

含 Gemini 表面活性剂的 PVA 分散液晶的微结构与性能*

毕曙光¹ 彭海炎¹ 廖永贵^{1**} 杨亚江¹ Bogumil Brycki² 解孝林^{1,3}

(¹华中科技大学化学与化工学院 材料化学与服役失效湖北省重点实验室 武汉 430074)

(²波兹南密茨凯维奇大学化学系 波兹兰 波兰) (³华中科技大学国家防伪工程技术研究中心 武汉 430074)

摘 要 采用 *N,N'*-二(十二烷基)-*N,N,N',N',N''*-五甲基-1,4,7-三氮杂双碘化氨为 Gemini 表面活性剂,液晶为 4-正戊基-4'-氰基联苯(5CB),通过微胶囊法制备了聚乙烯醇(PVA)分散液晶薄膜,着重研究 Gemini 表面活性剂对 PVA 分散液晶薄膜的微结构、电光特性的影响. 结果表明,加入 Gemini 表面活性剂仅略微增加了 PVA 与 5CB 液晶的相容性,PVA 分散液晶仍保持较高的相分离程度,但是 Gemini 表面活性剂使液晶微滴尺寸明显变小,液晶相均匀分散于 PVA 基体中,液晶指向矢构型由两极型变化为径向型,PVA 分散液晶薄膜的对比度和响应速度明显提高,同时保持较低的驱动电压.

关键词 聚合物分散液晶, Gemini 表面活性剂, 微结构, 电光特性

光电技术的进步一方面推动了聚合物分散液晶(PDLC)这类新型电光显示材料的发展^[1,2],另一方面对 PDLC 材料也提出了更为苛刻的要求. PDLC 的制备方法除了聚合诱导相分离法之外^[3],微胶囊法由于相分离程度高、工艺过程简便等优点备受关注^[4]. 20 世纪 80 年代初期 Ferguson 等^[5,6]就采用微胶囊法,将向列相液晶通过乳化的方法分散在聚乙烯醇(PVA)水溶液中,然后涂覆在导电基板上、干燥后压覆另一块导电基板制成 PDLC 器件. 研究发现通过聚合物基体疏水改性、添加表面活性剂等手段,可有效地降低液晶与聚合物基体之间的界面锚定作用^[7]、调节液晶微滴的指向矢构型^[8-11],从而降低 PDLC 器件的驱动电压、提高对比度和响应速度. 由于液晶微滴在聚合物基体中的大小及其分布直接影响着 PDLC 器件的性能,因此,研究表面活性剂对 PDLC 微结构与性能的影响具有理论意义和应用价值.

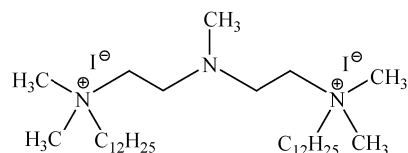
双子表面活性剂(Gemini surfactant)作为一类新型表面活性剂,已成为国际胶体科学和工业应用的研究热点^[12,13]. Gemini 表面活性剂由两个单链单头基表面活性剂在离子头基处通过化学键联接而成,因而阻抑了表面活性剂有序聚集过程中的头基分离力^[14],Gemini 表面活性剂高的表面活性、低的临界胶束浓度(CMC)可望有效调控

PDLC 中液晶-聚合物之间的界面相互作用、降低表面活性剂用量. 本文采用 *N,N'*-二(十二烷基)-*N,N,N',N',N''*-五甲基-1,4,7-三氮杂双碘化氨(DPTD)为 Gemini 表面活性剂,制备了聚乙烯醇(PVA)和 4-正戊基-4'-氰基联苯(5CB)液晶的乳液,经旋涂制备了 PVA 分散液晶薄膜,着重研究 Gemini 表面活性剂对 PVA 分散液晶薄膜的微结构、电光特性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVA(聚合度 1750 ± 50 , 醇解度 88%),购自国药集团化学试剂有限公司;液晶 5CB,购自石家庄科润显示材料公司;ITO 玻璃,飞优特科技(深圳)有限公司提供;18.2 MΩ 超纯水,自制;Gemini 表面活性剂 DPTD,自制,结构式见示意图 1.



