

文章编号: 1007-2780(2011)03-0306-05

聚合物分散胆甾相液晶相形态调控与光电性能

夏 亮^{1, 2}, 徐 琼^{1, 2}, 陆红波¹, 唐龙祥², 邱龙臻^{1*}

(1. 特种显示技术教育部重点实验室, 特种显示技术国家工程实验室, 现代显示技术省部共建国家重点实验室培育基地,

安徽 合肥 230009, E-mail: uliangxia@163.com;

2. 合肥工业大学 化学工程学院 高分子科学与工程系, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 采用紫外光聚合诱导相分离方法制备了聚合物分散胆甾相液晶膜, 系统研究了固化光强和固化温度等制备条件对薄膜的相形态的影响, 并探讨了薄膜相形态与反射率的关系。研究表明: 固化光强较低时相分离较完全, 产生的液晶微滴尺寸较大, 聚合物与液晶的界面非常光滑; 增加光强会使液晶微滴尺寸变小, 界面变粗糙, 膜反射率逐步降低。相形态与固化温度的关系较为复杂: 在温度较低时, 液晶以圆形液滴的形式分散在聚合物基体中; 随着固化温度升高, 液晶液滴逐渐变大, 并在 40 ℃ 时形成了连续的液晶层和聚合物层的分层结构; 进一步升高温度, 则形成了三维的聚合物网络结构, 液晶相贯穿其间。膜的反射率先随着固化温度的升高逐渐升高, 而后又降低。固化光强为 0.01 mW/cm², 固化温度为 40 ℃ 时, 反射率达到最大值 32.2 %。

关 键 词: 聚合物分散胆甾相液晶; 相形态; 光电性能

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/JYXS20112603.0306

Controlling of Phase Morphologies and Electro-Optical Properties of Polymer Dispersed Cholesteric Liquid Crystal

XIA Liang^{1, 2}, XU Qiong^{1, 2}, LU Hong-bo¹, TANG Long-xiang², QIU Long-zhen^{1*}

(1. Key Lab of Special Display Technology, Ministry of Education;

National Engineering Lab of Special Display Technology;

National Key Lab of Advanced Display Technology; Hefei 230009, China, E-mail: uliangxia@163.com;

2. Department of Polymer Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Polymer dispersed cholesteric liquid crystal (PDCLC) films are prepared by means of ultra-violet (UV) induced phase separation. The effects of UV cure power and UV cure temperature on morphology of PDCLC have been studied in detail, the relationship between morphology of PDCLC and reflectivity has also been studied. The results show that low UV cure power allows complete phase separation, large LC domains size and smooth interface between polymer and LC. Strong UV cure power results in a rough interface which also decreases the size of LC domains and reflectivity of PDCLC films. But the relationship of PDCLC morphology and UV cure temperature is complex. At low UV cure temperature, LC dispersed as circular droplets in polymer matrix. The size of LC domains become bigger which yield adjacent and uniform layers of LC and polymer when the UV cure temperature is up to 40 ℃. Higher UV cure temperature causes a type of three-dimensional polymer network structure in which LC is dispersed. Reflectivity of PDCLC films is up first and down later with UV cure temperature increasing. In this paper, the PDCLC films prepared with UV cure power 0.01

收稿日期: 2010-12-24; 修订日期: 2011-02-15

基金项目: 国家“973”计划前研专项(No. 2010CB334704); 国家自然科学基金(No. 61040015)

作者简介: 夏亮(1987—), 男, 湖北汉川人, 硕士研究生, 主要从事柔性液晶的研究。

* 通讯联系人, E-mail: lzqiu@ustc.edu

mW/cm² and UV cure temperature 40 °C exhibit max reflectivity of 32.2%.

Key words: polymer dispersed cholesteric liquid crystal; phase morphology; electro-optical property

1 引 言

聚合物分散液晶 (Polymer dispersed liquid crystals, PDLC) 是小分子液晶以微米级的小球分散在固化好的聚合物网格中的一种聚合物/液晶混合体系。通过调节外加在 PDLC 上的电场强度能够改变液晶微滴的排列, 改变其折射率与聚合物基质的折射率的匹配程度, 从而得到不同的光学状态^[1]。PDLC 膜由于其独特的光电性能, 在反射式和透射式显示、智能光栅、投影电视和光调制器等^[2-5] 方面的应用引起了人们广泛的关注。其中反射式液晶显示器件可以采用胆甾相液晶材料^[6], 不要求偏光片和背光源, 耗能比传统扭曲透射型显示器件少, 在电子纸和电子书方面有着潜在的用途^[7]。

