

脲甲醛缩聚物制备电子墨水微胶囊研究*

王允韬 郭慧林 王建平 赵晓鹏**

(西北工业大学电流变技术研究所 西安 710072)

摘 要 在原位聚合法制备脲甲醛树脂微胶囊的过程中,使用水溶性低分子量脲甲醛缩聚物代替传统的脲甲醛预聚体(一羟甲基脲、二羟甲基脲)作为反应单体,由于脲甲醛缩聚物比后者更容易吸附在分散相液滴表面,解决了用原位聚合法制备脲甲醛微胶囊所常有的结块、粘连、表面粗糙、产率低的问题,研究了低分子量脲甲醛缩聚物水溶液的粘度特征和表面活性及其与胶囊封装率的关系,使用这种方法制备出了电子墨水微胶囊。

关键词 原位聚合法,脲甲醛树脂,电子墨水,微胶囊

电子墨水是一种新型的柔性显示材料,其原理是利用电泳显示,将颜料颗粒和深色染料溶液包裹在微胶囊内,在电场力的作用下,颜料颗粒就会在微胶囊内运动,从而使微胶囊表面呈现出不同的光学状态,大量这种胶囊涂覆在带有驱动电路的柔性薄膜上可以实现可逆、双稳态、柔性显示^[1-4]。

制备电子墨水微胶囊的方法有很多种,其中原位聚合法工艺简单,无需专用设备,是实验室制备微胶囊的常用方法。在原位聚合法制备胶囊的过程中,单体与引发剂全部加入油/水乳液体系的某一相中。由于单体在单一相中是可溶的,而聚合物在整个体系中是不可溶的,所以随着反应的进行,生成物溶解度的减小,析出的聚合物就会沉淀在两相的界面上,由此而形成胶囊。1961年3月,美国3M公司(明尼苏达矿业与制造公司)提出了制备包裹油性囊芯的脲醛树脂微胶囊的专利申请,利用一羟甲基脲和二羟甲基脲作为缩聚预聚体,在水相中实施原位聚合法以制备微胶囊^[5]。也有人直接将尿素和甲醛溶于水性连续相中,在酸性条件下反应以制备微胶囊^[6]。Hong和Park^[7]用蜜胺甲醛预聚物作壁材制备微胶囊。Choi^[8]等用聚苯胺颗粒和蜜胺甲醛树脂的预聚物得到聚苯胺微胶囊。Jacobson^[2]等利用原位聚合法制备出了脲甲醛树脂电子墨水微胶囊。

用原位聚合法制备胶囊所要解决的一个最关键的问题是如何保证从水相中析出的树脂沉淀到

液滴表面以形成胶囊,而非自行在水中沉淀出来,凝结成块状树脂。通常总要仔细地控制各种工艺条件才能保证胶囊的生成,而且制备出来的胶囊囊壁粗糙不透明,相互之间粘结严重。美国的Foris^[9,10]等在体系中加入间苯二酚和分子量为75000~90000的马来酸酐乙烯共聚物(EMA-31,美国孟山都化学公司出品)作为系统调节剂,消除了结块粘连等缺点,提高了产率。但是其方法受到专利保护,并且EMA-31不是常用试剂,在国内市场上很难买到。本文设想,如果反应单体能够吸附在液滴表面,则缩聚反应在液滴表面上进行,树脂生成后自然包覆在液滴上形成胶囊。这就要求反应单体具有较大的表面活性。因此,本文使用低分子量脲甲醛缩聚物代替羟甲基脲作为反应单体,研究了其表面活性特征以及表面活性与胶囊封装率的关系。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

甲醛,分析纯,含量37%~40%,成都金山化工试剂厂;尿素,分析纯,天津市化学试剂六厂;OP-10,化学纯,天津市化学试剂供销公司。最大泡压法测表面张力装置,自制;NXS-11型转筒式旋转粘度计,成都仪器厂;AlphaPhoto-2 YS2-H型光学显微镜,Nikon公司。

1.2 胶囊的制备过程

将6g尿素溶解在15mL 37%甲醛水溶液

* 2003-04-17 收稿,2003-06-09 修稿;国家自然科学基金重大研究计划(90101005)和国家杰出青年科学基金资助项目(基金号 50025207);

