

文章编号:1007-2780(2013)06-0828-05

液晶含量和引发剂含量对聚氨酯丙烯酸酯基 聚合物分散液晶微观形貌和电光性能的影响

马利鹏, 谢 川, 马丽露丝, 汪映寒*

(四川大学 高分子材料工程国家重点实验室 高分子材料与工程学院, 四川 成都 610065)

摘 要: 以紫外光聚合的聚氨酯丙烯酸酯(PUA)为基体,通过紫外光聚合诱导相分离法制备了不同液晶含量、不同引发剂含量的聚合物分散液晶(PDLC)薄膜。使用改装的紫外分光光度计和超景深显微镜研究了不同液晶含量、不同引发剂含量对 PDLC 薄膜的电光性能和微观形貌的影响。研究表明,随着液晶含量的增加,PUA 基的 PDLC 的液晶微滴尺寸变大,电光性能变好;随着引发剂含量的增加,PUA 基的 PDLC 液晶微滴变小, T_{on} 增加。

关 键 词: 聚合物分散液晶; 液晶含量; 引发剂含量; 电光性能; 微观形貌

中图分类号: TN27 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132806.0828

Influence of Liquid Crystal Contents and Concentrations of Initiator on Morphology and Electro-Optical Property of Polyurethane Acrylate PDLC Films

MA Li-peng, XIE Chuan, MA Li-lu-si, WANG Ying-han*

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

Abstract: The reactive PUA was used as the matrices to prepare PDLC films with various liquid crystal contents and different concentrations of initiator by UV polymerization induced phase separation. The influence of concentrations of initiator and liquid crystal contents on the morphology and electro-optical property of PDLC films was studied through modified ultraviolet spectroscopy and digital microscope. It indicated that with the increase of the liquid crystal contents, the diameter of the liquid crystal droplets increased and the electro-optical property of PDLC films get better obviously and with the increase of the concentrations of initiator, the size of the liquid crystal droplets became smaller and T_{on} increased.

Key words: polymer dispersed liquid crystals; liquid crystal contents; concentrations of initiator; electro-optical property; morphology

1 引 言

聚合物分散液晶(PDLC)膜是液晶微滴分散

在聚合物基体中形成的一种新型电光复合材料,由于其优异的电光性能,可以被用于智能窗、可切换的信息展示等领域^[1-4]。PDLC 膜的制备方法

收稿日期: 2013-07-10; 修订日期: 2013-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50973067, No. 51173115); 博士点基金(No. 20110181110030)

作者简介: 马利鹏(1988—),男,陕西宝鸡人,硕士研究生,主要从事聚合物分散液晶的制备和研究。

* 通信联系人, E-mail: wangyinghun@vip.sina.com

有热致诱导相分离 (TIPS)、溶剂诱导相分离 (SIPS)、聚合诱导相分离 (PIPS) 和微胶囊法,其中 PIPS 法制备的 PDLC 膜液晶微滴形态规整性好,粒径分布均匀,操作简单方便且有较好的重现性,因此,PIPS 法已成为应用最广泛的制备方法^[5-7]。影响电光性能的因素主要包括微观形貌\聚合物基体的结构以及聚合物基体与液晶的相互作用等^[8]。一般来说,PDLC 的应用依赖于两种优异的性能:高的对比度和低的阈值电压。这两种性能和液晶微滴的尺寸有很大的关系:当液晶微滴尺寸变小,PDLC 对比度改善,但阈值电压增加。据报道几微米的液晶微滴尺寸既能满足高的对比度,也具有低的阈值电压。因此液晶微滴的尺寸的控制是十分重要的^[9-12]。

本文采用聚氨酯丙烯酸酯为聚合物基体,通过紫外光聚合引发相分离制备了不同液晶含量和不同引发剂含量的 PDLC 薄膜,研究了不同条件对 PDLC 微观形貌和电光性能的影响。

2 实 验

2.1 原料

端羟基聚丁二烯 (HTPB, $M_n=1\ 600$, 淄博齐龙化工有限公司)、甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI, 阿拉丁试剂)、丙烯酸羟乙酯 (HEA, 阿拉丁试剂)、二月桂酸二丁基锡 (阿拉丁试剂)、丙烯酸甲酯 (MA, 阿拉丁试剂)、1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HD-DA, 阿拉丁试剂)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA, 阿拉丁试剂)、光引发剂 184、液晶 E7 ($T_{NI}=58\ ^\circ\text{C}$, $n_o=1.521$, $n_e=1.717$, $\Delta\epsilon=11.4$, 石家庄科润显示材料有限公司)。

