

新型液晶高分子膜的制备及其电光性能

丁洪流 赵 婷 程欲晓 庞月红 许 贺 施国跃 金利通*

(华东师范大学化学系, 上海 200062)

摘要 采用聚合相分离原理制备了一种电光性能优良的新型液晶高分子膜——PDLC 膜. 从应用角度出发, 创新性地使用白光而非可见光区某一波长的光表征 PDLC 膜的性能参数, 如对比度、工作电压、响应视角等, 测试结果表明该膜工作电压为 20 V、响应视角 150°以上、寿命达 10^5 数量级且性能稳定, 同时比较了基片材质的影响, 发现塑料 ITO 基片制备的 PDLC 膜对比度性能更优越, 且容易制成大面积、可折叠的显示器件, 有着更广泛的应用价值. 该膜在传感器以及分析仪器元器件如新型光栅等方面已显示出其潜在的应用前景.

关键词 聚合物分散液晶膜 双酚 A 环氧树脂 向列型液晶 电光性质

液晶(LC)高分子膜是近年来出现的液晶显示材料, 它是集化学、光学、电子学等诸多科学于一体, 把传统的“液体液晶”发展为“固体液晶”的新一代显示材料. 它不但开拓了液晶显示器应用的新领域, 也给许多原有产品的更新换代带来了发展的机遇. 聚合物分散液晶(Polymer dispersed liquid crystal, 简称 PDLC)膜, 是一种代表性的新型液晶高分子膜, 具有电光响应速度快、无泄漏、无需偏振片、制备工艺简单、可制成折叠式固态显示器件等优点^[1,2], 由于其在电光显示方面具有很大的优越性, 日益引起人们的关注^[3-6]. 其光控显示原理如图 1 所示. 未加电场时(图 1(a)), 由于液晶微滴的有效折光率与聚合物的折光率不匹配, 光线在液晶与聚合物界面上发生多次反射和折射, 出射光呈散射态, PDLC 膜呈现不透明或半透明态(OFF 态); 当施加外电场时(图 1(b)), 微滴中的液晶分子沿电场有序排列, 出射光呈透射态, PDLC 膜表现透明(ON 态).

目前, 液晶高分子膜一般有以下 3 种制备方法: 聚合分相法、溶剂分相法、热致分相法^[7]. 溶剂分相法制得的 PDLC 膜中液晶微粒的尺寸和分布可由除去

溶剂或降温速度所控制. 使用该法制备 PDLC 时, 需用极性溶剂, 溶剂回收困难, 易造成环境污染, 整个过程和其他方法相比较, 操作要复杂得多^[8]. 紫外光引发聚合相分离是较为常见的一种方法, 但需加入光引发剂, 且由于其相分离过程复杂, 受很多因素影响^[9-11], 树脂单体、固化剂和光引发剂不易混合均匀^[12], 不太适宜于工业化生产, 另外, 紫外光的热辐射效应给膜的上下表面带来温差, 不易准确控制^[13]. 前人也有使用环氧树脂聚合分相法的, 但具有使用的固化剂毒性大、固化后变脆、柔韧性差、冲击强度低等缺点, 如三乙烯四胺^[14,15]. 我们采用光学性能优良的环氧树脂和无毒性的 PA140 聚酰胺固化剂, 制备了具有良好电光性能的 PDLC 膜.

由于 PDLC 膜的透光率与入射光的波长有关, 如图 2 所示, 同一片 PDLC 膜在不同波长下具有不同的透光率. 以前的报道多使用某一波长(例如 633 nm, 550 nm, 514 nm)的光来表征 PDLC 膜的对比度、透光率等性能^[16-18]. 为了全面评价 PDLC 膜的光学性能参数, 从应用角度出发, 我们创新性地使用白光而非可见光区某一波长的光表征 PDLC 膜的性能参数, 如