Scheme 1 Chemical structure of Gemini surfactant DPTD

1.2 实验与表征

配制浓度分别为 0.02, 0.03, 0.06, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2, 4 mmol/L 的 DPTD 水溶液,用

* 2011-10-12 收稿,2011-11-29 修稿;国家杰出青年基金(基金号 50825301)和科技部国际合作项目(项目号 2009DFA52530)资助;

** 通讯联系人, E-mail: ygliao@mail.hust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11317

雷磁 DDS-307 电导率仪(上海精密科学仪器有限公司生产)测定其电导率. 将 5CB 悬滴于水溶液中,用 JC2000C1 界面张力测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)采集悬滴液最大时的图片,计算界面张力.

将 PVA 和 DPTD 分别配成浓度 10 wt% 和 0.3 wt% 的水溶液,称量 2 g PVA 溶液、0.2 g DPTD 溶液和一定量的 5CB,采用 XHF-D 高速分散器(宁波新芝生物科技股份有限公司生产),在转速 5000 r/min 下混合 30 s,制备 DPTD 浓度为 0.4 mmol/L 的 PVA/5CB 水乳液. 采用 KW-4A 台式匀胶机(中国科学院微电子研究所生产),在 ITO 玻璃上进行旋涂、干燥、压膜处理后,制备 5CB 含量为 20 wt% ~ 60 wt%、厚度约 10 μm 的 PVA 分散液晶薄膜.

采用 BX51 偏光显微镜(POM, OLYMPUS 公司)表征液晶薄膜的液晶织构. 薄膜经正己烷浸泡 48 h 以完全萃取出液晶,然后干燥、喷金,在 Sirion200 场发射扫描电子显微镜(SEM, 荷兰 FEI 公司生产)下观察其微结构. 采用 Q2000 差示扫描量热仪(DSC, TA 公司生产)表征氮气氛下液晶薄膜的相变行为,升温速率为 10 K/min. 采用 LCT-5016C 液晶显示参数测试仪(长春北方液晶工程研究开发中心生产)表征电光特性.

2 结果与讨论

2.1 Gemini 表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)

图 1 为 DPTD 水溶液电导率(κ)与 DPTD 浓度(c)的关系图. 随着 c 的增加,溶液 κ 值的增加遵循两个不同的阶段. 在低浓度区域,溶液 κ 值的增加斜率 S_1 为 $196 \times 10^3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$;而在高浓度区域,DPTD 溶液 κ 值的增加斜率 S_2 为 $40.5 \times 10^3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$,两者相交于 c 为 0.3 mmol/L 处,即 Gemini 表面活性剂的临界胶束浓度,比单头基表面活性剂如十二烷基三甲基溴化铵的 CMC (16 mmol/L)^[15] 低 2 个数量级. 因此在制备 PVA 分散液晶时,DPTD 的浓度为 0.4 mmol/L,略大于其 CMC. 此时 5CB/水的界面张力由 362 mN/m 下降为 23 mN/m,有利于液晶在水中的分散及维持微乳液的稳定.

根据上述 2 个浓度区域斜率比值^[16],计算 DPTD 水溶液的反离子解离度($\alpha = S_2/S_1$)为 20.7%,表明 Gemini 表面活性剂在水溶液中形成

胶束时,约 80% 的反离子与胶束相结合.

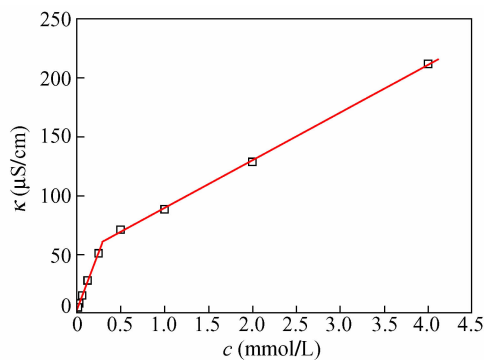


Fig. 1 Conductivity (κ) of DPTD aqueous solutions versus DPTD concentration (c)

