

文章编号:1007-2780(XXXX)XX-0001-07

单体烷基链长度对聚合物分散液晶膜电光性能的影响

曾 腾, 何韬钰, 汪映寒*

(四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 聚合物分散液晶(PDLC)膜是微米尺寸的液晶微滴嵌入连续聚合物基体中形成的薄膜。利用点击化学方法制备PDLC可避免传统光聚合诱导相分离法造成的染料分解等问题。本研究用四种不同烷基链长度的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)作为原料,利用硫醇-烯点击化学反应和硫醇-异氰酸酯偶联反应合成了PDLC膜,研究烯烃单体的烷基链长度对PDLC膜电光性能的影响。结果表明,随着体系中烯烃烷基链长度增加,阈值电压(V_{th})、饱和电压(V_{sat})和对比度(CR)下降,但关态透光率(T_{off})和开态透光率(T_{on})上升。通过选用烷基链长度适当的烯烃可以制得综合电光性能良好的PDLC膜。

关键词: 聚合物分散液晶;点击化学;单体烷基链长度;电光性能

中图分类号:O753+.2 文献标识码:A doi:10.37188/CJLCD.2-CJLCD-2021-0153汪映寒(彩)E

Effects of monomer alkyl chain length on the electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal film

ZENG Teng, HE Tao-yu, WANG Ying-han*

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

Abstract: Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) is a thin film formed by liquid crystal (LC) droplets embedded in a continuous polymer matrix in the form of micron-sized droplets. The use of click chemistry method to prepare PDLC can avoid the problems of dye decomposition caused by traditional photopolymerization-induced phase separation. In this study, four polyethylene glycol diacrylates (PEGDA) of different alkyl chain lengths were used as raw materials to synthesize PDLC films through thiol-ene click reaction and thiol-isocyanate coupling reaction, to study the effects of different alkyl chain length olefin monomers on the electro-optical properties of PDLC films. The results showed that as the chain length of olefin alkyl chain in the system increased, the threshold voltage (V_{th}), saturation voltage (V_{sat}) and contrast ratio (CR) decreased, while off-state transmittance (T_{off}) and on-state transmittance (T_{on}) increased. By selecting olefin with appropriate alkyl chain length, PDLC films with good electro-optical properties can be prepared.

收稿日期:2021-06-26;修订日期:2021-07-12.

基金项目:国家自然科学基金(No. 50973067, No. 51173115)

Supported by Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 50973067, No. 51173115)

*通讯联系人, E-mail: wang_yh@scu.edu.cn

Key words: polymer dispersed liquid crystal; click reaction; monomer alkyl chain length; electro-optical property

1 引言

聚合物分散液晶(PDLC)膜是微米尺寸的液晶微滴嵌入连续聚合物基体中形成的薄膜。在电场控制下,利用液晶分子的外场响应性和液晶微滴与聚合物基体折射率匹配程度,可以实现光散射态和透明态两种状态相互切换。由于具有不需要偏振片、转换速度快、制备简单、易于大面积制备等优点^[1-3],近年来PDLC被广泛用于智能窗户^[4]、防偷窥薄膜^[5]、2D/3D集成成像显示^[6]、涡流成像仿真^[7]等领域。但传统PDLC膜驱动电压高,对比度低,限制了其进一步发展。

目前,在众多制备PDLC膜的方法中,应用得最广泛是光聚合诱导相分离法。该法制备的PDLC薄膜具有粒径分布均匀、形态规整性好、操作简单、重现性佳等优点^[8]。为了提高PDLC膜的对比度,通常会向膜中添加二色性染料^[9]。但光聚合诱导相分离法制备的PDLC膜难以通过添加二色性染料获得更优性能。因为使用紫外光会造成染料分解,致使染料难以发挥作用。同时染料对紫外光的吸收白白消耗了紫外光能量,影响预聚物聚合速度,损害PDLC薄膜性能^[10]。为改善PDLC电光性能并提高对比度,人们开始研究不用紫外光制备PDLC膜的方法。