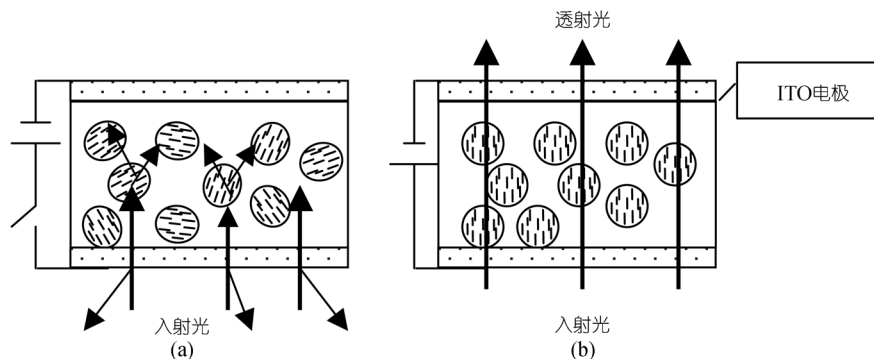


图1 PDLC膜电光效应机理图
(a) 未施加电压(OFF态); (b) 施加电压(ON态)

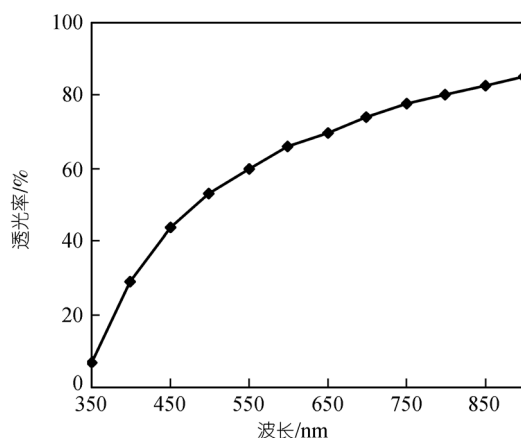


图2 PDLC膜在不同波长下的透光率曲线

对比度、工作电压、响应视角、稳定性和寿命等参数,同时比较了塑料和玻璃两种 ITO 基片对 PDLC 膜的影响,发现塑料 ITO 基片制备的 PDLC 膜性能优越,且容易制成大面积、可折叠的显示器件,有着更广泛的应用价值.该膜在传感器以及分析仪器元器件如新型光栅等方面已显示出其潜在的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:双酚 A 环氧树脂(E51,上海树脂有限公司)、向列型液晶(5CB,德国 MERCK 公司)、聚酰胺(PA140,上海巨兴化工有限公司)、无水乙醇(A.R)、丙酮(A.R)、二次蒸馏水.

仪器:控温真空烘箱(DZF-6020 型,上海精宏设备有限公司)、UNICAM Helios 紫外-可见分光光度计(CARY 50,澳大利亚)、可变直流电压器(YJ-44 型)、屏幕亮度计(ST-86LA 型,北京师范大学光电仪器

厂)、AFM(爱建 AJ-III)、SEM(日本 JSM-5610LV).

1.2 实验过程

1.2.1 ITO 基片的清洗

将清洁的 ITO 导电玻璃或导电塑料,依次在无水乙醇、丙酮、去离子水中超声 5 min,置于真空烘箱中烘干待用.由于 ITO 表面的洁净程度影响到膜的效果,因此在膜的制备过程中须保持 ITO 表面洁净.

1.2.2 PDLC 膜的制备

按所需质量配比,将小分子 5CB 向列型液晶加入 E51 双酚 A 环氧树脂中,加热混合均匀,然后加入环氧树脂固化剂——PA140 聚酰胺,在约 60℃ 水浴中搅匀;均匀涂在 ITO 导电材料表面,用玻璃纤维控制厚度为 6 μm ;将制备好的样品放在预先设置好温度的烘箱中固化一定时间后,室温冷却即得 PDLC 膜.

1.2.3 电光性质测试

按步骤 1.2.2,将不含液晶的环氧树脂和固化剂制成同样厚度的样品作为参比;通过可变直流电压器控制 PDLC 膜外加电压,从 0 V 开始每 5 V 调一次直至 55 V,用屏幕亮度计测定在施加不同电压时膜透过白光的亮度,计算透光率和对比度(CR).

