

文章编号:1007-2780(2010)01-0053-04

聚合物基体分子量及极性 对聚合物分散液晶迟滞效应的影响

胡晓阳, 杜鑫, 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(PDLC)是液晶微滴分散在聚合物基体中形成的一种新型显示材料。文章采用可逆加成断链转移(RAFT)聚合法制备大分子引发剂,引发可聚合单体甲基丙烯酸甲酯进行聚合,利用光引发聚合诱导相分离法制备了 PDLC 膜。通过改变大分子引发剂的含量和种类,研究了基体分子量及极性对 PDLC 迟滞效应的影响。实验结果显示,聚合物基体的参数对 PDLC 的迟滞效应有显著影响,迟滞效应随着基体分子量的下降而明显增大,而降低基体的极性可以明显减小 PDLC 的迟滞效应。

关 键 词: 聚合物分散液晶;迟滞效应;聚合物分子量;极性

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Influence of Polymer Matrix Molecule Weight and Polarity on Hysteresis Effect of Polymer Dispersed Liquid Crystals

HU Xiao-yang, DU Xin, WANG Ying-han*

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Sichuan 610065, China)

Abstract: Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films are particular devices consisting of micrometer-sized liquid crystal droplets dispersed in a polymer matrix. In this paper, PDLC films were prepared by photo-polymerization induced phase separation which were initiated by macroinitiator prepared by reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The influence of matrix molecule weight and polarity on the hysteresis effect of PDLCs was investigated. The results showed that parameters of the polymer matrix can significantly affect the hysteresis of PDLCs. Hysteresis increased as the molecule weight of the matrix decreased, and the decrease of the polarity of polymer matrix can efficiently reduce the hysteresis effect of PDLCs.

Key words: polymer dispersed liquid crystal; hysteresis effect; molecule weight of polymer; polarity

1 引 言

聚合物分散液晶(PDLC)是微米级液晶颗粒分布在聚合物网络中形成的光电复合材料。在合适的

电场下,PDLC 器件能够从高散射模糊状态转变为清晰透明状态^[1]。与传统的液晶显示器件相比,PDLC 显示器件具有很多优点,如不需要偏振片即可实现高亮度显示、易制成大面积柔性器件等,在大屏幕显

收稿日期:2009-08-21; 修订日期:2009-09-01

基金项目:国家自然科学基金(No. 50973067);四川大学学生创新实验项目基金

作者简介:胡晓阳(1988—),男,甘肃平凉人,在读本科生,主要从事聚合物分散液晶方面的研究。

* 通讯联系人,E-mail: wangyinghan@vip. sina. com

示、投影显示及智能玻璃等方面都颇具应用潜力^[2]。

迟滞效应存在于大多数种类的 PDLC 中,它是指 PDLC 在电压下降时同一电压所对应的透光率比电压上升时高,在电光曲线上呈现明显的“滞后”现象。迟滞效应通常以 PDLC 电光曲线上最大透光率的 50% 所对应的上升电压(V_{50+})和下降电压(V_{50-})之差 $\Delta V_{50} = V_{50+} - V_{50-}$ 表征^[3]。迟滞效应的存在使得 PDLC 在实现图像动态显示变换时,其先前显示的图像将严重影响正在显示的图像质量^[4]。

针对 PDLC 的迟滞效应,很多研究小组提出了各自的解决方法^[5-7]。目前,迟滞效应出现的机理尚不十分清楚,虽然有研究者提出了迟滞效应产生模型^[8],但并没有得到广泛的认同。迟滞效应产生的直接原因是液晶分子/微滴在回复无规取向时的滞后,这点学术界争议很少。我们认为,液晶分子之所以在回复无规取向时会有滞后,原因大体上有两种:推动液晶分子回复取向的力不足或者阻止液晶分子回复取向的力过大。因此,基体与液晶分子的相互作用力应该对迟滞效应影响很大。而基体与液晶分子最直接的作用力有两种:一是基体分子与液晶分子间的范德华力,这和基体的极性有密切关系;二是基体分子链对液晶分子的缠绕,这和基体分子量有很大关系。因此分子量和极性与迟滞效应应该有很紧密的关系,值得进行研究。

活性自由基聚合能够有效调控聚合物的分子量和结构^[9]。本文用活性自由基聚合方法之一的可逆加成断链转移(RAFT)聚合法制备了大分子引发剂,用其引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)制备 PDLC,通过改变大分子引发剂的含量和种类来控制基体分子量及极性,研究了基体分子量及极性对 PDLC 迟滞效应的影响。所获得的实验结果对进一步阐明迟滞效应出现机理具有一定的参考价值。

2 实 验

2.1 原料

向列型液晶 E7($n_o = 1.521$, $\Delta n = 0.22$, $T_{N-1} = 60\text{ }^\circ\text{C}$)为石家庄科润显示材料有限公司产品; MMA 为天津博迪化工有限公司产品,纯度 $\geq 99.5\%$; 苯乙烯(St)为广东光华化学厂有限公司产品,纯度 $\geq 98\%$; 偶氮二异丁腈(AIBN)及其他试剂直接使用外购产品; 三硫代碳酸酯根据文