点击化学是制备功能性分子的有效工具。该反应具有反应条件温和、产率高和操作简单等优点^[11-12]。使用碱催化剂引发的点击化学反应,不需要紫外光的参与,有望克服传统光聚合诱导相分离法的缺点。目前只有少量点击反应被用于制备PDLC。其中最常用反应为碱催化下的硫醇-烯点击反应。其实质是碱催化条件下巯基被夺取氢原子,生成硫负离子,对缺电子双键发起亲核进攻而实现的迈克尔加成反应^[13-14]。硫醇-烯点击反应具有可调节的聚合反应速率,但其反应产物的物化性能欠佳。在课题组之前的研究中,曾利用亲核引发的硫醇-烯点击化学反应和硫醇-异氰酸酯偶联反应构建巯基-异氰酸酯-烯炔三元网络体系,并系统研究了异氰酸酯含量对PDLC膜电光性能的影响,发现在硫醇-

烯炔三元网络体系的基础上适当地引入异氰酸酯,利用巯基(-SH)与异氰酸酯基(-NCO)反应生成硫代氨基甲酸酯,可以改善PDLC的电光特性^[15]。但目前尚无研究探讨烯炔烷基链长度对该三元网络体系制备的PDLC膜的电光性能的影响。

在本研究中,利用四种不同烷基链长度的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)与硫醇单体三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯(TMPMP)反应,并引入相同质量的异氰酸酯单体异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),以4-二甲基氨基吡啶(DMAP)为碱催化剂,利用硫醇-烯点击化学反应和硫醇-异氰酸酯偶联反应合成了具有巯基-异氰酸酯-烯炔三元网络的PDLC膜。研究了烯炔单体的烷基链长度对制备的PDLC膜电光性能,包括阈值电压(V_{th})、饱和电压(V_{sat})、开态透过率(T_{on})、关态透过率(T_{off})和对比度(CR)等的影响,以求制备性能更为优良的PDLC膜。

2 实验

2.1 原料

四种不同烷基链长度的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA200, PEGDA400, PEGDA600, PEGDA1000)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4-二甲基氨基吡啶(DMAP),购自上海阿拉丁试剂有限公司;三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯(TMPMP),购自广州精德化学材料有限公司;液晶E7($T_{N-I}=60^{\circ}\text{C}$, $n_o=1.521$, $\Delta n=0.22$, $\epsilon_{//}=16$, $\Delta\epsilon=5$),购自烟台显华化工科技有限公司。

2.2 PDLC膜的制备

制备了烯炔单体烷基链长度不同的四组PDLC样品。反应单体相应比例见表1。首先,称量适当质量的PEGDA, IPDI和碱催化剂DMAP,将混合物置于搅拌器上搅拌至催化剂完全溶解。然后,向加入LC与间隔子,搅拌一定时间得到无色透明清液。接着,加入TMPMP继续搅拌2 min使反应单体混合均匀。随后,将混合物注入两片涂有氧化钢锡的柔性膜间辊压。两片柔性膜的间距被控制在约20 μm 。最后,将样

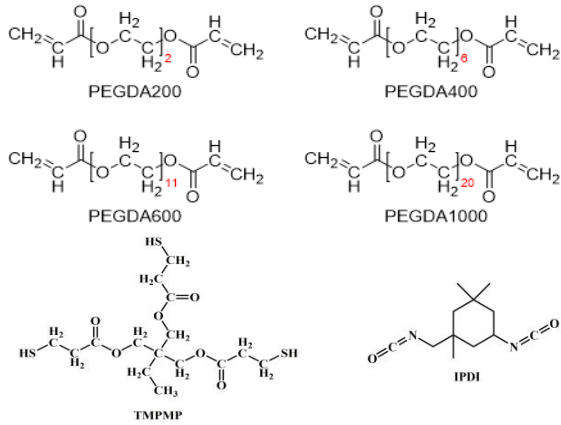


图1 各反应单体的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of reactive monomers

品置于80℃的烘箱中固化反应10 min。

2.3 PDLC膜的表征

偏光显微镜(POM)观察PDLC膜的液晶微滴形态。JSM-5900LV扫描电子显微镜(SEM)观察PDLC膜的微观形貌。使用经过改装的TU-1810紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)对制备的PDLC膜进行电光性能测试(测定波长设为550 nm,以空气作为对比)。