2.2 聚氨酯丙烯酸酯预聚物的合成

聚氨酯丙烯酸酯预聚物原料物质的量配比: $n(\text{HTPB}):n(\text{TDI}):n(\text{HEA})=1:3:4.5$, 在 100 mL 圆底烧瓶中加入 0.03 mol TDI, 滴加一滴二月桂酸二丁基锡作为催化剂, 油浴锅升温至 70 $^\circ\text{C}$, 往滴液漏斗里加入 0.01 mol HTPB, 1 h 滴加完, 滴加完后反应 2 h, 升温至 80 $^\circ\text{C}$, 然后往烧瓶里加入 0.045 mol HEA 作为封端剂, 反应 3 h 出料, 合成出来的即为聚氨酯预聚物。

2.3 样品的制备

活性聚氨酯预聚体的配制: 聚氨酯预聚物: $n(\text{MA}):n(\text{HDDA}):n(\text{TMPTA})=4:3:3:2$, 分别配制不同引发剂含量和液晶含量的均相溶

液, 其相对质量之比如表 1、表 2 所示。用毛细管吸取少许样品灌入导电玻璃制备的液晶盒, 然后将该液晶盒置于紫外光下固化 10 min, 即得到 PDLC 薄膜。

表 1 不同液晶含量的 PDLC 的各组分比例

Table 1 Composition of polymer dispersed liquid crystal prepared with various liquid crystal contents

样品	液晶含量 (重量比)	光引发剂 184 含量 (重量比)	活性聚氨酯 丙烯酸酯含量 (重量比)
1	50	10	50
2	60	10	40
3	70	10	30

表 2 不同引发剂浓度的 PDLC 的各组分比例

Table 2 Composition of polymer dispersed liquid crystal prepared with different concentrations of initiator

样品	液晶含量 (质量比)	光引发剂 184 含量 (质量比)	活性聚氨酯 丙烯酸酯含量 (质量比)
4	70	3	30
5	70	5	30
6	70	7	30
7	70	10	30

2.4 样品性能的测试

利用改装过的 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) 测试电光性能 (测定波长设为 550 nm, 以空气作参比)^[13]; PDLC 的薄膜用液氮脆断, 在甲醇中浸泡 15 min, 洗去液晶微滴, 用超景深显微镜 (VHX-1000) 观察 PDLC 膜的微观形貌。各项电光性能参数的定义 T_{on} 为最大透光率, T_{off} 为最小透光率^[14]。

3 结果与讨论

3.1 不同液晶含量对 PDLC 微观形貌的影响

图 1 是不同液晶含量的 PDLC 超景深显微镜微观形貌。从图中可以看出: 随着液晶含量增加, PDLC 薄膜的液晶微滴呈现逐渐增大的趋势, (a) 中几乎看不到液晶微滴, 液晶小分子几乎是以分子形式分散在聚合物基体中; (b) 中液晶微滴很小; (c) 中液晶微滴尺寸大概为 4 μm 左右。

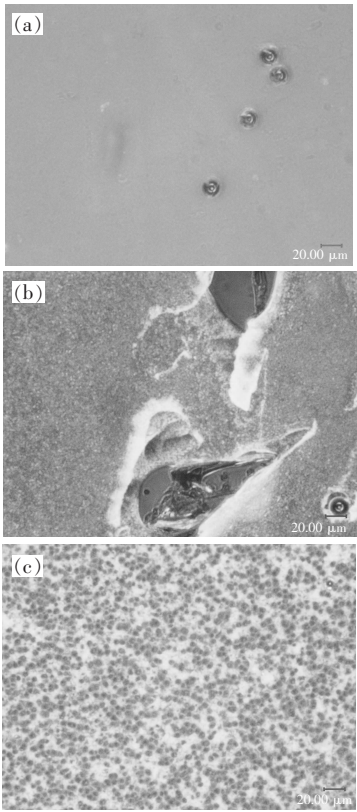


图 1 不同液晶含量 PDLC 的微观形貌. (a) 50 %; (b) 60 %; (c) 70 %.

Fig. 1 Morphology of polymer dispersed liquid crystal prepared with various liquid crystal contents. (a) 50 %; (b) 60 %; (c) 70 %.

