

聚合物-分散液晶体系的相分离结构对温度依赖性的研究*

任洪文 凌志华 黄锡珉 马 凯

(中国科学院长春物理研究所北京液晶研究中心 长春 130021)

摘 要 在不同温度下采用紫外光引发相分离法制备了聚合物分散液晶样品. 用光学显微镜及扫描电镜研究了样品的相分离结构. 采用对样品施加电压观察其微结构轮廓, 或测量液晶微粒相变点的简单方法研究了聚合温度对相分离结果的影响. 结果表明, 在一定温度范围内, 随着温度的增高, 液晶微粒的平均尺寸趋于减小, 而且形成的液晶微粒也逐渐变纯. 作者给出了这些测试结果并进行了讨论.

关键词 向列液晶, 聚合物分散液晶, 相分离, 液晶微粒, 聚合物基体

近年来, 人们对低分子量液晶与预聚物混合相分离的研究产生了极大的兴趣. 这不仅由于它是基础科学的一部分, 还因为它在信息显示中有着巨大的应用性. 聚合物分散液晶膜(Polymer dispersed liquid crystal, PDLC)是液晶以微粒的形态分散在聚合物基体的腔壁内. 分散在腔壁内液晶微粒的光轴处于随机取向状态, 导致其折射率不与基体的折射率匹配而散射外来光, 但是施加电场可控制微粒光轴的取向, 从而能调节此状态液晶微粒的折射率, 使其与基体的折射率达到一定程度的匹配. 这种匹配性增加了光的透过率, 从而可实现光由散射态到透射态的转换. 除去外电场, 在基体腔壁弹性力的作用下, 液晶微粒又能恢复到最初的散射状态. 这是 PDLC 膜光控显示的基本原理. 但是 PDLC 的这种光控能力不仅取决于所选择的液晶材料和基体材料, 还取决于构成其膜的微结构, 而膜的微结构又与其制膜的条件有关. 因此, 对影响相分离结构条件的研究在基础研究上和在实际应用上都有意义.

目前制备 PDLC 的方法有多种^[1], 而不同的方法其相分离过程是不同的. 其中, 紫外光引发预聚物与液晶相分离是普遍采用的简而易行的方法^[2]. 尽管如此, 由光引发相分离过程仍是一个复杂的过程, 它受许多因素的影响. 研究表明, 基体中分散的液晶微粒的大小主要取决于紫外光强度, 而与光聚合温度的关系不大, 固化温度只影响液晶与预聚物的互溶性以及液晶从基体中析出的程度^[3]. 曾有文献报道采用扫描差热(DSC)法研究了外界温度对样品相分离程度的影响, 并给出液晶在基体中能最大析出的最佳温度范围^[4]. 然而, 由于所选择的材料以及制备的方法不同, 得到的结论往往是不同的^[5]. 我们通过实验发现, 光聚合温度对 PDLC 的相分离结构有着显著的影响. 为了证明这一结论, 我们在选择适宜的制膜材料的基础上, 在紫外光强和光照时间都不变的情况下, 通过改变光聚合温度制备了一系列样品. 利用偏光显微镜及扫描电镜观察了制备的样品的相分离微结构, 并采用两种简单的测试方法确定 PDLC 的相分离程度. 实验表明, 在一定的光聚

* 1997-05-30 收稿, 1997-12-04 修稿; 中国科学院留学经费择优支持回国工作基金资助项目

合温度范围内,随着温度的增高,液晶微粒尺寸趋于减小,析出的液晶成份逐渐变纯.同DSC法相比,使用偏光显微镜具有操作简便,测试时间短等优点.本文主要研究了影响样品相分离结构的光聚合温度这一因素而没有详细研究样品的电光特性,因为这一工作在相当多的文献中已有所报道^[3,5,6].

