

文章编号:1007-2780(2009)06-0799-05

低电压丙烯酸酯体系 PDLC 的研究

张胜茂^{1,2}, 刘文菊², 田秋峰², 牟俊霞²,
樊晓琴², 乔云霞², 王 杰², 梁 晓¹, 唐 洪¹

(1. 清华大学 化学系, 北京 100084, E-mail: licry@gmail.com;
2. 石家庄(开发区)永生华清液晶有限公司, 河北 石家庄 050091)

摘 要: 选用合适的丙烯酸酯体系的聚合物制备了 PDLC 样品, 光电测试曲线表明其驱动电压可以低至 25 V, 改变聚合物中的稀释单体能够大幅降低 PDLC 的驱动电压。选用不同稀释单体的两种聚合物的介电常数及阻抗表明, 聚合物的介电性能及阻抗为影响 PDLC 驱动电压的深层次原因, 液晶的组分及 PDLC 的膜厚对 PDLC 的驱动电压也有一定影响。

关 键 词: 聚合物分散型液晶; 丙烯酸酯; 介电性能
中图分类号: TN27; O753⁺. 2 **文献标识码:** A

1 引 言

聚合物分散型液晶显示器(PDLCD)^[1]具有很多优点, 如不需偏振片和取向层, 制备工艺简单, 易于制成大面积柔性显示器等。现在 PDLC 已在光学调制器、热敏及压敏器件、电控玻璃、光阀、投影显示和电子书等方面获得了广泛应用^[2]。PDLC 的制备方法大体可分为相分离法和封装法。现在应用较多的是相分离法^[3,4], 相分离法主要包括聚合引发相分离(Polymerization Induced Phase Separation, PIPS)、热引发相分离(Thermally Induced Phase Separation, TIPS)、溶剂引发相分离(Solvent Induced Phase Separation, SIPS)^[5,6]。其中紫外光引发的聚合相分离方法由于具有工艺简单易控制、固化速度快、毒性小等优点而受到重视, 在工业生产中得到广泛应用。

本文开发了一种用紫外光固化的丙烯酸酯聚合物体系, 制得了对比度较大、驱动电压较低的 PDLC 样品, 对获得低驱动电压的原因进行了分析。

2 丙烯酸酯体系聚合物简介

用于紫外光固化的丙烯酸酯体系聚合物^[7]的主要成分是稀释单体、齐聚体和光引发剂。实验

中选择的是一些常用的单体: 三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯(EOEOEA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP-TA)和三羟甲基丙烷-2-硫氢基乙酸三酯(TMPT-MP)等。这些单体具有较好的附着力和一定的柔韧性, 可以满足 PDLC 的要求。

齐聚体是聚合物体系中的主要成分之一, 一般认为齐聚体决定着固化后材料的主要性能^[4]。它的种类非常多, 主要有环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯和不饱和聚酯等。实验中主要使用沙多玛公司的聚氨酯丙烯酸酯 CN985B88, 此产品粘度较小, 固化速度快, 抗 UV 性能好, 对 ITO 玻璃和塑料有较强的附着力, 具有较好的综合性能。使用的光引发剂是 IRG-184, 它是一种耐黄变的高效光引发剂。

3 PDLC 显示原理^[8,9]

PDLC 薄膜材料由透明聚合物和液晶两种主要成分构成, 其基体为折射率为 n 的透明聚合物材料, 液晶材料以微米级的微滴状态存在。液晶材料的寻常光折射率为 n_o (应与聚合物折射率 n 相等), 非寻常光折射率为 n_e 。在无外电场存在的情况下, 液晶分子在与聚合物的相互作用下, 呈现无序状态, 当有入射光进入时, 入射光被散射,

PDLC 膜呈乳白色,从而实现光线的隔断,此为 PDLC 的关态。

当有足够强的外电场存在时,液晶分子沿外电场方向排列,液晶分子长轴垂直于薄膜,由于聚合物的折射率与液晶的寻常光折射率相等,此时若有光线入射,其可以不受散射作用。从而 PDLC 膜看上去为透明,此为 PDLC 的开态。

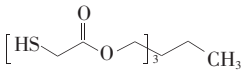
4 实 验

4.1 实验原材料

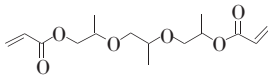
齐聚体:沙多玛公司的 CN985B88。

聚合物单体:

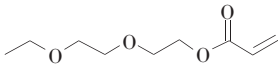
(1) TMPTMP



(2)TPGDA



(3)EOEOEA



光引发剂:I-184。

液晶:石家庄永生华清液晶有限公司混合液晶 LC-1 和 LC-2^[10],参数如下:

