

文章编号: 1007-2780(2013)04-0495-06

阻聚剂对聚合物分散液晶电光性能的影响

高峰^{1,3}, 钱俊¹, 刘慧慧¹, 唐超群², 刘锋^{3*}

(1. 武汉大学 印刷与包装系, 湖北 武汉 430000; 2. 华中科技大学 物理学院, 湖北 武汉 430000

3. 武汉大学 微电子与信息研究院, 湖北 武汉 430000)

摘要: 将不同质量分数的阻聚剂对叔丁基邻苯二酚(TBC)添加到聚合物分散液晶(PDLC)中, 采用聚合诱导分相法制取 PDLC 膜。通过扫描电镜观测 PDLC 的微观形貌, 并采用图像处理和统计学的方法分析 PDLC 中液晶微滴的大小和分布, 研究了阻聚剂对 PDLC 电光性能的影响。结果表明: 阻聚剂对 PDLC 混合物的固化产生了延缓聚合作用, 明显影响了 PDLC 膜中液晶微滴的大小和分布, 降低了 PDLC 膜的关态透过率; 当阻聚剂的添加量为 0.5% 时, PDLC 膜电光性能最好, 对比度达到 23。

关键词: PDLC; 阻聚剂; 电光性能; 图像处理

中图分类号: O753+.2 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132804.0495

Effect of Polymerization Inhibitor on Electro-Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystal Films

GAO Feng^{1,3}, QIAN Jun¹, LIU Hui-hui¹, TANG Chao-qun², LIU Feng^{3*}

(1. School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430000, China;

2. School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430000, China;

3. Institute of Microelectronics and Information, Wuhan University, Wuhan 430000, China)

Abstract: For studying the effect of polymerization inhibitor on electro-optical properties of Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) film, various mass fraction of polymerization inhibitor 4-tert-butylcatechol (TBC) were added into PDLC prepared by polymerization induced phase separation (PIPS). They were observed by scanning electron microscope, and the size and distribution of liquid crystal droplets were investigated based on image-processing and statistics. It shows that polymerization inhibitor delays the polymerization of PDLC mixture and dominates the size and distribution of liquid crystal droplets, and decreases the off-state transmittance of PDLC. When mass fraction of TBC is 0.5%, the PDLC has the best electro-optical properties, and its contrast is 23.

Key words: polymer dispersed liquid crystals; polymerization Inhibitor; electro-optical properties; image-processing

1 引言

聚合物分散液晶(PDLC)是将低分子液晶与

聚合物混合, 经聚合相分离反应形成微米级液晶微滴均匀地分散在聚合物网络中的电光材料薄膜, 其电光特性基于液晶微滴的电控光散射

收稿日期: 2013-03-17; 修订日期: 2013-04-02

基金项目: 湖北省自然科学基金(No. 2009CDB209); 国家重点基础研究发展规划项目(No. 2009CB723905)

作者简介: 高峰(1989-), 男, 湖北随州人, 硕士研究生, 主要从事印刷光电子和柔性显示材料方面的研究。

* 通信联系人, E-mail: fengliu@whu.edu.cn

性质^[1-2]。聚合物分散液晶膜有良好的电光性能,具有快速响应、宽动态范围等特点,而且其不需要偏振片,制备工艺简单,被广泛地应用于应变调光玻璃^[3]、显示器^[4]、可调滤波器^[5]、激光发射^[6]等方面。PDLC 膜的电光性能主要由其微观结构、聚合物的分子结构、液晶微滴和聚合物基体之间的相互作用决定^[7-8],目前 PDLC 在应用方面还存在对比度较低、驱动电压高、相对 LCD 有较高的收缩率等缺点。近年来国内外许多专家学者对改善 PDLC 电光性能的方法进行了研究报道。汪映寒等采用活性自由基聚合法调整大分子引发剂的分子量,控制液晶微滴的大小以改善 PDLC 的电光性能^[9];Shim 等向 PDLC 中添加表面活性剂,调控聚合物和液晶微滴的界面作用,降低二者之间的锚定作用力,从而降低驱动电压^[10];鹿岛美纪等在 PDLC 中加入交联剂,对 PDLC 的微观形貌和液晶微滴大小形成产生了明显影响^[11]。本文通过向 PDLC 混合物中添加阻聚剂对叔丁基邻苯二酚(TBC),采用聚合诱导分相法,在紫外光照的条件下对 PDLC 混合物的聚合分离过程施加影响,以改善 PDLC 膜电光性能,目前这种方法鲜见报道。

