

文章编号:1007-2780(2010)01-0049-04

表面活性剂对聚合物分散液晶光电性能的影响

张 凯, 杜 鑫, 李 儒, 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: 为了调控聚合物分散液晶(PDLC)中聚合物基体和液晶微滴的界面作用,降低锚定能,以聚丙烯酸甲酯(PMA)为基体,E7 为分散相,并加入了不同含量的硬脂酸(SA)表面活性剂,采用聚合物诱导相分离法制备了 PDLC,并对 PDLC 的光电性能进行了测试。研究发现,PDLC 的电光性能随着 SA 含量的增加而改善,但当 SA 的含量达到一定值后,液晶微滴出现“岛聚”现象,光电曲线出现一个转折点。实验结果表明,表面活性剂可以调控聚合物和液晶微滴的界面作用,降低锚定能,从而改善 PDLC 的光电性能。

关 键 词: 聚合物分散液晶;表面活性剂;硬脂酸;界面作用;锚定能

中图分类号: O753+.2 **文献标识码:** A

Effect of Surfactant on Electro-Optical Property of Polymer Dispersed Liquid Crystal

ZHANG Kai, DU Xin, LI Ru, YAN Bin, WANG Ying-han*

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

Abstract: Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) is a kind of new display material. It has a lot of advantages. Anchoring energy, as an important factor of PDLC, has a great influence on electro-optical properties. In this letter, a small amount of stearic acid (SA) was added into PDLC. With the increase of SA, the anchoring energy was reduced, which leads to a reduction in driving voltages and an improvement in the ON state transmittance. However, the ON state transmittance decreased when the concentration of SA exceeded 0.5%. Besides, with the decrease of anchoring energy, the hysteresis increased. It demonstrated that SA do reduced the anchoring energy and improved electro-optical properties of PDLC.

Key words: polymer dispersed liquid crystal; surfactant; stearic acid; anchoring energy

1 引 言

聚合物分散液晶(PDLC)是以小分子液晶为分散相,高分子基体为连续相的新型复合光电高分子材料。未加电场时,聚合物基体和液晶的折射率因失配而呈现不透明状态;在外加电场作用

时,各向异性的液晶分子会沿电场方向取向,若液晶分子的光学折射率和基体的光学折射率匹配,PDLC 膜就会呈现透明状态^[1-12]。这种器件具有不需要偏振片、制备工艺简单等优点,故在大面积显示器件、投影显示及智能玻璃等方面都颇具开发潜力^[1]。

收稿日期:2009-06-10; 修订日期:2009-07-03

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

作者简介:张凯(1986—),男,四川绵阳人,大学本科,主要从事聚合物分散液晶的制备与性能研究。

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

S. S. Shim 等^[5]在其研究中发现,在全息聚合物分散液晶(HPDLC)中加入不等量的表面活性剂可以降低液晶与基体的界面作用,从而降低其阈值电压。Ju Yeon Woo 等^[6]在 HPDLC 体系中加入了辛酸作为表面活性剂,由计算结果和实验现象,他们推测辛酸在分相过程中包裹了液晶微滴,同样得到表面活性剂可以改变相界面作用的结果。界面作用力减小导致锚定能减小,从而使得 HPDLC 的阈值电压降低。现在,表面活性剂在 PDLC 中的应用还很少。本文采用聚合物诱导相分离法制备 PDLC,以聚丙烯酸甲酯(PMA)为基体,E7 为分散相,并在其中添加了脂肪酸(SA)表面活性剂,研究了表面活性剂的用量对 PDLC 光电性能的影响。

2 实 验

2.1 试剂

实验中所用的化学试剂主要有丙烯酸甲酯(MA,天津博迪化工有限公司,纯度 $\geq 99.5\%$)、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)、硬脂酸(SA,上海外岗化工工厂)和光引发剂 1104。