表 1 液晶 LC-1 与 LC-2 的性能参数
Table1 Data sheet of liquid crystals

液晶型号	n_o	Δn	$C_p(^{\circ}C)$	$V_{th}(V)$	$V_{sat}(V)$	$\epsilon_{\perp}$	$\Delta\epsilon$
LC-1	1.516	0.221	85	1.58	2.21	5.8	13.4
LC-2	1.516	0.205	86	1.64	2.33	5.0	12.0

表 1 中, n_o 为寻常光折射率, Δn 为折射率各向异性, C_p 为清亮点, V_{th} 为阈值电压, V_{sat} 为饱和值, $\epsilon_{\perp}$ 为垂直分子长轴方向介电常数, $\Delta\epsilon$ 为平行分子长轴方向与垂直分子长轴方向介电常数之差(介电各向异性)。

4.2 实验过程

通过调整聚合物各组分的比例得到合适的聚合物体系,然后将聚合物和液晶以体积比为 1:1 的比例混合均匀^[11],分别制作 7.4 μm 和 20 μm 的 PDLC 膜,在光强为 6 mW/cm^2 、波长为 365 nm 的紫外光下常温固化,得到 PDLC 样片,用 LCT-5016 综合测试仪测试其光电性能;测量各个聚合物的介电常数及阻抗。

5 实验结果与讨论

5.1 聚合物单体对驱动电压的影响

通过调节聚合物体系各组分的比例,可以改善聚合物的各项性能,如粘度、附着力、折射率等。实验所得到的满足要求的两个聚合物体系如表 2 所示。

这两款聚合物与混合液晶 LC-1 混合,制得 20 μm 厚的样品 PDLC-1 和 PDLC-2,测试其光电性能,测试数据及光电曲线见表 3 和图 1。

表 2 聚合物成分及比例

Table 2 Compound ratio of different polymer

Polymer-1		Polymer-2	
成分	比例(%)	成分	比例(%)
TMPTMP	29	TMPTMP	29
TPGDA	36	EOEOEA	36
CN985B88	30	CN985B88	30
I-184	5	I-184	5

表 3 样品 PDLC-1(20 μm) 和 PDLC-2(20 μm) 光电性能测试数据

Table 3 Electro-optical data of PDLC-1 (20 μm) and PDLC-2(20 μm)

电压(V)	PDLC-1 光透过率(%)	PDLC-2 光透过率(%)
0	8.5	1.5
10	8.8	25
20	9.5	52
25	10	60.5
30	12	67.5
35	15	71
40	18	72.5
50	29	73.5
60	45	74.5
70	55	74.5
77	60	74.5
80	63	74.5

定义 PDLC 样品的驱动电压为最高透过率的 95%处。从表 3 和图 1 可以看出,样品 PDLC-1 和 PDLC-2 的驱动电压分别为 77 V 和 35 V。这两个样品 PDLC-1 和 PDLC-2 所用的液晶以及比例均相同,惟一不同的是聚合物体系中的一种单体组分,从而导致最终的驱动电压不同。从这个实验可以看出,聚合物体系中的单体对 PDLC 样品的驱动电压有较大影响,其原因应为不同单体能够给整个体系带来不同的介电常数。

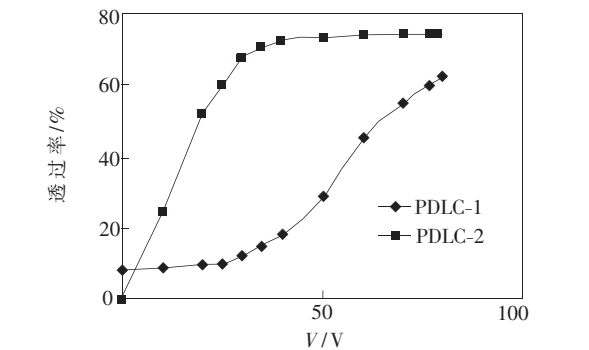


图 1 样品 PDLC-1(20 μm)和 PDLC-2(20 μm)的电压-透过率曲线

Fig. 1 Electro-optical curves of PDLC-1 (20 μm) and PDLC-2(20 μm)

5.2 液晶体系对驱动电压的影响

为了考察 PDLC 样品驱动电压的影响因素,选取上述效果较好的聚合物体系 Polymer-2,与另一款液晶 LC-2 以上述的相同比例混合,制得 20 μm 厚的样品 PDLC-3,测试其光电性能。这两款液晶 LC-1 与 LC-2 性能参数相当但体系不同,混合液晶的性能参数及 PDLC-3 的光电测试