2 实 验

PDLC 混合物由高分子预聚物 (NOA65, Norland Products . INC)、混合液晶 (P0616A, $n_o=1.59, \Delta n=0.199, T_{N-1}=58\text{ }^{\circ}\text{C}$, 石家庄诚志永华显示材料有限公司)、光引发剂安息香二甲醚 (DMPA, 99%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司)、阻聚剂对叔丁基邻苯二酚(TBC, >98%, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司)按照表 1 所示比例组成。

在制备 PDLC 的过程中,以 ITO 导电膜作为

表 1 PDLC 的组分比例

Table 1 Proportion of each component of various PDLC samples

Simple	TBC/%	NoA65/%	P0616/%	DMPN/%
1	0	48	49	3
2	0.2	48	49	3
3	0.5	48	49	3
4	1.0	48	49	3
6	2.0	48	49	3

透明电极,控制 PDLC 的厚度为 $20\text{ }\mu\text{m}$,并在 4.8 mW/cm^2 的紫外光(波长为 365 nm)强度下固化 15 min 。采用 LS105A 紫外光可见光分光光度计(深圳林上科技有限公司)检测 PDLC 的电光性能,并通过电子扫描显微镜(Quanta 200, Netherlands)观测了 PDLC 的微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 阻聚剂对 PDLC 固化的影响机理

实验中制备 PDLC 时采用聚合诱导相分离方法。如图 1 所示,PDLC 混合物在 UV 光照条件下进行固化时,光引发剂 DMPA 会释放出链引发自由基^[12],链引发自由基和预聚物 NOA65 环氧树脂^[13]反应生成活性中间体,活性中间体和 NOA65 环氧树脂之间不断反应聚合形成长链高分子聚合物中间体,这些中间体最后发生链终止反应形成高分子聚合物。在预聚物反应聚合形成高分子聚合物的过程中,液晶从 PDLC 混合物中析出凝结成液晶微滴^[14],并被聚合物包覆,最终形成液晶微滴分散在分子聚合物网络中的结构。

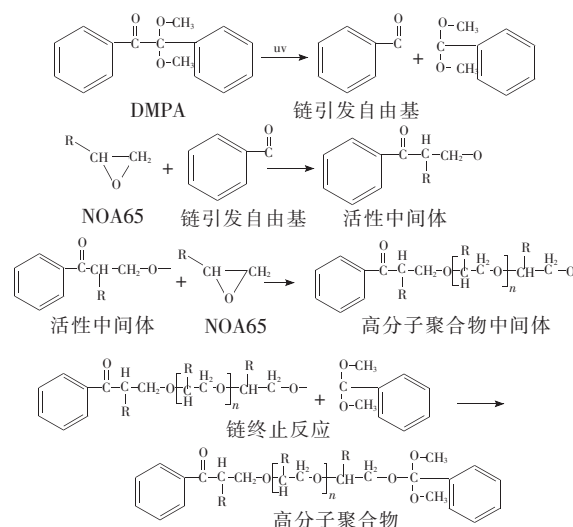


图 1 PDLC 的光固化反应化学方程式

Fig. 1 Chemical equation of UV curing of PDLC

当向 PDLC 混合物中添加阻聚剂 TBC 后,如图 2 所示链引发自由基会夺取 TBC 双酚中的 H 而把 TBC 氧化为醌^[15],从而阻止自由基的形成。同时 TBC 也会与活性中间体反应,阻止活性中间体的形成,这就对 PDLC 的固化聚合起到了阻碍作用。但是 TBC 的添加量较少,随着 UV 光照

