

文章编号: 1007-2780(2013)01-0001-06

聚氨酯基聚合物分散液晶的制备及电光性能研究

刘 芳¹, 曹 晖¹, 计鹏飞¹, 刘凯强¹,
ELLAHI Mujtaba¹, 杨 洲¹, 杨 槐^{1,2*}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: kmliufang@gmail.com;

2. 北京大学 工学院, 北京 100871)

摘 要: 采用热聚合分相法制备了聚氨酯基聚合物分散液晶(PDLC)薄膜, 研究了不同聚合温度及不同单体浓度下制备的 PDLC 薄膜的电光性能, 并结合扫描电镜探讨了聚合物网络形貌与电光性能之间的关系。研究发现: 当单体质量分数为 30%, 聚合温度为 343.2 K, 制备的 PDLC 电光性能较为理想。

关 键 词: 聚合物分散液晶; 聚氨酯; 电光性能; 聚合物网络形貌

中图分类号: TN27; TN141.9

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20132801.0001

Preparation and Electro-Optical Properties of Polyurethane Matrix Based Polymer Dispersed Liquid Crystal Films

LIU Fang¹, CAO Hui¹, JI Peng-fei¹, LIU Kai-qiang¹,
ELLAHI Mujtaba¹, YANG Zhou¹, YANG Huai^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China, E-mail: kmliufang@gmail.com;

2. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films with polyurethane matrix were prepared by the thermal polymerization-induced phase separation method. The electro-optical properties of the PDLC films prepared under different polymerization temperatures and monomer concentrations were studied. The relationship between the morphology of polymer networks and the electro-optical properties were investigated also. It was found that under the condition that the monomer content was 30%, the polymerization temperature was 343.2 K, the electro-optical properties of the prepared PDLC film were optimum.

Key words: polymer dispersed liquid crystals; polyurethane; electro-optical properties; morphology of polymer networks

1 引 言

聚合物分散液晶 (polymer dispersed liquid crystal, PDLC) 薄膜是一种新型的液晶功能薄膜,

它是液晶以微米级的液滴分散在有机固态聚合物基体中而形成的^[1]。在外加电场的作用下, 这种薄膜能够呈现透射和散射两种不同的光学状态^[2-4]。PDLC 较传统的液晶显示模式具有不需

收稿日期: 2012-11-25; 修订日期: 2012-12-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 51203011); 中央高校基本科研业务费专项资金 (No. FRF-TP-12-032A)

作者简介: 刘芳 (1984—), 女, 河北邯郸人, 博士研究生, 从事聚合物分散液晶材料的研究。

* 通信联系人, E-mail: yanghuai@mater.ustb.edu.cn

要偏振片、视角宽、对比度高、不需取向等优点,这些优点使其更加广泛地应用在柔性显示、智能窗户以及电子纸等领域^[5-9]。

目前制备 PDLC 薄膜的方法主要有^[1,10-12]: 温度分相法 (Thermally Induced Phase Separation, TIPS), 溶剂分相法 (Solvent Induced Phase Separation, SIPS), 聚合分相法 (Polymerization Induced Phase Separation, PIPS) 和微胶囊分相法 (Nematic Curvilinear Aligned Phase, NCAP)。其中,PIPS 法由于设备简单、操作方便,目前已经成为最常用的制备 PDLC 薄膜的方法。PIPS 又可分为光聚合分相法和热聚合分相法。

制备 PDLC 薄膜的单体材料种类繁多,其中用聚氨酯丙烯酸酯制备 PDLC 薄膜的研究已有诸多报道^[13-15],但是用单纯的聚氨酯材料作为聚合物基体的报道却甚少。为研究聚氨酯材料对 PDLC 薄膜的电光性能的影响,本文选用二异氰酸酯及二元醇为单体材料,用热聚合的方法制备了聚氨酯基 PDLC 薄膜,研究了不同单体浓度及不同温度下制备的 PDLC 薄膜的电光性能,并探讨了样品的聚合物网络形貌对样品电光性能的影响。