2.2 PVA 分散液晶薄膜的微结构

为研究 PVA 分散液晶的相分离程度,对其进行 DSC 分析,根据下列公式^[17]计算 PVA 分散液晶中相分离液晶相比比例 $P(w_f)$:

$$P(w_f) = \frac{m_{LC(ps)}}{m_{LC} + m_p} = \frac{\Delta H_{NI(w_f)}}{\Delta H_{NI(LC)}} \quad (1)$$

$$w_f = \frac{m_{LC}}{m_{LC} + m_p} \quad (2)$$

其中 m_{LC} 为液晶的加入量, $m_{LC(ps)}$ 为相分离液晶量, m_p 为聚合物量, $\Delta H_{NI(w_f)}$ 、 $\Delta H_{NI(LC)}$ 分别为 PVA 分散液晶薄膜中液晶相的焓变和纯液晶的焓变, w_f 为加入液晶的重量分数.

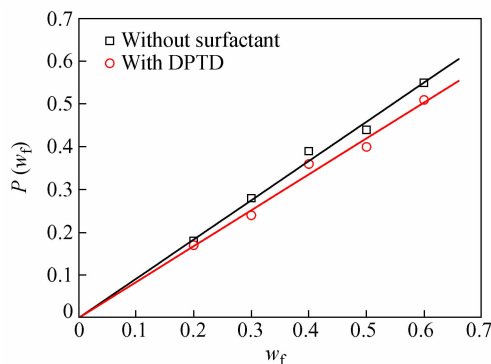


Fig. 2 $P(w_f)$ versus w_f in PVA/5CB films without and with 0.4 mmol/L Gemini surfactant

图 2 为 PVA 分散液晶的 $P(w_f)$ - w_f 关系图. 理论上讲,当液晶与聚合物完全不相容时, $P(w_f)$ - w_f 直线的斜率为 1,因此可用 $P(w_f)$ - w_f 直线斜率偏离 1 的程度来表征体系的相分离. 当未添加 Gemini 表面活性剂时, $P(w_f)$ - w_f 直线的斜率为 0.92,表明 PVA 分散液晶相分离程度较高. 加入 0.4 mmol/L 的 Gemini 表面活性剂后, $P(w_f)$ -

w_i 直线的斜率减小到为 0.85, 仅减小了 7.6%, 说明添加 Gemini 表面活性剂略微增加了 PVA 与 5CB 液晶的相容性, PVA 分散液晶仍保持较高的相分离程度。

图 3 为 5CB 含量为 60 wt% 的 PVA 分散液晶薄膜的正交偏振光照片和 SEM 照片。当未添加 Gemini 表面活性剂时, 液晶微滴在 PVA 基体中大小分布较宽, 约 2 ~ 30 μm (见图 3(a)), 且液晶分子作平行于 PVA-5CB 两相界面的排列, 其指向矢构型呈两极型 (bipolar) (见图 3(a) 插图)^[7]。当加入 0.4 mmol/L 的 Gemini 表面活性剂后, 液晶微滴尺寸明显变小, 约 2 ~ 5 μm , 均匀分散于 PVA 基体中 (见图 3(b))。由于 Gemini 表面活性剂吸附于 PVA/5CB 两相界面, 其极性端伸向 PVA 基体, 非极性长链诱导液晶分子作垂直于界面的排列, 使液晶指向矢构型呈径向型 (radial) (见图 3(b) 插图)^[8-11]。

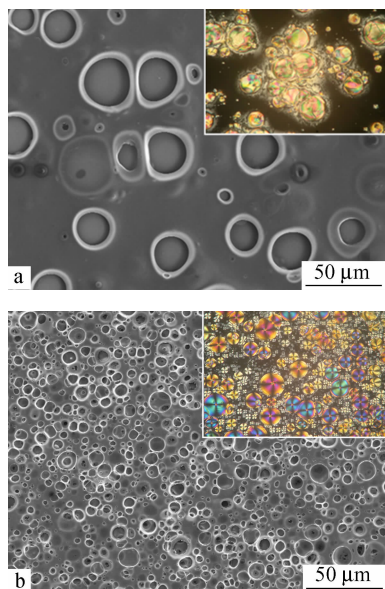


Fig. 3 SEM and POM (inset) images of PVA/5CB (40/60, W/W) films without (a) and with 0.4 mmol/L Gemini surfactant (b)