1 实验

1.1 选择材料和制备样品

甲基丙烯酸丁酯(Prepolymer-butyl-acrylate, PBA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的混合物(重量比 9:1, 折射率为 $n_p = 1.250$), 并掺有 2% 的光引发剂 IRG-184(日本 Kayaku 公司提供)作为基体材料. 在聚合作用前我们把它叫作预聚物. 液晶为联苯向列液晶 BL-001(折射率 $n_o = 1.257$, $\Delta n = 0.224$, 清亮点为 61°C , Merck 提供).

上述的预聚物与液晶以重量为 75/25 和 30/70 两种配比在暗室中均匀混合加热到各向同性态后, 取出少许夹在带有氧化钢锡透明电极的玻璃片内, 两玻璃片之间的盒厚用 $10\mu\text{m}$ 的玻璃纤维控制. 控制样品的温度, 用紫外光照射样品(主波长为 365nm , 160W), 在紫外光能的引发下预聚物聚合为固态基体, 降低了液晶的溶解度, 因此液晶从基体中析出, 两者发生了相分离. 这种样品在关态时呈现散光的乳白态.

1.2 测试技术

把在各种条件下制得的样品放在具有正交偏振片的光学显微镜(UN-2 多功能光学显微镜, 西德产, 放大倍数为 800)下, 观察其相分离结构, 然后给样品施加电压, 再观察其在饱和电压(50V)下的液晶微粒的轮廓. 对于形成的更微小结构的样品, 可用扫描电镜来观察基体结构的形貌以弥补显微镜放大倍数的不足. 给样品缓慢加热, 测定液晶微粒的相变点, 因此也可以确定样品的相分离程度.

2 结果与讨论

2.1 混合物相图

图 1 给出了用 DSC 法测试的液晶与预聚物以各种重量配比的混合物相图, 图的横坐标表示液晶的浓度, 纵坐标表示混合物的温度. 图中的上曲线的上部分为混合物处于各向同性液相, 下曲线的下部分为混合物处于凝胶态, 两曲线的中间部分为混合物处于中间相(包括向列相态和向列相与各向同性相共存的两种相). 图中在液晶含量为 25% 和 70% 的位置上, 我们分别选择了 1、2、3、4、5 和 6 几个点(如图 1 所示), 选择这些不同点是为了研究不同的光聚合温度对混合物相分离结构的影响.

2.2 相分离结构的形成

为了了解低含量液晶从聚合物基体中能析

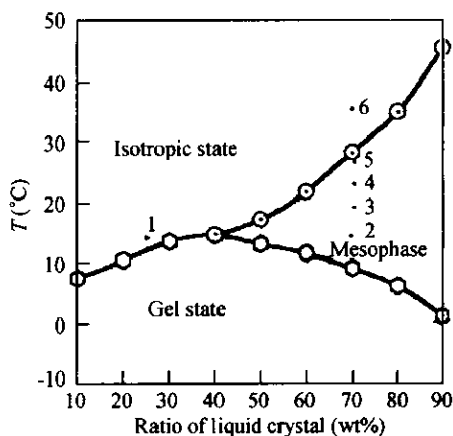


Fig. 1 Phase diagram of the mixture of liquid crystal BL-001 and prepolymer P-BA/MMA

出的程度,首先选择液晶含量占 25% 的混合物制膜,光照射时间为 15min. 聚合温度选为图 1 中点 1 的位置. 通过用光学显微镜对制得样品的相分离微结构观察,发现即使在液晶含量很低的情况下,仍有一部分液晶能从基体中析出,而且分离出的液晶微粒的大小比较均匀. 这一实验结果表明,低分子量的液晶分子与高分子量的预聚物分子的互溶性较差. 如果条件选择得合适,大部分液晶能从基体中析出,说明我们选用的基体材料和液晶材料是比较理想的.

为了研究光聚合温度对制备的液晶含量占 70% 的样品相分离结构的影响,实验选用的光强和光照时间与上述的条件相同. 采用图 1 中的 2、3、4、5 及 6 五个温度点制备了五种不同的样品,研究了样品的相分离结构(Phase Separation Structure, PSS)包括形成的液晶微粒尺寸以及液晶在基体中析出的程度,测试结果如表 1 所示.