定义PDLC膜的各项电光性能数据如下:最大透明状态时的透过率为开态透过率 T_{on} 。电压为零时的透过率为关态透过率 T_{off} 。 $CR = T_{on}/T_{off}$, $\Delta T = T_{on} - T_{off}$ 。 T_{10} 和 T_{90} 分别定义为: $T_{10} = T_{off} + \Delta T \times 10\%$, $T_{90} = T_{off} + \Delta T \times 90\%$ 。

T_{10} 对应的电压为阈值电压 V_{th} , T_{90} 对应的电压为饱和电压 V_{sat} 。

3 结果与讨论

3.1 PDLC膜的表面形态

将A1-A4四个样品进行了POM测试,结果

如图2(a)所示。图2(a)中,A1和A2几乎看不到LC微滴。随着烯烷基链长度增加,A3已经能隐约看到一些代表着液晶微滴的白点,A4甚至能直接从POM看到LC微滴形状。由此可粗略估计LC微滴随着烯烷基链长度的增加而增大。

由于A1-A3三个样品呈现出的POM图不佳,为进一步验证上述结论,如图2(b)所示,利用SEM观察A1-A3三份样品的表面形貌,从结果图中,不难看出,LC微滴的确是随着烯烷基链长度的增加而增大。

在该体系中,烯烷基链长度可能从两个方面影响LC微滴的形成。一方面,随着烯烷基链长度增加,反应单体/LC混合物的粘度逐渐增大,同时增长的烷基链也引入了位阻,阻碍LC分子聚集与生长,使LC微滴尺寸减小;另一方面,在烯基官能度相同的情况下,增长的烷基链会降低聚合物交联网络的密度,且增长的烷基链会降低单体活性,导致聚合反应速率减慢,LC微滴有充足的时间生长,这使得最终形成的LC微滴尺寸增大^[16-18]。根据实验结果,本体系中,液晶微滴大小主要受后一方面影响。

3.2 烯烷基链长度对PDLC电光性能的影响

图3是使用不同烷基链长度的烯基制得的各PDLC的电光响应曲线。依据图3,可以得到各PDLC样品的 T_{off} 、 T_{on} ,如图4。

一般而言, T_{off} 主要受到LC微滴大小的影响。作为散射中心的LC微滴尺寸越大,其对光的散射作用越弱,透过PDLC的光线会越多,导致 T_{off} 变大^[19]。而由3.1节对PDLC膜的表面形态测试可知,随着烯烷基链长度增加,LC微滴尺寸逐渐增大。按照规律, T_{off} 也应相应上升。图4中 T_{off} 的变化趋势遵循这种规律,呈现出随着

表1 反应单体比例

Table. 1 Proportion of reactive monomers

Samples	Alkene (g)				IPDI(g)	TMPMP(g)	E7 (g)	DMAP (g)
	PEGDA 200	PEGDA 400	PEGDA 600	PEGDA 1000				
A1	0.2880				0.0800	0.4783	0.8463	0.0051
A2		0.5760			0.0800	0.4783	1.1343	0.0068
A3			0.8640		0.0800	0.4783	1.4223	0.0085
A4				1.4400	0.0800	0.4783	1.9983	0.0120

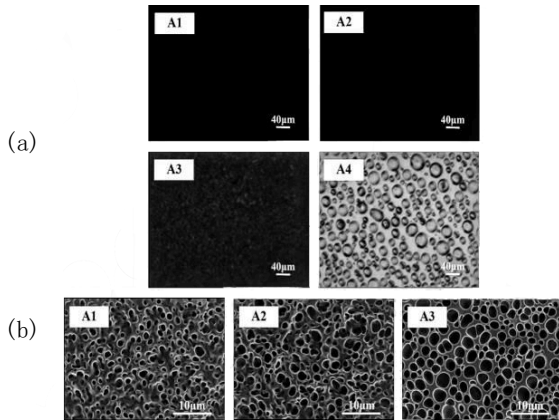


图2 (a)使用不同烷基链长度烯烃制得的PDLC的POM图像;(b)使用不同烷基链长度烯烃制得的PDLC的SEM图像。

Fig. 2 (a) POM images of PDLC films made from olefins of different alkyl chain lengths; (b) SEM images of PDLC films made from olefins of different alkyl chain lengths.