** 通讯联系人

中,用三乙醇胺调节 pH 值 8~9.5 之间,水浴加热,在 60℃~90℃下反应 1 h 制成预聚体(一羟甲基脲和二羟甲基脲),加入冰醋酸调节 pH 值为 2~4,调节温度为 65~85℃,反应 0.5 h~4 h,制得低分子量脲甲醛缩聚物。取上述缩聚物 3~6 mL 与 25 mL 水混溶在一起,加入少量 OP-10 乳化剂,用 3% HCl 调节 pH 值为 2~4。将四氯乙烯加入其中,缓慢搅拌,45~65℃下反应 3 h,自然冷却,取出反应体系离心,用乙醇洗去残留四氯乙烯,分离出胶囊。成品胶囊在乙醇中保存^[11-14]。

1.3 电子墨水胶囊的制备过程

将 20~120 mg 包裹聚甲基丙烯酸甲酯的二氧化钛颗粒及 15~45 mg SPAN-80 加入 1~6 mL 用分散蓝染色的四氯乙烯中,超声分散 1 h 制得电泳显示液。取前述脲甲醛缩聚物 3~6 mL 与 25 mL 水混溶在一起,加入少量 OP-10 乳化剂,用 3% HCl 调节 pH 值为 2~3。将电泳显示液加入其中,缓慢搅拌,65~75℃下反应 3 h,其余步骤与上一节相同,就可制得电子墨水微胶囊。

1.4 低分子量脲甲醛缩聚物水溶液表面张力的测定

本文使用最大泡压法测量不同浓度缩聚物水溶液的表面张力。

1.5 胶囊包封率的测定

将反应完成后的体系离心,测量出沉积在离心试管底部的游离四氯乙烯的体积 W_1 ,根据下式计算胶囊包封率 η :

$$\eta = (W_1 - W_2) / W_1$$

式中 W_1 是投入体系中的有机相的总体积。

1.6 低分子量脲甲醛缩聚物水溶液粘度的测定

使用转筒式旋转粘度计测定了不同条件下制备的低分子量脲甲醛缩聚物浓水溶液的粘度/剪切速率曲线,所使用转筒的外径为 4.002 cm、内径为 3.842 cm、筒高 7 cm。

1.7 低分子量脲甲醛缩聚物和囊壁材料的红外光谱表征

使用 Equinox55 型红外光谱仪对囊壁材料和低分子量脲甲醛树脂进行红外光谱分析,试样制备采用溴化钾研磨压片法。

1.8 胶囊形态的表征

使用光学显微镜对胶囊拍摄了照片,放大倍数分别为 400 倍和 100 倍。

2 结果与讨论

2.1 低分子量脲甲醛缩聚物的表面活性特征

制备高质量的微胶囊要求反应单体能够在反应的开始阶段就吸附在水油界面上,这就意味着反应单体应具有较强的表面活性,能够较为显著的降低表面张力。为此,研究了低分子量脲甲醛缩聚物在水溶液中的表面活性特征。

图 1 是低分子量脲甲醛缩聚物水溶液的浓度/表面张力曲线以及与之对照的十二烷基苯磺酸钠和 OP-10 表面活性剂水溶液的表面张力曲线。可以看出制备得当的低分子量脲甲醛缩聚物具有较强的表面活性,并且具有与常用表面活性剂相类似的表面张力/浓度曲线。

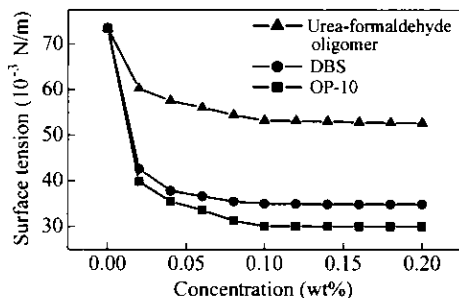


Fig. 1 Surface tension of aqueous solution of urea-formaldehyde oligomer, DBS and OP-10 as the functions of concentration

2.2 表面活性与胶囊包封率的关系

图 2 是缩聚物水溶液的表面张力和胶囊包封率的关系,实验中所取的表面张力的数值是在重量百分比浓度为 0.1% 时测得的。从图中可以看出,总体上来说,缩聚物水溶液的表面张力值越低,也就是表面活性越大,所制得的胶囊的包封率就越高。最高的胶囊包封率可以达到 95%,而且包封率高的胶囊的表面形态也好。实际上,包封率