2 结果与讨论

2.1 影响 PDLC 膜性能的因素

2.1.1 液晶含量对 PDLC 膜的影响

图 3 为于 65℃ 固化 6 h 制得的液晶含量为 60%, 70%, 80% PDLC 膜的透光率和对比度情况.液晶含量为 60% 和 80% 的 PDLC 膜在施加电压为 0~55 V 的

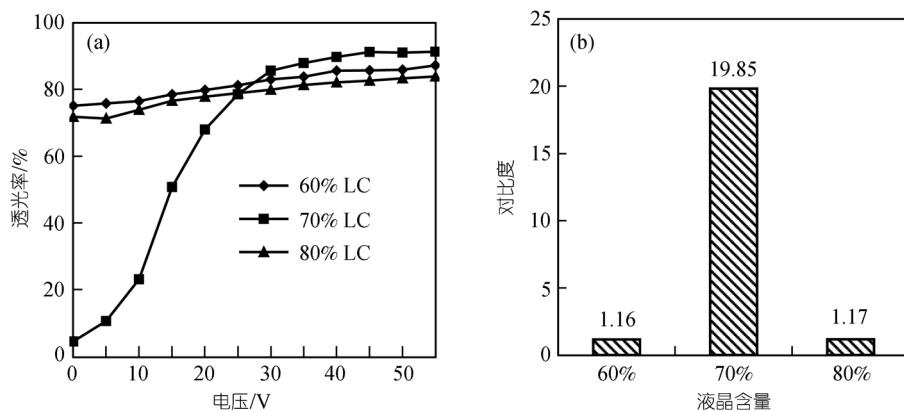


图3

(a) 液晶含量分别为 60%, 70%, 80% 的 PDLC 膜透光率-电压图; (b) 液晶含量为 60%, 70%, 80% 的 PDLC 膜的对亮度比较

过程中, 透光率变化很平缓, 并且 OFF 态的透光率也相当高; 而液晶含量为 70% 的 PDLC 膜 OFF 态透光率低, 在施加电压为 5~30 V 期间, 其透过率有一个很大的突跃, 施加电压大于 30 V 时, 透光率的变化变缓, 且最终的 PDLC 透光率达到 91.2%。

根据对比度公式计算, 液晶含量 70% 的 PDLC 膜的对亮度为 19.85; 同条件下, 液晶含量 60% 和 80% 的 PDLC 膜对亮度分别只有 1.16 和 1.17 (如图 3(b) 所示)。我们制备了液晶含量为 40%, 50%, 60%, 70%, 80% 和 85% 的 PDLC 膜, 发现在 50%~80% 的范围内分别有一定的电光响应, 而 40% 和 85% 几乎没有响应。这是因为: 液晶含量对于 PDLC 膜的性质具有非常重要的影响, 液晶含量过高或过低不能形成 PDLC 的结构^[19]。具体来说, 液晶含量过低, 即液晶占基体的比例很小, 导致液晶颗粒分散细小且互相远离, 使得膜的表现透明; 而液晶含量过高, 导致液晶无法分散成独立的颗粒, 而是互相团聚或连成片, PDLC 膜的对亮度大大降低。因此综合以上因素, 本文选择 70% 作为制备 PDLC 膜的最佳液晶含量。

2.1.2 温度对 PDLC 膜的影响

固化温度影响聚合速度, 同时也影响液晶分子的扩散速度。固化温度升高, 固化速度增大, 对比度增大; 但固化温度过高, 固化速度过大, 液晶与聚合物尚未均匀分相形成 PDLC 网络结构, 对比度则又会降低。因而, 为了制备具有应用价值的 PDLC 膜, 应兼顾对比度和固化速度的关系, 选择合适的固化温度。

图 4 为液晶含量 70%, 分别在 55, 65 和 80℃ 条件下固化 6 h 所制得的 PDLC 膜的透光率曲线。由图

4 可知, 在 65℃ 条件下的透光率存在一个大的突跃, 至 30 V 以后, 透过率变化缓慢且基本达到平衡; 而 55 和 80℃ 条件下在整个施加电压过程中透光率和对亮度的变化幅度不大。计算结果表明: 65℃ 条件下 PDLC 膜的对亮度最大, 能达到 19.85; 55 和 80℃ 的对亮度分别为 1.28 和 2.13。综合考虑上述原因, 选择固化温度为 65℃。

