

文章编号: 1007-2780(2010)04-0531-03

交联剂对 PDLC 膜电-光性能的影响

鹿岛美纪, 赵秀婷, 曹 晖, 杨 槐*

(北京科技大学 材料科学与工程学院 材料物理与化学系, 北京 100083)

摘 要: 在 PDLC 薄膜中, 聚合物网络网孔的大小直接影响着 PDLC 薄膜的电-光性能。该实验选用光可聚合单体/交联剂/液晶复合材料, 经紫外光照射制备 PDLC 薄膜, 研究了交联剂对 PDLC 薄膜电-光性能的影响。在混合物体系中引入长柔性链的 PEGDA1000 和短分子链的 BDDA, 影响了聚合物网络的微观形貌。交联剂分子链的长短对聚合物网络网孔的大小有明显的影 响, 进而影响了 PDLC 膜的电-光性能。

关 键 词: 聚合物分散液晶; 交联剂; 聚合物网络; 透过率

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

Effects of Crosslinking Agents on Electro-optical Performances of PDLC Films

KASHIMA Miki, ZHAO Xiu-ting, CAO Hui, YANG Huai*

(Department of Materials Physics and Chemistry, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The morphology of polymer dispersed liquid crystal (PDLC) has a major impact on its electro-optic properties. The PDLC was prepared by photochemical polymerization from UV-curable monomers/crosslinking agent/initiator/LC mixture. The influences of the chain length of crosslinking agents on the PDLC system have been studied. The microstructures of the PDLC were strongly influenced by the insertion of polyethylene glycol (1000) diacrylate (PEGDA 1000) crosslinker, relatively long and flexible branch, and 1,4-butanedioldiacrylate (BDDA) crosslinker along the network bone. The chain length of crosslinking agents have a significant effect on the LC domain size, and then influences the electro-optic properties of PDLC.

Key words: PDLC; crosslinking agent; polymer network; transmittance

1 引 言

聚合物分散液晶(PDLC)是液晶微滴均匀地分散在聚合物基体中的复合材料,因其特殊的电-光响应性能成为目前平板显示领域研究的热点。

PDLC 是一种新型的液晶显示模式^[1],具有对比度高、制备简单、不需要偏振片等优点,所以 PDLC 薄膜材料在智能玻璃、可调滤波器、散射偏振片、可开关的全息记录材料以及相位光栅等方面有广阔的应用前景^[2-4]。PDLC 在工作中无需

收稿日期: 2010-03-18; 修订日期: 2010-05-04

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20674005, No50973010); 国家“863”计划平板显示重大专项(No. 2008AA03A318); 国家科技支撑计划(No. 2007BAE31B00)。

作者简介: 鹿岛美纪(1979—), 女, 日本人, 博士研究生, 主要从事聚合物/液晶复合膜的研究。

* 通讯联系人, E-mail: yanghuai@mater. ustb. edu. cn

偏振片,大幅降低了光的吸收损耗,视角大,显示亮度高。PDLC 在制作过程中不需对基板表面进行取向处理,在应用于薄膜晶体管(Thin Film Transistor, TFT)显示器件的制作时可在一定程度上提高成品率。PDLC 的响应速度较 TN 器件提高了 1~2 个数量级,且灰度易于调控,改善了图像的显示质量,可用于制造高强度高分辨投影仪。由于固态膜使液晶的防泄成本降低,从而可以制造平方米量级的超大型显示屏幕^[5-7]。

我们已经研究了两种交联剂对 PDLC 材料的电-光性能的影响。研究证明,不同分子链长度的交联剂可以用来调节液晶微滴的尺寸和 PDLC 膜的电-光性能。为了进一步摸索聚集体网孔的可控性,本实验采用聚合分相法(Polymerization Induced Phase Separation: PIPS),用单体/交联剂/液晶复合材料制备 PDLC 薄膜,采用分子