2 实 验

2.1 实验材料

本实验选用的二异氰酸酯为六亚甲基二异氰酸酯 (1,6-Diisocyanatohexane, HDI, TCI), HDI 是一种脂肪族的多异氰酸酯,其制得的聚氨酯具有柔韧性好且不易黄变的特点^[16];使用的二元醇是 1,2-癸二醇 (1,2-Decanedio, DD, TCI) (二异氰酸酯及二元醇的化学结构式见图 1);使用的液晶是 SLC7011-100 (石家庄永生华清液晶有限公司)。

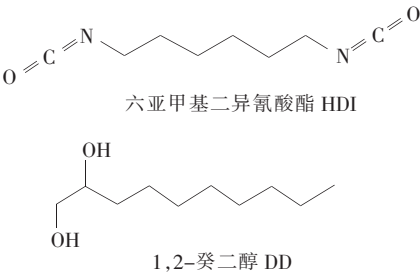


图 1 实验所用单体化学结构式

2.2 实验方法

(1) PDLC 薄膜的制备: 将 SLC7011-100、HDI、DD 按预定比例 (如表 1 所示) 混合均匀,把混合溶液通过毛细作用灌入到预先制备好的带有 ITO 电极的液晶盒中,液晶盒厚度控制在 $(20.0 \pm 1.0) \mu\text{m}$,然后放入到恒温干燥箱中,分别在 323.2、333.2、343.2 K 及 353.2 K 下聚合 6 h,制备成 PDLC 薄膜;

表 1 样品组成及配比

Table 1 Compositions of the samples

Sample	HDI/ %	DD/ %	SLC7011-100/ %	Isotropic points/K
1	4.9	5.1	90.0	314.2
2	9.8	10.2	80.0	310.2
3	14.7	15.3	70.0	307.2
4	19.6	20.4	60.0	305.2

(2) 聚合物网络形貌的观察: 选取待测 PDLC 薄膜样品,将 ITO 玻璃揭开,选取其中一面,放入环己烷中浸泡约 96 h,待其中的液晶完全溶解到溶液中,将膜取出干燥,并对其表面进行喷碳处理,最后使用扫描电镜 (SEM, Zeiss, EVO18, Germany) 观察 PDLC 样品中聚合物网络的微观形貌;

(3) 电光性能测试: 使用 LCT-5016C 型液晶综合参数测试仪 (长春联诚仪器有限公司) 测试 PDLC 样品的电光性能。

3 结果与讨论

3.1 不同单体浓度 PDLC 样品电光性能

图 2 所示为不同温度下制备的单体质量分数为 10%~40% 的 1~4 号 PDLC 样品的电光曲线。整体来看,随着温度的升高,样品的关态透过率呈现先降低后升高的趋势,开态透过率相差并不大,在 343.2 K 的温度下聚合得到的样品开态及关态透过率与其他温度下聚合而得的样品相比较为理想。

图 3 为 1~4 号 PDLC 样品的驱动电压和响应时间随温度的变化曲线。一方面,由图 3(a) 和 (b) 可见,1~4 号样品的驱动电压,包括阈值电压 V_{th} 及饱和电压 V_{sat} ,均随着温度的升高而先减小后增大,这一现象主要与不同的温度下单体的聚

