

文章编号:1007-2780(2009)01-0048-04

大分子光引发剂及固化时间对 PDLC 膜光电性能的影响

董守梅, 万欣瑞, 张春梅, 阎 斌, 汪映寒*

(四川大学 高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘 要: 聚合物分散液晶膜(PDLC)是将液晶和聚合物混合得到的一种综合性能优异的膜材料。聚合物作为成膜材料,其固化过程是影响聚合物分散液晶膜电光特性的重要因素。实验采用原子转移自由基聚合制备活性大分子引发剂,引发可聚合单体进行聚合,通过光引发聚合诱导相分离法制备 PDLC 膜。研究表明:采用该方法可以极大地改善 PDLC 的光电性能,并且通过改变固化时间可以调节 PDLC 的各项光电性能,随着固化时间的增加,PDLC 阈值电压(V_{th})、饱和电压(V_{sat})都随之增加,膜关态透光率(T_{OFF})、开态透光率(T_{ON})随之降低。

关 键 词: 聚合物分散液晶膜;原子转移自由基聚合;光聚合诱导相分离;电光性能
中图分类号: TN141.9; TQ 314.24 **文献标识码:** A

1 引 言

聚合物分散液晶显示器件(Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC)是微米级液晶颗粒分布在聚合物网络中,以不加电时的高散射模糊状态为暗态,以电场作用下的透明态为亮态的一类平板显示器件^[1,2]。由于其特殊的电光响应、无需偏振片、制备工艺简单等优点^[3,4],在大面积显示器、柔性显示器及智能玻璃等方面都具有广阔的应用前景。

PDLC 膜是由聚合物或预聚物和液晶组成的均相体系通过相分离实现的,制备方法主要有热致诱导相分离法(TIPS)^[5]、溶剂诱导相分离法(SIPS)^[6]、聚合诱导相分离法(PIPS)^[7]和微胶囊分散法^[8]。PIPS 法是应用最为广泛的 PDLC 制备方法,具有操作简单、重现性好以及液晶微滴形态规整、粒径分布均匀的优点。液晶微滴与聚合物基体的相互作用以及液晶微滴间的相互作用是影响 PDLC 电光性能的关键因素。聚合物网络与液晶的形态取决于从液滴成核到聚合物固化时液晶微滴的生长时间,但 PIPS 法基于传统的自由基聚合,反应速度快,通常在几秒中以内就可以完成固化过程,因而关于固化时间对 PDLC 电光

性的影响迄今尚无系统的研究。Iniferter 聚合方法是一种活性自由基聚合,可以在很大程度上调节聚合反应速度,前期研究工作证明,采用 Iniferter 法制备 PDLC 可以极大改善 PDLC 的电光性能^[7]。本文在前期工作的基础上,系统研究了固化时间对 PDLC 电光性能的影响。

2 实 验

2.1 原料

实验中使用的化学原料如下:
液晶 E7($n_o = 1.521$, $\Delta n = 0.22$, $T_{NI} = 60$ °C, 石家庄科润显示材料有限公司);己二醇二丙烯酸酯(HDDA, Aldrich 公司,纯度>99.5%);丙烯酸甲酯(MA);活性大分子 iniferter 引发剂(MI)按文献^[9]制备。

2.2 PDLC 膜的制备

按质量比将 MI(10%)、可聚合单体 MA(65%)、HDDA(25%)配成均相溶液。然后,将所得溶液与液晶 E7 按质量比 30:70 配成均相溶液。利用毛细管吸取少量样品灌入由 2 片氧化铟锡(ITO)玻璃制作的液晶盒(盒厚 20 μm)中,灌注好的盒液晶置于紫外光下固化,制备不同固化时间的 PDLC 膜。

收稿日期: 2008-08-15; 修订日期: 2008-09-17
基金项目: 国家自然科学基金(No. 50773045);教育部留学回国人员科研启动基金(No. 20071108-18-12);四川大学科技创新基金(No. 0030904116002)
* 通讯联系人, E-mail: wangyinghan@vip. sina. com

