

文章编号:1007-2780(2009)06-0831-05

活性制备聚合物分散液晶显示器件

李 儒, 曾 伟, 张 凯, 潘翠红, 孙 硕, 汪映寒*

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

摘 要: 合成了一种活性大分子试剂, 将其引入聚合诱导分相法中, 研究了其含量和光引发剂含量对 PDLC 光电性能的影响。结果表明: 随着活性大分子试剂和光引发剂含量的上升, PDLC 的关态透光率明显下降, 阈值电压及饱和电压有所上升。文章对活性大分子试剂在聚合过程中的作用机理进行了分析。

关 键 词: PDLC; RAFT; 光电性能

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

1 引 言

聚合物分散液晶(PDLC)是一种新型液晶功能膜材料, 在显示设备^[1-3]、滤波器^[4]、可调透镜^[5]、光子带隙材料、光开关、智能窗帘等方面表现出极具魅力的应用前景, 成为液晶材料领域中十分活跃的研究前沿。

PDLC 膜的制备方法有热致诱导分相(TIPS)^[6]、溶剂诱导分相(SIPS)^[7]、聚合诱导分相(PIPS)^[8]和微胶囊法。其中 PIPS 法操作简单, 有较好的重现性, 并且制备的 PDLC 膜的液晶微滴形态规整性好, 粒径分布均匀。因此, PIPS 法已成为应用最为广泛的制备 PDLC 的方法。传统的 PIPS 法基于自由基聚合机理, 反应速度、聚合物分子量无法控制, 而这些对 PDLC 光电性能有重要影响。可逆加成断裂转移(RAFT)试剂能与活性自由基发生可逆的结合, 维持自由基浓度稳定, 达到对聚合反应的控制。

实验中采用 RAFT 法自由基聚合合成活性大分子引发试剂(RAFT-M), 把 RAFT 方法引入到 PDLC 的制备中, 很好地控制了聚合物分子量及分布, 有效降低了 PDLC 的开态透光率。

2 实 验

2.1 原料

实验中使用的原料主要有: 液晶 E7($n_o=1.521$,

$\Delta n=0.22$, $T_{N-1}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 石家庄科润显示材料有限公司), 丙烯酸甲酯(成都科龙试剂厂, 分析纯), RAFT 试剂(按文献[9]合成)。

2.2 活性大分子试剂 RAFT-M 的合成

联苯类可聚合单体(M)根据文献[10]合成。RAFT-M 由热引发的 RAFT 方法所制备, 其制备过程如下:

将 3 g M 和 0.3 mmol 三硫代碳酸酯和热引发剂(AIBN 0.1 mmol)装入熔封管, 通入氮气排尽空气后封管, 然后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温油浴下反应 60 h, 取出产物用 THF 溶解, 再用大量甲醇沉淀, 最后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥得到含有侧链液晶基元的活性大分子试剂 RAFT-M (数均分子量 M_n 为 4 179, 分布指数 PDI 为 1.258 8)。

2.3 PDLC 膜的制备及体系配方

将 RAFT-M、丙烯酸甲酯(MA)及光引发剂(1104)按表 1 配制成溶液, 此时 RAFT-M 在 MA 中溶解性不好, 体系呈浑浊状态。然后将所得的悬浊液与液晶 E7 按质量比 1:1 混合, 此时体系成为均相透明的体系。采用针管吸取少量样品, 利用毛细原理灌入液晶盒(盒厚用玻璃间隔子控制, 厚度为 20 μm)。灌好的液晶盒子置于紫外光下固化 5 h 制得 PDLC 膜。

2.4 光电效应的测定

将样品放入改装过的 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)中进

表 1 PDLC 体系配方
Table 1 Composition of samples

样品	$m(\text{RAFT-M}):m(\text{MA})$	$m(\text{光引发剂 1104}):m(\text{MA})$	$m(\text{E7}):m(\text{混合体系})$
0	0:100	1:1 000	1:1
1	1:100	1:1 000	1:1
2*	2:100	1:1 000	1:1
3	3:100	1:1 000	1:1
4	4:100	1:1 000	1:1