Fig. 1 Chemical structures of the monomers used

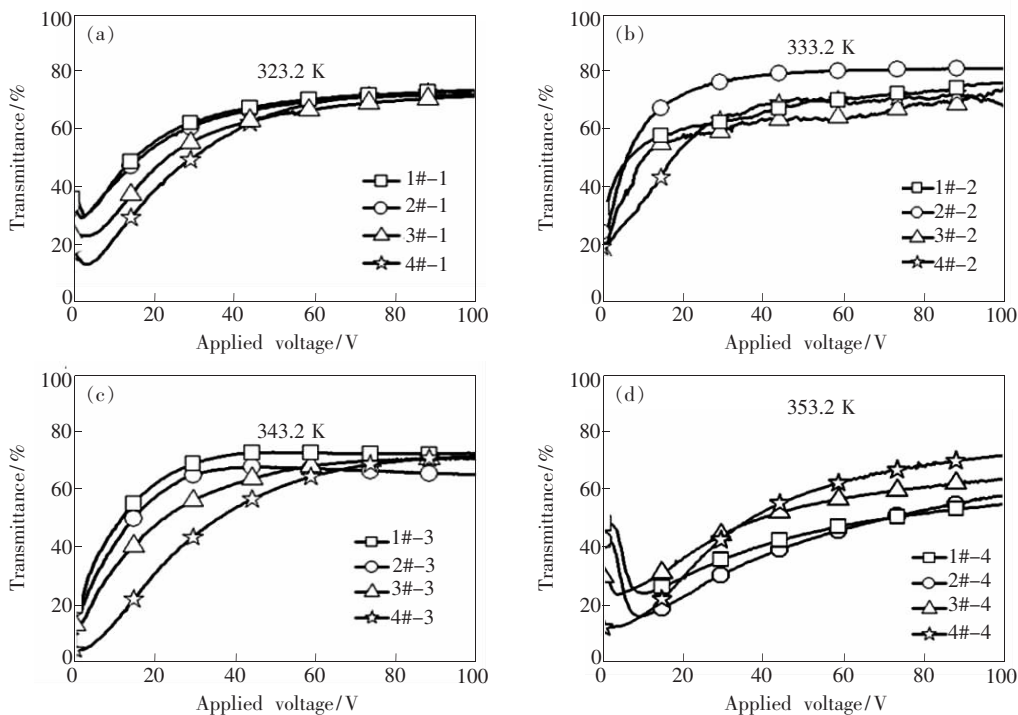


图 2 不同温度下制备得到的 1~4 号 PDLC 样品的电光曲线

Fig. 2 Transmittance-applied voltage curves of samples 1~4 prepared under different temperatures

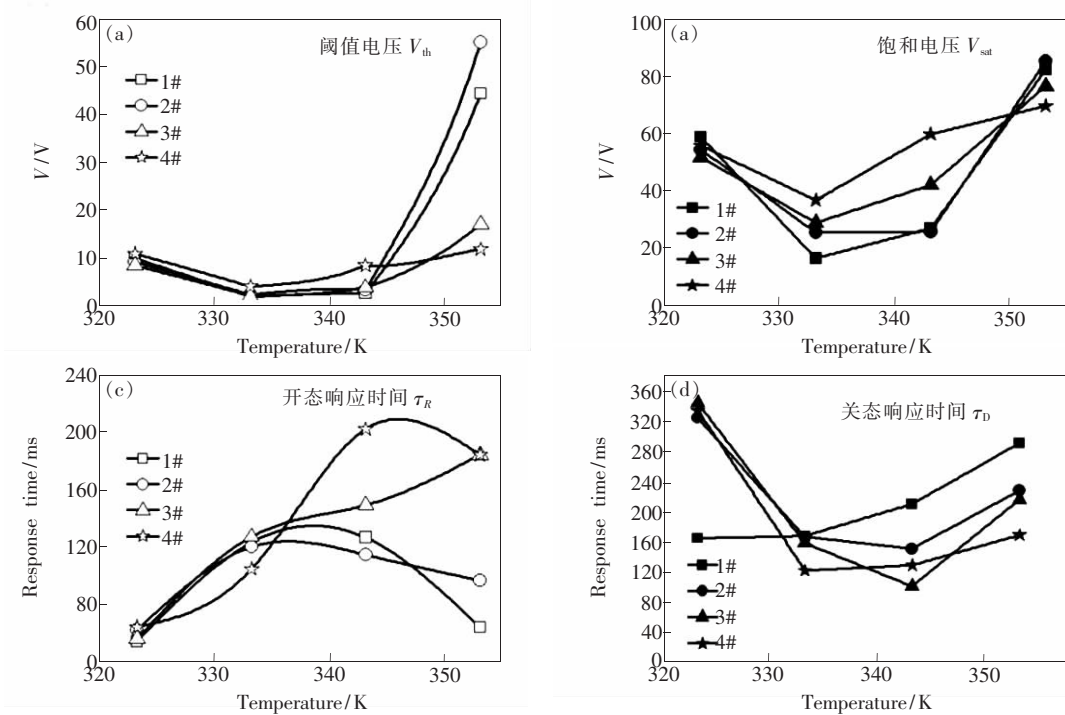


图 3 1~4 号样品的驱动电压及响应时间与温度的关系曲线

Fig. 3 Threshold voltages, saturation voltages, rise time and decay time dependence on the polymerization temperatures for samples 1~4.