PDLC 膜的制备条件对其光电性能有很大的影响, 固化光强和固化温度强烈地影响着液晶微滴的形状、尺寸、分布^[3-4]。相同厚度的 PDLC 膜, 液晶微滴尺寸越大则 PDLC 膜的阈值电压越小, 但响应时间增加、光学对比度下降^[8]。因此要制备性能好的 PDLC 器件, 必须选择合适的制备条件来控制薄膜相形态。本文采用紫外光诱导相分离制备聚合物分散胆甾相液晶 (Polymer dispersed cholesteric liquid crystal, PDCLC) 膜, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察了聚合物的微观结构, 系统研究了固化光强和固化温度等制备条件对薄膜的相形态的影响, 探讨了薄膜相形态与反射率等光电性能的关系。

2 实 验

2.1 样品制备

实验选用的胆甾相液晶为向列相液晶 P0616 (永生华清液晶有限公司) 与手性材料 R1011 (永生华清液晶有限公司) 以质量比为 10:1 混配而成, 将混合好的胆甾相液晶与硫醇类单体 NOA65 (Norland) 按质量比为 6:4 配制, 80 °C 下搅拌 2 h 混合均匀。通过毛细力的作用将混合物灌入到间隙为 6 μm 的 ITO 玻璃液晶盒中, 液晶盒的上下表面均涂有 PI 层但没有经过摩擦处理。采用一

定光强的紫外光辐照引发相分离, 调节样品与光源距离控制固化光强; 使用恒温水浴台控制固化温度, 每组样品辐照时间为 2 h。

2.2 样品测试

采用岛津 UV-2550 型紫外可见分光光度计测定 PDCLC 膜的光电性能。使用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6490LV) 观察 PDCLC 膜聚合物网络形貌。为制备 SEM 样品, 将破开的液晶盒放在正己烷中浸泡 2 h, 换掉正己烷, 再浸泡 3 h, 取出样品, 置入真空烘箱中干燥 24 h。

3 结果与讨论

图 1 是 PDCLC 膜在零电场下的反射特征曲线。可以看到 PDCLC 膜呈现典型的胆甾相液晶的反射特征, 在零电场下具有平面织构态 (P 态) 和焦锥态 (FC 态) 两种稳定状态。P 态反射特征曲线在 400~540 nm 区间存在明显的反射峰, 峰值出现在 464 nm 处; 而 FC 态在整个测试范围没有明显反射峰出现。在电场的作用下两种状态可以相互转化。为便于比较, 以下所述的反射率皆为 λ=464 nm 时的反射率。

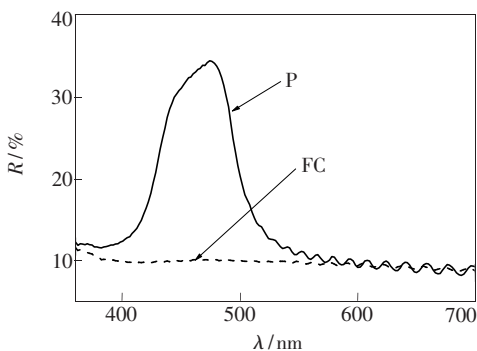


图 1 PDCLC 膜的反射特征曲线 (NOA65 单体质量分数为 40%, 固化温度 40 °C, 光强 0.01 mW/cm²)

Fig. 1 Reflectance curve of PDCLC films (mass fraction of NOA65 monomer is 40%, cure temperature is 40 °C and UV cure power is 0.01 mW/cm²)

3.1 固化光强对 PDCLC 膜反射率以及对比度的影响

图 2 为固化温度 20 °C、不同光强下制备的 PDCLC 膜的反射率曲线。由图 2 可知: 随着反应

光强的增加,P 态反射率逐渐降低,其中 0.01~0.05 mW/cm² 之间反射率下降幅度较大,随后下降较平稳;FC 态反射率值略微增加。光强为 0.01 mW/cm² 时,PDCLC 膜 P 态反射率值达到最大 25.5%,FC 态反射率值为 8.8%。