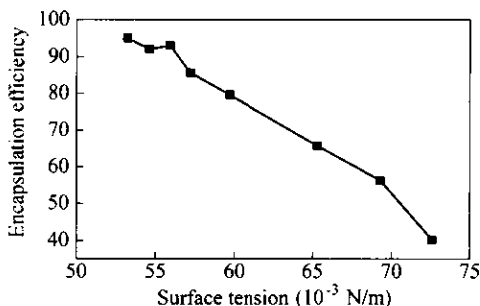


Fig. 2 Encapsulation efficiency as a function of surface tension of aqueous solution of oligomer

在 40% 的体系中已经很难辨别出单独的胶囊. 这说明表面活性大的胶囊在液滴上有较多的吸附, 因而更容易制备胶囊. 这一结论与本文前述设想吻合.

2.3 低分子量脲甲醛缩聚物浓水溶液的粘度特征

图 3 是低分子量脲甲醛缩聚物浓水溶液的粘度剪切速率曲线. 从图中可以看出明显的应力变稀现象, 这是明显的假塑性流体的特征. 通常认为线性的聚合物的溶液和熔液呈现假塑性流体的流变学特征. 另外, 低分子量脲甲醛缩聚物是水溶性的, 而一般认为, 水溶性的脲甲醛树脂具有线性的结构.

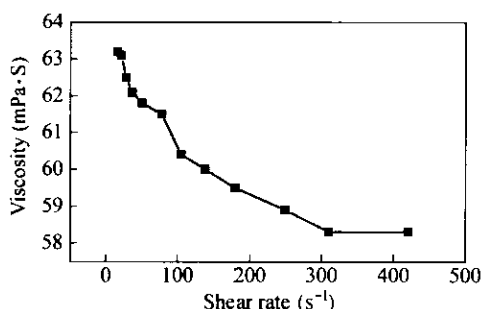
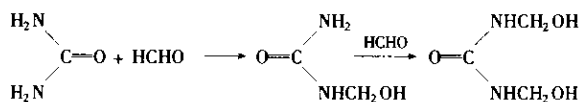


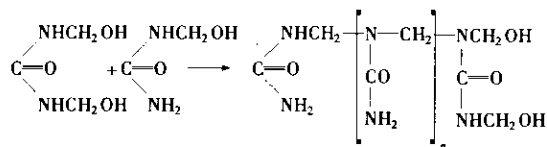
Fig. 3 The viscosity of thick solution of urea formaldehyde oligomer as a function of shear rate

2.4 红外光谱分析

据文献报道^[15,16], 脲甲醛树脂合成反应分为两个阶段, 第一步在弱碱性条件下进行加聚反应, 反应方程如下:



反应产物是一羟甲基脲和二羟甲基脲; 第二步在酸性条件下进行缩聚反应得到脲甲醛树脂, 其方程式大体如下:



脲甲醛反应相当复杂, 副反应很多, 在不同的温度和不同的 pH 值下会有不同结构的产物. 树脂可以是线性的也可以是交联的, 交联可以通过主链上剩余的羟甲基和其他主链上的胺基反应来实现, 有时交联链中也包含次甲基桥和醚桥.

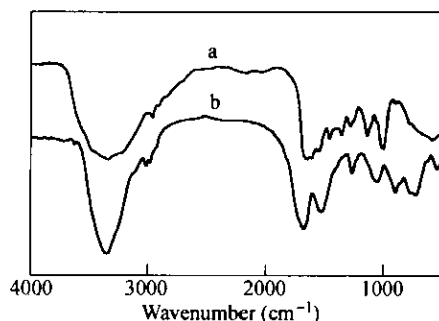


Fig. 4 Infrared Spectrum of urea-formaldehyde

a) Oligomer of urea-formaldehyde;