表 4 样品 PDLC-3(20 μm)的光电性能测试数据

Table 4 Electro-optical data of PDLC-3(20 μm)

电压(V)	PDLC-3 光透过率(%)
0	2.5
10	33.5
20	66.5
25	70.5
30	73
35	73.5
40	74.5
50	74.5
77	74.5
80	74.5

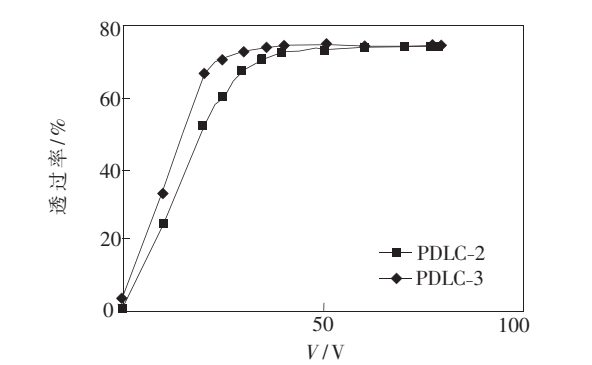


图 2 样品 PDLC-2(20 μm)和 PDLC-3(20 μm)的电压-透过率曲线

Fig. 2 Electro-optical curves of PDLC-2 (20 μm) and PDLC-3(20 μm)

结果见表 1 和表 4,样品 PDLC-2 和 PDLC-3 的电压-透过率曲线见图 2。

从表 4 和图 2 可以看出,PDLC-2 和 PDLC-3 的驱动电压分别为 35 V 和 25 V。这两个样品 PDLC-2 和 PDLC-3 所用的聚合物及比例均相同,液晶的性能参数也基本相当,两者的主要不同是液晶的体系和介电常数有些许区别,这两者应为导致驱动电压不同的原因。

5.3 PDLC 的膜厚对驱动电压的影响

选取 PDLC-2 制作厚度为 7.4 μm 的 PDLC 膜,光电性能测试数据见表 5,样品 PDLC-2 不同厚度(7.4 μm 和 20μ m)的电压-透过率曲线见图 3。

表 5 PDLC-2(7.4 μm)的 PDLC 膜光电测试数据

Table 5 Electro-optical data of PDLC-2(7.4 μm)

电压(V)	PDLC-2 光透过率(%)
0	8
10	42
15	53
20	64
22	68
23	69
25	70
30	71
40	72
50	72
70	73
80	73

从表 5 和图 3 中可以看出,样品 PDLC-2 的膜厚为 7.4 μm 时的驱动电压为 23 V,膜厚为 20 μm 时的驱动电压为 35 V。由此可知,驱动电压随膜厚的减薄而降低。另外,膜厚对雾态有一定的影响,但 20 μm 和 7.4 μm 的雾态区别并没有理论公式($I=I_0\exp(-\alpha z)^{[12]}$)所预期的那样大,这可能与 PDLC 膜为手工制作,不能精确控制有关。

5.4 聚合物的介电及阻抗对驱动电压的影响

将不同驱动电压的聚合物 Polymer-1 和 Polymer-2 分别灌入 5 个测试盒中,其盒厚为 5 μm ,电极面积为 1 cm^2 ,然后测试其介电常数和阻抗。测试仪器为 HP4284A,测试电压为 1 V,测试频率为 1 kHz。具体测试数据见表 6。

比较 Polymer-1 和 Polymer-2 两个体系,从表 6 中可以看出,聚合物的介电常数越大,阻抗越低,其驱动电压就越低。分析认为,由于 PDLC 膜可以看做一个电容,随着介电常数的增大,PDLC 膜的电容会随之增大,相同电压下聚合物

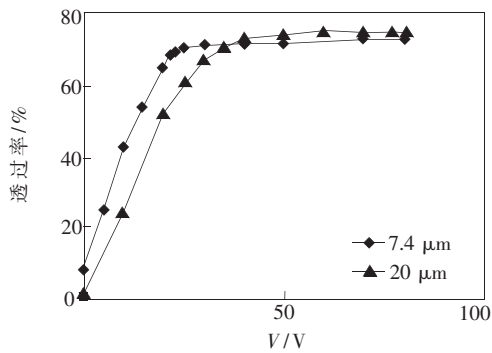


图 3 样品 PDLC-2(7.4 μm)和 PDLC-2(20 μm)的电压-透射率曲线

Fig. 3 Electro-optical curves of PDLC-2(7.4 μm) and PDLC-2(20 μm)