时间的延续,TBC 逐渐反应消耗殆尽,原本被阻止的聚合反应能够继续进行。因此,阻聚剂 TBC 不能持续阻止 PDLC 的固化聚合反应的进行,只是对 PDLC 的固化起到了延缓作用。TBC 的延缓聚合作用为液晶从 PDLC 混合物中析出凝结提供了更长的时间,有利于液晶的充分析出形成更大体积的液晶微滴。较大体积的液晶微滴会使得液晶与聚合物之间的接触面积减少,二者之间的锚定作用力就会随之降低,进而降低了 PDLC 的驱动电压,PDLC 的电光性能得到提升。

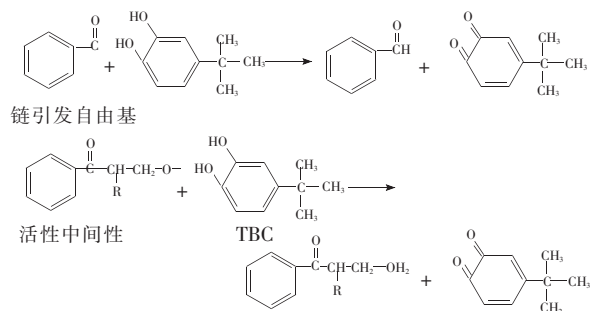


图 2 TBC 的阻聚原理化学方程式

Fig. 2 Chemical equation of the inhibition of TBC

3.2 PDLC 的微观形貌

将 PDLC 膜在环己烷中浸泡处理 12 h,溶解 PDLC 膜中所含的液晶,然后通过扫描电子显微镜观测得到如图 3 所示的 PDLC 微观形貌图。图 3 中(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)所示 PDLC 样品对应阻聚剂添加量依次为 0、0.2%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%。在图中,聚合物基体的微孔截面大小和形状对应的就是 PDLC 膜中液晶微滴的截面大小和形状。从图 3 中可以看出,PDLC 膜的液晶微滴分散均匀,呈不规则圆球形。未添加阻聚剂的 PDLC 膜的液晶微滴大小分布不均匀,大小液晶微滴相互混杂;在 PDLC 中添加阻聚剂后,液晶微滴形状相比未添加阻聚剂的样品要更加规则,更接近于圆球形,而且液晶微滴的大小出现明显的变化。阻聚剂添加量为 0.5% 和 1.0% 的 PDLC 膜的液晶微滴明显比未添加阻聚剂的 PDLC 膜的大。当阻聚剂的添加量达到 1.5% 和 2.0% 时,PDLC 膜中液晶微滴的又明显变小。为了对 PDLC 膜中的液晶微滴的大小和分布情况进行准确的比较和分析,这里引入图像处理 and 统计学的方法。