2.3 PVA 分散液晶薄膜的电光特性

图 4 为 5CB 含量为 60 wt% 时 PVA 分散液晶薄膜在驱动频率为 1 kHz 电场下的透光率。可以看出, 加入 0.4 mmol/L 的 Gemini 表面活性剂的后 PVA 分散液晶薄膜, 液晶微滴尺寸的变小导致了薄膜中散射中心数目的增加, 因此薄膜在没有电场时 (关态) 的透过率从 51.8% 减小到 10.2%。施加电场后 (开态) 的透过率均为 100%。根据开态时透过率与关态时透过率的比值计算对比度,

发现加入 Gemini 表面活性剂使 PVA 分散液晶薄膜的对比度提高了 5 倍 (见图 4(a))。此外, Gemini 表面活性剂对 PVA 分散液晶薄膜的驱动电压亦有明显的影响。一方面加入 Gemini 表面活性剂导致液晶微滴尺寸的变小, 使液晶薄膜的驱动电压增大^[18]。另一方面, Gemini 表面活性剂处于液晶与聚合物的界面处, 可以降低液晶与聚合物的界面张力, 有利于降低聚合物基体对液晶的锚定作用^[19], 使驱动电压降低。二者竞争的结果阈值电压 (V_{th}) 与饱和电压 (V_{sat}) 变化不大, 分别为由原来的 0.5 V 和 3.7 V 变为 0.5 V 和 4.6 V, 仍然保持了较低的驱动电压。然而, 由于 PVA 基体对液晶锚定作用的减弱使液晶分子在电场下更易发生偏转, 液晶薄膜的电场开启时间 (τ_{on}) 由 18 ms 减小到 1.5 ms, 关闭时间 (τ_{off}) 也由 14.2 ms 下降为 10.5 ms, 响应速度明显加快。

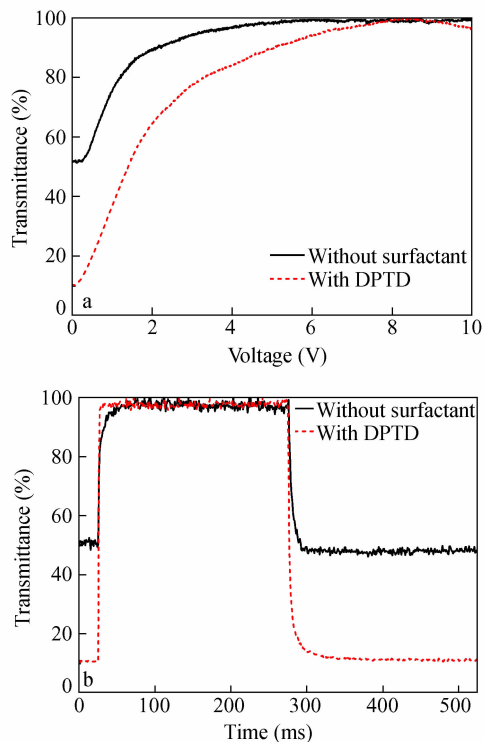


Fig. 4 Transmittance of PVA/5CB (40/60, W/W) films as a function of applied voltage (a) and switching time under applied voltage of 10 V and 1 kHz (b)