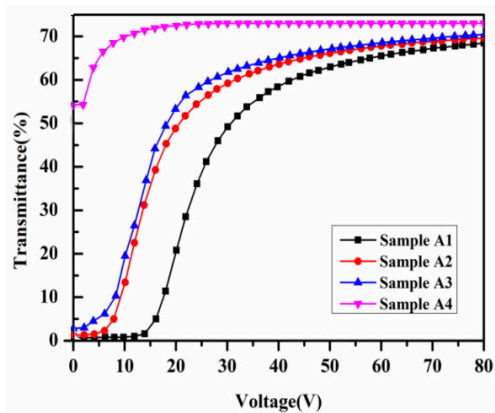


图3 使用不同烷基链长度烯烃制得的PDLC的电光响应曲线

Fig. 3 Electro-optical response curves of PDLC films made from olefins of different alkyl chain lengths

烯烃烷基链长度增加, T_{off} 逐渐上升的趋势。

T_{on} 主要受到LC微滴尺寸和聚合物基体与LC折射率匹配程度的影响。一般而言,LC微滴尺寸越小,或LC的寻常光折射率与聚合物基体折射率数值越接近,PDLC的 T_{on} 越高^[20]。如图4所示,样品A1-A4的LC微滴依次增大,而相应的 T_{on} 却依次提高。这一点不能用LC微滴尺寸越小, T_{on} 越高这一规律解释。这意味着在本体系中 T_{on} 主要受聚合物基体与LC折射率匹配程度的影响。从A1-A4, 聚合物基体的折射率与LC的

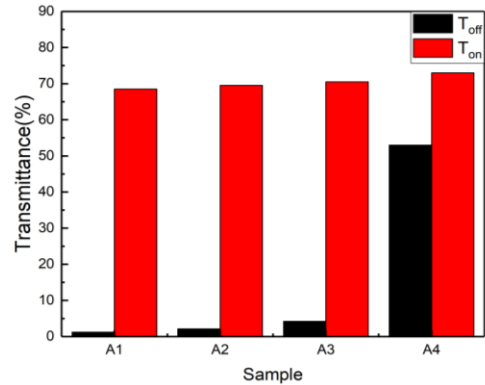


图4 使用不同烷基链长度烯烃制得的PDLC的 T_{off} 和 T_{on}

Fig. 4 T_{off} and T_{on} of PDLC films made from olefins with different alkyl chain lengths

折射率匹配程度逐渐增大。

至于CR,其定义为 T_{on} 与 T_{off} 的比值,会受到二者的综合影响。各样品的CR值如图5所示。

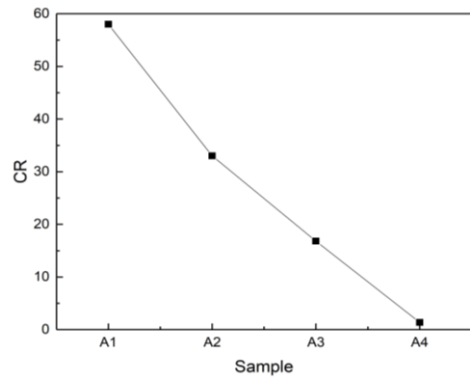


图5 使用不同烷基链长度烯烃制得的PDLC的CR

Fig. 5 CR of PDLC films made from olefins with different alkyl chain lengths

可以发现,随着烯烃烷基链长度增加,PDLC的CR值逐渐降低。虽然, T_{on} 与 T_{off} 都随着体系中烯烃烷基链长度的增加而增大,但 T_{off} 的变化幅度比 T_{on} 大得多,最终导致了CR降低。