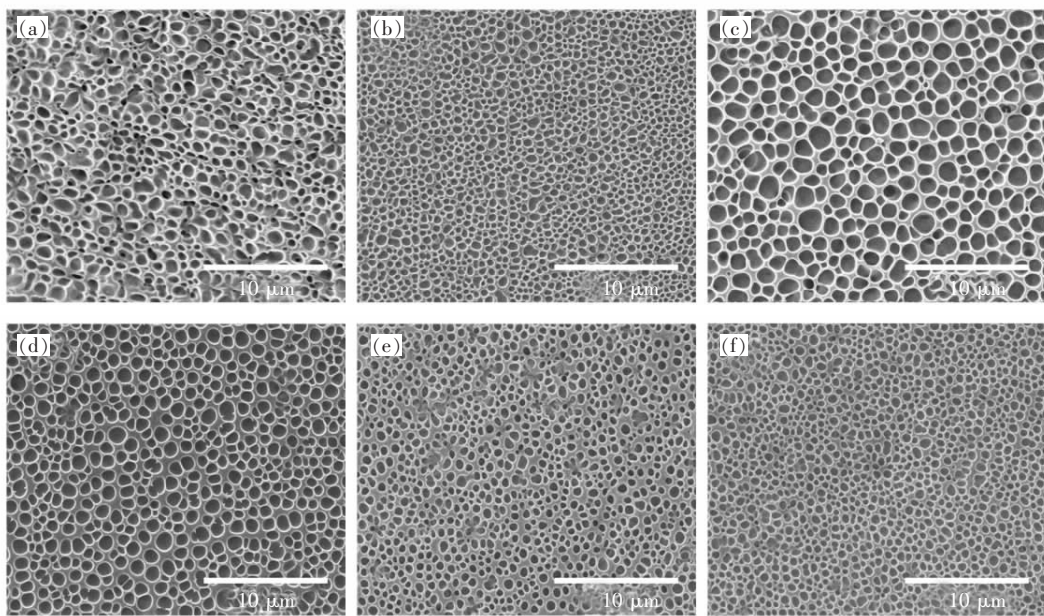


图 3 PDLC 的微观形貌图

Fig. 3 Morphology of PDLC samples

图4所示为PDLC微观形貌图像处理分析过程。以图3(e)为例,先将SEM图片转化为标准图片格式JPG,然后对图片进行二值化,再用预先写好的程序对图片进行读值处理,输出图片中每

个微孔的序号和对应的面积大小,最后对所得数据进行统计分析。实际处理过程中,微孔面积大小是用该微孔部分在对应的 JPG 格式图片所占像素点的多少来表示,并以像素点为单位,避免

了像素点和长度单位之间转化计算时出现的误差。

根据图 4 所示的方法对图 3 中的 SEM 图片进行处理分析,得到如图 5 所示 PDLC 膜液晶微滴大小分布概率密度曲线。图 5 中曲线上点指的是该横坐标所代表的截面积大小的液晶微滴的个数在总液晶微滴个数中的占有率。从图 5 可以看出,阻聚剂添加量为 0.2% 的 PDLC 的液晶微滴大小和分布相对未添加阻聚剂的 PDLC 的变化

较小,而其他样品的变化明显。随着 PDLC 中阻聚剂的添加量的增大,曲线的峰值位置先向右移然后向左移,这表明 PDLC 中液晶微滴的大小先增加后减小。曲线的宽度也随着阻聚剂的添加量的增大先增加后减小,曲线的 Y 值随之先降低后升高,这表明 PDLC 液晶微滴的大小分布范围先增加后减小,各种大小的液晶微滴的占有率变化幅度是先降低再增大。

