从图 8 可以看出, 微胶囊电泳原型显示器件成膜均匀, 最高白态反射率 18.88%, 对应黑态反射率 3.51%, 对比度 5.10, 最短响应时间 570.5 ms, 显示

稳态在 60 h 后对比度为 2.90。

### 3 结论

本文以纳米  $\text{TiO}_2$  和铁锰黑为电泳粒子、Isopar-L 为分散介质, 制备了电泳显示分散液。以 SDS 为分散剂, 在水为连续相的电泳液分散体系中, 通过明胶和阿拉伯胶的复凝聚反应制备了电泳微胶囊。

(1) 微胶囊制备的最优条件为: 明胶溶液  $\text{pH}=7$ 、SDS 添加量 0.20 g、分散时间 20 min、复凝聚  $\text{pH}=4.7$ 、全氟辛基磺酰氟为电荷控制剂。

(2) 组装的原型显示器件在  $\pm 25$  V 直流脉冲电场驱动下, 可分别获得 18.88% 和 3.51% 的白态、黑态反射率, 响应时间最短为 570.5 ms。

本文可为高性能电泳显示微胶囊及其电子纸显示器件的应用研究提供启示。

### 参考文献:

- [1] HEIKENFELD J, DRZAIĆ P, YEO J S, *et al.* A critical review of the present and future prospects for electronic paper[J]. Society Information Display, 2019, 19(2): 129.
- [2] JANG I B, SUNG J H, CHOI H J, *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{TiO}_2$ /polystyrene hybrid nanoparticles via admicellar polymerization[J]. Material Science, 2005, 40(11): 3021.
- [3] KIM C A, KIM M K, JOUNG M J, *et al.* Amino resin microcapsules containing polystyrene-coated electrophoretic titanium oxide particle suspension[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 9(6): 674.
- [4] KAZLAS P T, MCCREARY M D. Paperlike microencapsulated electrophoretic materials and displays[J]. MRS Bulletin, 2002, 27(11): 894-897.
- [5] OSAMU I. Electrophoretic display device: JP6486116[P]. 1989-03-30.
- [6] COMISKY B, ALBERT J D, YOSHIKAWA H, *et al.* An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays[J]. Nature, 1998, 394: 253-255.
- [7] ALBERT J, COMISKEY B, JACOBSON J. Microencapsulated electrophoretic display: US5961804[P]. 1999-10-05.
- [8] GREEN B K. Oil-containing microscopic capsules and method of making them: US2800458[P]. 1957-07-23.
- [9] SHERDON N K. The gyricon-A twisting ball display[J]. Proceedings of the Society for Information Display, 1977, 18(3): 289-293.
- [10] NAKAMURA E, KAWAI H, KANAE N, *et al.* Development of electrophoretic display using microencapsulated suspension[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 1998, 29(1): 1014-1017.
- [11] ZHANG J (张静). Preparation of high-strength gelatin-acacia microcapsules and their performance for electrophoretic display[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2012.
- [12] WANG D W (王登武), WANG F (王芳), GAO K N (高康能), *et al.* Control of surface and interface of microencapsulated electronic inks by complex coacervation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2012, 29(5): 443-446.
- [13] DAI L (代璐), LI P D (李佩东), TU Q (涂强), *et al.* Synthesis and performance analysis of gun arabic/gelatin/chitosan electrophoresis display microcapsules[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2021, 49(8): 28-33, 88.
- [14] KIM J, PARK S G, KIM M, *et al.* Highly stable microcapsules of colloidal photonic ink in nonpolar medium for full color E-skin device[J]. Advanced Electronic Materials, 2023, 9(8): 2300185.
- [15] HONG J Y, LAI M H, CHEN J, *et al.* Dual-mode chromatic electrophoretic display: A prospective technology based on fluorescent electrophoretic particles[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135726.
- [16] YIN C Y, LIU R F, ZHENG Z Y, *et al.* Intelligent reversible electrochromic flexible electronic fabric based on electronic ink microcapsules[J]. Physica Scripta, 2022, 97: 115503.
- [17] LIU G Y, LIU J, FAN Q T, *et al.* High transmittance, fast response, and high contrast ratio smart window with lateral driving electrophoretic display[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144133.