* 另做了光引发剂含量为 0.1%,0.2%, 0.3% 的三组溶液。

行电光性能测试(测定波长设为 550 nm,以空气作为参比)。文中各项参数的定义如下: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_{on} 为开态透光率; T_{off} 为关态透光率; $T_{10}=T_{\text{off}}+0.1(T_{\text{on}}-T_{\text{off}})$; $T_{90}=T_{\text{off}}+0.9(T_{\text{on}}-T_{\text{off}})$ 。

3 结果与讨论

3.1 光引发剂含量的影响

图 1(a),(b)分别为光引发剂含量不同的 PDLC 光电性能曲线和开态透光率曲线。从图中可以发现,随着光引发剂含量的上升,开态透光率下降。这是因为光引发剂含量的上升使得基体 MA

的聚合反应加速,导致 MA 聚合体系粘度迅速上升,RAFT-M 大分子动力学上的“成核”作用被迅速冻结下来。形成的 PDLC 液晶微滴由于 MA 体系粘度的上升,“液晶核”生长受到阻碍,液晶微滴的直径随着光引发剂含量的上升而减少,导致 PDLC 开态透光率下降。

3.2 RAFT-M 含量的影响

图 2 为 RAFT-M 含量分别为 0,1%,2%,3%,4%时的 PDLC 膜的电光曲线。由于 RAFT-M 大分子活性试剂的引入,使得可以通过对自由基浓度的控制,来控制聚合物的分子量及其分布。提高 RAFT 试剂的浓度,可以使得聚合物分子量分布变窄,但平均分子量会降低^[11]。RAFT-M 含量的上升使分子量变得更小,分子量越小分布指数越窄,会使得 PDLC 分布越好,液晶微滴尺寸减小^[12]。可以预见,随着 RAFT-M 含量的上升,会使得 PDLC 液晶微滴直径减小,分布更加均匀和密集。

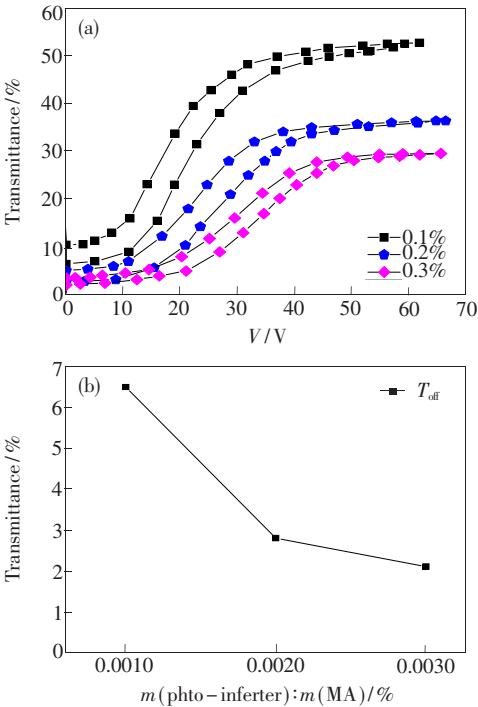


图 1 样品 2* 的光电曲线(a)和开态透光率(b)
Fig. 1 Electro-optical properties (a) and transmittance (b) of sample 2*

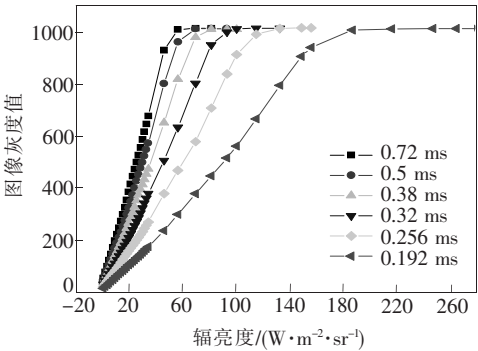


图 2 不同 RAFT-M 含量的 PDLC 膜的电光曲线
Fig. 2 Electro-optical curves of PDLC films with different RAFT-M contents