3 结论

(1) 加入 Gemini 表面活性剂仅略微增加了 PVA 与 5CB 液晶的相容性, PVA 和 5CB 液晶仍保持较高的相分离程度。

(2) 加入 Gemini 表面活性剂使液晶微滴尺寸

明显变小,并均匀分散地于 PVA 基体中,使液晶指向矢构型由两极型变化为径向型。

分散液晶薄膜的对比度和响应速度,同时保持较低驱动电压。

(3)加入 Gemini 表面活性剂提高了 PVA 分

REFERENCES

- 1 Humar M, avnik M, Pajk S, Musevic I. Nat Photonics, 2009, 3(10):595 ~ 600
- 2 Peng Haiyan(彭海炎), Shi Xiaojing(史小靖), Liao Yonggui(廖永贵), Chen Diantian(陈甸田), Wang Shaopan(王少攀), Xie Xiaolin(解孝林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (1):41 ~ 46
- 3 Doane J W, Vaz N A, Wu B G, Zumer S. Appl Phys Lett, 1986, 48:269 ~ 71
- 4 Drzaic P S. Liquid Crystal Dispersions. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1995
- 5 Fergason J L. US patent, G02F, 4435047. 1984-03-06
- 6 Li Fuming(李福明), Pang Baoyong(潘宝荣), Yang Yuliang(杨玉良). J Funct Polym(功能高分子学报), 1990, (3):241 ~ 256
- 7 Higgins D A. Adv Mater, 2000, 12(4):251 ~ 264
- 8 Brake J M, Mezera A D, Abbott N L. Langmuir, 2003, 19:6436 ~ 6442
- 9 Gupta J K, Sivakumar S, Caruso F, Abbott N L. Angew Chem Int Ed, 2009, 48:1652 ~ 1655
- 10 Lin I-H, Miller D S, Bertics P J, Murphy C J, Pablo J J, Abbott N L. Science, 2011, 332:1297 ~ 1300
- 11 Mirau P A, Srinivasarao M. Appl Spectrosc, 1997, 51:1639 ~ 1643
- 12 Zana R. Adv Colloid Interf, 2002, 97:205 ~ 253
- 13 Zhang X, Wang C. Chem Soc Rev, 2011, 40:94 ~ 101
- 14 Zhao Jianxi(赵剑曦). Prog Chem(化学进展), 1999, 11:348 ~ 357
- 15 Yan Xiaoci(颜肖慈), Luo Mingdao(罗明道). Interface Chemistry(界面化学), Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 2005. 53
- 16 Hirata H, Hattori N, Ishida M, Okabayashi H, Frusaka M, Zana R. J Phys Chem, 1995, 99:17778 ~ 17784
- 17 Grosickaa E, Muchab M. Phase Separation in Liquid/Crystal Polymer Composites. In: Kłosowicz S J, Rutkowska J, Zieliński J, Żmija J, ed. Proceedings of SPIE(4147). Bellingham: SPIE-Int Soc Optical Engineering, 2000. 382 ~ 387
- 18 Ren H W, Wu S T. Appl Phys Lett, 2002, 81(19):3537 ~ 3539
- 19 Liu Y J, Sun X W, Dai H T, Liu J H, Xu K S. Opt Mater, 2005, 27(8):1451 ~ 1455

MICROSTRUCTURE AND PERFORMANCES OF PVA DISPERSED LIQUID CRYSTALS CONTAINING GEMINI SURFACTANT

Shu-guang Bi¹, Hai-yan Peng¹, Yong-gui Liao¹, Ya-jiang Yang¹, Bogumil Brycki², Xiao-lin Xie^{1,3}

(¹ Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(² Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland)

(³ National Anti-counterfeit Engineering Research Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract By means of encapsulation method, poly(vinyl alcohol) (PVA) dispersed liquid crystal films (PDLCs) have been prepared with 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) as a liquid crystal (LC) phase and *N,N'*-didodecyl-*N,N',N',N''*-pentamethyl-1,4,7-triazaheptane diiodide as a Gemini surfactant. The effects of Gemini surfactant with a concentration slightly larger than its critical micelle concentration (CMC) on the microstructures and electro-optical properties of PDLCs have also been investigated. The addition of Gemini surfactant slightly enhances the compatibility between PVA and LC. The PDLC films still retain high degree of phase separation, *i. e.*, 0.85, in comparison with 0.92 for PDLCs without any surfactant. The LC phases are uniformly dispersed in PVA matrix, but the size of LC droplets decreases greatly from 2 ~ 30 μm without surfactant to 2 ~ 5 μm with the addition of Gemini surfactant. Moreover, the configuration of LC director changes to be radial from bipolar. Additionally, the addition of Gemini surfactant increases the contrast and the response speed of PDLCs, and retains a low driving voltage of 4.6 V. The transparency under zero voltage, switch-on time and switch-off time are 51.8%, 18 ms and 14.2 ms for the PDLCs without surfactant, 10.2%, 1.5 ms and 10.5 ms for the PDLCs with Gemini surfactant, respectively.

Keywords Polymer dispersed liquid crystal, Gemini surfactant, Microstructure, Electro-optical properties