2.3 PDLC 膜的性能测试

使用改装过的 TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司生产)对所制备的 PDLC 样品进行电光性能测试(测定波长设为 550 nm,以空气作为参比)。定义 PDLC 的阈值电压(V_{th})为透光率为 T_{10} 时的电压,饱和电压(V_{sat})为透光率达到 T_{90} 时所对应的电压。

$$T_{10} = T_{off} + (T_{on} - T_{off}) \times 10\% \quad (1)$$

$$T_{90} = T_{off} + (T_{on} - T_{off}) \times 90\% \quad (2)$$

其中, T_{on} 为开态透光率, T_{off} 为关态透光率。给 PDLC 膜施加由低到高,再由高到低连续变化的电压时,其前后相同电压对应的光透过率不同,切断电压后,PDLC 膜透光率(T'_{off})大于先前未施加电压时的透光率(T_{off}),这种差异需要一定的时间才能消失,或永久的保留下来,这就是 PDLC 的记忆效应。对比度 $CR = T_{on}/T_{off}$,是 PDLC 膜开态透光率与关态透光率的比值。

3 结果与讨论

固化时间对 PDLC 膜的电光性能有极其重要的影响,图 1 为 6 组不同固化时间下 PDLC 膜的电光曲线,其中,每组固化时间的两条曲线中,上面的一条为电压逐渐上升的曲线,相反,下面一条为电压从 50 V 逐渐降低至关态的曲线。从图中容易看出,阈值电压、饱和电压、对比度随固化时间的增加而增加,而记忆效应则呈相反的变化趋势。

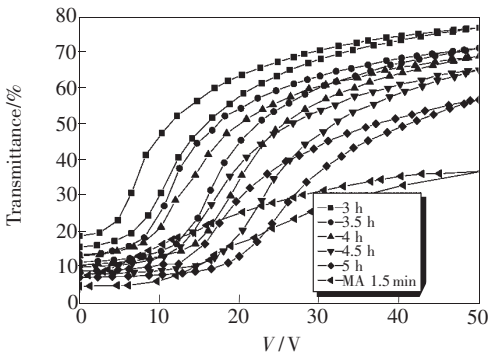


图 1 不同固化时间的 PDLC 膜的电光曲线
Fig. 1 Electro-optical curves of PDLC films at different curing time

3.1 固化时间对 PDLC 膜阈值电压和饱和电压的影响

图 2(a)、(b)分别为不同固化时间下 PDLC 膜

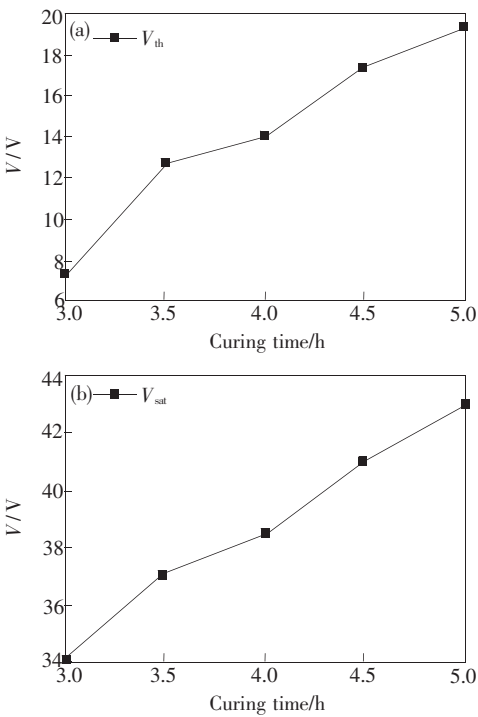
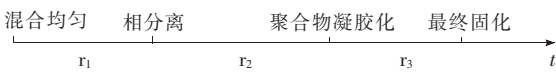


图 2 不同固化时间的 PDLC 的阈值电压(V_{th})(a)和饱和电压(V_{sat})(b)
Fig. 2 V_{th} (a) and V_{sat} (b) of PDLC films at different curing time