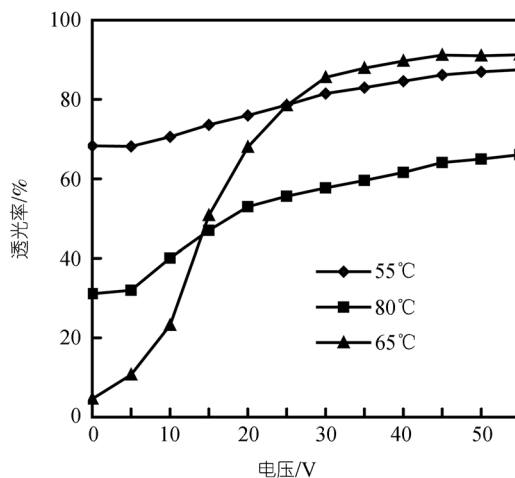


图4 不同温度下固化的液晶含量 70% 的 PDLC 膜透光率-电压图

2.1.3 固化时间对 PDLC 膜的影响

图 5 为在 65℃ 分别固化 2, 4, 6 和 8 h 后的对比度比较。从图 5 可知, 65℃ 时固化 6 h 制得的 PDLC 膜对比度达到了 19.8。随着固化时间的增长, PDLC 膜的对亮度经历了先升高后降低的过程。这是由于固化初期, 聚合物单体和液晶分子互溶; 随着固化过程的进行, 两者互溶性逐渐降低, 液晶颗粒由小到大析出,

形成大小不均的液滴;随着固化的进一步发生,包含在液晶颗粒内部的未聚物单体继续发生反应,使得液晶颗粒逐渐变小,分散均匀^[20],这个过程与显微镜微观结构观察基本一致.所以不同固化时间的PDLC膜的性质有差异,选择合适的固化时间也很重要.在本文中,以 65℃ 时 6 h 为 PDLC 膜的最佳固化时间.

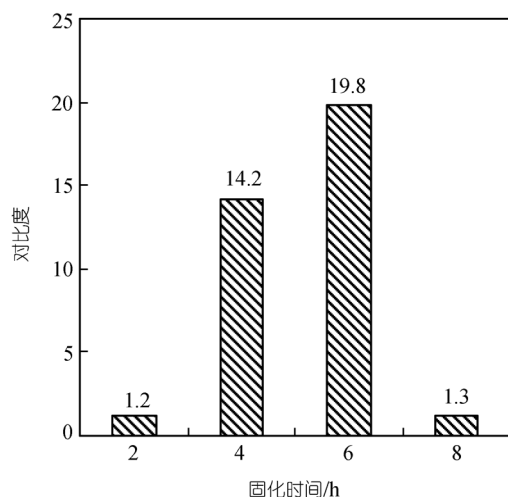


图 5 PDLC 膜于 65℃ 固化不同时间的对比度比较

2.1.4 基片材质的影响

常用的 ITO 基片有塑料和玻璃两种材质,我们进行了一些比较实验.如图 6 所示,液晶含量 70% 固化 6 h 的塑料 ITO 电极的 PDLC 膜对比度达到 19.85,同样固化 6 h 的玻璃 ITO 对比度为 6.7.由此可见塑料 ITO 的 PDLC 膜的对比度优于玻璃 ITO 的 PDLC 膜,对比度性能大约提高 3 倍.原因可能是玻璃的 ITO 电极厚度大,入射光穿过时光损失较大;相比而言,由于塑料 ITO 电极较薄,光损失会比较小.随着柔软衬底的 ITO 基片的进一步开发,可弯曲、折叠的显示器件将有更广阔的应用前景.所以本文中选用塑料 ITO 电极,液晶含量 70%, 65℃ 固化 6 h 的条件制备 PDLC 膜.

2.2 PDLC 膜的电光性质

2.2.1 透光率-电压特性

图 7 为 PDLC 膜在施加不同电压条件下的透光率曲线.从图中可以看出,随着外加电压的增大,PDLC 膜的透光率从接近 0 开始增大,在 30 V 之前透光率随电压增加的幅度比较大,当电压增至 30 V 时,透

光率达到 85%,而 30 V 以后,透过率缓慢增加到 91.2% 并达到饱和.