Table 1 The influence of cure temperature on phase separation structure

PSS \ Sample	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6
Size of droplet (in Off state)	Larger than $10\mu\text{m}$	$3\sim 10\mu\text{m}$	$1\sim 3\mu\text{m}$	$0.5\sim 2\mu\text{m}$	Less than $0.5\mu\text{m}$
Contour of droplets light scattering (in On state)	Obviously	Little	no	no	Largely
Clear temperature ($^{\circ}\text{C}$)	58	59.5	60		

从实验的结果中可以看出,在低温侧(如点 2 位置),分离出的液晶微粒的尺寸比较大,而且很不均匀,在开态时能观察到液晶微粒具有很明显的类似“日环食”的光散射轮廓. 导致这一轮廓产生的原因有两个:一是聚合物基体墙壁对液晶分子的锚定作用,使墙壁附近的液晶分子不易沿电场方向取向,使得这部分液晶的折射率不能实现与基体折射率匹配而散射光;二是相分离进行得不完全,使得液晶微粒外围的聚合物基体中含有一定量的液晶分子,增大了外围基体的有效折射率,降低了与微粒内部液晶寻常折射率的匹配. 通常,在大的液晶微粒内,基体墙壁对液晶微粒的作用比较弱,在外加电场的作用下,只有在很短距离内与基体墙壁接触的液晶分子不易被取向而对光呈现散射,但这一部分液晶分子对光的散射能力很弱,因而可以被忽略,相比之下,后一原因则起主要作用. 因此,样品 2 在开态下出现的类似“日环食”的轮廓,说明在此条件下制备的 PDLC 膜其相分离是不完全的. 同样品 2 相比,样品 3 形成的液晶微粒的平均尺寸偏小,而且轮廓也减少了,图 2 示出了两样品详细的相分离结构及在开态时结构的轮廓. 在显微镜下给样品加热,实验测得此两个样品的液晶微粒的相变点分别为 58°C 和 59.5°C . 对于在点 4 条件下制备的样品,在显微镜下可以看到其分离的液晶微粒的大小更均匀,而且在开态下样品内的液晶微粒几乎没有轮廓,具有均匀的暗视场,说明微粒内的液晶分子比较纯. 微粒外围的基体几乎不含有液晶分子,因此能很好地实现两者折射率的匹配. 经测得液晶微粒的相变点为 60°C . 对于在点 5 条件下制备的样品,由于形成的液晶微粒的尺寸更小,因此可借助扫描电镜对其基体结构的形貌进行观察. 结果表明,在基体中形成的液晶微粒的尺寸大约为 $0.5\sim 2\mu\text{m}$,而这一液晶微粒的大小具有强的散光能力,比较适合用于 PDLC 的信息

显示^[7].在显微镜下我们又观察了样品在开态下显示的织构,获得了很均匀的暗视场,说明相分离进行得很完全.对于光聚合温度超过混合物相变点的样品,经扫描电镜观测,其相分离形成的液晶微粒的尺度更小(小于 $0.5\mu\text{m}$),如样品 6,这种样品在关态和开态下都具有一定的散光能力,这主要是由于小的液晶微粒受基体墙壁的强作用造成的.具有这种结构的 PDLC 膜必须在很高的电场作用下才能工作,并且具有一定的光学滞后效应,不适合用于快速的光控显示.为便于对基体结构的了解,图 3 示出了样品 2 和样品 6 的扫描电镜显微结构.