的阈值电压(V_{th})和饱和电压(V_{sat})的变化曲线。从图中可以看出,随着固化时间的增加,两者都呈现增大的趋势。这是因为,在紫外光固化过程中,固化时间是影响聚合物网络的重要因素,PDLC 紫外光固化过程往往经过如下 3 个阶段^[10]:时间阶段 r_1 ,体系的粘度不是很大,液晶与聚合物基体的相容性逐渐降低,液晶颗粒由小到大析出;时间阶段 r_2 ,聚合物网络密度不断增大,网孔变小使液晶颗粒受到挤压使得它的尺寸变小,体系的粘度也显著增加进而限制相分离过程的发生,因而体系最终的相形态已基本定型;时间阶段 r_3 ,体系中聚合物网络进一步变密并且变牢固,体系的高粘度已不允许相分离过程的发生,故该阶段以后的时间仅仅是对聚合物基体的进一步固化^[11]。



当固化时间较短,处于时间段 r_2 或 r_3 的前阶段时,交联的聚合物网络密度还较小,限制在聚合物网络中的液晶微滴较大,根据公式:

$$V_{th} \cong \frac{d}{R} \sqrt{\frac{k}{\Delta \epsilon}} \tag{3}$$

膜阈值电压(V_{th})相应较小^[12]。外加电场的作用下,在较大的液晶微滴内,只有靠近聚合物网络壁较小范围内的液晶分子才受到较强的网络锚定作用,因此,在较小的电压下,液晶分子就能克服聚合物网络对它的限制作用而趋于沿电场排列,表现为膜饱和电压(V_{sat})也较小。当固化时间增加,处于 r_3 后阶段时,一方面,聚合物网络密度大,限制在聚合物网络中的液晶微滴受到挤压而逐渐变小,PDLC 的阈值电压(V_{th})增大;另一方面,聚合物基体网络变得更加坚固,这样,网络对液晶锚定作用增大,从而导致阈值电压(V_{th})及饱和电压(V_{sat})增加。

3.2 固化时间对 PDLC 记忆效应的影响

实验发现,随 PDLC 膜固化时间增长,记忆效应呈下降的趋势,如图 3 所示。PDLC 记忆效应的内在原因是液晶微滴排列织构的不易恢复性,聚合物网络对液晶的锚定作用是决定这种记忆性大小的重要因素。前面已经解释到随固化时间的增加,PDLC 聚合物基体网络变得紧密,同时更加牢固,网络对液晶的锚定作用就会增大。当所施加的电压消失时,这种大的锚定作用更容易使在电场作用下沿电场方向排列的液晶分子迅速回到原来的位置,所以长固化时间的 PDLC 膜记

忆效应明显低于短固化时间的膜的记忆效应。

3.3 固化时间对 PDLC 对比度的影响

随样品固化时间增加,PDLC 膜的开态及关态透光率都明显降低,而对比度则呈现增大的趋势,如图 4 所示。关态时,固化时间增加,液晶微滴粒径减小,小液晶微滴对光散射大,导致薄膜关态透光率降低;开态时,又因为聚合物网络的强锚定能限制,网络中的液晶不易在电场力作用下取向,同样造成液晶与聚合物折射率的不匹配,使 PDLC 膜开态透光率降低,但由于施加电压增大,电场对液晶的取向作用抵消一部分聚合物网络的限制作用,开态透光率降低幅度较关态透光率要小。所以,从光电曲线变化趋势来看,固化时间增加,样品对比度也随之增加。

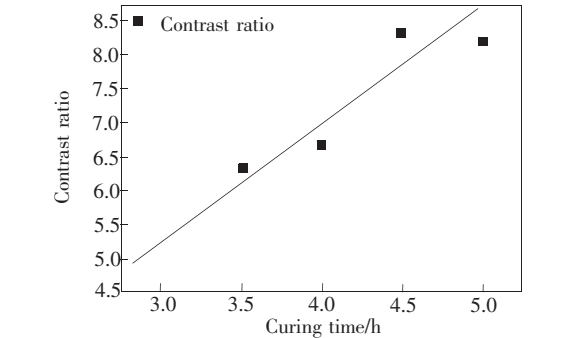


图 4 不同固化时间下 PDLC 的对比度变化
Fig. 4 Contrast ratio of PDLC films at different curing time