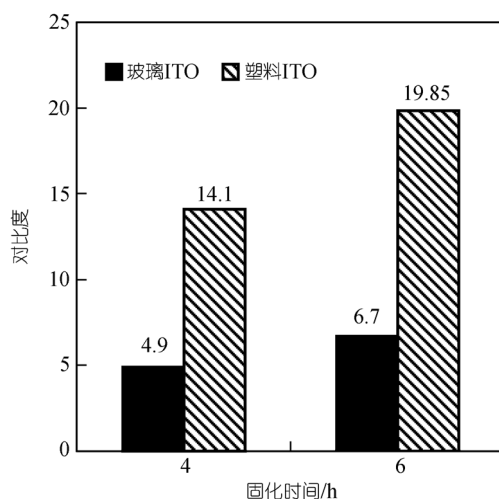


图 6 不同 ITO 基片在相同条件下对比度的比较

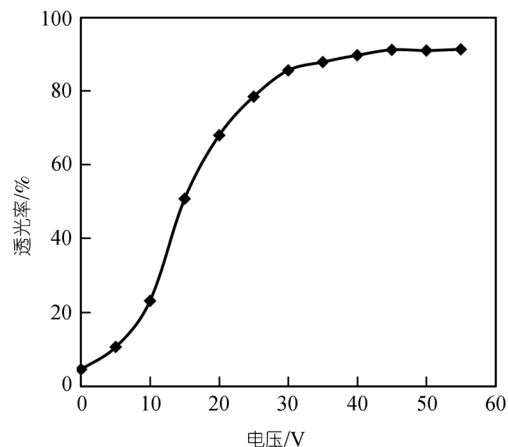


图 7 PDLC 膜的透光率-电压图

在 PDLC 膜后放置印有“华东师范大学”字样的白纸,加电前 PDLC 膜散射入射光,表观透光率低,看不到白纸上的字;而通电后 PDLC 膜呈透明态,能清晰地看到白纸上的字.说明 PDLC 膜中的液晶微滴的折光率和聚合物相匹配,本文所选用的材料和实验条件适合制备性能优良的 PDLC 膜.

2.2.2 阈值特性与工作电压

阈值电压是指位于最大透光度的 10% 的外加电压值,它的值越小则表示显示器件的启动电压越低;工作电压,对应于最大透光度 75% 处的外加电压,该值越小则越易获得良好的显示效果,并且降低功

耗^[21]。从图7可知,我们制备的PDLC膜的阈值电压和工作电压分别为5和20 V,具有安全、低功耗的优点,适合PDLC膜的商品化发展趋势。

2.2.3 响应视角

一般的液晶显示器件有视角各向异性和视角范围较小的弱点,即在离开垂直于显示板法线方向观察时,对比度明显下降,因而宽视角技术一直是液晶技术人员的重要研究课题^[21]。当液晶器件的对比度为2时,图像勉强可以分辨;当对比度为5时,图像看上去相当好^[21]。我们测定了PDLC膜的对比度与角度的关系,如图8(a)所示,其中角 α (定义为入射光与PDLC所在平面的夹角,如图8(b)所示),在 $0^\circ\sim 180^\circ$ 的测定范围内,PDLC的对比度随着 α 角变化呈现钟罩状分布,在 $15^\circ\sim 165^\circ$ 的范围内,对比度都在12以上,因而该PDLC膜的视角大于 150° ,且显示效果相当好。这对于液晶显示器的固体化、宽视角化都是很好的尝试。

2.2.4 响应速度

PDLC膜的响应速度由上升时间和下降时间来体现。上升时间定义为透光强度由ON态的10%升至90%所需时间;下降时间是透光强度由OFF态的90%降至10%所需时间。两值越小,说明该膜的响应速度越快。本实验中,采用紫外-可见扫描的方法对PDLC膜透光强度的上升和下降时间进行测定,具体方法是在测试过程中,间隙性对PDLC膜施加和断开一定电压,再利用固定的扫速从图像中间接计算出膜透光强度的上升和下降时间。实验结果表明,施加电压对于上升时间的影响较大,即随着电压的逐渐增大,