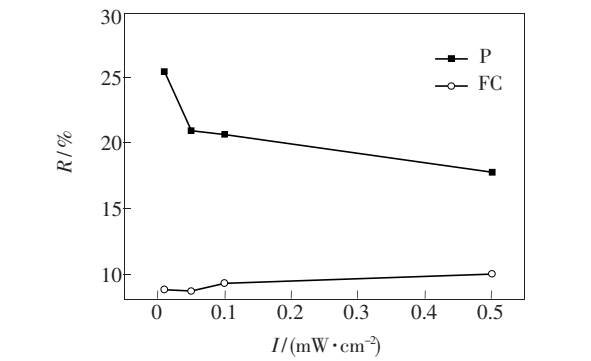


图 2 PDCLC 膜的反射率随固化光强的变化 (固化温度为 20 °C)

Fig. 2 Reflectance of PDCLC films with various UV cure power (UV cure temperature of 20 °C)

PDCLC 膜反射率的变化与膜中液晶相的形态及其液晶与聚合物的相界面有着密不可分的关系。为了观察到清晰的聚合物网络形貌,用正己烷选择性地除去 PDCLC 膜中的液晶组分,并用扫描电镜(SEM)观察了样品的表面形貌(如图 3 所示)。SEM 图中白色网络为聚合物相,黑色的小孔为液晶液滴所占据区域。从图中可以看到,光强较小时聚合物网孔尺寸较大约为 20 μm,且大小较均匀,仅有少数 1~2 μm 小孔出现在聚合物孔壁中(图 3a)。随着紫外光强度的增加,液晶液滴的尺寸逐渐减小,由光强为 0.01 mW/cm² 时的 10~20 μm 变为 0.5 mW/cm² 时的 5~10 μm;同时网孔尺寸变得越来越不均匀,在聚合物孔壁中出现许多小尺寸的微孔。体系的相分离主要是由聚合反应引起的。在光强较小时,在相分离过程中,液晶分子从聚合物中析出速度大于单体聚合速度,相分离较完全,同时由于液晶微滴之间易发生相互吞噬现象而长大,形成的液晶液滴尺寸较大。尺寸较大的液晶液滴有利于大面积 P 态的形成,因此具有较高的反射率。随着固化光强的增加,体系单体反应速度增加,聚合速度大于相分离速度,液晶没有足够的时间完全排离出固化的聚合物占据的区域,固化反应就结束了,液晶微滴就残留在聚合物中,从而导致液晶与单体之

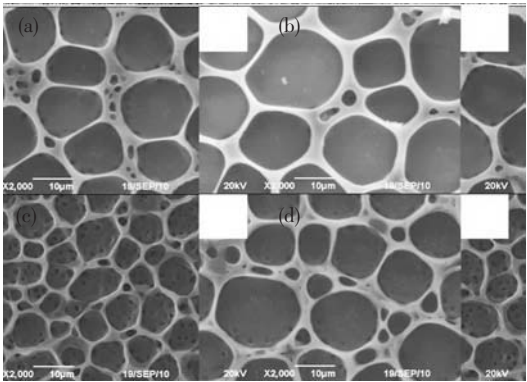


图 3 不同光强下 PDCLC 膜 SEM 图. 固化光强为 (a) 0.01 mW/cm²; (b) 0.05 mW/cm²; (c) 0.1 mW/cm²; (d) 0.5 mW/cm² (固化温度为 20 °C).

Fig. 3 SEM images of PDCLC films with various UV cure power. (a) 0.01 mW/cm²; (b) 0.05 mW/cm²; (c) 0.1 mW/cm²; (d) 0.5 mW/cm² (20 °C UV cure temperature).

间相分离不彻底。这样的相形态对入射光的反射光有一定的发散作用,降低了反射效率。因此 PDCLC 膜反射率值随着光强的增加而下降,反应光强控制在 0.01 mW/cm² 为好。

3.2 固化温度对 PDCLC 膜反射率以及对对比度的影响

图 4 为紫外光强 0.01 mW/cm²,不同固化温度下 PDCLC 膜的反射率曲线。由图 4 可知:随着固化温度的增加,P 态反射率先增加后减小,FC 态反射率波动较小。固化温度为 40 °C 时,P 态反射率达到最大 32.2%,FC 态反射率为 9.1%。

