

文章编号:1007-2780(2010)04-0554-04

添加液晶对 PDLC 膜电-光性能参数的影响

王丽萍, 许 锐, 黄顺刚, 马 征
(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以甲基丙烯酸 β 羟乙酯为聚合单体, 以 SLC 7011-100 为液晶材料, 利用紫外光聚合分相法制备了 PDLC 薄膜。通过调节单体和液晶成分的比例, 在尽可能提高膜的对比度的情况下降低驱动电压, 以获得电-光性能良好的 PDLC 膜。分别向体系添加壬烷氧基和癸烷氧基联苯氰基液晶、烷基联苯氰基类液晶 5CB 和 8CB, 考察了 PDLC 膜电-光性能的变化, 结果表明, 添加液晶的含量和分子结构对 PDLC 膜的折射率、对比度等电-光性能参数有较大影响。

关 键 词: 聚合物分散液晶; 电-光性能; 折射率; 对比度

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Effect of Added Liquid Crystal on Parameters of Electro-Optical Properties of PDLC Films

WANG Li-ping, XU Ri , HUANG Shun-gang, MA Zheng
(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Polymer-dispersed liquid crystal (PDLC) films were prepared by using β -hydroxyethyl acrylate and SLC 7011-100 as starting monomer and liquid crystal (LC), respectively, via polymerization-induced phase separation. To decrease driving voltage while keeping a high contrast ratio and obtain a PDLC film with good electro-optical properties, various ratios of monomer and LC were tested. Investigation of the relationship between LC and electro-optical properties suggests that the content and molecular length of the LC added have large effect on the parameters of electro-optical properties such as reflective index and contrast ratio.

Key words: PDLC; electro-optical property; reflective index; clearing point

1 引 言

聚合物分散液晶(PDLC)具有良好的电-光特性, 有高敏感性、宽动态范围、高分辨率、快速响应等特点, 已经用于大面积显示器和高清晰的显示屏等, 在投影电视、大面积可控窗帘、光开关、光学调制器以及无需偏振片的高亮度液晶显示器等领域有很大发展潜力和优势^[1-3]。

PDLC 薄膜的光学特性很大程度上依赖于向列相液晶在垂直方向上的折射率 $n_{\perp}$ 与聚合物基体的折射率 n_p 的匹配。实际上 $n_{\perp}$ 与 n_p 常因不能很好地匹配而导致 PDLC 膜在开态时呈现模糊。因此, 优化 PDLC 膜的折射率匹配关系, 改善其电-光特性和显示品质有利于拓宽 PDLC 膜的应用^[4-6]。本文采用紫外光聚合分相法制备 PDLC 膜, 研究了添加不同结构的液晶对 PDLC

收稿日期: 2010-03-18; 修订日期: 2010-05-12

基金项目: 教育部重点项目(No. 104187); 国家自然科学基金资助项目(No. 20773012)

作者简介: 王丽萍(1966—), 女, 辽宁阜新人, 博士, 副教授, 主要从事聚合物分散液晶和纳米材料方面的研究。

膜的折射率、对比度等电-光性能参数的影响。

2 实 验

2.1 化学原料

液晶材料包括 7011-100 型液晶(清亮点为 68 ℃, Δn 为 0.148, 石家庄实力克液晶有限公司)、壬烷氧基和癸烷氧基联苯氰基类液晶、烷基联苯氰基类液晶 5CB 和 8CB。甲基丙烯酸 β 羟乙酯作为聚合单体, 安息香双甲醚为引发剂。

2.2 PDLC 薄膜的制备

采用聚合分相法来实现相分离制备 PDLC 膜。典型制备过程如下: 将甲基丙烯酸 β 羟乙酯与液晶按一定比例混合均匀, 加入占总质量 5% 的引发剂, 形成均相溶液并涂布于一块 ITO 膜基片上, 用 20 μm 的间隔物(spacer)控制薄膜厚度, 加盖另一基片, 然后用紫外光照射 5 min 引发单体的自由基聚合并进行固化。

2.3 测试

将 PDLC 薄膜中的液晶用环己烷洗掉, 经干燥、喷碳后, 采用扫描电子显微镜(SEM, CAM-BRIDGE S160)观察 PDLC 膜的聚合物网络形貌。采用 LCT-5016C 型液晶综合参数测试仪(长春联诚仪器有限公司)测定 PDLC 膜的电-光性能。采用阿贝折射仪测定 PDLC 膜的折射率。