2.2 PDLC 的制备

将可聚合的单体、光引发剂、表面活性剂和液晶按照所需比例配制成试样,各组分配比如表 1 所示。

表 1 试样配料比例
Table 1 Experimental formulation

Sample	MA(g) ^①	E7 (g)	SA (1×10^{-4} g)	Concentration of SA(%)
1	0.034 4	0.036 6	0	0
2	0.035 6	0.034 7	1.78	0.25
3	0.033 2	0.034 0	3.28	0.50
4	0.034 0	0.033 6	6.80	1.00

① 光引发剂 1104 占单体 MA 的质量分数为 1%

在超声波发生器中处理使试样成为均相体系。然后用毛细玻璃管吸取一定量的混合物灌注于由 ITO 导电玻璃制成的液晶盒中(盒厚 20 μm ,用玻璃微球控制厚度),将灌好的液晶盒置于高压汞灯下 20 cm 处,充分固化 40 min。

2.3 PDLC 光电性能的测试

光电性能测试在改装过的 Tu-l8l0 紫外可见

分光光度计(北京普析通用仪器有限公司生产)上进行,550 nm 可见光为测试波长,以空气为参比,逐次递变所加电压,同时记录 PDLC 的光透过率。PDLC 膜的形态观察在 XP6-910024 偏光显微镜上进行。

3 结果与讨论

图 1 为每个试样在经历了升、降压测试后的光电曲线。从图 1 中可以看出,随着 SA 质量分数的增加,PDLC 的阈值电压和驱动电压逐渐减小,开态透过率和聚合物的迟滞效应逐渐增大。但试样 4(SA 的质量分数 $>0.5\%$)的电光性能较试样 2、试样 3 差,电光性能出现转折。

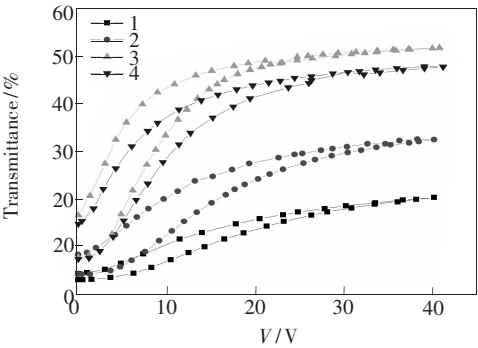


图 1 不同 SA 质量分数下,PDLC 在升降压下的光电曲线。(1)0;(2)0.25%;(3)0.5%;(4)1%。

Fig. 1 Electro-optical response curves of PDLC films with different mass fraction of SA. (1) 0;(2) 0.25%;(3) 0.5%;(4)1%。

H. Nomura 等人^[7]通过改变 MMA 与 MA 共聚物的比例组成从而改变界面的锚定能,得出锚定能的降低会导致 PDLC 驱动电压降低的结论。SA 有表面活性剂的作用,在基体中加入 SA,

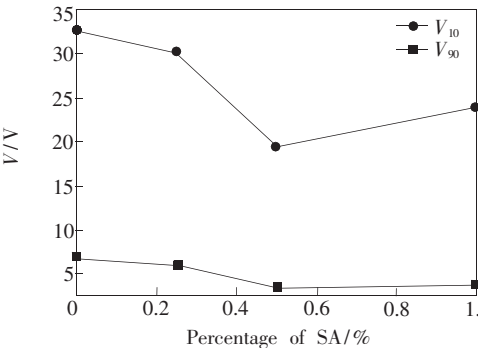


图 2 SA 含量对阈值电压 V_{10} 和饱和电压 V_{90} 的影响
Fig. 2 Curves of threshold voltage V_{10} , saturation voltage V_{90} as a function of SA mass fraction

其能在固化过程中分布于基体相与液晶相的界面处^[6],减少聚合物基体与液晶微滴之间的相界面作用,降低锚定能,使得阈值电压和饱和电压随着 SA 质量分数的增加而逐渐降低。但是,当 SA 质量分数超过 0.5%后,阈值电压和饱和电压下降不明显,甚至出现了不同程度的增加。此时,SA 质量分数已经超过表面活性剂临界胶束浓度(CMC),多余的 SA 形成胶束,所以表面活性剂的作用不再突出。图 2 为 SA 质量分数对阈值电压和饱和电压的影响曲线。