膜的电偶极距增大,在每一个局部区域被聚合物包裹的液晶微滴受到的电场强度也随之增大,这就可能在比较低的外加电压下能够使得液晶微滴获得足够的电场强度,从而能够被驱动。这可能是改变聚合物单体从而改变驱动电压的深层次的原因。

表 6 不同驱动电压聚合物的介电常数及阻抗测试数据

Table 6 Dielectric constant and impedance of different polymer

聚合物名称	参数	液晶盒编号	介电常数	交流阻抗(M Ω)
Polymer-1	驱动电压:77 V 配合液晶:LC-1 膜厚:20 μm	①	4.67	4.03
		②	4.69	3.87
		③	4.66	4.01
		④	4.68	3.93
		⑤	4.66	4.00
Polymer-2	驱动电压:35 V 配合液晶:LC-1 膜厚:20 μm	①	10.31	1.17
		②	10.38	1.14
		③	10.35	1.14
		④	10.36	1.16
		⑤	10.38	1.16

6 结 论

通过改变聚合物体系中的一种单体组分,获得了两种不同的聚合物,这两种聚合物在 PDLC 样品的驱动电压中表现出了较大的差异,其中一种聚合物具有较低的驱动电压。实验结果表明,在 PDLC 显示中聚合物单体对驱动电压的大小

有很重要的影响。此外,在同一个聚合物体系的情况下,使用性能参数相当而体系不同的液晶,发现二者的驱动电压也有差异,但差异不是很大。此结果表明,PDLC 的驱动电压主要由聚合物体系决定,但与液晶体系也有一定关系,决定 PDLC 实际驱动电压的应为聚合物的介电常数,膜厚会对 PDLC 的驱动电压及雾态有一定影响。

参 考 文 献:

[1] Doane J W, Vaz N A, Wu B G, et al. Field controlled light scattering from nematic microdroplets [J]. *Appl.*

- Phys. Lett.*, 1986,48(4):269-271.
- [2] Zumer S, Doane J W. Light scattering from a small nematic droplet [J]. *Phy. Rev. A*, 1986,34(4):3373-3386.
- [3] 于美娜,张华,曾彧,等. 新型反式聚合物稳定液晶光电薄膜的制备及性能 [J]. *液晶与显示*,2007,22(3):262-267.
- [4] 任常愚,孙秀冬,杨志永. 聚合物分散液晶(PMMA:5CB:C60)光折变特性的实验研究 [J]. *液晶与显示*,2003,18(6):399-404.
- [5] West J L. Phase separation of liquid crystals in polymers [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988,157:427-441.
- [6] Wu B G, West J L, Doane J W. Angular discrimination of light transmission through polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Appl. Phys.*, 1987, 62(9):3925-3931.
- [7] 王德海,江枫. 紫外光固化材料-理论与应用 [M]. 北京:科学出版社,2001.
- [8] 王新久. 液晶光学和液晶显示 [M]. 北京:科学出版社,2006.
- [9] 王维强,任洪文,凌志华. 各向异性 PDLC 散射膜的特性研究 [J]. *液晶与显示*,2000,15(2):101-107.
- [10] 曹须,刘文菊,王杰,等. PDLC 制备过程中聚合物和液晶的选择 [J]. *液晶与显示*,2006,21(5):414-417.
- [11] 阎斌,王守廉,何杰,等. 聚合物结构对 PDLC 性能的影响 [J]. *液晶与显示*,2007,22(2):129-133.
- [12] 刘永智,杨开愚. 液晶显示技术 [M]. 成都:电子科技大学出版社,2000.

Low Driving Voltage PDLC Made by Acrylate Polymers

ZHANG Sheng-mao^{1,2}, LIU Wen-ju², TIAN Qiu-feng², MU Jun-xia²,
FAN Xiao-qin², QIAO Yun-xia², WANG Jie², LIANG Xiao¹, TANG Hong¹

(1. *Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China, E-mail: liccry@gmail.com;*

2. Shijiazhuang Yongshenghuatsing Liquid Crystal Co. Ltd., Shijiazhuang 050091, China)

Abstract

Low driving voltage PDLC samples were prepared by acrylate polymer in this paper. Optical-electric curve shows that the driving voltage of PDLC can be lowered to 25 V. By changing the diluent monomers in the polymer system, the driving voltage of PDLC can be changed largely. The experiment result shows that the dielectric constant and impedance of polymers play the key role in PDLC driving voltage. Besides, the composition of liquid crystal mixtures can also affect the driving voltage of PDLC to some extent.

Key words: PDLC; acrylate; dielectric constant

作者简介:张胜茂(1980—),男,河北宁晋人,硕士研究生,主要从事 PDLC 及其他显示用混合液晶的开发与应用研究。