献^[9]合成。

2.2 大分子引发剂的制备

将 MMA、三硫代碳酸酯和 AIBN 按一定比例加入聚合管中,加入一定量的 DMF 使其溶解,通氮气 10~15 min,封管,放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的油浴锅中反应 24 h 后取出并用冰水冷却停止聚合,待聚合管冷却后取出并打破,用甲醇沉淀聚合物,产物抽滤后置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中烘干,得到大分子引发剂 RAFT-PMMA。大分子引发剂 RAFT-PS 的制备过程同上。

2.3 PDLC 的制备

将 MMA 单体与大分子引发剂、液晶按照所需比例配制成功相体系,然后使用毛细管吸取一定量样品灌注到由 ITO 导电玻璃制备的液晶盒(盒厚为 $20\text{ }\mu\text{m}$)中,置于高压汞灯下充分固化。

2.4 PDLC 性能的测试

在改装过的 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)上测试样品的电光特性,以空气作为参比。

3 结果与讨论

3.1 基体分子量对 PDLC 迟滞效应的影响

图 1 是大分子引发剂 RAFT-PMMA 含量不同的 PDLC 的电光曲线。从图中可以看出,使用 RAFT-PMMA 制备的 PDLC 具有很明显的迟滞效应,电压下降时的电光曲线和上升时的有较大偏移。随着大分子引发剂含量的增加,迟滞效应增大。

在 RAFT 聚合中,基体分子量 M_n 可用公式(1)预测(以 RAFT-PMMA 为例)^[10]:

$$M_n = \frac{[\text{monomer}]_0 \times M_m \times \text{conversion}}{[\text{RAFT-PMMA}]_0} + M_{\text{RAFT-PMMA}} \quad (1)$$

其中 $[\text{monomer}]_0$ 和 $[\text{RAFT-PMMA}]_0$ 分别是单体和 RAFT-PMMA 的起始质量分数; M_m 和 $M_{\text{RAFT-PMMA}}$ 分别是单体和 RAFT-PMMA 的分子量。

由公式(1)可知,大分子引发剂含量 $[\text{RAFT-PMMA}]_0$ 上升将引起基体分子量 M_n 下降,因此,大分子引发剂含量增大导致迟滞效应加大就意味着基体分子量下降将导致迟滞效应的增加。根据图 1 的 PDLC 电光曲线可以得到如图 2 所示的迟滞效应 ΔV_{50} 随大分子引发剂含量的变化曲线。

可以看出,随着大分子引发剂含量的增加,即基体分子量的下降,PDLC 的 ΔV_{50} 呈现明显的上升趋势。以上结果表明,基体分子量是影响 PDLC 迟滞效应的重要因素,利用活性自由基聚合可以调控基体的分子量,进而控制 PDLC 迟滞效应。

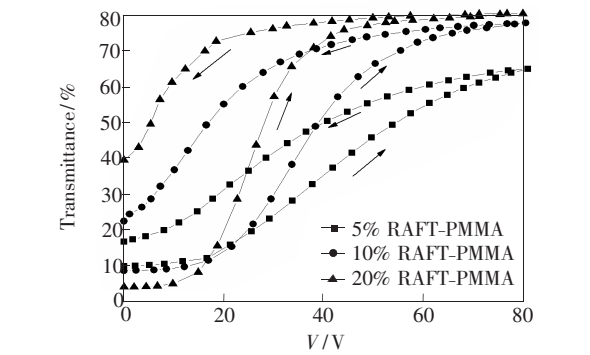


图 1 大分子引发剂含量不同的 PDLC 的电光曲线
Fig. 1 Electric-optical curves of PDLCs with different macroinitiator concentration

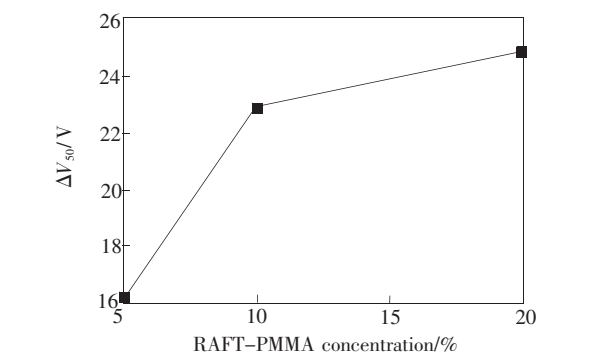


图 2 PDLC 的 ΔV_{50} 随大分子引发剂含量的变化
Fig. 2 Relation between macroinitiator concentration and ΔV_{50} of PDLCs

由于目前对分子量影响 PDLC 电光性能的机理缺少系统研究,所以分子量影响迟滞效应的机理尚不明确。根据已经拥有的一些研究结果分析,分子量对迟滞效应的影响可能是由于不同分子量的基体对液晶分子的缠绕程度不同。液晶分子的电场取向会造成缠绕链的弹性形变,在电场降低时缠绕链的形变逐渐回复,同时带动被缠绕的液晶分子回归初始取向。当分子量降低时,液晶分子被缠绕的几率降低,因此在电压降低时没有足够的外力使液晶分子快速回到初始状态,形成迟滞现象。