根据PDLC的电光曲线,也可以得到烯烃烷基链长度不同的PDLC样品的 V_{th} 和 V_{sat} ,如图6所示。可以看出,随着体系中烯烃烷基链长度的增加,PDLC的 V_{th} 和 V_{sat} 均呈下降趋势。

LC微滴尺寸是影响电光性能中 V_{th} 和 V_{sat} 的主要因素^[21]。一方面,众多研究已表明,LC微滴尺寸与 V_{th} 和 V_{sat} 存在如下关系^[22-23]:

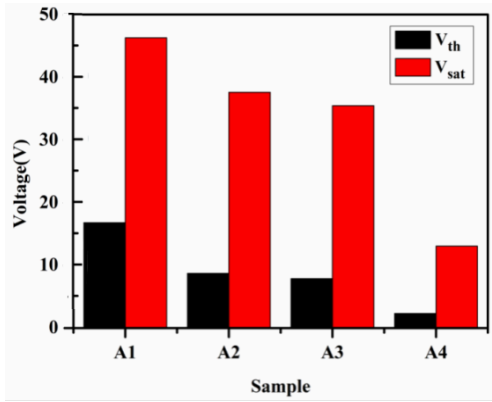


图6 使用不同烷基链长度烯烃制得PDLC的 V_{th} 和 V_{sat}
Fig. 6 V_{th} and V_{sat} of PDLC films made from olefins with different alkyl chain lengths

$$V_{th} \approx \frac{d}{R} \left[\frac{K(L^2 - l)}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$V_{sat} \approx \frac{d}{R} (L^2 - l)^{1/2} \frac{4\pi K}{\Delta \epsilon} \quad (2)$$

式中, R 为LC液滴半径, L 为长径比。 K 、 d 、 $\Delta \epsilon$ 和 ϵ_0 分别代表LC弹性常数、薄膜厚度、介电各向异性性和真空介电常数。当等式其它变量一定, V_{th} 和 V_{sat} 与LC微滴尺寸成反比。随着烯烃烷基链长度增加,LC微滴尺寸增大, V_{th} 和 V_{sat} 均相应

减小。

因为LC微滴增大,与聚合物基体的接触比表面积减小,削弱了聚合物基体对LC分子的锚定作用,LC更容易偏转^[17],导致 V_{th} 与 V_{sat} 会随着烷基链长度增加而下降。

综合来看,随着烷基链长度增加, V_{th} 和 V_{sat} 降低,可以减少驱动PDLC膜的耗能,但同时对比度会变差,需要折中寻求PDLC驱动电压和对比度都较为良好的烷基链长度。在四个样中,A1驱动电压太高,A4对比度太低。而A2的驱动电压与A3持平,但对比度要比A3要高,在目前的四个样中性能最佳。

4 结论

本论文系统探讨了烯烃烷基链长度对PDLC膜电光性能及微观形貌的影响。结果表明,随着体系中烯烃烷基链长度增加,LC微滴尺寸增大, V_{th} 和 V_{sat} 下降, T_{off} 和 T_{on} 上升但 CR 减小。相较之下,当选用PEGDA400时,制备的PDLC膜的电光性能最为优异。此结果为选用适当烷基链长度烯烃,制备性能优异的PDLC的薄膜有一定的指导意义。



曾腾(1996—),男,四川内江人,硕士,2016年于华侨大学获得学士学位,主要从事高分子材料的研究。E-mail: tengz028@foxmail.com



汪映寒(1964—),男,安徽绩溪人,博士,教授,1998年于东京工业大学获得博士学位,主要从事液晶取向剂,高性能聚合物质子交换膜,环氧树脂方向的研究。E-mail: wang_yh@scu.edu.cn

参考文献:

- [1] MATEEN F, OH H, JUNG W, *et al.* Polymer dispersed liquid crystal device with integrated luminescent solar concentrator [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(4): 498-506.
- [2] ŽUMER S, DOANE J W. Light scattering from a small nematic droplet [J]. *Physical Review A*, 1986, 34(4): 3373-3386.
- [3] MARINOV Y G, HADJICHRISTOV G B, PETROV A G, *et al.* Electro-optical response of polymer-dispersed liquid crystal single layers of large nematic droplets oriented by rubbed teflon nanolayers [J]. *Journal of Applied Phys-*