3 结果与讨论

3.1 SLC 7011-100 液晶与单体的配比

图 1 为不同酯含量下制备的 PDLC 膜的对比度曲线。由图 1 可见, 当酯的含量为 30% (质量分数) 时, PDLC 膜的对比度最高。虽然酯含量为 10% (质量分数) 时, 膜的对比度也较高, 但此时液

晶含量过高(已达 90%), 液晶呈连续相分布, 高的对比度主要是由于加电场时有较高的透过率, 而无电场时光散射态不强所造成。因此, 为制得有较强光散射态的 PDLC 膜, 将酯的含量确定为 30% (质量分数)。

为观察相分离后 PDLC 膜的网络结构, 对样品进行了 SEM 测试, 如图 2 所示。在图 2(c) 和 (d) 中, 几乎没有明显的网孔出现。这可能是由于酯的含量增加, 使液晶含量相对减少, 导致单体聚合分相时液晶微滴过小, 故网孔很小以至于在 SEM 中不明显。图 2(b) 中, 网孔分布的相对均匀, 大多数网孔的直径分布在 1~3 μm , 这说明酯的含量为 30% (质量分数) 时的网络结构较好。实验表明当网孔直径在上述范围时能得到较好的对比度和较低的驱动电压。

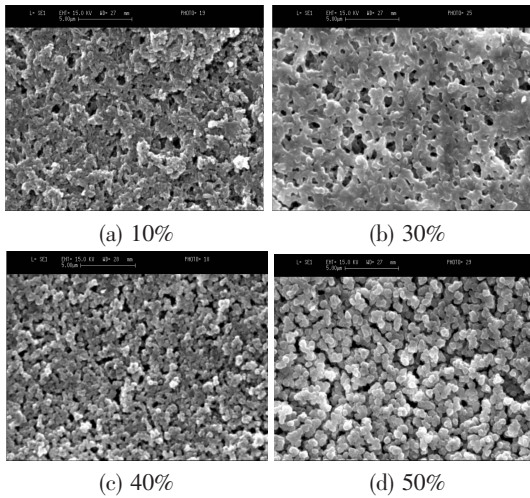


图 2 不同单体配比下 PDLC 膜的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of PDLC films with various ratios of monomer

3.2 添加烷氧基系列液晶的影响

表 1 为添加壬烷氧基和癸烷氧基联苯氰基液晶后 PDLC 膜的综合性能参数。从表 1 可见, 加入甲基丙烯酸 β 羟乙酯后, 液晶的清亮点明显降低。这是因为单体的加入使原来的液晶体系被“稀释”, 液晶分子间的作用力降低, 在较低的温度下即可实现 N $\rightarrow$ I 的转变。从表 1 还可看出随着壬烷氧基和癸烷氧基类液晶添加量的增加, 混晶的 Δn 值有所增大, 混晶的清亮点也有所变化。液晶折射率的增加可能是由于所添加液晶的 Δn 大于 SLC 7011-100 液晶的 Δn 值的缘故。

一般来说, 清亮点越低, 所得 PDLC 膜的对比

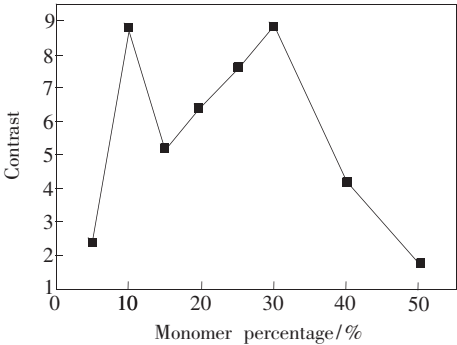


图 1 不同单体配比下 PDLC 膜的对比度曲线
Fig. 1 Contrast curve of PDLC films with various ratios of monomer

表 1 添加烷氧基类液晶后 PDLC 膜的综合性能参数

Table 1 Parameters of PDLC films containing alkoxy liquid crystals

混晶中 含量(%)	混晶清 亮点(℃)	加酯后清 亮点(℃)	Δn	对比度
壬 5%	66.60	11.5	0.168 8	2.38
壬 10%	66.17	12	0.171 6	4.41
壬 15%	66.35	13	0.174 1	3.44
癸 5%	66.42	11.5	0.169 8	2.37
癸 10%	66.16	12	0.172 0	4.68
癸 15%	66.88	13	0.174 2	3.17