合速率以及液晶的扩散速率有关。另一方面,图 3(c)和(d)反映的是 1~4 号样品的响应时间随温度的变化,开态响应时间 τ_R 随温度的变化呈现先

增大再减小,关态响应时间 τ_D 先减小后增大的趋势。下文我们将结合聚合物网络的微观形貌对这些结果做进一步的解释。

图 4 所示为不同单体浓度的 4 个 PDLC 样品对比度的变化曲线。PDLC 薄膜的对比度是指 PDLC 薄膜的开态透过率(T_{on})与关态透过率(T_{off})之比,由于本实验制备的 PDLC 样品的关态透过率普遍较高,大多数都高于 10%,故对比度相应都较低。相对来说,单体质量分数为 40% 的 4 号样品,在 343.2 K 下制备的 PDLC 对比度最高,为 16.7。主要原因是该样品在此温度下聚合得到的 PDLC 关态透过率小于 5%,而在开态透过率相差不多的情况下,关态透过率的变化就显得尤为重要,从而使得其对比度为所有样品中最高值。

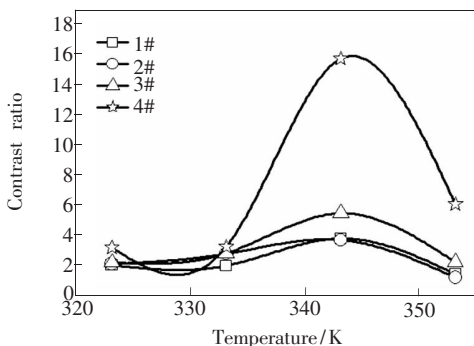


图 4 1~4 号样品的对比度与聚合温度的关系曲线

Fig. 4 Contrast ratio dependence on the polymerization temperatures for samples 1~4

3.2 相同浓度不同温度的样品聚合物网络形貌与电光性能的关系

聚合物分散液晶中液晶微滴尺寸对器件的驱动电压、响应时间和对比度等性能有很大影响^[17]。通过用扫描电镜对聚合物基体的网络形貌进行观察,便可了解到 PDLC 中的液晶微滴尺寸。如图 5 所示,我们以单体质量分数为 30%,液晶质量分数 70% 的 3 号样品为例,通过扫描电镜观察了在不同聚合温度下的样品中聚合物网络形貌,并研究其与电光性能之间的关系。由图可见,在较低的温度(323.2 K)下,由于单体的聚合速度较慢,形成的聚合物网络结构疏散,网络对液晶分子的锚定作用较弱,相应的关态透过率较高,驱动电压较低,开态响应时间较短,关态响应时间较长;继而,随着温度由 323.3 K 升高到 343.2 K,单体聚合速度加快,从而形成的聚合物网络密度增加,网孔变小,液晶微滴尺寸减小,散射增强,关态透过率降低。另外,网络对液晶分子的锚定作

用变强,驱动电压升高,开态响应时间升高,关态响应时间降低。网孔的形成一方面取决于单体的聚合速度,另一方面与混合物的黏度以及流动性有很大的关系。当温度继续升高到 353.2 K,聚合物的网络形貌(图 5(d))较 343.2 K 下的形貌(图 5(c)),网孔变大,可能的原因是混合物黏度更小,流动性更好,单体和液晶分子在分相时更容易扩散,从而形成网孔较大的结构,相应的电光性能也发生变化。值得注意的是当聚合温度在 323.2 K 及 353.2 K 时,虽然聚合物网络的网孔较大,但样品的驱动电压却较高。这一现象可能是因为网孔较大,关态透过率较高,网络对液晶分子的锚定力较小,当给样品施加的电压较小时,电场使网孔中的液晶分子发生扰动从而表现出透过率的降低,即在曲线上出现一个跳空,随着电压的升高,电场力变强而液晶分子沿电场排列,透过率升高。液晶综合参数测试仪在计算驱动电压时以关态透过率延长线越过跳空处与曲线交汇的地方为最低透过率,从而计算驱动电压,故计算得到的驱动电压比较高。