- ics, 2013, 113(6): 064301.
- [4] HUANG J H, LI J, XU J J, *et al.* Simultaneous achievement of high visible transmission and near-infrared heat shielding in flexible liquid crystal-based smart windows via electrode design [J]. *Solar Energy*, 2019, 188: 857-864.
- [5] ZHOU L, HE Z M, HAN C, *et al.* Switchable anti-peeping film for liquid crystal displays from polymer dispersed liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(5): 718-724.
- [6] ZHANG H L, DENG H, REN H, *et al.* See-through 2D/3D compatible integral imaging display system using lens-array holographic optical element and polymer dispersed liquid crystal [J]. *Optics Communications*, 2020, 456: 124615.
- [7] LI H, PAN F, WU Y T, *et al.* Turbulence imaging simulation based on electrically tunable polymer dispersed liquid crystals cell [J]. *Materials Science*, 2019, 25(2): 115-120.
- [8] 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.
- SHAO L S, LI J J, DU X, *et al.* Effect of molecular weight of macroinitiator on morphology of polymer dispersed liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(6): 736-741. (in Chinese)
- [9] KIM M, PARK K J, SEOK S, *et al.* Fabrication of microcapsules for dye-doped polymer-dispersed liquid crystal-based smart windows [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32): 17904-17909.
- [10] DESHMUKH R R, MALIK M K. Effect of dichroic dye on phase separation kinetics and electro-optical characteristics of polymer dispersed liquid crystals [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(2): 215-224.
- [11] BINDER W H, SACHSENHOFER R. 'Click' chemistry in polymer and materials science [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28(1): 15-54.
- [12] KIM E, KOO H. Biomedical applications of copper-free click chemistry: *in vitro*, *in vivo*, and *ex vivo* [J]. *Chemical Science*, 2019, 10(34): 7835-7851.
- [13] HOYLE C E, LOWE A B, BOWMAN C N. Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(4): 1355-1387.
- [14] ALLEN C F H, FOURNIER J O, HUMPHLETT W J. The thermal reversibility of the michael reaction: IV. Thiol adducts [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2011, 42(11): 2616-2620.
- [15] HE T Y, YANG B, ZHANG L, *et al.* A study on electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films doped with barium titanate nanoparticles prepared by nucleophile-initiated thiol-ene click reaction [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(7): 1004-1018.
- [16] ZHANG L, SHI Z Q, HE T Y, *et al.* Effects of the chain length of crosslinking agent and dye-doped amount on the electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal films prepared by nucleophile-initiated thiol-ene click reaction [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(1): 42-53.
- [17] ZHANG L, LIU Y W, SHI Z Q, *et al.* Effects of alkyl chain length of monomer and dye-doped type on the electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal films prepared by nucleophile-initiated thiol-ene click reaction [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(5): 658-672.
- [18] KASHIMA M, CAO H, MENG Q Y, *et al.* The influence of crosslinking agents on the morphology and electro-optical performances of PDLC films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(6): 3434-3440.
- [19] MONTGOMERY G P JR, WEST J L, TAMURA-LIS W. Light scattering from polymer-dispersed liquid crystal films: droplet size effects [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 69(3): 1605-1612.
- [20] SHI Z Q, GUAN Y, WANG F, *et al.* Facile fabrication of polymer-dispersed liquid crystal films via nucleophile-initiated thiol-ene click reaction [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(11): 1695-1700.
- [21] SUN Y J, GAO Y Z, ZHOU L, *et al.* A study on the electro-optical properties of thiol-ene polymer dispersed cholesteric liquid crystal (PDChLC) films [J]. *Molecules*, 2017, 22(2): 317.
- [22] ZHANG Y, YANG J, ZHOU L, *et al.* Preparation of polymer-dispersed liquid crystal doped with indium tin oxide nanoparticles [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(7): 1068-1077.
- [23] ZHANG Y, ZHOU L, YANG J, *et al.* Effects of crosslinking agent/diluents/thiol on morphology of the polymer matrix and electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(5):

728-735.