

文章编号:1007-2780(2017)12-0968-05

反应温度对亲核试剂引发点击化学制备聚合物分散液晶电光性能的影响

毛远洪¹, 邵磊山¹, 李静静¹, 钟向宏¹, 肖树萌¹, 王莹², 石志清², 汪映寒^{2*}

(1. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东 茂名 525000;

2. 四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:光聚合诱导相分离法是应用最广泛的制备聚合物分散液晶(PDLC)膜的方法。为了提高 PDLC 的对比度(CR), 通常在 PDLC 膜中引入二色性染料。然而, 目前商业化的染料掺杂 PDLC 膜还很少, 因为光聚合诱导相分离法使用的紫外光会使染料分解; 另外, 染料会吸收紫外光导致预聚物的聚合速率变慢。亲核试剂引发点击化学反应是最近合成化学的研究热点, 可在无紫外光的条件下发生。因此, 用亲核试剂引发点击化学反应制备 PDLC 膜, 有望克服传统光聚合诱导相分离法的缺点。本论文, 采用亲核试剂引发巯基-烯烃点击化学反应制备 PDLC 膜, 并研究了反应温度对 PDLC 电光性能的影响。结果表明, 温度的改变导致液晶微滴的尺寸发生变化, 进而对 PDLC 的电光性能产生影响。温度升高使得开态透过率(T_{on})变小, 阈值电压(V_{th})和饱和电压(V_{sat})升高。

关键词:聚合物分散液晶; 点击化学; 反应温度; 电光性能

中图分类号:TP394.1; TH691.9 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173212.0968

Effects of reaction temperature on electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal films fabricated by nucleophile-initiated thiol-ene click reaction

MAO Yuan-hong¹, SHAO Lei-shan¹, LI Jing-jing¹, ZHONG Xiang-hong¹,
XIAO Shu-meng¹, WANG Ying², SHI Zhi-qing², WANG Ying-han^{2*}(1. *Research Institute of Maoming Petrochemical Company, SINOPEC, Maoming 525000, China;*2. *College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: Photo-polymerization-induced phase separation is a most widely used method to fabricate polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films. Meanwhile, dichroic dye is usually introduced into PDLC films to enhance the contrast ratio. However, until now, commercial dye-doped PDLC films are still very few, because UV-light can make dye decompose in the process of photo-polymerization-in-

收稿日期:2017-08-21; 修订日期:2017-09-25.

基金项目:国家自然科学基金(No.51173115)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.51173115)

* 通信联系人, E-mail: wang_yh@scu.edu.cn

duced phase separation and dye absorbs UV-light causing the polymerization rate of the prepolymer to slow down. Recently, nucleophile-initiated click reaction, which can be processed without UV-light, is a research hotspot in synthetic chemistry. Thus, fabricating PDLC films via click reaction initiated by nucleophile may hopefully overcome the shortcomings of traditional photo-polymerization-induced phase separation method. In our work, PDLC films were prepared via thiol-ene click reaction initiated by nucleophile. The influences of reaction temperature on electro-optical properties of PDLC were investigated. It was found that reaction temperature influenced the electro-optical properties of PDLC films by changing the droplets size of liquid crystal. With the increase of reaction temperature, ON state transmittance (T_{on}) decreases, while threshold voltage (V_{th}) and saturation voltage (V_{sat}) increases.

Key words: polymer dispersed liquid crystal; click reaction; reaction temperature; electro-optical property

1 引言

聚合物分散液晶(PDLC)是一种由聚合物基体和分散在其中的微米级液晶微滴所组成的液晶-聚合物光电复合材料^[1]。在没有外加电场的情况下,PDLC中的液晶微滴随机取向,在垂直膜方向上聚合物基体的折射率与液晶微滴的折射率不匹配,这样,聚合物与液晶微滴的界面就会对光产生折射,一束入射光被大量液晶微滴反复折射后在宏观上就表现为PDLC呈乳浊的不透明态;当施加外电场时,由于液晶具有介电各向异性,在电场作用下液晶微滴会沿电场方向统一取向,使得聚合物基体的折射率与液晶折射率匹配,入射光可以没有障碍地穿过薄膜,宏观上就表现为透明态。撤去电场后,液晶微滴又无规取向,PDLC膜呈现不透明态^[2]。与传统显示器件相比,PDLC具有制备工艺简单、易于大面积制备、对比度(CR)高、不需要偏振片等优点,因而具有广泛的应用前景^[3]。

在PDLC膜的众多制备方法之中,光聚合诱导相分离法因其制备的PDLC膜具有液晶微滴形态规整性好、粒径分布均匀、操作简单和重现性较好的特点,成为了应用最广泛的制备方法^[4]。添加二色性染料是提高PDLC的CR的常用方法之一^[5],然而,直到现在,商业化的染料掺杂PDLC膜还很少,因为光聚合诱导相分离法中使用的紫外光会使染料分解;另外,染料会吸收紫外光导致预聚物的聚合速率变慢,因此传统的紫外光聚合方式在制备染料掺杂PDLC方面受到限