度越好。清亮点的降低使得添加的液晶与基体各成分间的作用力减小。在对 PDLC 膜施加电场之后,由于内部的作用力小,液晶分子的有序化更容易,因此清亮点的降低对 PDLC 膜的电-光性能会产生影响。图 3 为添加不同量的癸烷氧基类液晶制备的 PDLC 膜的电-光响应曲线。从图 3 可见,液晶添加量为 10%(质量分数)的体系对比度最高。

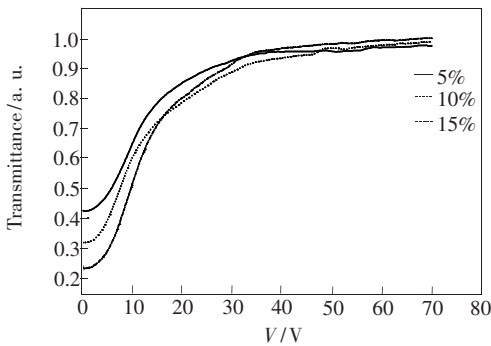


图 3 癸烷氧基类液晶 PDLC 膜的电-光性能曲线

Fig. 3 Electro-optical properties of PDLC films containing decoxy liquid crystals

图 4 为图 3 样品的 SEM 照片,从中可以看出液晶微滴的变化情况。当添加量为 10%(质量分数)时样品的网孔分布较均匀,直径约为 5 μm 左右。添加量为 15%(质量分数)时样品的网孔较小,这可能是由于较多量液晶加入后体系的黏度增大,使聚合过程中自由基或聚合中间物的自扩散速率减少,导致相分离不完全。对于添加壬烷氧基类液晶的 PDLC 膜的电-光曲线和 SEM 测试也有同样结果,这说明在相同条件下分子链长度

相近的两种烷氧基类液晶对 PDLC 膜性能的影响是一致的。

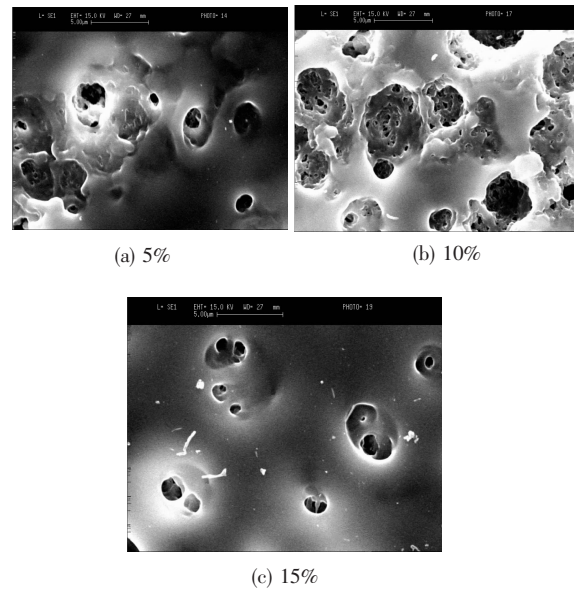


图 4 添加癸烷氧基类液晶的 PDLC 膜的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of PDLC films containing decoxy liquid crystals

3.3 添加烷基系列液晶的影响

表 2 为添加不同量烷基类液晶 5CB 和 8CB 的 PDLC 膜的综合性能参数。通过对添加同种液晶 10%、20%和 30%(质量分数)样品的数据进行分析可知混晶的清亮点随液晶添加量的增加而降低,加入甲基丙烯酸 β 羟乙酯后,整个体系的清亮点均大幅度降低。混晶的 Δn 值较 SLC 7011-100 的 Δn 值均有所增大,但 Δn 随液晶添加量的变化不明显。

图 5 为添加不同含量的 8CB 液晶制备的 PDLC 的电-光响应曲线。从图 5 可见,液晶含量

表 2 添加烷基液晶的 PDLC 膜的综合性能参数

Table 2 Parameters of PDLC films containing alkyl liquid crystals

液晶	混晶中 含量(%)	混晶清 亮点(℃)	加酯后清 亮点(℃)	Δn	对比度
5CB	10	61.97	1	0.170 0	7.03
5CB	20	57.24	3	0.172 9	1.60
5CB	30	49.98	5	0.169 6	1.58
8CB	10	60.77	8	0.167 1	7.64
8CB	20	56.95	5	0.167 4	7.22
8CB	30	53.28	2	0.167 6	8.70