图 5 为不同固化温度下 PDCLC 膜的 SEM 图。图 5(a)、5(b)中聚合物网孔尺寸较大,约为

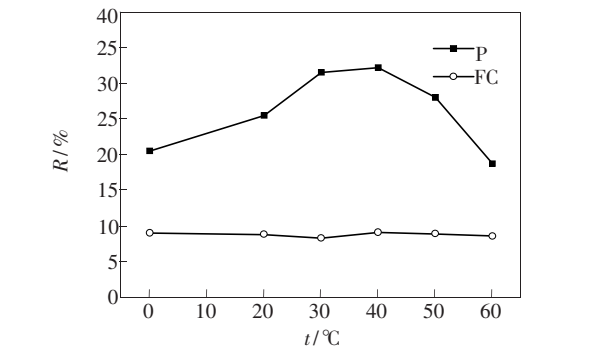


图 4 PDCLC 膜的反射率随固化温度的变化 (紫外光强 0.01 mW/cm²)

Fig. 4 Reflectance of PDCLC films with various UV cure temperature (0.01 mW/cm² UV cure power)

20 μm 。因为固化温度低时体系黏度较高,小分子扩散较慢,析出的液晶微滴由于其表面作用的不同发生吞噬现象,形成了尺寸大小分布不均的液晶微滴^[9]。图 5(c)中没有观察到聚合物网孔,只有少量残留的聚合物壁。图 5(d)中聚合物和液晶为两个相互独立的区域,产生了双层膜结构^[10]。因为温度升高时体系黏度较低,小分子扩散速度

加快;液晶分子对紫外光的吸收使靠近光源附近的单体聚合速度较快,造成单体浓度下降,下层单体向上层移动来平衡单体浓度,同时液晶分子从已聚合的体积中排离出来远离光源,最终形成 PSCOF^[11-12] 结构。图 5(e)中聚合物层表面出现片状结构,5(f)中体系聚合物为三维立体网状结构,网络节点处粗大且网孔较小。因为温度进一步升高后体系黏度下降,小分子扩散加快;但液晶与单体相容性增加,降低了相分离速度,造成相分离发生不完全,部分液晶分子包裹在聚合物中。这样的相形态对入射光有散射作用使反射率下降。由上面的实验结果可知,温度控制在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时反射率较好。

4 结 论

研究了固化温度和固化光强对 PDCLC 膜的相形态以及膜反射率的影响。当固化光强低时相分离形成的液晶微滴尺寸大且不均匀;光强增加后,液晶微滴尺寸变小且有部分液晶残留在聚合物基质中,PDCLC 膜反射率会降低。当固化温度较低时,体系相分离完全产生的液晶微滴大小不一;温度升高后,产生聚合物层和液晶层;温度进一步升高,增加了体系两组份相容性,造成相分离不完全,形成了片状结构和三维网络结构,反射率先升高后降低。本体系条件下,当固化光强为 0.01 mW/cm^2 、温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,体系 P 态反射率达到最大值 32.2%。

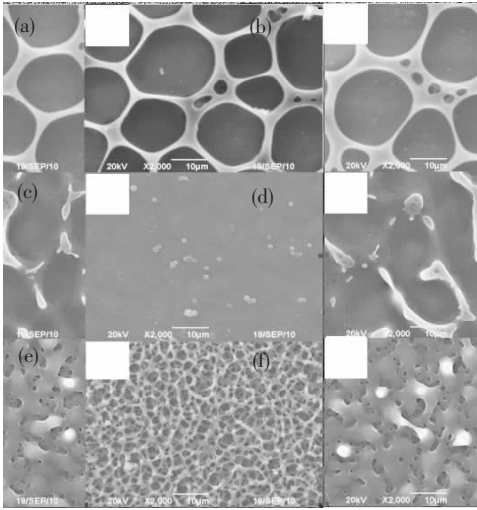


图 5 不同固化温度下 PDCLC 膜的 SEM 图. (a) 0 $^{\circ}\text{C}$, (b) 20 $^{\circ}\text{C}$, (c) 30 $^{\circ}\text{C}$, (d) 40 $^{\circ}\text{C}$, (e) 50 $^{\circ}\text{C}$, (f) 60 $^{\circ}\text{C}$ (固化光强 0.01 mW/cm^2).

Fig. 5 SEM images of PDCLC films with various UV cure temperature: (a) 0 $^{\circ}\text{C}$, (b) 20 $^{\circ}\text{C}$, (c) 30 $^{\circ}\text{C}$, (d) 40 $^{\circ}\text{C}$, (e) 50 $^{\circ}\text{C}$, (f) 60 $^{\circ}\text{C}$ (0.01 mW/cm^2 UV cure power).