3.2.1 RAFT-M 含量对 PDLC 膜阈值电压 (V_{th})和饱和电压(V_{sat})的影响

图 3(a),(b)为不同 RAFT-M 含量的 PDLC

膜的阈值电压(V_{th})和饱和电压(V_{sat})的变化曲线。从图中可以看出,随着 RAFT-M 含量的上升,

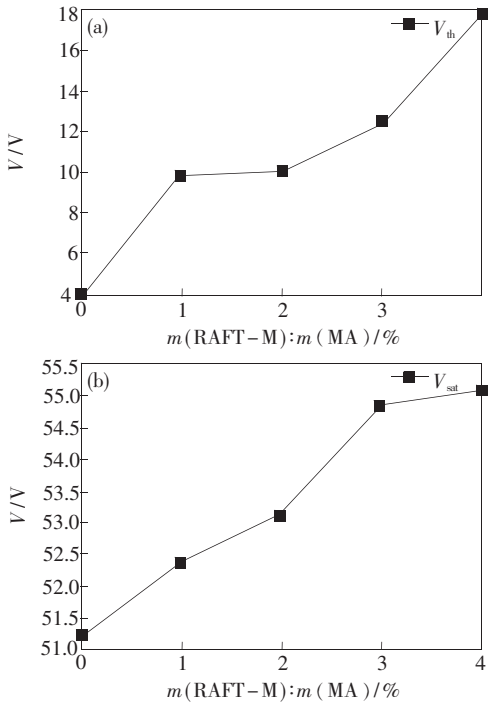


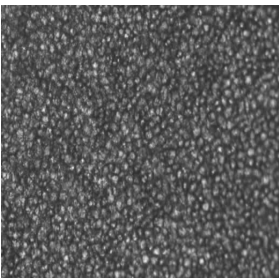
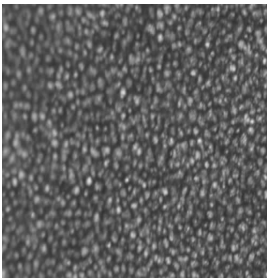
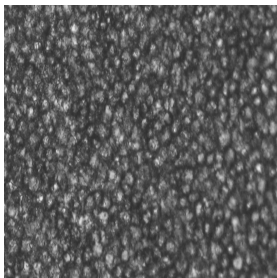
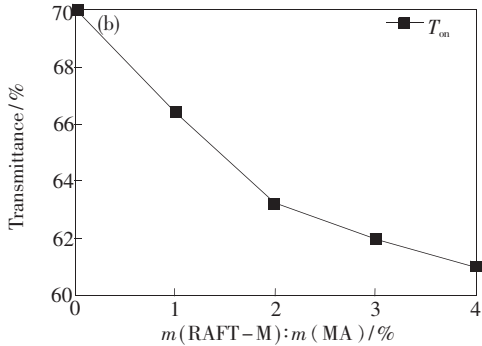
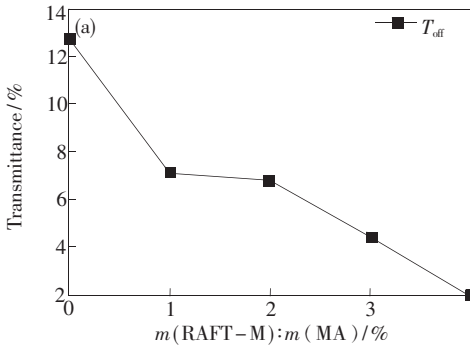
图 3 RAFT-M 含量对 PDLC 膜的阈值电压(V_{th})和饱和电压(V_{sat})的影响。(a)为阈值电压;(b)为饱和电压。

Fig. 3 Threshold voltage (V_{th}) (a) and saturation voltage (V_{sat}) (b) of PDLC films with different RAFT-M content