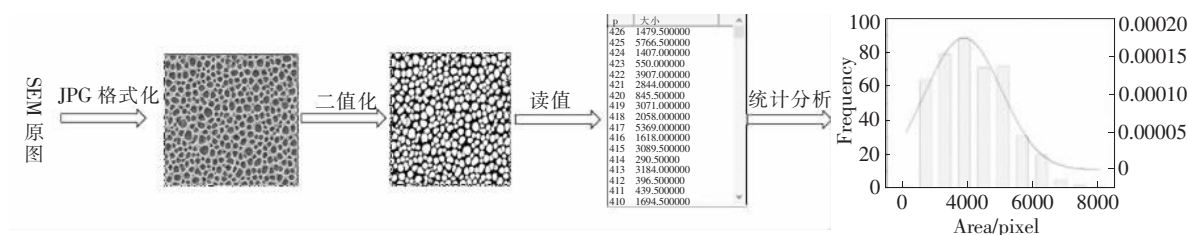


图 4 PDLC 微观形貌图像处理分析过程

Fig. 4 Image-processing and analysis of the morphology of PDLC

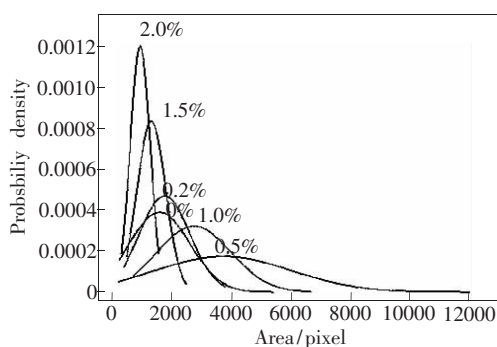


图 5 PDLC 液晶微滴大小分布概率密度曲线

Fig. 5 Probability distribution curve of liquid crystal droplets of PDLC

3.3 PDLC 的电光性能

图 6 所示为阻聚剂添加量不同的 PDLC 的电光性能曲线。从图 6 中可以看出,PDLC 的透明度随着电压的升高逐渐增大并达到饱和,添加阻聚剂后的 PDLC 膜的关态透过率降低。在阻聚剂的添加量为 0.5% 时,PDLC 的电光性能曲线左移,驱动电压降低,电光性能明显好于其他样品。这主要是由于阻聚剂的延缓聚合作用,PDLC 固化析出形成的液晶微滴较大,而且各种大小液晶微滴的占有率都较低并且相近,整体呈现较大的液晶微滴带来的 PDLC 驱动电压降低的效果;当阻聚剂的添加量为 0.2% 时,PDLC 中的液晶微滴

的大小和分布变化较小,其电光性能也变化较小;当 PDLC 的阻聚剂的添加量超过 0.5% 时,PDLC 的电光性能曲线右移,驱动电压升高,电光性能降低。特别是在阻聚剂的添加量为 1.5% 和 2.0% 时,PDLC 的电光性能下降明显。原因可能是虽然在 PDLC 固化前阶段可由阻聚剂的延缓作用析出较大的液晶微滴,但过量的阻聚剂会导致这种延缓聚合的作用持续的时间过长,未反应的聚合物分子可能在较大的分子动能下会进入到液晶微滴中反应,将较大的液晶微滴切分为较小的液晶微滴,同时未被聚合物包覆的液晶微滴也可能在自身分子动能的作用下分裂成较小的液晶微滴,这样就使得 PDLC 中液晶微滴的整体体积较小,

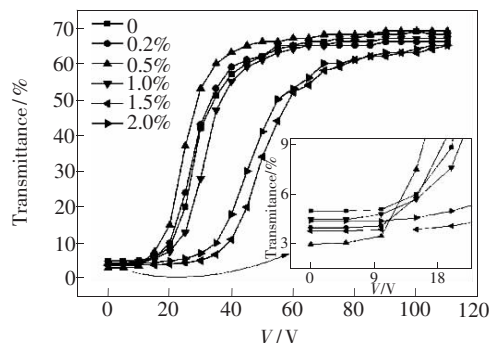


图 6 添加不同阻聚剂含量的 PDLC 的电光性能曲线

Fig. 6 Electro-optical properties curves of PDLC samples with various mass fraction of polymerization inhibitor

液晶微滴和聚合物的接触面积增大,二者之间的锚定作用增强,导致驱动电压升高,PDLC的电光性能下降。又根据图5可知,阻聚剂的添加量为1.5%和2.0%的PDLC中液晶微滴大小和分布与未添加PDLC的相比变化较大,液晶微滴更小而且小尺寸的液晶微滴占有率很高,这导致了PDLC的电光性能降低较明显。

3.4 PDLC的对比度和显示效果

图7所示是根据PDLC的饱和透过率和关态透过率的比值所得的对比度。在PDLC中添加阻聚剂后,关态透过率均有所降低,而饱和透过率受到ITO导电膜的透过率和PDLC与ITO膜的接触面的限制影响变化较小,因此二者的比值即PDLC膜的对比度均有所提升。在阻聚剂的添加量为0.5%时,PDLC膜的对比度达到最大值23。