3.2 不同液晶含量对 PDLC 电光性能的影响

图 2 为不同液晶含量的 PDLC 电光性能曲线。从图中更可以看出随着液晶含量的增加，PDLC 的电光曲线变好，我们从图 1 中可以看出随着液晶含量增加，溶于聚合物基体中的液晶小分子比例减小，析出的液晶小分子比例增多，汇聚

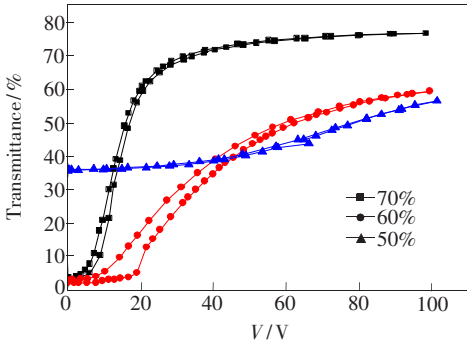


图 2 不同液晶含量 PDLC 的电光曲线

Fig. 2 Electro-optical curve of polymer dispersed liquid crystal prepared with various liquid crystal contents

而成的液晶微滴呈现增大的趋势，由此我们得出随着液晶含量的增加，液晶小分子更容易汇聚成液晶微滴，相分离效果变好，所以 PDLC 的电光曲线变好。

3.3 不同引发剂浓度对 PDLC 微观形貌的影响

图 3 是不同引发剂浓度的 PDLC 超景深显微镜图样。从图中可以看出，随着引发剂浓度的增加，PDLC 薄膜的液晶微滴呈递减趋势，引发剂含量由 3 %~10 %，液晶微滴尺寸由十几微米递减至几微米。由此我们可以得出，随着引发剂含量的增加，预聚物的聚合速率增加，液晶小分子不能及时汇聚成较大的液晶微滴，所以随着引发剂含量的增加，液晶微滴逐渐变小。

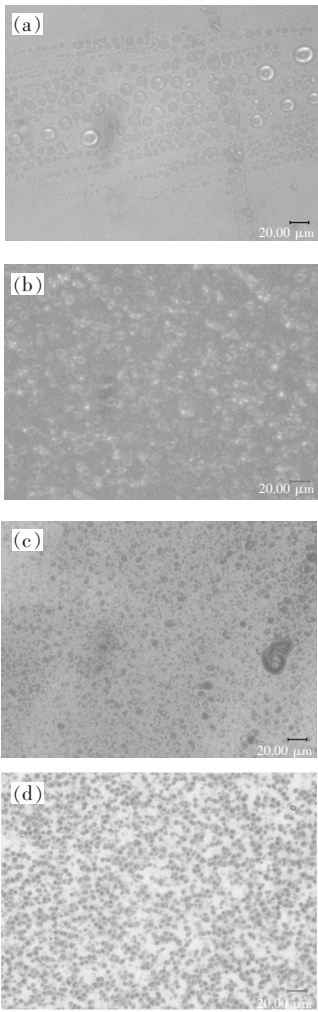


图 3 不同引发剂含量 PDLC 的微观形貌. (a) 3 %; (b) 5 %; (c) 7 %; (d) 10 %.

Fig. 3 Morphology of polymer dispersed liquid crystal prepared with different concentrations of initiator. (a) 3 %; (b) 5 %; (c) 7 %; (d) 10 %.

3.4 不同引发剂含量对 PDLC 的电光性能的影响

图4为不同引发剂浓度的PDLC电光性能曲线。从图中更可以看出随着引发剂含量的增加,PDLC的电光曲线变好; T_{off} 变化不大, T_{on} 变大,使得PDLC的对比度增大;随着引发剂含量的增

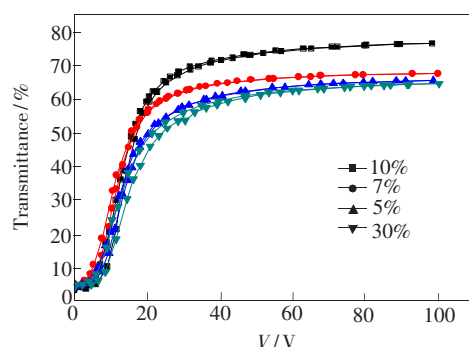


图4 不同引发剂浓度 PDLC 的电光曲线

Fig. 4 Electro-optical curve of polymer dispersed liquid crystal prepared with concentrations of initiator