图 3 为 SA 质量分数对试样开态透过率的影响。可以看出开态透过率随着 SA 质量分数的增加而呈现先上升后下降的态势。这是由于锚定能的减少,一方面使在同样大小的电场作用下,更多的液晶微滴沿电场方向取向,另一方面也使得原来因界面作用太强而不能在电场下取向的液晶微滴能够取向,从而导致开态透过率增加。但是,当 SA 的质量分数超过 0.5%后,PDLC 开态透过率

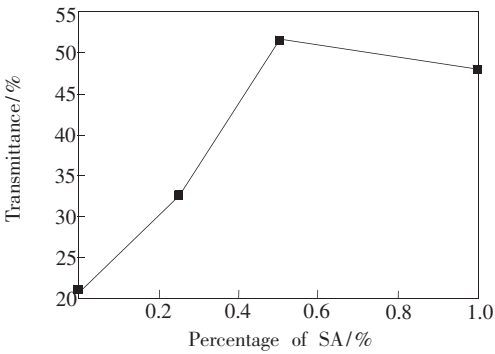


图 3 SA 含量对开态透过率的影响

Fig. 3 Curves of T_{on} as a function of SA mass fraction

却出现了下降。

图 4 为不同 SA 含量的试样在未加电压下的偏光照片。通过观察 PDLC 的 POM 照片发现,4 号试样中液晶微滴出现“岛聚”现象,即聚合物基体中的液晶微滴分散相出现了不均匀分布的胞状结构,类似于海岛。

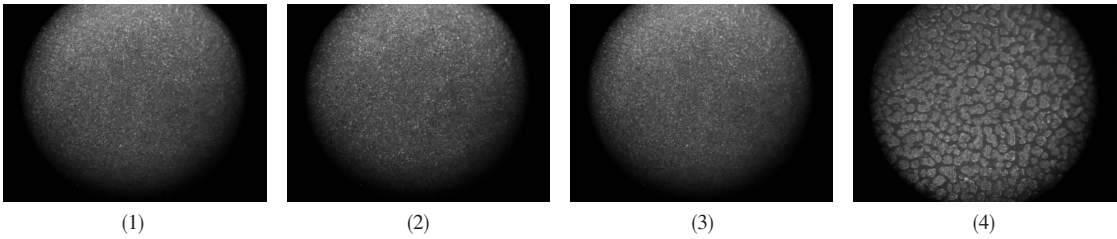


图 4 不同 SA 含量下 PDLC 的偏光照片。(1)0%;(2)0.25%;(3)0.5%;(4)1%。

Fig. 4 POM images of PDLC with different mass fraction of SA. (1)0%; (2)0.25%; (3)0.5%; (4)1%。