制^[6]。亲核试剂引发点击化学反应是最近合成化学的研究热点,可在无紫外光的条件下发生。因此,用亲核试剂引发点击化学反应制备染料掺杂的PDLC,有望克服传统光聚合诱导相分离法的缺点,具有潜在的应用前景。

在本研究中,我们利用亲核试剂引发的巯基-双键点击化学反应制备了PDLC。以二甲基氨基吡啶(DMAP)为亲核试剂,通过聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)和三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TMTP)的直接反应制得PDLC。亲核试剂引发的巯基-双键点击化学反应不需要紫外光,能解决加入染料后产生的相关问题。此外,点击化学具有效率高、反应快和操作方便等优点^[7]。据我们所知,采用亲核试剂引发的巯基-双键点击化学反应制备PDLC的研究除本课题组外,尚未见其他文献报道,具有一定的创新性,有较好的理论研究价值。

众所周知,温度对亲核试剂的反应活性有很大影响。在本文中重点讨论了温度对PDLC的光电性能,包括阈值电压(V_{th})与饱和电压(V_{sat})、透过率和CR的影响。制备的PDLC膜用紫外可见分光光度计和偏光显微镜(POM)来表征。其中紫外可见分光光度计测试PDLC膜的光学与电学性质,POM用来观测膜的表面形态。

2 实验

2.1 原料

DMAP、PEGDA(如图1)购自上海阿拉丁试剂有限公司;TMTP(如图1)购自广州精德化学

材料有限公司;E7($T_{N-1}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_0=1.521$, $\Delta n=0.22$, $\epsilon_{\parallel}=16$, $\Delta\epsilon=5$), 购自烟台显华化工科技有限公司。

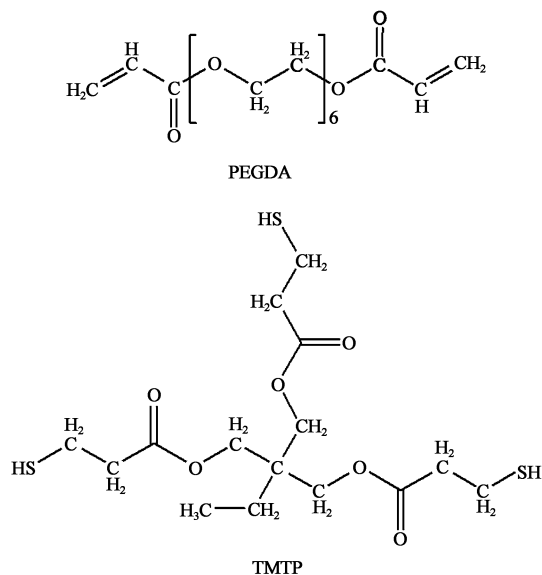


图 1 PEGDA 和 TMTP 的化学结构

Fig.1 Chemical structures of PEGDA and TMTP

2.2 PDLC 膜的合成

称取 0.010 8 g DMAP 于干净的小玻璃瓶中, 添加 0.6 g PEGDA, 磁力搅拌 40 min, 使 DMAP 溶于 PEGDA 中。然后加入 1.162 2 g 液晶, 在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷水浴中搅拌 30 min。最后快速加入 0.398 6 g TMTP, 搅拌 15 s。将所得溶液快速涂于 ITO 膜上, 控制辊间距为 $20\text{ }\mu\text{m}$, 过辊制膜。然后快速放入烘箱中固化 5 min, 取出。烘箱温度分别设定为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 PDLC 膜的表征

本实验采用 POM 观测 PDLC 膜的表面形态。目镜放大 10 倍, 物镜放大 10 倍, 获得 PDLC 膜表面形态照片。

本实验采用紫外可见分光光度计以 550 nm 波长在室温下表征 PDLC 膜的光电性能。最大透明状态时的透过率为开态透过率 T_{on} , 电压为零时的透过率为关态透过率 T_{off} , CR 为 $T_{\text{on}}/T_{\text{off}}$, $\Delta T = T_{\text{on}} - T_{\text{off}}$ 。 T_{10} 和 T_{90} 分别定义为:

$$T_{10} = T_{\text{off}} + \Delta T \times 10\% = T_{\text{on}} - \Delta T \times 90\%$$

$$T_{90} = T_{\text{off}} + \Delta T \times 90\% = T_{\text{on}} - \Delta T \times 10\%$$