链长短差异更大的两种交联剂,研究了交联剂对所制备的 PDLC 材料的电-光性能的影响。

2 实 验

2.1 实验材料

单官能度单体为甲基丙烯酸异冰片酯(IBMA)和丙烯酸-3,5,5-三甲基己酯(TMHA)(Aldrich, St. Louise, MO)。交联剂为 1,4-丁二醇二丙烯酸酯(BDDA, Alfa Aesar, Ward Hill, MA)和聚乙二醇二丙烯酸酯 1000(PEGDA1000, Shin-Nakamura Chem. Co. Ltd., Japan)。液晶为 SLC1717($T_{NI} = 365.2 \text{ K}$, $n_o = 1.519$, $n_e = 1.720$, 石家庄永生华清液晶有限公司)。光引发剂为安息香双甲醚(Irgacure 651, 靖江宏泰化工有限公司)。

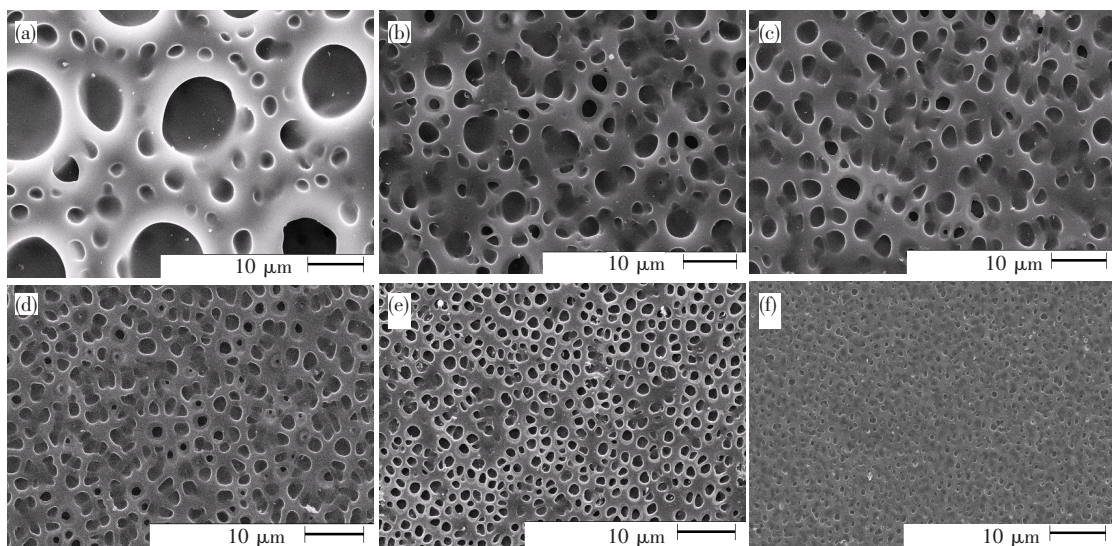


图 1 PDLC 样品的高分子网络的扫描电镜图片。BDDA/PEGDA1000 为(a)0/5;(b)1/4;(c)2/3;(d)3/2;(e)4/1;(f)5/0。
Fig. 1 Morphologies of PDLCs for different ratio of BDDA/PEGDA1000. (a)0/5;(b)1/4;(c)2/3;(d)3/2;(e)4/1;(f)5/0.

2.2 PDLC 的制备

将液晶、可聚合单体和光引发剂均匀混合后,将混合溶液在毛细作用下灌入到两层镀有氧化铟锡(ITO)导电的液晶盒中,在 20 °C 下用紫外光照射(紫外光强度为 8.5 mW/cm^2 , 波长为 365 nm) 10 min。单官能度单体、交联剂与液晶材料按质量比 40/10/50 混合。

2.3 PDLC 性能的测试

将上述制备的 PDLC 样品揭开,在室温下放入环己烷中浸泡 48 h 以除去 PDLC 聚合物网络

中的液晶分子。之后,将所得样品在真空条件下干燥 12 h,经过表面喷金处理后,使用扫描电子显微镜(SEM, Cambridge S360)观察 PDLC 薄膜中高分子网络的微观形貌。

使用 LCD 综合参数测试仪(LCT-5016C, 长春联诚仪器有限公司)测试 PDLC 薄膜材料的电-光性能,用频率为 100 Hz 的方波电场作为 PDLC 薄膜材料样品的外加电场。本实验中,对所得的 PDLC 薄膜材料的透过率以空气的透过率为 100%做归一化处理。