加,活性链增多,预聚物的聚合速率变大,最终形成的PDLC的基体分子量减小,聚合物分子间作用力减小,同样聚合物对液晶微滴的锚定作用也减小^[15],所以,PDLC能在相同的电压下能达到较高的 T_{on} 。

4 结 论

随着液晶含量的增加,PDLC中液晶小分子更容易汇聚成液晶微滴,因此,液晶微滴尺寸依次增大,PDLC的相分离效果更加显著,所以PDLC的电光性能变好;随着引发剂含量的增加,PDLC中液晶微滴尺寸呈现减小的趋势,开态透过率增加这是因为聚合物基体的分子量减小,聚合物对液晶微滴的束缚作用减小,所以PDLC能在较低的电压下达到更高的开态透过率。所以可以通过改变液晶含量和引发剂浓度来控制液晶微滴的大小,进而得到电光性能优异PDLC。

参 考 文 献:

- [1] Doane J W. *Liquid Crystals Applications and Uses*[M]. Singapore: World Scientific Press, 1990:15-20.
- [2] Ding J, Yang Y. Small angle light scattering from axial nematic droplets [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 238 (2):47-60.
- [3] Miyamoto A, Kikuchi H, Morimura Y, *et al.* Light scattering-light transmission switching of self-supported liquid crystalline films [J]. *New Polym. Mater.*, 1990, 2(1):27-40.
- [4] Drzaic P S. Reorientation dynamics of polymer dispersed nematic liquid crystal films [J]. *Liq. Cryst.*, 1988, 3(1): 1543-1549.
- [5] 窦艳丽, 张万喜, 秦创业, 等. 聚合物分散液晶膜 [J]. *化学进展*, 2006, 19(9):1400-1405.
- [6] 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.
- [7] 邵磊山, 李静静, 杜鑫, 等. 大分子引发剂的分子量对聚合物分散液晶的微观形貌影响 [J]. *液晶与显示*, 2012, 27 (6):736-741.
- [8] Mucha M. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals [J]. *Prog. Polymer Sci.*, 2003, 28(5):837-873.
- [9] Raina Kumar P, Curr K K. Morphological and electro-optical responses of dichroic polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Appl. Phys.*, 2007, 7(6):636-642.
- [10] Yan B, He J, Fang Y, *et al.* The effect of the resultant microphase-separated structures of polymer matrices on the electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films by Iniferter polymerization [J]. *Eur. Polym. J.*, 2009, 45 (7): 1936-1940.
- [11] Li W, Cao H, Kashima M, *et al.* Control of the microstructure of polymer network and effects of the microstructures on light scattering properties of UV-cured polymer-dispersed liquid crystal films [J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2008, 46(19):2090-2099.
- [12] Ferrari J A, Dalchiale E A, Frins E M, *et al.* Effect of size polydispersity in polymer-dispersed liquid-crystal films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 103(8):084505(1-4).
- [13] Yan B, He J, Bao R, *et al.* Modification of electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films by iniferter polymerization [J]. *Euro. Polym. J.*, 2008, 44(3):952-958.

- [14] Ono H, Kawasaki N. Electrochemical devices incorporating high-conductivity conjugated polymers [J]. *Polym. Bull.*, 1995, 35(3):365-370.
- [15] Du X, Yan B, Li M, *et al.* Macro reversible addition-fragmentation chain transfer agent mixture as a means to enhance the electro-optical performance of polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Polym Int.*, 2011, 60(7):971-975.

《发 光 学 报》

——EI 核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于 1980 年创刊, 曾于 1992 年, 1996 年, 2000 年和 2004 年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”, 并于 2000 年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000 年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自 1999 年; 美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自 2000 年; 美国《剑桥科学文摘社网站》自 2002 年; 日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自 2003 年已定期收录检索该刊论文; 2008 年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊; 2010 年被美国“EI”确定为源期刊。2001 年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中, 《发光学报》被评为“双效期刊”。2002 年获中国科学院 2001~2002 年度科学出版基金“择重”资助。2004 年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大, 主要反映本学科专业领域的科研和技术成就, 及时报道国内外的学术动态, 开展学术讨论和交流, 为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自 2011 年改为月刊, A4 开本, 144 页, 国内外公开发行。国内定价: 40 元, 全年 480 元, 全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用, 踊跃投稿。

地 址: 长春市东南湖大路 3888 号

《发光学报》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431)86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号: CN 22-1116/O4

国际标准刊号: ISSN 1000-7032

国内邮发代号: 12-312

国外发行代号: 4863BM

http://www.fgxb.org