T_{10} 对应的电压 V_{10} 即为 V_{th} , T_{90} 对应的电压 V_{90} 为 V_{sat} 。

3 结果与讨论

3.1 PDLC 膜的表面形态

PDLC 膜的表面形态如图 2 所示, 从图 2 中可以看出图 2 (a) 中有微小白色斑点(液晶微滴), 在图 2 (b) 中这些白色斑点尺寸、个数减少, 而在图 2 (c) 中几乎观察不到白色斑点, 这说明液晶微滴的尺寸逐渐变小。造成这种现象的原因可能是在高的反应温度下, 亲核试剂反应活性增大, 进而使反应速率加快。高的聚合速率使得交联聚合物网络快速形成, 阻止了液晶的流动汇聚, 使得液晶微滴变小^[8-9]。本课题组以前的研究表明, 点击化学反应制备 PDLC 的过程中, 反应温度对液晶微滴大小分布及形貌的影响是比较复杂的^[5], 要获得更科学的解释需要进一步的研究。



图 2 PDLC 膜光学显微照片.(a) $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $70\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig.2 Optical micrographs of PDLC: (a) $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $70\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.2 PDLC 膜的电光性能

PDLC 膜的电光曲线如图 3 所示, 由图可知,

随着温度的增加, T_{on} 逐渐减小。这个现象可以通过形态(微滴密度 β , 半径 R 和样品厚度 d) 和透

过率 T 的关系来解释,如式(1)和(2)所示^[10]:

$$T = \exp(-\beta\sigma d), \quad (1)$$

$$\sigma = 8\sigma_0 \left(\frac{\pi R}{\lambda} \right)^2 \left[\frac{n(\theta)}{n_{\text{matrix}}} - 1 \right]^2, \quad (2)$$

其中: σ 是散射截面, λ 是入射光波长, $\sigma_0 = \pi R^2$, n_{matrix} 和 $n(\theta)$ 为聚合物基体和液晶在视角 θ 方向的折射率。从式(1)和(2)可以得到^[5]

$$T = \exp(-\alpha d), \quad (3)$$

$$\alpha = 6\pi^2 c \frac{R}{\lambda^2} \left[\frac{n(\theta)}{n_{\text{matrix}}} - 1 \right]^2, \quad (4)$$

其中: c 是液晶的平均含量。在本实验过程中,液晶的平均含量 c 、测试光的波长 λ 是固定不变的。因此影响 T_{on} 的因素是液晶与基体的折射率匹配度和液晶微滴的直径 R 。当固化温度为 60 °C 时,PDLC 膜的液晶微滴最大,而 T_{on} 最大,说明基体的折射率与液晶的折射率最匹配。当温度升高时, T_{on} 下降,这可能是因为部分液晶来不及从聚合物基体中分离,并且有少量单体未参与反应,造成聚合物的折射率与液晶的折射率不匹配^[5]。

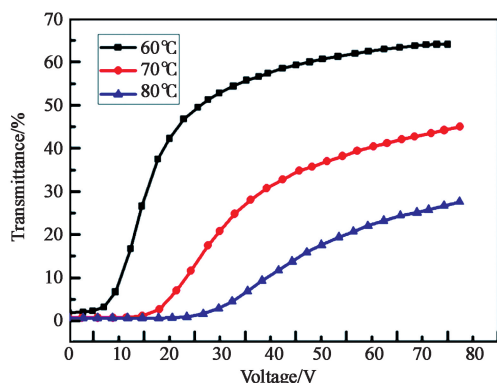


图 3 PDLC 膜电光曲线

Fig.3 Electro-optical response curves of PDLC

PDLC 膜的 T_{off} 和 CR 如图 4 所示,由图可以看出,随着温度的上升,PDLC 膜的 T_{off} 依次减小。这是因为 T_{off} 的大小与液晶微滴尺寸密切相关,从上面的分析可知,温度升高时,液晶微滴尺寸减小。液晶微滴变小时能够使光散射增强,造成 T_{off} 减小^[11]。对于 CR,由于随着反应温度的升高,PDLC 膜的 T_{off} 改变不大,而 T_{on} 下降明显,受两者的共同影响使得 70 °C 时 PDLC 膜的 CR 最大,80 °C 次之,60 °C 最小。

PDLC 膜在不同温度下的 V_{th} 和 V_{sat} 如图 5 所示。从图中可以看出,随着反应温度的上升, V_{th} 和 V_{sat} 变大。这是因为随着温度的升高,液晶微