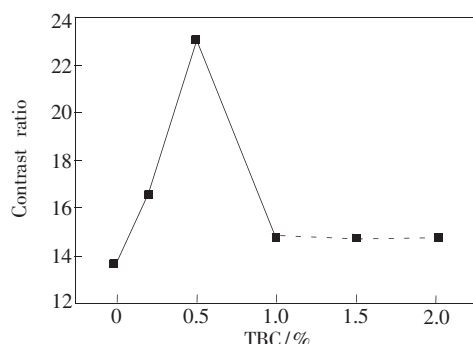


图7 PDLC的对比度

Fig. 7 Contrast of PDLC



图8 PDLC的显示效果图

Fig. 8 Display effect of PDLC

图8所示的是在自然环境光下,对用阻聚剂添加量为0.5%的PDLC制作的简单显示模块施加一定的电压,该模块显示出4个“8”的图案,图像清晰,对比效果明显。

4 结 论

在PDLC聚合诱导相分离过程中,添加阻聚剂TBC可以对PDLC的固化反应产生延缓作用。通过PDLC的微观形貌图片进行图像处理和统计分析,可以更加准确地观察PDLC膜中液晶微滴大小和分布的变化。在PDLC添加质量分数为0.5%的阻聚剂TBC能够使PDLC的关态透过率降低,驱动电压降低,对比度提高到23,并获得良好的显示效果。而过量的阻聚剂则会使PDLC中液晶微滴的体积变小,PDLC驱动电压升高,电光性能下降。因此,在PDLC中添加适量的阻聚剂可以有效地改善PDLC的电光性能。

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] 任娇艳,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.
- [3] 范志新,杨宇婴,高攀,等. 应变液晶调光玻璃显示[J]. *液晶与显示*, 2012, 27(5): 618-621.
- [4] Date M, Hisaki T, Naito N, et al. Direct-viewing display using alignment-controlled PDLC and holographic PDLC [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2000, 31(1): 1184-1187.
- [5] Dai H T, Sun X W, Luo D, et al. Airy beams generated by binary phase element made of polymer-dispersed crystals [J]. *Optics Express*, 2009, 17(22): 19365-19370.
- [6] Marinov Y G, Hadjichristov G B, Petrov A G. Single-layered PDLC films for electrically variable laser light reflection application [J]. *Optics and lasers in Engineering*, 2010, (48): 1161-1165.
- [7] Li W B, Cao Y B, Cao H, et al. Effects of the structure of polymerizable monomers on the electro-optical properties of UV cured polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2008, (46): 1369-1375.
- [8] Li W B, Cao H, Miki K, et al. Control of the microstructure of polymer network and effects of the microstructure

- on light scattering properties of UV-cured polymer liquid crystal films [J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2008(46): 2090-2099.
- [9] 邵磊山,李静静,汪映寒,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.
- [10] 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]. *Polymer for Advanced Technologies*, 2008, (19): 1550-1557.
- [11] 鹿岛美纪,赵秀婷,曹晖,等. 交联剂对 PDLC 膜电-光性能的影响 [J]. *液晶与显示*, 2010, 25(4): 531-533.
- [12] Fischer H, Roger B, Hany R, *et al.* 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone: photochemistry and free radical photo-fragmentation [J]. *J. Chem. Society*, 1990, (2): 787-798.
- [13] 谢建辉,黄子强. 低阈值高对比度 PDLC 膜的制备 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(1): 49-53.
- [14] Thein K, Chiu H W. Morphology development during polymerization-induce phase separation in a polymer dispersed liquid crystal [J]. *Polymer*, 2001, 42(21): 9173-9185.
- [15] Kemmere M F, Mayer M J J, Meuldijk, *et al.* The influence of 4-tert-butylcatechol on the emulsion polymerization of styrene [J]. *J. Appl. Polymer Science*, 1999, 71(14): 2419-2422.

《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