b) Urea-formaldehyde resin

图 4 是脲甲醛树脂的红外光谱图, 曲线 b 是囊壁材料的红外吸收曲线, 可以看到在 2971 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}$ 伸缩振动的吸收; 1645 cm^{-1} 处是酰胺键中 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动的强吸收峰; 1550 cm^{-1} 处是酰胺键中 $-\text{CN}-$ 伸缩振动的吸收峰; 3401 cm^{-1} 处可能是 $-\text{NH}$ 和 $-\text{OH}$ 伸缩振动的吸收, 但 $-\text{OH}$ 在 1053 cm^{-1} 处的特征峰较弱, 树脂中 $-\text{OH}$ 较少, 可知 3401 cm^{-1} 处的吸收主要 NH 的作用. 由 2971 、 3401 、 1645 、 1550 四个峰可以确定脲甲醛树脂已被合成, 而从 $-\text{OH}$ 键的缺乏可以断定树脂中羟甲基较少, 鉴于反应单体中甲醛过量, 第一步加聚反应产物应主要是二羟甲基脲, 所以羟甲基含量少说明树脂有很大程度的交联; 而在 $1150 \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ 处没有强吸收峰, 说明交联链中没有醚键. 曲线 a 是低分子量脲甲醛缩聚物的红外光谱图, 可以看到和脲甲醛树脂的红外吸收很类似, 接近 3000 cm^{-1} 处有一个 $-\text{CH}$ 的吸收, 1500 cm^{-1} 处左右是 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{CN}-$ 的吸收峰, 大约在 3400 cm^{-1} 处是 $-\text{NH}$ 和 $-\text{OH}$ 伸缩振动的强吸收峰, 但是这个峰比前者的相应峰要宽许多, 主要是由于 $-\text{OH}$ 之间所形成的氢键的影响, 另外在 1000 cm^{-1} 有 $-\text{OH}$ 的强吸收, 说明树脂中羟甲基的含量很多, 缩聚物是线性的, 这一点与低分子量脲甲醛缩聚物可以溶于水的事实也相吻合.

2.5 胶囊的形态

图 5 是脲甲醛树脂微胶囊的显微镜照片, 分别放大了 400 倍和 100 倍. 从图中可以看出本文所制备的微胶囊具有表面光洁、囊壁透明、形态规整、不粘连的优点.

2.6 电子墨水微胶囊的形态

图 6 是使用本文方法制备的电子墨水微胶囊的显微镜照片. 图中包裹在胶囊里的黑色颗粒部

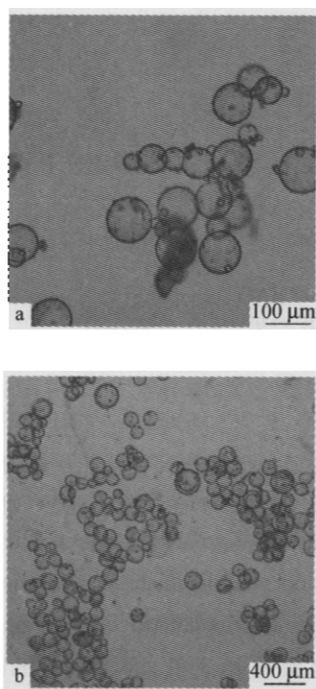


Fig. 5 Microphotographs of microcapsules

a) Magnified 400 times; b) Magnified 100 times

分是二氧化钛.影响电子墨水微胶囊制备过程的参数大体上同前所述,需要指出的是电泳显示液中所包含的二氧化钛颗粒本质上是亲水的,虽然经过表面改性,仍具有一定的亲水性,加之密度很大,在搅拌过程中有进入水相的趋势.一旦有较多数量的二氧化钛进入水相,根据成核反应动力学,凝结总是在曲率较大的表面上首先进行,脲醛树脂就会以颗粒作为凝结核,附着在颗粒上沉降出来.这一过程会严重影响微胶囊的形成,使二氧化

钛颗粒有更多的机会进入水相.所以制备电子墨水微胶囊的关键是要加快反应速度,在二氧化钛颗粒还没有来得及进入水相以前就要形成胶囊壁.这一点是不容易把握的,因为过快的反应速度本身就会影响胶囊的质量,但是通过精细的控制实验条件还是能够获得质量满意的产品.