两者均呈上升趋势。曲线呈图中所示,是因为在紫外光固化的 PDLC 膜中,液晶以微滴的形式析出来。而微滴的直径对 V_{th} 有重要影响,根据公式:

$$V_{th} = \frac{d}{R} \sqrt{\frac{k}{\Delta\epsilon}} \tag{1}$$

不含 RAFT-M 时,由于聚合反应的发生,液晶与聚合物不相容而发生相分离,液晶以微滴的形式析出来。具有大的比表面积的体系热力学上不稳定,为了使体系趋于稳定,液晶趋向于大液滴形态。当加入 RAFT-M 后,RAFT-M 一方面与自由基结合,控制聚合物分子量及分布,最终嵌段聚合在基体中。另一方面,RAFT-M 大分子本身为一种侧链高分子液晶^[13],它与 E7 极性相近,相互作用力较大,有很好的相容性(配制样品时发现未加液晶时体系呈浑浊态,加入液晶后体系呈透明态),使 E7 分子聚集在 RAFT-M 大分子试剂周围。而对 RAFT-M 而言,E7 是其良溶剂,少量的 RAFT-M 大分子试剂在其良溶剂中,处于高分子稀溶液状态。在新相的形成过程中,RAFT-M 起到了动力学上“成核剂”的作用。虽然此时的比表面积更大,但聚合物基体的粘度迅速上升,粘度的“固定”作用使得这种热力学上不稳定的体系能够稳定存在。随着 RAFT-M 含量的上升,动力学的“成核作用”越来越强,使得形成的液滴



(c) 0 (d) 2% (e) 4%

图 4 不同 RAFT-M 含量的 PDLC 透光率和 RAFT-M 含量为 0、2%、4% 的偏光显微照片。

Fig. 4 Transmittance of PDLC films with different RAFT-M contents and POM images of the samples with RAFT-M contents 0, 2%, 4%.

越来越多,导致液晶微滴体积减小,半径下降。同时,由于液晶微滴的数目增多,体积减小,液晶与基体的接触表面积增大,锚定能也随之增大,导致了饱和电压的升高。

3.2.2 RAFT-M 对 PDLC 透光率的影响

图 4(a),(b)分别给出了 PDLC 关、开态透过率随 RAFT-M 含量的变化,表明随着 RAFT-M 含量的增加,开态和关态透光率均呈下降趋势。PDLC 关态透光率与 PDLC 中液滴直径 R 、分布密度 β 和样品盒的厚度 d 有关,如公式(2),(3)^[14]所示:

$$T = e^{-\beta R d} \quad (2)$$

$$\sigma = 2\sigma_0 \left(\frac{\pi R}{\lambda} \right)^2 \left[\frac{n(\theta)}{n_{\text{matrix}}} - 1 \right]^2 \quad (3)$$

其中 σ 是散射截面, $\sigma_0 = (\pi/4)^2 R \cdot n(\theta)$ 和 n_{matrix} 分别表示液晶和聚合物基体在观察角的折射率。 λ 是入射光的波长。由式(2)、式(3)可知,随着液

晶微滴密度的上升和液晶微滴直径的下降,关态透光率下降。在 RAFT-M 含量为 4% 以内,PDLC 的直径下降,且分布更均匀,更密集,如图 4(c),(d),(e)所示。开态下,液晶分子在锚定能的作用下不易取向,使得折射率不匹配而使得开态透光率下降,在电场加强的作用下可以抵消一部分,最终呈现出下降的趋势。

4 结 论

采用 RAFT 方法制备大分子 RAFT-M 试剂,将 RAFT 活性聚合引入到 PIPS 法制备 PDLC 中,系统地研究了 RAFT-M 含量对 PDLC 光电性能的影响。结果表明,随着 RAFT-M 含量的上升,RAFT-M 大分子在聚合过程中动力学“成核剂”作用随之增强,导致液晶微滴直径减小,使得液晶微滴分布得更加均匀和密集,导致 PDLC 开态透光率显著下降。

参 考 文 献:

- [1] Macrelli Guglielmo. Optical characterization of commercial large area liquid crystal devices [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, 39(2):123-131.
- [2] Kato Kinya, Tanaka Keiji, Date Munekazu. Reflective liquid crystal color display technologies [J]. *Electronics and Communications in Japan*, 1998, 81(8):32-40.
- [3] Lin Yi-Hsin, Ren Hongwen, Wu Shin-Tson. High contrast polymer-dispersed liquid crystal in a 90° twisted cell [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(20):4083-4085.
- [4] Fuha Andy Y G, Lin Tsung-Hsien. Electrically switchable spatial filter based on polymer-dispersed liquid crystal film [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 96(9):5402-5404.
- [5] Ren Hongwen, Fan Yun-Hsing, Wua Sand Shin-Tson. Tunable Fresnel lens using nanoscale polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(8):1515-1517.
- [6] 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]//2006 中国平板显示学术会议, 北京: 北京京东方科技集团股份有限公司, 2006:145-147.
- [7] 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(3):561-567.
- [8] 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.
- [9] 冉蓉. 二硫酯/三硫酯调控的可控自由基聚合[D]. 成都: 四川大学学位论文库, 2007:66-67.
- [10] Lee Soon Park, Ki Ryoung Ha, Lee Soon Nam. Effect of spacer length on the phase transition of polymer/LMWLC composites [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1997, 293(2):175-187.
- [11] Moad G, Chiefari J, Chong Y K, et al. Living free radical polymerization with reversible addition fragmentation chain transfer(the life of RAFT) [J]. *Polym Int.*, 2000, 49(4):993-1001.
- [12] Kundu P P, Verma G, Raina K K. Influence of different polyesters and their molecular weight on the textural and electrooptical behavior of polymer-dispersed liquid crystals [J]. *J. Appl. Poly. Sci.*, 2003, 87(2):284-289.
- [13] Finkelmann H, Happ M, Portugal M, et al. Liquid crystalline polyesters prepared by flexible spacers with rigid spiral moieties; Synthesis and characterization[J]. *Makromol. Chem.*, 1978, 179(7):2541-2626.
- [14] De Filpo G, Lanzo J, Nicoletta F P. et al. Enhanced expression of contractile endothelin ET(B) receptors in rat

contonary artery after organ culture [J]. *J. Appl. Phys.* , 1999,85(2):2894-2901.

**Preparation of Polymer Dispersed Liquid Crystal
Films Using Living Polymerization**

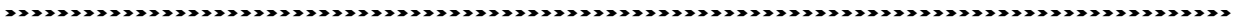
LI Ru, ZENG Wei, ZHANG Kai, PAN Cui-hong, SUN Shuo, WANG Ying-han
(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065, China, E-mail: wangyinghan@vip.sina.com)

Abstract

PDLC films were prepared with the method of PIPS(photo polymerization induced phase separation) by macro-initiator prepared by RAFA(reversible addition fragmentation chain transfer). The effect of RAFT-M on electro-optical properties of PDLC films was investigated. It was found that as the RAFT-M and photo initiator increased, both the threshold voltage and saturation voltage increased, and both the off-state transmittance and the on-state transmittance decreased.

Key words:PDLC; RAFT; electro-optical properties

作者简介:李儒(1987—),男,四川南部县人,大学本科,主要从事聚合物分散液晶的制备和性能研究。



欢迎订阅 2010 年《液晶与显示》

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国液晶学科和显示技术领域中的唯一的综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以创新性、综合性、实用性为办刊特色,内容丰富,涵盖面广,信息量大,可读性强,既是启迪科技人员开拓创新思路的参考期刊,又是从事液晶和显示技术研究与开发的广大科技人员、大专院校师生及相关领域的科技工作者进行学术交流的论坛,也是图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 40.00 元,全年 240.00 元,国内外公开发行。国内邮发代号:12—203,国内读者可在当地邮局订阅;也可通过“全国非邮发报刊联合发行部”订阅(地址:天津市大寺泉集北里别墅 17 号,邮编 300385),本刊的代号为:5074。国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅(地址:北京 399 信箱,邮编:100044),国外发行代号:4868BM。同时,《液晶与显示》编辑部将竭诚为广大读者服务,随时办理订阅。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:0431-86176059 0431-84613406

传 真:0431-84695881

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn; yjyxs@126.com

http://www.yjyxs.com