4 结 论

采用大分子 Iniferter 引发剂光引发聚合诱导相分离法制备 PDLC,可以大幅改善以丙烯酸甲酯和 HDDA 为聚合物基体的 PDLC 的电光性能,同时通过控制固化时间可以对 PDLC 膜的电光性能进行有效的调节。实验结果表明,随着光固化时间的增加,PDLC 膜的对比度及阈值电压和饱和电压都随之增大,而记忆效应呈明显降低的趋势。

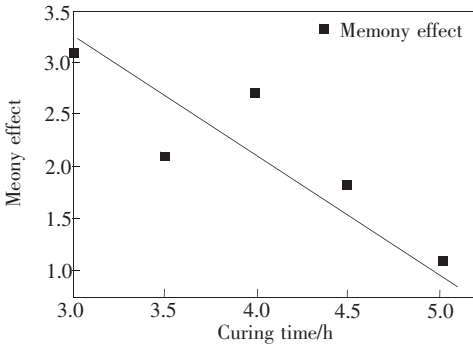


图 3 不同固化时间下 PDLC 的记忆效应
Fig. 3 Memory effect of PDLC films at different curing time

参 考 文 献:

[1] 石海兵,黄子强. 低阈值电压聚合物网络液晶电光特性的研究 [J]. 液晶与显示, 2008, 23(1):21-24.
[2] 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, 1(5):44-417.
[3] Sukhmal C J, Ravindra S T. Thermo-electro-optic switch based on polymer dispersed liquid crystal composite [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61(14):1641-1642.
[4] 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.
- [5] 向丽,何杰,阎斌,等. 热聚合诱导相分离制备聚合物分散液晶 [C]//北京:2006 中国平板显示学术会议,2006:145-147.
- [6] Kim B K, Ok Y S. Morphologies an electro-optic properties of polystyrene/liquid crystal composite films [J]. *J. Polym. Sci .B. Polym. Phys.*, 1994, 32:561-567.
- [7] Yan B, He J, Bao R Y, *et al.* Modification of electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films by iniferter polymerization [J]. *Euro. Polym. J.*, 2008, 44(3):952-958.
- [8] Fipo G D, Lanzo J, Nicoletta F P, *et al.* Monomer-liquid crystal emulsions for switchable films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 84(7):3581-3585.
- [9] Li P, Qiu K Y. Cu(S₂CNEt₂)Cl-catalyzed reverse atom-transfer radical polymerization of vinyl monomers [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23(18):1124-1129.
- [10] 潘懿,张红东,杨玉良,等. 紫外光固化 PDLC 膜的形态及电光性能 [J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(6):920-924.
- [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] Ren H W, Wu S T. Tunable microlens using a gradient polymer network liquid crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 82(1):22-24.

Effect of Macro-Initiator and Curing Time on Electro-Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystal

DONG Shou-mei, YAN Bin, WAN Xin-rui, ZHANG Chun-mei, WANG Ying-han

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering,

Sichuan University, Chengdu 610065, China, E-mail: wangyinghan@vip.sina.com)

Abstract

Polymer dispersed liquid crystal (PDLC), consisting of low molecular liquid crystal dispersed in a polymer matrix, is a kind of film-formation material with excellent electro-optical properties. In this paper, PDLC films were prepared by photo-polymerization induced phase separation (PIPS) which was initiated by macro-iniferter agent prepared by atom transfer radical polymerization. It was found that the macro-iniferter was an effective way to improve the electro-optical properties of PDLC films. In addition, the properties of PDLC could also be adjusted through the curing time. It is found that as the curing time increase, the contrast ratio and the driving voltages of the films increase, while the memory effect significantly decreases.

Key words: polymer dispersed liquid crystal films; atom transfer radical polymerization; polymerization induced phase separation; electro-optical properties

作者简介:董守梅(1987—),女,青海西宁人,大学在读,主要从事聚合物分散液晶的制备和性能研究。