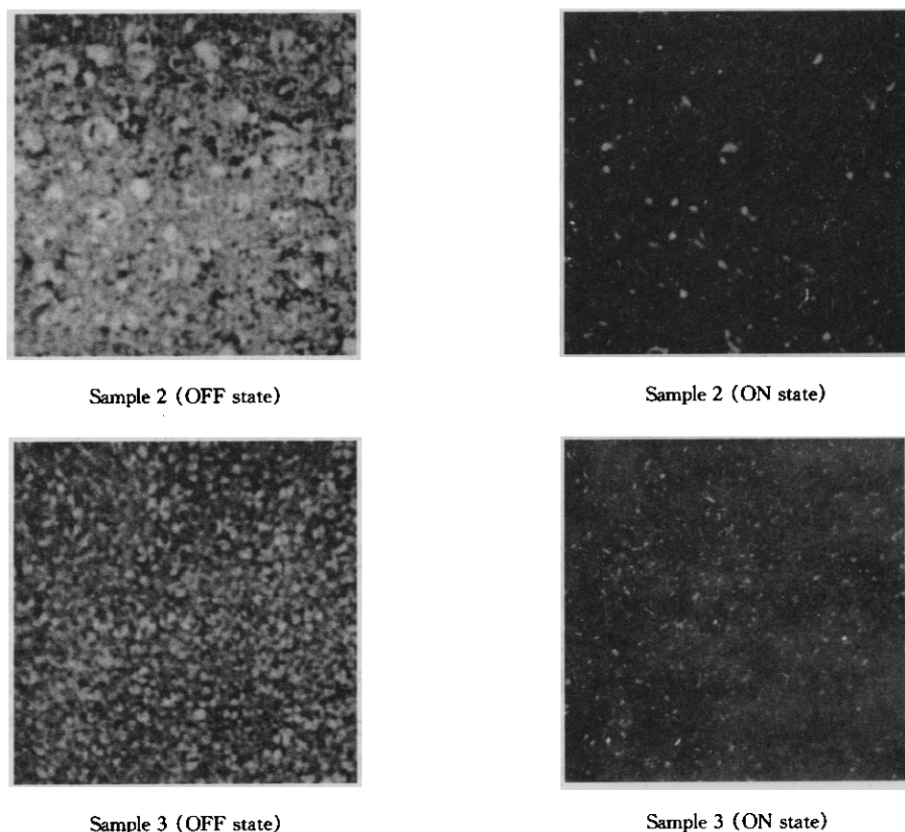
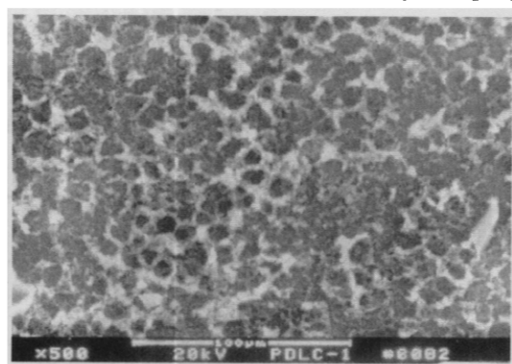


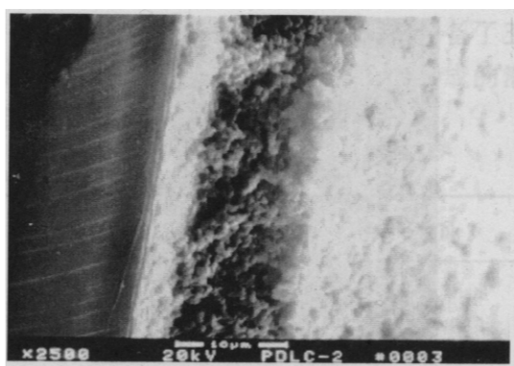
Fig.2 Polarizing microscope photograph of PDLC samples in the OFF state and ON state fabricated at different cure temperatures

从我们选择的几个不同温度点制备的样品来看,相分离结构是不同的.从低温点到高温点其形成的平均液晶微粒的尺寸逐渐减小,而且相分离逐渐进行得比较完全,在点 5 制备的样品其相分离结构比较好.而在比混合物相变点偏高的地方制备的样品其形成的液晶微粒的尺寸更小,光控特性变差.对这种具有温度效应的相分离结构可以用热动力学的观点作一简单解释.当光聚合温度较低时,一方面由于液晶和预聚物的互溶性很差,易导致混合物相分离自然发生而不需要激活能(如光能),但这种分离的程度是不高的,因为温度降低的同时又降低了液晶分子在预聚物中的漂移能力.使得预聚物聚合为基体时内部仍然保留一定量的液晶分子,同时微粒中也含有相当的预聚物分子.导致相分离进行得不完全,降低了液晶微粒的相变点.在较高的温度点,混合物须在一激活能(紫外光)的情况