3 结果与讨论

3.1 聚合物网络形貌的影响

由图 1 可知,网眼随长柔顺链的 PEGDA1000 含量的增加而增大。PEGDA1000 含量的增加导致聚合物的网眼增大的原因可以从下面两个方面来解释:一是随着分子链长的 PEGDA1000 增加,聚合物网络的交联点减少,导致其网眼增大;二是因为 PEGDA1000 和分子链短的 BDDA 的质量比发生变化,随着 PEGDA1000 的含量增加,体系中的摩尔数减少,分子数目减少,在聚合过程中自由基的数量也减少,导致聚合的交联程度下降、聚合物网眼增大。

3.2 电光性能影响

由图 2 可知,在关态条件下,光散射强度随着 BDDA 含量的增加而增强,这可由上面提到的微观形貌来解释。随着 BDDA 含量的增加,在微观上聚合物网络变得更加致密,液晶以更小的微滴状态分散在基体中,即随着 BDDA 含量的增加,液晶微滴逐渐变小,而这一变化使得 PDLC 膜对光线的散射增强,因此关态透过率依次减小。

由图 2 可知,样品 A~E 相应的阈值电压(V_{10})和饱和电压(V_{90})随聚合物网眼变小而增大。众所周知,当聚合物网眼较小时,聚合物和液晶的相互作用表面会增大,从而提高了整体的表面能和锚定能^[7,8],即聚合物网眼变小直接导致了 V_{10} 和 V_{90} 数值的增大。

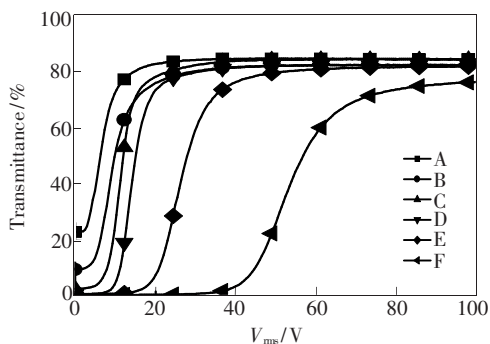


图 2 PDLC 样品的透过率-电压曲线图. BDDA/PEGDA 1000 为 (A)0/5;(B)1/4;(C)2/3;(D)3/2;(E)4/1;(F)5/0.

Fig. 2 Transmittance dependence on the applied voltage for different ratio of BDDA/PEGDA1000. (A) 0/5; (B) 1/4; (C) 2/3; (D) 3/2; (E) 4/1; (F) 5/0.

4 结 论

随着分子链长的 PEGDA1000 含量的增加或分子链短的 BDDA 含量的减小导致 PDLC 膜材料聚合物网眼变大;聚合物网眼大小的变化引起了 PDLC 膜材料电-光性能的变化,关态透过率的值均随着聚合物网眼变大而增大,而 V_{10} 和 V_{90} 的值却随聚合物网眼变大而减小。由于采用的交联剂 PEGDA1000 分子链很长而且两种交联剂之间的分子链长短差异很大,因此对 PDLC 膜材料电-光性能的影响更加明显并且液晶微滴尺寸更容易控制。

参 考 文 献:

- [1] Drzaic P S. Polymer dispersed nematic liquid crystal for large area displays and light valves [J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, 60(6):2142-2148.
- [2] Herod T E, Duran R S. Polymer-dispersed liquid crystal monolayers [J]. *Langmuir*, 1998, 14(24):6956-6968.
- [3] Vaz N A, Montgomery G P. Electrical properties of polymer-dispersed liquid crystal films [J]. *Proc. SPIE*, 1992, 1665:64-79.
- [4] Kim J Y, Woo H Y, Baek J W, et al. Polymer-dispersed liquid crystal devices using highly conducting polymers as electrodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(18):183301(1-3).
- [5] Petti L, Mormile P, Blau W J. Fast electro-optical switching and high contrast ratio in epoxy-based polymer dispersed liquid crystals [J]. *Optics and Lasers in Eng.*, 2003, 39(3):369-377.
- [6] Henry R M, Ramsey R A, Sharma S C. Effects of crosslinking agent, cure temperature, and UV flux on the electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal cells [J]. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42(3): 404-410.
- [7] 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.
- [8] Coates D. Polymer dispersed liquid crystals [J]. *J. Mater Chem.*, 1995, 5(12):2063-2072.