图 5(A)~(C)分别给出了 4 号试样在 0,5,10 V 电压下的偏光照片,在电场作用下,“岛”状物只有内部的液晶部分沿电场方向取向而透光,

周围的液晶受电场作用很小而出现取向不充分,开态透光率反而较 3 号试样低。所以,当 SA 含量超过 0.5%后,PDLC 的开态透过率不升反降。

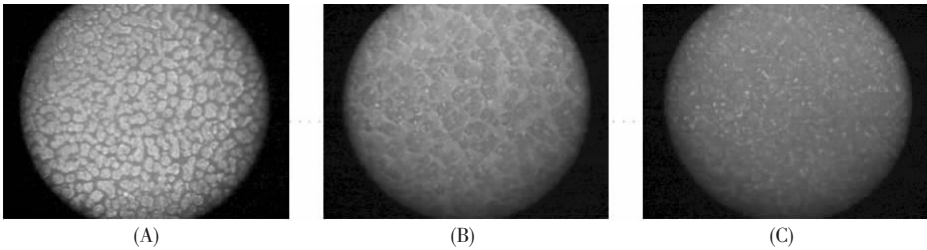


图 5 4 号试样在不同电压下的偏光照片:(A) 0;(B) 5 V;(C) 10 V。

Fig. 5 POM images of sample 4 with different voltages. (A) 0;(B) 5 V;(C) 10 V。

此现象发生的原因可能是:单体 MA 和 E7 可以完全互溶,但是聚合物基体 PMA 与液晶 E7 为高度不相容体系。在紫外固化过程中,随着聚

合物基体聚合度的增加,液晶与聚合物基体的相容性减弱,开始逐渐析出。加入的 SA 包裹住析出的液晶微滴,当 SA 质量分数超过 0.5%后,液

晶微滴已经全部被 SA 所包裹。剩余的 SA 形成胶束而分布于聚合物基体中,起到“增塑剂”的作用。聚合物基体分子链在固化过程中,被“冻结”的速度减慢,从而使液晶微滴有足够的时间发生聚集而形成“岛聚”现象。

同时,加入 SA 后,由于锚定能的减少,当去掉电场后,在电场作用下取向的液晶微滴很难在短时间内回复到原来的无序状态,故而造成迟滞效应增大。

此外,1~4 号试样的对比度($T_{\text{on}}/T_{\text{off}}$)分别为 6.55,7.55,6.61,6.4,可见 SA 含量对对比度的影响不大。

参 考 文 献:

- [1] Spruce G, Pringle R D. Polymer dispersed liquid crystal(PDLC)films [J]. *Electronics and Communication Engineering Journal*, 1992,4(2): 91-100.
- [2] Patnaik S S, Pachter R. Anchoring characteristics and interfacial interactions in polymer dispersed liquid crystal: A molecular dynamics study [J]. *Polymer*, 1999, 40(23):6507-6519.
- [3] Higgins D A. Probing the mesoscopic chemical and physical properties of polymer-dispersed liquid crystal [J]. *Advanced Materials*, 2000,12(4):251-264.
- [4] 马骥,刘永刚,胡立发. 交联剂对聚合物/液晶光栅的影响 [J]. *液晶与显示*,2005,20(4):273-277.
- [5] Shim S S, Woo J Y, Kim K H, *et al.* Effects of surfactant and molecular weight of polyol on grating formation and switching of holographic PDLC [J]. *Adv. Technol*, 2008,19:1550-1557.
- [6] Woo J Y, Kim B K. Surfactant effects on morphology and switching of holographic PDLCs based on polyurethane acrylates [J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2007,8:175-180.
- [7] Nomura H, Suzuki S, Atarashi Y. Interfacial interaction between nematic liquid crystal and polymer in the composite film consisting of nematic liquid crystal and connected polymer microspheres [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30(2):327-330.
- [8] Klosterman J, Natarajan L V, Tondiglia V P, *et al.* The influence of surfactant in reflective HPDLC gratings [J]. *Polymer*, 2004,45:7213-7218.
- [9] 任娇燕,冯亚云,崔宏青,等. 采用复合催化剂体系制备 PDLC 及其性能研究 [J]. *液晶与显示*, 2008,23(1): 39-42.
- [10] 郭福忠,郑致刚,宋静,等. 表面活性剂含量对全息聚合物分散液晶光栅电光性能的影响 [J]. *光子学报*, 2008,37(9):1730-1733.
- [11] Liu Y J, Sun X W, Dai H T, *et al.* Effects of surfactant on the electro-optical properties of holographic polymer dispersed liquid crystal bragg gratings [J]. *Optical Materials*, 2005,27:1451-1455.
- [12] 宋静,刘永刚,郑志刚,等. 增塑剂对全息聚合物分散液晶光栅衍射性能的影响 [J]. *液晶与显示*, 2008,23(5): 545-548.

4 结 论

(1)SA 的引入有助于降低基体和液晶的界面作用力,减小锚定能,从而降低了 PDLC 的阈值电压和驱动电压,增加了试样的开态透过率;同时,迟滞效应也相应增加。

(2)当 SA 的含量超过 0.5%后,阈值电压、驱动电压出现了上升,基体中的液晶微滴出现聚集,形成“岛状”分布,且在电场作用下取向不充分,使得开态透过率降低,光电性能出现转折。

(3)在试验误差范围内,试样的对比度受 SA 的影响不大,均维持在 6.5~7.5 之间。