3.2 基体极性对 PDLC 迟滞效应的影响

图 3 是 RAFT-PMMA 质量分数为 10% 的 PDLC 和 RAFT-PS 质量分数为 10% 的 PDLC 的

电光曲线。有研究表明,聚合物玻璃化温度对于 PDLC 的迟滞效应有显著的影响^[11]。因此,实验中选用了玻璃化温度接近而极性差异很大的两种大分子引发剂 RAFT-PMMA 和 RAFT-PS 分别引发 MMA 制备 PDLC,这样得到的 PDLC 基体分子链的玻璃化温度接近而极性差异很大,通过对比两种 PDLC 的性能就可以得知基体极性对 PDLC 迟滞效应的影响。从图 3 可以发现,用极性小的 RAFT-PS 制备的 PDLC 的迟滞效应明显小于用极性大的 RAFT-PMMA 制备的 PDLC 的迟滞效应,说明基体的极性对 PDLC 的迟滞效应有显著影响,降低基体的极性有利于减小 PDLC 的迟滞效应。

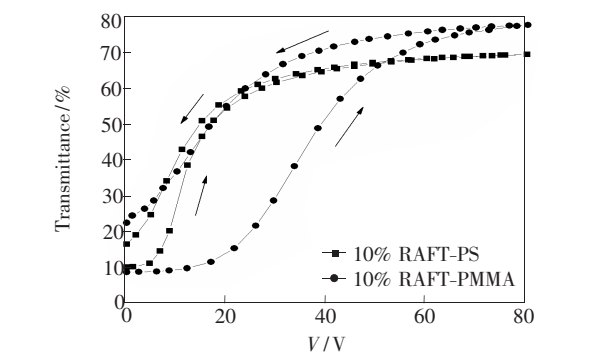


图 3 不同极性大分子引发剂制备的 PDLC 的电光曲线
Fig. 3 Electric-optical curves of PDLCs with different kinds of macroinitiator

产生这种现象的原因可能在于:液晶分子在电场作用下取向后,会与周围的基体分子产生作用力(范德华力)。电压下降时,范德华力会抵消一部分能使液晶分子回复取向的外力,从而液晶分子的回复就会存在一个电压的滞后。这个作用力越小,能抵消的回复力就越少,因此降低分子的极性后,迟滞效应明显降低。

4 结 论

使用大分子引发剂引发 MMA 制备 PDLC,通过改变大分子引发剂的含量和种类研究了基体分子量及极性对 PDLC 迟滞效应的影响。实验结果显示,聚合物基体的参数对 PDLC 的迟滞效应有显著的影响,迟滞效应随着基体分子量的下降而明显增大,而降低基体的极性可以明显地减小 PDLC 的迟滞效应。文中对这两种现象从理论上做出了解释。

参 考 文 献:

[1] 范星河,谢晓峰,Hatat Y. 溶剂法制备聚合物分散液晶膜 [J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(3):169-171.

[2] Drzaic Paul S. *Liquid Crystal Dispersions* [M]. Singapore: World Scientific Publishing Company,1995.

[3] Bouteiller L,Le Barny P. Polymer-dispersed liquid crystals: Preparation, operation and application [J]. *Liq. Cryst.* , 1996,21(2):157-174.

[4] 任洪文,凌志华,黄锡珉. PDLC 器件显示迟滞效应的改善 [J]. 液晶与显示,2000, 15(1):40-45.

[5] Yamada N,Hirai T,Ohnishi N, *et al.* Electro-optical properties of PDLC cells containing fluorinated polymer [C]// Tokyo,Japan:The Institute of Television Engineers of Japan,1992:695-698.

[6] Yamada N,Ohnishi N,Kondo M, *et al.* Electro-optical properties of PDLC cells [C]//*SID'93 Digest*,California, USA;SID,1993:401-403.

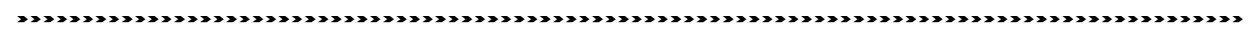
[7] Niiyama S,Hirai Y,Kumai H, *et al.* A hysteresis-less LCPC device for a projection display [C]//*SID'92 Digest*, California, USA;SID,1992:575-578.

[8] Drzal P S. A new director alignment for droplets of nematic liquid crystal with low bend-to-splay ratio [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,1988,154:289.

[9] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents [J]. *Macromolecules*,2002,35:6754-6756.

[10] He J,Yan B,Wang YH. RAFT copolymerization as a means to enhance the electro-optical performance of polymer dispersed liquid crystal films [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* , 2007,45:4144-4149.

[11] Daniela C, Marialuigia M, Fiore P N, *et al.* Surface anchoring, polarization fields and memory states in polymer dispersed liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.* , 2001,28(2):287-290.



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惟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