其上升时间有显著减小的趋势,而对下降时间影响不大。当对PDLC膜分别施加20, 30和40 V电压时,其平均上升时间分别是70, 20和15 ms,下降时间均在100 ms左右。

2.2.5 稳定性与寿命

对于制备好的PDLC膜,每月定期测试其光电性质,持续一年未发现膜的性能明显降低;持续开关PDLC膜,寿命可达 10^5 数量级。

2.2.6 膜的电场可调光栅功能

由于PDLC膜的光衍射电场可调性,将膜和光栅制备结合起来,可以克服使用光学化学方法如利用掩模板、刻蚀ITO电极等方式制备PDLC光栅膜造成的聚合物和液晶栅边缘不整齐、电场边缘效应等缺点^[22]。将制备PDLC膜的其中一片ITO电极基片换成印有光栅结构的基片,制备成带有电场可调光栅功能的PDLC膜。图9为PDLC光栅的衍射图,所用的光源为波长大约655 nm的激光,功率 <5 mW。当样品不施加电压时,入射光只能看到微弱的零级光斑;当样品施加电压,衍射的级次增加,且各级次亮度也增强,表现出电场可调性。入射光是否能穿过PDLC膜发生衍射,主要取决于液晶和聚合物的折光率是否匹配。

3 结论

(1) 影响PDLC膜性能的因素很多,主要有原料本身的性质、配比、固化温度和固化时间等。本实验中液晶含量70%,于 65°C 固化4~6 h制备的PDLC膜电光性能较好;(2) 测试结果表明,制备的PDLC膜