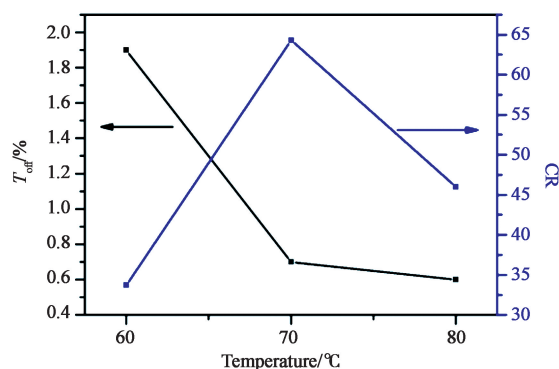


图 4 温度对 PDLC 膜 T_{off} 和 CR 的影响

Fig.4 T_{off} and CR of PDLC films versus temperature

滴尺寸变小,液晶微滴的 V_{th} 与液晶微滴直径的关系如公式(5)所示:

$$V_{\text{th}} \approx \frac{K}{\Delta\epsilon R^2 d}, \quad (5)$$

其中: d 是 PDLC 膜的厚度, K 是液晶弹性常数, $\Delta\epsilon$ 是液晶介电各向异性;从式(5)中可以看出, V_{th} 与液晶微滴的直径成负相关,温度上升,液滴微滴直径变小,使得 V_{th} 变大。通常, V_{sat} 随着 V_{th} 同步变化,因为微滴尺寸减小,比表面积增大,基体对液晶的锚定力变强,需要液晶微滴转向的电压也就越大。

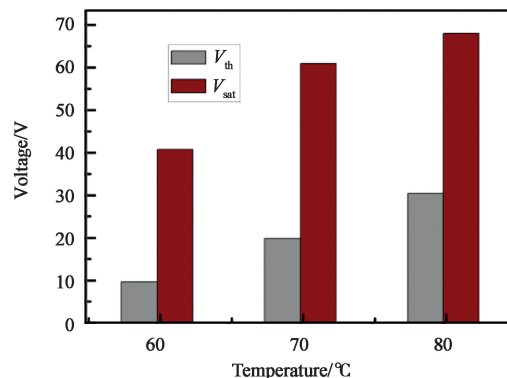


图 5 温度对 PDLC 膜 V_{th} 和 V_{sat} 的影响

Fig.5 V_{th} and V_{sat} of PDLC films versus temperature

4 结 论

本实验通过亲核试剂引发 TMTP 与 PEGDA 在不同温度下反应制备 PDLC,研究了温度对 PDLC 膜性能的影响。结果表明,随着温度的升高,液晶微滴减小,使得制得的 PDLC 膜的 T_{on} 和 T_{off} 下降, V_{th} 和 V_{sat} 升高。

参 考 文 献:

- [1] 窦艳丽, 张万喜, 秦创业, 等. 聚合物分散液晶膜[J]. 化学进展, 2007, 19: 1400-1405.
DOU Y, ZHANG W, QIN C Y, *et al.* Polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 19: 1400-1405. (in Chinese)
- [2] SPRUCE G, PRINGLE R D. Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films[J]. *Electronics & Communication Engineering Journal*, 1992, 4(2): 91-100.
- [3] ZUMER S, DOANE J W. Light scattering from a small nematic droplet[J]. *Physical Review A*, 1986, 34(4): 3373-3386.
- [4] 邵磊山, 李静静, 杜鑫, 等. 大分子引发剂的分子量对聚合物分散液晶的微观形貌影响[J]. 液晶与显示, 2012, (6): 736-741.
SHAO L L, LI J J, DU X, *et al.* Effect of molecular weight of macroinitiator on morphology of polymer dispersed liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(6): 736-741. (in Chinese)
- [5] KIM M, PARK K J, SEOK S, *et al.* Fabrication of microcapsules for dye-doped polymer-dispersed liquid crystal-based smart windows[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32): 17904-17909.
- [6] DESHMUKH R R, MALIK M K. Effect of dichroic dye on phase separation kinetics and electro-optical characteristics of polymer dispersed liquid crystals[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(2): 215-224.
- [7] SHI Z, SHAO L, ZHANG Y, *et al.* Fabrication of polymer-dispersed liquid crystals with low driving voltage based on thiol-ene click reaction[J]. *Polymer International*, 2017, 66(7): 1094-1098.
- [8] HE J, YAN B, WANG S, *et al.* RAFT Copolymerization as a means to enhance the electro-optical performance of polymer dispersed liquid crystal films[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45(17): 4144-4149.
- [9] YAN B, HE J, BAO R, *et al.* Modification of electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films by iniferter polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(3): 952-958.
- [10] FILPO G D, LANZO J, NICOLETTA F P, *et al.* Enhancement of electro-optical performance in nematic emulsion films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(5): 2894-2898.
- [11] MONTGOMERY JR G P, WEST J L, TAMURA-LIS W. Light scattering from polymer-dispersed liquid crystal films: Droplet size effects[J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 69(3): 1605-1612.

作者简介: 毛远洪(1971—), 男, 广东茂名人, 硕士研究生, 主要从事高分子材料方面的研究。E-mail: maoyh.mmsh@sinopec.com

汪映寒(1964—), 男, 四川成都人, 教授, 主要从事高分子材料方面的研究。E-mail: wang_yh@scu.edu.cn