下才能发生相分离,这一激活能可先导致一稳定的纯液晶相的核化形成^[8],随着预聚物分子的聚合、增长,液晶分子不断析出并加入到形成的核内,使得液晶核在基体中不断长大,因此比较纯.如果温度选择得比较合适,那么液晶分子的漂移能力就较强,使得液晶和聚预聚物的相分离进行得比较完全.但最终形成稳定结构的液晶微粒的大小同时还取决于紫外光强.当选择制备样品的聚合温度比混合物的相变点偏高时,在聚合物基体内形成的液晶微粒尺度更小,这可能是由于偏高的温度加快了预聚物的聚合速度,使得预聚物分子能更快交联,阻止了液晶微粒的进一步增长造成的.



Sample 2



Sample 6

Fig. 3 Scanning electron microscope of sample 2 and sample 6

从本实验的结果可以看到,光聚合温度的选择对 PDLC 的相分离结构有着重要的影响,过低的温度导致相分离发生得不完全,液晶微粒变大,降低了样品的光控能力.过高的温度可导致聚合物基体内形成的液晶微粒的尺度更小,这种膜在关态和开态下都呈现一定的散光能力,光控能力也变差.总之,光聚合温度对 PDLC 相分离影响的趋势是,在适宜的温度范围内,随着温度的增加,液晶微粒的尺度趋于减小,同时液晶微粒逐渐变纯.这一趋势和增大光强得到的效果是相似的.可见,采用光引发预聚物与液晶相分离法制备 PDLC 膜时,聚合温度对膜的相分离结构有着重要的影响.

REFERENCES

- 1 Done J W. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, 65: 511 ~ 532
- 2 Vaz N A, Smith G, Montgomery G P. Jr, *Mol Cryst Liq Cryst*, 1987, 146: 1
- 3 Montgomery G P, Avz N A, Smith G. *Proc Spie*, 1988, 958: 104
- 4 George W S. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1991, 196: 89 ~ 101
- 5 Vasilli G, Nazarenko, Seshu Sarala, Nelemangala V. *Madhusudana Jpn J Appl Phs*, 1994, 133: 2641 ~ 2647
- 6 Nomura H, Suzuki S, Atarashi Y. *Jpn J Appl Phys*, 1990, 29: 522 ~ 528
- 7 Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. *Polymer-Polymer Miscibility*. New York: Academic Press, 1979. 50 ~ 70

STUDY OF PHASE SEPARATION STRUCTURE OF POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSTALS DEPENDENCE ON CURE TEMPERATURE

REN Hongwen, LING Zhihua, HUANG Ximin, MA Kai

(*Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences,*

North Liquid Crystal R & D Center, Changchun 130021)

Abstract Polymer dispersed liquid crystal samples have been fabricated by using photopolymerization-induced phase separation method at different cure temperatures. Liquid crystal textures formed in droplets were investigated under optical microscopy in its ON state and OFF state. A simple method of determining the influence of cure temperature on phase separation degree has been studied by measuring the phase transition temperature of those droplets, and the phase separation structure has been observed by using scanning electron microscopy. Results show that in a suitable cure temperature range, the average diameter of liquid crystal droplets will become smaller and more uniform as the cure temperature was increased, and also the formed liquid crystal droplets will become more pure. and the matrix morphology can be formed from "normal" to "reverse" mode. Those results will be given and discussed.

Key words Nematic liquid crystal, Polymer dispersed liquid crystals, Phase separation, Liquid crystal droplets, Polymer matrix