参 考 文 献:

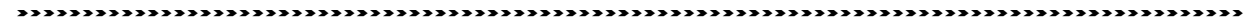
[1] 王丽萍,许锐,黄顺刚,等. 添加液晶对 PDLC 膜电-光性能参数的影响[J]. 液晶与显示, 2010, 25(4):554-557.
[2] Liu G Z, Xia D L, Yang W J, *et al.* The surface rubbing effect on morphologies of LC droplets and electro-optic properties of flexible PDLC films[J]. *Sci. China. Ser B-Chem.*, 2009, 52(12):2329-2335.
[3] Carter S A, LeGrange J D, White W, *et al.* Dependence of the morphology of polymer dispersed liquid crystals on the UV polymerization process[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(9): 5992-5999.
[4] Amundson K, Van B A, Wiltzius P. Morphology and electro-optic properties of polymer-dispersed liquid-crystal films[J]. *Phys. Rev. E.*, 1997, 55(2):1646-1654.
[5] 宋 静,郑致刚,刘永刚,等. 一次曝光法制备二维可调谐液晶光栅[J]. 液晶与显示, 2009, 24(6):827-830.
[6] Kato K, Tanaka K, Tsuru S, *et al.* Color image formation using polymer-dispersed cholesteric liquid crystal [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, 10(32): 4600-4604.
[7] Huang Y P, Zhu X Y, Ren H W, *et al.* Full-color transfective cholesteric LCD with image-enhanced reflector [J]. *J. Soc. Inf. Display*, 2004, 12(4):417-422.
[8] Aleksander M, Klosowicz S J. Effect of preparation method on PDLC morphology and properties[J]. *SPIE*, 2004, 5565:389-396.

[9] 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.

[10] Wang Q B. Fast switching nematic liquid crystal cell fabricated by anisotropic phase-separation from a liquid crystal and polymer composite material[J]. 液晶与显示, 2004, 19(6):415-422.

[11] Wang Q B, Guo R, Kumar S. Method for fabrication of liquid-crystal cells with narrow gap, fast switching, and flexible plastic substrates[J]. J. Soc. Inf. Display, 2006, 14(6):545-550.

[12] Vorflusev V, Kumar S. Phase-separated composite films for liquid crystal displays[J]. Science, 1999, 283(19): 1903-1905.



科技参考文献著录的规则

根据中华人民共和国国家标准“文后参考文献著录规则”(GB/T7714-2005),《液晶与显示》编辑部希望广大作者在向本刊投稿时注意参考文献的著录。

1. 文后参考文献书写格式

期刊:[序号]作者. 文献题名[文献类型标志]. 连续出版物题名:其他题名信息,年份,卷号(期号):起止页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[1]凌志华. STN-LCD 技术的发展[J]. 液晶与显示,2002,17(4):233-242.

例:[2]李晓东,张庆红,叶瑾琳. 气候学研究的若干理论问题[J]. 北京大学学报:自然科学版,1999,35(1):101-106.

例:[3]邵喜斌,王丽娟,李梅. a-Si:H TFT 亚阈值区 SPICE 模型的研究[J/OL]. 液晶与显示, 2005,20(4):267-272. [2005-10-18]. http://www.wanfangdata.com.cn/src/szhqk/wf_szhqk_browser.Asp.

专著:[序号]作者. 题名[文献类型标志]. 析出文献其他责任者//专著主要责任者. 专著题名:其他题名信息. 版本项(第 1 版略). 出版地:出版者,出版年:析出文献的页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[4]周其凤,王新久. 液晶高分子[M]. 北京:科学出版社,1994:27-38.

例:[5]日本学术振兴会第 142 委员会. 液晶器件手册[M]. 黄锡珉,黄辉光,李之熔,译. 北京:航空工业出版社,1992.

例:[6]母国光. 白光光学信息处理及期彩色摄影术[M]//陈星旦. 光学与光学工程,北京:科学出版社,2005:62-72.

例:[7]赵耀东. 新时代的工业工程师[M/OL]. 台北:天下文化出版社,1998[1998-09-26]. <http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm>(Big5).

例:[8]陈兵,徐寿颐. 新型烷基环己基炔类液晶的合成与性质[C]//2002 年中国平板显示会议论文集. 深圳:深圳天马微电子股份有限公司,2002:167-168.

例:[9]闫石. 液晶光控取向膜材料的研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2001.

例:[10]全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. GB/T5795-1986 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,1986.

专利:[序号]专利所有者. 专利题名:专利国别,专利号[文献类型标志]. 公告日期或公开日期[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[11]吕永积,王群伟,邵佑军,等. 平板真空摄像器件:中国,ZL95241185. 7[P]. 1997-08-09.

(下转 P314)