

环氧树脂基高分子分散液晶材料相分离过程的研究*

周慧琳 潘才元

(中国科技大学材料科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 根据高分子分散液晶材料在相分离过程中透光率的变化,研究了高分子分散液晶材料相分离过程与液晶浓度、温度的关系,观察到相分离过程中的周期性的起伏现象.对相分离过程与高分子分散液晶材料的电光性能作了初步探讨.

关键词 PDLC, 电光性能, 相分离

高分子分散液晶材料 PDLC(Polymer Dispersed Liquid Crystal)是把液晶微滴均匀地分散在分子网络中,得到具有电光响应特性的材料.已用于制作智能窗户,轿车可控窗帘和面积显示器等^[1,2],在投影电视方面有着广阔的应用前景^[3-5].

通常用聚合分相法制备 PDLC^[6,7],首先将液晶与预聚物混合均匀,随着聚合反应进行,液晶分子析出成核形成液晶微滴. PDLC 膜的响应性能与相界面相互作用以及液晶微粒的大小、形状和分布有关.例如,颗粒分布越均匀,电光响应越好^[8].欲得到性能优良的 PDLC 材料,要求液晶微粒大小合适、均一,且均匀分布在树脂基体中.所以已有不少文献讨论了液晶微粒的形成和相分离过程,并对影响液晶微粒的大小和分布的因素作了较为详细的讨论.与电镜等局部形貌观察手段相比,透光率随时间的变化能反映相分离过程的总体统计信息,对于 PDLC 膜的研究具有特殊优越性.

本文根据 PDLC 膜的透光性与液晶颗粒大小和分布以及它在树脂基体中的密度有一个定量的关系^[9,10],在 PDLC 的制备过程中,跟踪膜的透光率随时间的变化,研究相分离过程,观察到相分离过程中的周期性的起伏现象.

1 实验部分

1.1 试剂

双酚 A 环氧树脂,由上海树脂厂生产;Merk-E7 液晶;低分子量聚酰胺(天津日化产品),经庚烷-二氧六环处理,取二氧六环溶液在真空下除去溶剂,得淡黄色粘稠液体.

1.2 PDLC 膜的制备

将环氧树脂,环氧氯丙烷,低分子量聚酰胺和 E7 按比例均匀混合,形成的均匀溶液,放置在两块导电玻璃板之间,用玻璃纤维控制玻璃板间距,将制好的样品放在图 1 中予热至一定温度的加热板上,记录随固化时间透光率的变化.

1.3 液晶电光性能测试

实验中使用的电光性能测试系统如图 1 所示,由本实验室研制.以 IBM-PC 作为控制

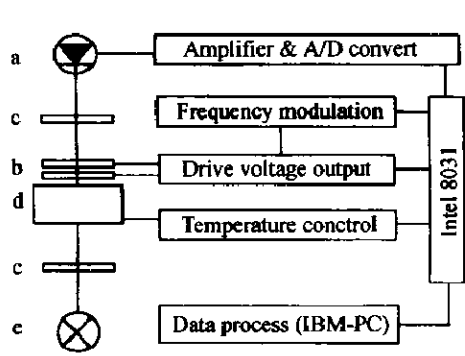


Fig. 1 Experimental setup for measuring electro-optic properties
a) Photodiode; b) Sample cell; c) Lens; d) Heating plate; e) Light source

台,通过 RS232 接口与 KDC-Ⅲ型单片开发机串行通讯,并以 KDC-Ⅲ型开发机为控制中介.利用它的多路扩展口,完成温度控制、驱动电压的发生和光信号的采集,并把测试结果传输给 IBM-PC,以便进一步处理.所有可变量,如温度、电压和频率,均以计算机控制.

测量时,分别改变温度、频率和电压,检测液晶透光性随时间的变化.分析该光电信号,即可得到液晶的响应时间,驰豫时间、阈值电压等随电压、频率、温度变化的三维图象,从而得到液晶电光性能的总体特征.

2 结果与讨论

将环氧树脂、环氧氯丙烷和聚酰胺以 1.5:1:1.3(重量比)与不同量的液晶混合均匀后,置于厚度为 $20\mu\text{m}$ 的液晶盒中,然后将其放在予热至 40°C 的热台上,跟踪固化反应的进行.其透光率与固化时间的关系见图 2.由此可以看出,样品中液晶含量越多,相分离发生的越早.因为随着高分子基体的分子量的增长,两者相容性变差,液晶含量多的,首先析出,导致透光率下降.三种液晶含量的样品,完全相分离的时间在 240min 左右,说明环氧树脂固化速度与液晶的掺杂量没有很明显的关系.当 PDLC 膜制作完成后,三种液晶含量(液晶重量为树脂基体重量的 20, 30 和 40%)的 PDLC 在 OFF 态的透光率依如下顺序减小: $\text{LC40} > \text{LC20} > \text{LC30}$, LC30 的样品其对比度 ON 态和 OFF 态的透光率之比最大,可能原因是在适当液晶含量下(如 LC30),予聚体固化达到某一程度,液晶析出,形成大量的、均匀分布于树脂基体的颗粒.进一步固化,溶在基体中的少量液晶逐步析出,由于已形成的均匀交联网络的作用,大颗粒的形成比较困难,得到了比较均匀的液晶颗粒.对于 LC20 的样品,由于液晶含量小,形成的颗粒数少,光散射能力较弱.液晶含量过高,其相分离发生在交联网络形成的早期,易凝聚成较大颗粒,粒径也不均匀,所以光散射能力更弱(如 LC40 样品).为此,我们提高固化温度,使液晶的析出发生在较高的反应程度,以期得到均匀分布的、大小可与入射光波长相匹配的液晶颗粒.图 3 是相同液晶含量,不同固化温度制备 PDLC 时,所得样品的透光率与固化时间的关系曲线.由此可以看出,在 60°C 下,开始和完成相分离的时间,较 40°C 的短得多,得到了光散射效率更高的 PDLC 样品.