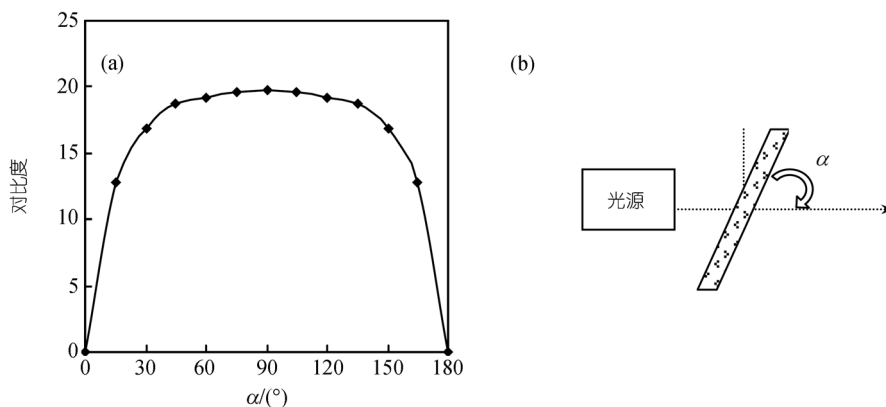


图8 (a) PDLC 对比度- α 图; (b) 角 α 示意图

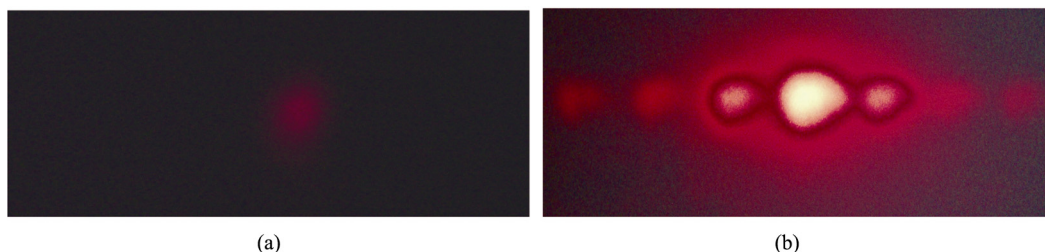


图 9 PDLC 光栅衍射图

(a) 未加电场; (b) 施加电场

光电性能好、工作电压低、视角宽、性能稳定、寿命长, 在显示器件、传感器、光电开关、光栅以及新型分析仪器元器件等方面具有潜在的应用前景。

参 考 文 献

- Sukhmal C J, Ravindra S T. Thermo-electro-optic switch based on polymer dispersed liquid crystal composite. *Appl Phys Lett*, 1992, 61(14): 1641—1642[DOI]
- Doane J W, Vaz N A, Wu B G, Zumer S. Field controlled light scattering from nematic microdroplets. *Appl Phys Lett*, 1986, 48(4): 269—271[DOI]
- Petti L, Mormile P, Blau W J. Fast electro-optical switching and high contrast ratio in epoxy-based polymer dispersed liquid crystals. *Opt Lasers Eng*, 2003, 39: 369—377[DOI]
- Drzaic P S. Polymer dispersed nematic liquid crystal for large area displays and light valves. *Appl Phys*, 1986, 60: 2142—2148[DOI]
- Vorflusev V, Kumar S. Phase-separated composite films for liquid crystal displays. *Science*, 1999, 283: 1903—1904[DOI]
- Simoni F, Cipparrone G, Mazzulla A, Pagliusi P. Polymer dispersed liquid crystals: effects of photorefractivity and local heating on holographic recording. *Chem Phys*, 1999, 245: 429—436[DOI]
- Malik P, Raina K K. Droplet orientation and optical properties of polymer dispersed liquid crystal composite films. *Opt Mater*, 2004, 27: 613—617[DOI]
- 李福明, 潘宝荣, 杨玉良. 一种新型的电光显示材料——PDLC. *功能高分子学报*, 1990, 3(4): 67
- Rudquist P, Komitov L, Lagerwall S T. Volume-stabilized ULH structure for the flexoelectro-optic effect and the phase-shift effect in cholesterics Lagerwall. *Liq Cryst*, 1998, 24: 329[DOI]
- Jianjun L, Zongkai W, Yong C, Ximin H. Study of E-O properties of polymer network stabilized FLC in smectic C* phase. *Ferroelectrics*, 1998, 213: 91—99[DOI]
- Dierking I, Komitov L, Lagerwall S T, Wittig T, Zentel R. Horizontal chevron domain formation and smectic layer reorientation in smc* liquid crystals stabilized by polymer networks. *Liq Cryst*, 1999, 26: 1511—1519[DOI]
- 李寒松, 丁玉成, 王素琴, 卢秉恒, 刘红忠. 冷压印光刻中高分辨率抗蚀剂的研究. *西安交通大学学报*, 2003, 37(7): 751
- 印燕, 周敏靳. PDLC 膜制备及响应特性研究. *真空电子技术*, 1997, (1): 18
- 张红东, 李福明, 杨玉良. 环氧基 PDLC 膜的制备及电光性质. *功能高分子学报*, 1991, 4(4): 265—270
- 王德中. 环氧树脂生产与应用. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2001. 212—218, 272—277
- Lin Y H, Ren H, Wua S T. High contrast polymer-dispersed liquid crystal in a 90° twisted cell. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(20): 4084
- Macrelli G. Optical characterization of commercial large area liquid crystal devices. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1995, (39): 123—131[DOI]
- Mormile P, Musto P, Petti L, Ragosta G, Villano P. Electro-optical properties of a PDLC based on unsaturated polyester resin. *Appl Phys B*, 2002, 70(2): 249—252[DOI]
- Scott M, Thein K, Lalgudi V N, Vincent P T, Richard L S, Timothy J B. Holographic photopolymerization-induced phase separation in reference to the phase diagram of a mixture of photocurable monomer and nematic liquid crystal. *Macromolecules*, 2005, 38: 4844—4854[DOI]
- 范星河, 谢晓峰, Yasuo Hatate. 溶剂法制备聚合物分散液晶膜. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(3): 169—171
- 应根裕, 胡文波, 邱勇著. 平板显示技术. 北京: 人民邮电出版社, 2004. 133, 134, 257
- 马骥, 刘永刚, 阮圣平, 任洪文, 宣丽. 光刻法制备聚合物/液晶光栅. *功能材料与器件学报*, 2003, 9(3): 309