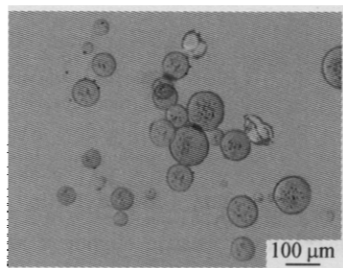


Fig. 6 Microphotographs of the electrophoretic ink microcapsules

综上所述,用低分子量的水溶性脲甲醛缩聚物代替预聚体作为反应单体可以制备出透明、表面光洁、不粘连的胶囊.此方法制备脲甲醛树脂胶囊的关键在于制备出合适的低分子量水溶性脲甲醛缩聚物.对脲甲醛缩聚物水溶液的表面活性的研究发现,缩聚物水溶液的表面张力曲线与表面活性剂的表面张力曲线有很大程度的相似,并且观察到低分子量脲甲醛缩聚物表面活性与胶囊封装率存在单调关系.对其浓水溶液粘度特征的研究发现其粘度剪切速率曲线符合假塑性流体的特征,缩聚物本身具有线性的结构.对脱水的低分子量脲甲醛缩聚物和胶囊的壁材进行了红外光谱分析,结果表明囊壁材料是通过氨基交联的脲甲醛树脂,而低分子量脲甲醛缩聚物是线性结构的.

REFERENCES

- 1 Comiskey B, Albert J D, Yoshizawa H, Jacobson J. *Nature*, 1998, 394(6690): 253 ~ 255
- 2 Jacobson J, Comiskey B, Albert J D. US patent, B65d, 5961804. 1999-10-05
- 3 Zhao Qian(赵乾), Guo Huilin(郭慧林), Zhao Xiaopeng(赵晓鹏). *Materials Review(材料导报)*, 2002, 16(1): 39 ~ 42
- 4 Guo Huilin(郭慧林), Wang Yuntao(王允韬), Zhao Qian(赵乾), Liu Shu(刘曙), Zhao Xiaopeng(赵晓鹏). *J of Functional Materials(功能材料)*, 2003, 34(4): 386 ~ 389
- 5 Finch C A. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed. New York: VCH Publisher, 1990. 575 ~ 577
- 6 Park S J, Shin Y S, Lee J R. *J Colloid and Interface Sci*, 2001, 241: 502 ~ 508
- 7 Hong K, Park S. *Mater Chem Phys*, 1999, 58: 128 ~ 135
- 8 Chol H J, Lee Y H, Kim C A. *J Mater Sci Lett*, 2000, 19: 533 ~ 541
- 9 Foris P L, Brown R W, Phillips Jr, Paul S. US patent, B01J, 4001140. 1977-01-04
- 10 Foris P L, Brown R W, Phillips Jr, Paul S. US patent, B01J, 4087376. 1978-05-02
- 11 Zhao Xiaopeng(赵晓鹏), Wang Yuntao(王允韬). Chinese patent, 021394784. 2002-10-21
- 12 Zhao Xiaopeng(赵晓鹏), Wang Jianping(王建平). Chinese patent, 02139592. 6. 2002-12-09
- 13 Zhao Xiaopeng(赵晓鹏), Guo Huilin(郭慧林). Chinese patent, 02139477. 6. 2002-10-21

- 14 Zhao Xiaopeng (赵晓鹏), Guo Huilin (郭慧林). Chinese patent, 02139591. 8. 2002-12-09
- 15 Rammon R M, Johns W E, Magnuson J, Dunker A K, J Adhes, 1986, 19(2): 115 ~ 122
- 16 Gu J Y, Higuchi M, Morita M, Hse C Y. J Jap Wood Res Soc, 1995, 41: 1115 ~ 1121

THE PREPARATION OF ELECTROPHORETIC INK MICROCAPSULES BY USING UREA FORMALDEHYDE OLIGOMER

WANG Yuntao, GUO Huilin, WANG Jianping, ZHAO Xiaopeng

(Institute of Electrorheological Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract In the process of preparing electrophoretic ink microcapsules by *in-situ* polymerization, oligomers instead of traditional prepolymers (hydroxymethyl urea and dihydroxymethyl urea) of urea-formaldehyde were used as monomers of reaction, because oligomers are more likely to be adsorbed on the surface of oil phase droplets. The general problems of *in-situ* polymerization such as coagulating, sticking, coarse surface, low productivity *etc.* have been solved. The properties of viscosity and surface activity of urea-formaldehyde oligomers were studied, as well as their relationship with the encapsulation efficiency of microcapsules. The electrophoretic ink microcapsules were prepared successfully by this method.

Key words *In-situ* polymerrization, Ureaformaldehyde resin, Electrophoretic ink, Microcapsule