由上面的数据可以知道,制作 PDLC 所容许的操作时间(混合,除气泡,盖上导电玻璃),应阻止在开始出现相分离以前.

表 1 的数据说明相分离过程与 PDLC 膜的电光性能有着密切的关系.因为相分离过程影响液晶颗粒在树脂基体中的分布、大小和均一性.

Table 1 The relationship between electro-optical properties of PDLC film and phase separation^a

Sample ^b	Temperature(°C)	T_b ^c (min)	T_s ^c (min)	Contrast ratio ^d	Threshold voltage ^d
LC20	40	100	240	2.2	18.0
LC30	40	80	240	3.4	8.5
LC40	40	30	240	2.4	3.5
LC40	60	20	100	35.0	4.5

a) Composition: Epoxy resin: Epichlorohydrin: Polyimide = 1.5:1:3 (weight ratio);

b) LC20, LC30 and LC40; (the weight of LC)/(the weight of polymer components) = 20%, 30% and 40%, respectively;

c) T_b and T_s : the times of begin phase-separation and stopping phase-separation, respectively;

d) Measured at 30°C

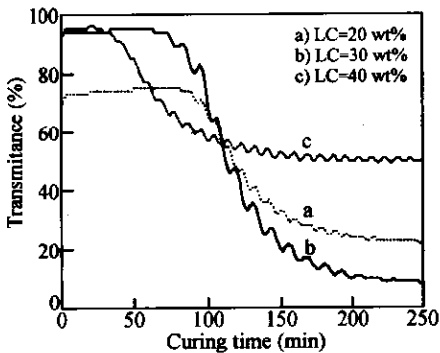


Fig. 2 The effect of liquid crystal content in PDLC film on transmittance, Condition: film thickness: 20 μ m; $T = 40^\circ\text{C}$; Epoxy resin: Epichlorohydrin: Polyimide = 1.5:1:3 (weight ratio)

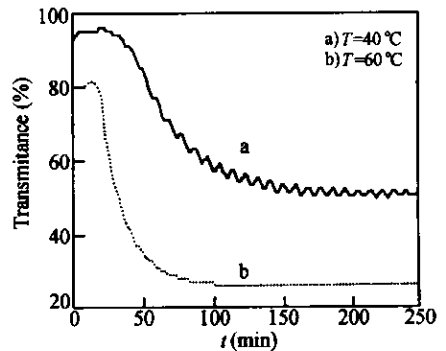


Fig. 3 The effect of curing temperature on transmittance of PDLC film, Condition: Film thickness: 20 μ m; Content of LC: 40%; Epoxy resin: Epichlorohydrin: Polyimide = 1.5:1:3 (weight ratio)

仔细观察图 2 和图 3 的透光率曲线, 可以看到在相分离开始以后, 透光率在不断减小的过程中, 还伴随着有规律的波动, 而在在相分离开始以前没有这一现象, 因而不是仪器的测量误差, 这一现象如何解释还有待于进一步研究. 可能与固化过程中液晶颗粒的不断调整有关.

以上研究说明液晶含量高的聚合体系相分离发生的早. 固化温度对相分离也有影响, 温度越高, 相分离完成得越快. 通过光学方法测量相分离过程中的透光率变化, 可以研究相分离过程, 从而寻找最佳的配比和固化反应条件.

REFERENCES

- 1 Drzric P S, Wiley R C, McCoy J. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 1989, 1080: 41~47
- 2 Ferguson J L. SID Dig Tech Pap, 1985, 16: 68~72
- 3 Hirai Y, Niyama S, Kuwai H, Gunjima T. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 1990, 1257: 2~8
- 4 Macknide A B, Jones P, White L. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 1989, 1080: 169~173
- 5 Doane J W, Weat S, Zummer S, Blinc R. Proc SPIE-Int Soc Opt Eng, 1988, 958: 94~101

- 6 Li Fumin(李福明), Pan Baorong(潘宝荣), Yang Yuliang(杨玉良). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1990, 3(4): 241~255
- 7 LI Fuming(李福明), Pan Baorong(潘宝荣), Yang Yuliang(杨玉良). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1991, 4(1): 1~11
- 8 Wang M Z, Li W D, Zou Y F, Pan C Y. J Phys D: Appl Phys, 1997, 30: 1815~1819
- 9 Whitehead J B Jr, Zumer S, Doane J W. J Appl Phys, 1993, 73: 1057~1065 \ = 10 Drzaic P S, Gonzales A M. Appl Phys Lett, 1993, 62: 1332~1334

STUDY ON PHASE SEPARATION PROCESS OF POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSTALLINE FILM BASED ON EPOXY RESIN

ZHOU Huilin, PAN Caiyuan

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract During the preparation of polymer dispersed liquid crystalline(PDLC) film from epoxy resin, epichlorohydrin, polyimide and E7, the phase separation process was followed by the chang of transmittance on electro-optical measurement apparatus. It was found that the content of liquid crystal and curing temperature affected the phase separation, and periodic change on the curves of transmittance versus curing time occurred. The influences of phase separation process on the electro-optical properties were studied.

Key words PDLC, Electro-optical property, Phase separation