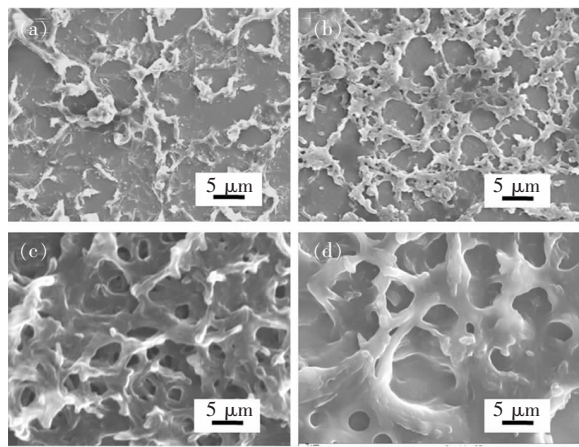


图 5 3 号样在不同聚合温度下的聚合物网络扫描电镜照片:(a)323.2 K;(b)333.2 K;(c)343.2 K;(d)353.2 K.

Fig. 5 SEM pictures of the polymer networks in sample 3 prepared at different temperatures. (a) 323.2 K; (b)333.2 K; (c)343.2 K; (d)353.2 K.

3.3 相同温度不同浓度的样品聚合物网络形貌与电光性能的关系

对一个 PDLC 体系来说,液晶微滴尺寸可由聚合单体与液晶的相对含量、聚合速率以及一些物理特性如黏度、扩散速度和液晶在聚合物的相容性等来控制^[18-19]。因而,单体和液晶的相对含

量对 PDLC 薄膜的聚合物网络形貌有很大影响。图 6 所示为 343.2 K 下 1~4 号 PDLC 样品的聚合物网络扫描电镜照片。由图可见,当单体质量分数为 10% 时,单体发生聚合仅形成了体积较小

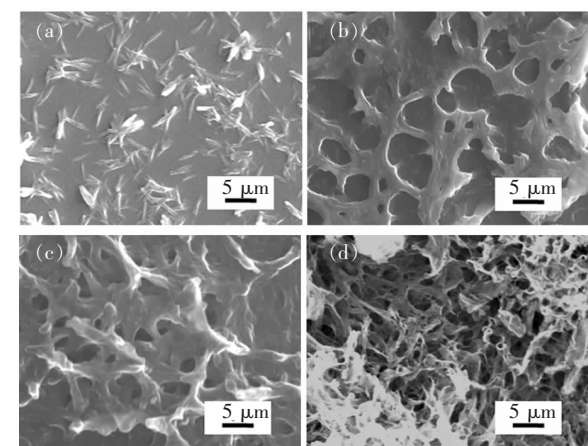


图 6 在 343.2 K 下制备的不同单体浓度的 PDLC 样品的聚合物网络扫描电镜照片,单体质量分数分别为 (a)10%;(b)20%;(c)30%;(d)40%。

Fig. 6 SEM pictures of the polymer networks in the samples with different monomer concentrations: (a) 10%; (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%.

的聚合物分子,没能形成聚合物网络。随着单体浓度的增加,聚合物网络逐渐形成,且网孔由大变小,即液晶微滴的尺寸逐渐减小。不难理解的是,随着单体浓度增加,形成的高分子交织在一起变得更加容易,液晶的扩散和聚集将反而变得更加困难,致使网孔逐渐变小。相应的,样品的电光性能也呈现一定的规律,即随着单体浓度增加,关态透过率逐渐降低,驱动电压和对比度逐渐升高,开态响应时间增加而关态响应时间减少。

4 结 论

用热聚合的方法研究了二异氰酸酯 HDI 及二元醇 DD 制备的聚氨酯基 PDLC 材料,研究发现相同单体浓度下,随着聚合温度的升高,PDLC 中的聚合物网络网孔先变小后变大,在相同聚合温度下,随着单体浓度的增加,聚合物中的网孔逐渐减小,相应的电光性能也呈现一定规律。其中,当液晶质量分数为 70%,单体质量分数为 30%,聚合温度为 343.2 K 时样品的综合电光性能较好,阈值电压为 3.7 V,饱和电压为 42.1 V,对比度为 5.7。

参 考 文 献:

- [1] Doane J W, Golemme A, West J L, *et al.* Polymer dispersed liquid crystals for display application [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 165(1): 511-532.
- [2] Zumer S. Light scattering from nematic droplets: Anomalous-diffraction approach [J]. *Phys. Rev. A*, 1988, 37(10): 4006-4015.
- [3] Whitehead J B Jr., Zumer S, Doane J W. Light scattering from a dispersion of aligned nematic droplets [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73(3): 1057-1065.
- [4] Cho Y H, Kim B K. Effect of monoacrylate type in UV curable PU acrylate based bicontinuous polymer/liquid crystal networks [J]. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 1998, 36(8): 1393-1399.
- [5] Doane J W, Vaz N A, Wu B G, *et al.* Field controlled light scattering from nematic microdroplets [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48(4): 269-271.
- [6] Kashima M, Cao H, Liu H J, *et al.* Effects of the chain length of crosslinking agents on the electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal films [J]. *Liq. Cryst.*, 2010, 37(3): 339-343.
- [7] Sahraoui A H, Delenclos S, Longuemart S, *et al.* Heat transport in polymer-dispersed liquid crystals under electric field [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(3): 033510(1-5).
- [8] Liu F, Cao H, Mao Q, *et al.* Effects of monomer structure on the morphology of polymer network and the electro-optical property of polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Liq. Cryst.*, 2012, 39(4): 419-424.
- [9] 范志新, 刘洋, 杨磊, 等. 聚合物分散液晶的电场诱导定向聚合实验研究[J]. *液晶与显示*, 2012, 27(4): 434-438.
- [10] Kim S H, Heo C P, Park K S, *et al.* Effect of prepolymer structure on the electro-optic performance of polymer dispersed liquid crystals [J]. *Polym. Int.*, 1998, 46(2): 143-149.
- [11] Malik P, Raina K K. Droplet orientation and optical properties of polymer dispersed liquid crystal composite films [J]. *Opt. Mater.*, 2004, 27(3): 613-617.

- [12] Tao H J, Zhang J, Wang X L, *et al.* Phase separation and polymer crystallization in a poly(4-methyl-1-pentene)-dioctylsebacate-dimethylphthalate system via thermally induced phase separation [J]. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 2007, 45(2): 153-161.
- [13] Kim B K, Kim S H, Song J C. Polymer network liquid crystals from u. v. curable polyurethane acrylate [J]. *Polymer*, 1998, 39(24): 5949-5959.
- [14] Kim B K, Cho Y H, Lee J S. Effect of polymer structure on the morphology and electro-optic properties of UV curable PNLCs [J]. *Polymer*, 2000, 41(4): 1325-1335.
- [15] 陈瑞兰, 陈海飞, 苏嘉旋, 等. 聚氨酯丙烯酸酯体系 PDLC 膜的制备及性能研究[J]. 化学工程师, 2012, 26(5): 2-23.
- [16] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 19-21.
- [17] Jain S C, Rout D K. Electro-optic response of polymer dispersed liquid crystal films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, 70(11): 6988-6992.
- [18] Mucha M. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28(5): 837-873.
- [19] Kalkar A K, Kunte V V, Deshpande A A. Electro-optic studies on polymer-dispersed liquid crystal composite films I: Composites of PVB-E7 [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 74(14): 3485-3491.

《中国光学》征稿启事

《中国光学》，双月刊，A4 开本；刊号：ISSN 2095-1531/CN22-1400/O4；国内外公开发行，邮发代号：国内 12-140，国外 BM6782。

- | | |
|------------------|-----------------------------|
| ★中国科技核心期刊 | ★荷兰 Scopus 数据库源期刊 |
| ★中国光学学会会刊 | ★美国《化学文摘》(CA)源期刊 |
| ★中国学术期刊(光盘版)源期刊 | ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊 |
| ★万方数字化期刊全文数据库源期刊 | ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊 |
| ★中国科技期刊数据库源期刊 | ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊 |

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址: <http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址: chineseoptics@ciomp.ac.cn, zgxcn@126.com

联系电话:(0431)86176852;(0431)84627061 传 真:(0431)84613409

编辑部地址:长春市东南湖大路 3888 号(130033)

《中国光学》编辑部