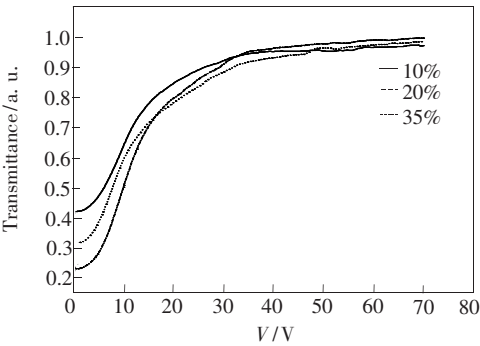


图 5 添加 8CB 液晶的 PDLC 膜的电-光性能曲线
Fig. 5 Electro-optical properties of PDLC films contain- ing various ratios of 8CB liquid crystal

为 30% 的 PDLC 膜的对比度相对较高。图 6 是添加 8CB 液晶的 PDLC 膜的 SEM 照片。由图 6 可见添加量为 30% 的 PDLC 膜的网孔比较均匀, 网孔直径在 5 μm 左右。添加量为 10% 和 20% 的样品中聚合物密集, 很难看到网孔, 这是相分离不完全的结果。

加入烷基类液晶 5CB 和 8CB 后, 混晶的 Δn 值都有所提高。5CB 和 8CB 在分子链长度上相差 3 个 C 原子, 在添加量相同的情况下, 5CB 和 8CB 对 PDLC 的对比度的影响区别较大, 其中添加 8CB 液晶的 PDLC 膜的对比度最好。这可能是添加 8CB 的混晶的折射率与聚合单体最为接近的缘故。

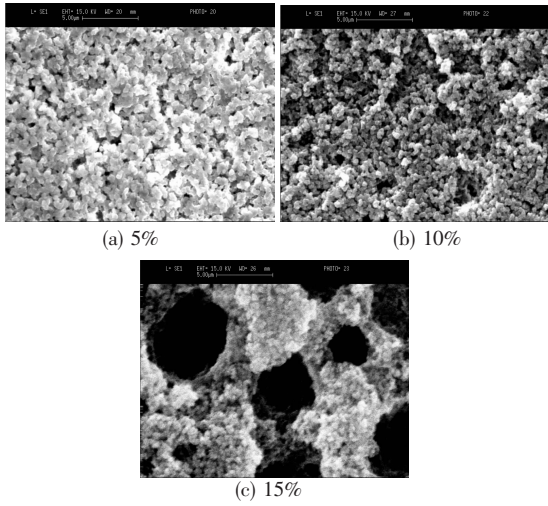


图 6 添加 8CB 液晶的 PDLC 膜的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of PDLC films containing various ratios of 8CB liquid crystal

4 结 论

添加烷氧基类液晶对 PDLC 体系电-光性能参数影响较大, 导致膜的对比度有所下降, 混晶的 Δn 值提高。分子链长度相差很小的壬烷氧基和癸烷氧基液晶对 PDLC 膜性能的影响一致。添加烷氧基液晶 5CB 和 8CB 使混晶的 Δn 值提高。在含量相同的情况下, 添加 8CB 液晶的 PDLC 膜的对比度较大。添加烷氧基类液晶和烷基类液晶均可使混晶的清亮点降低, 对于添加同种液晶的膜, 清亮点越低, 其对比度越高。

参 考 文 献:

[1] Kyu T, Chiu H W. Morphology development during polymerization-induced phase separation in a polymer dispersed liquid crystal polymer [J]. *Polymer*, 2001, 42:9173-9185.
[2] Bunning T J, Natarajan L V, Tondiglia V, *et al.* Morphology of reflection holograms formed in situ using polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Polymer*, 1996, 37(14):3147-3150.
[3] 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):21-25.
[4] Patnaik S S, Pachter R. Anchoring characteristics and interfacial interactions in a polymer dispersed liquid crystal: a molecular dynamics study [J]. *Polymer*, 1999, 40(23):6507-6519.
[5] 钱祥忠. PDLC 膜电学特性的研究[J]. *液晶与显示*, 2001, 16(1):23-25.
[6] 刘国柱, 黄子强, 杨文君, 等. 低阈值电压聚合物分散性液晶膜的电光特性[J]. *液晶与显示*, 2009, 24(3):383-388.