

文章编号:1007-2780(2009)01-0057-04

# 硫醇/丙烯酸脂聚合物稳定的铁电液晶显示器件

邹忠飞<sup>1,2</sup>, 唐先柱<sup>1,2</sup>, 季新建<sup>1,2</sup>, 宣 丽<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033, E-mail: zouzhf@sohu. com;  
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘 要:** 采用硫醇和丙烯酸的混合物作为反应单体, 制备了单体含量为 4% 的聚合物稳定铁电液晶器件。硫醇的引入使丙烯酸聚合反应由自由基链式自聚转变为自由基逐步共聚, 碳碳双键的转化率由 30% 提高到 84%, 较丙烯酸自聚反应有了大幅提高, 降低了残留在液晶中的单体。在器件内部形成了沿着摩擦方向的聚合物网络, 得到了具有“V”字型电光特性、对比度高、响应速度快、稳定性好的铁电液晶器件。

**关 键 词:** 聚合物稳定铁电液晶; 巯基; 高转化率  
**中图分类号:** O753<sup>+</sup>. 2 **文献标识码:** A

## 1 引 言

向列相液晶是 TN-LCD、STN-LCD 和 TFT-LCD 等主流液晶显示器件所普遍使用的液晶材料。然而向列相液晶器件的响应速度慢, 响应时间一般在几十毫秒, 即使采用最快速的 OCB (Optical Compensated Bend) 模式、使用响应速度最快的液晶材料, 其响应时间也在毫秒量级。而铁电液晶的响应时间则可以达到微秒量级, 而且视角很宽, 一直被认为是极有发展潜力的液晶显示器件<sup>[1-4]</sup>。铁电液晶没有大规模生产的一个主要原因是器件的稳定性差, 在受到外力的冲击时器件内部易产生缺陷。1992 年, PHILIPS 公司的 Hikmet 等人提出了聚合物稳定铁电液晶 (polymer stabilized ferroelectric liquid crystal, PSFLC) 的方法<sup>[5]</sup>, 在铁电液晶中加入少量含有碳碳双键的单体, 使其在紫外光下发生聚合反应, 生成聚合物长链, 使传统的铁电液晶分子从表面锚定模式转变为体内锚定模式, 提高了铁电液晶器件的抗震能力。所使用的单体大多采用含有碳碳双键的烯类, 如丙烯酸、甲基丙烯酸<sup>[6]</sup>等。这类单体在紫外光下会产生自由基链式自聚反应, 聚合速率很低, 碳碳双键的转化率不高。本实验在丙烯酸脂中加入了少量的巯基化合物, 使聚合机

理由自由基链式自聚转变为自由基逐步共聚, 提高了碳碳双键的转化率, 降低了铁电液晶中残留的单体, 获得了电光特性为“V”字型、稳定性好、对比度高、响应时间为微秒级的铁电液晶器件。

## 2 实 验

实验中采用铁电液晶材料 ZLI-3654 (Merck), 其自发极化为  $-29 \text{ nc/cm}^2$ , 锥角为  $55^\circ$ , 相序为 I (86  $^\circ\text{C}$ )-N\* (76  $^\circ\text{C}$ )-SmA (62  $^\circ\text{C}$ )-SmC\* (20  $^\circ\text{C}$ )。巯基化合物采用 1,6-己二硫醇 (1,6-hexanedithiol, Aldrich), 含有碳碳双键的单体采用新戊二醇二丙烯酸酯 (NPGDA, Aldrich), 它们的分子结构如图 1 所示。将 1,6-hexanedithiol 和 NPGDA 以 1:5 混合均匀, 将其注入  $\text{CaF}_2$  盒内, 使用 UV-3101PC 型红外可见光谱仪 (日本岛津公司) 分别检测  $2\,570^{-1} \text{ cm}$  处 S—H 的震动吸收峰和  $1\,640^{-1} \text{ cm}$  处 C=C 的振动吸收峰, 然后使其在紫外光中进行聚合反应, 再检测 S—H 和 C=C 振动吸收峰的变化。将此比例的 1,6-hexanedithiol 和 NPGDA 的混合物掺入铁电液晶中, 单体和铁电液晶的质量百分比为 4:96。室温下把混合物搅拌 48 h, 将铁电液晶和单体的混合物在各向同性状态下注入到间隙为  $2 \mu\text{m}$  的液晶盒中, ITO 基板上均匀涂有 80 nm 厚的聚酰亚胺 (PI) 膜

(SE-3744; Nissan Chemical Industries, Ltd), 两基板的摩擦方向为平行摩擦。以  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降温速率缓慢冷却。铁电液晶与聚合物的混合物处在  $73\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 把液晶盒置于光强为  $2.0\text{ mW}/\text{cm}^2$  的紫外光中进行光聚合反应。用偏光显微镜观察铁电液晶分子的排列。采用  $50\text{ Hz}$  的双极脉冲测量器件的响应时间。采用  $-10\sim 10\text{ V}$  的单极脉冲测量器件震动实验前后的电光特性曲线。测试完成后将液晶盒浸泡到正己烷中, 使铁电液晶充分溶解在正己烷中, 而形成的聚合物网络保留在基板上。用原子力显微镜测量形成的聚合物形貌。

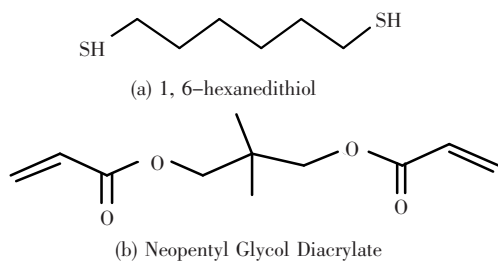


图 1 1,6-己二硫醇和新戊二醇二丙烯酸酯的分子结构

Fig. 1 Molecule Structure of 1, 6-hexanedithiol and neopentyl glycol diacrylate

### 3 结果与讨论

#### 3.1 单体的转化率

参加反应的单体通过聚合反应形成聚合物从铁电液晶中分离出来, 对铁电液晶的相变温度没有影响。而未参加反应的单体残留在铁电液晶中, 其影响类似于杂质, 使铁电液晶的相变温度降低, 工作温度范围变小<sup>[7]</sup>。通过观察  $2\,570\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,640\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰变化, 可以计算得出紫外光照射前后振动吸收峰的面积, 进而得出转化率  $\eta$ 。

$$\eta = (A_0 - A_1)/A_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $A_0$  为聚合前红外吸收光谱的吸收峰面积,  $A_1$  为聚合后红外吸收峰的面积。图 2 (a) 为 NPGDA 聚合前后  $\text{C}=\text{C}$  键吸收峰的变化, 图 2 (b) 为 NPGDA 和 1,6-hexanedithiol 混合物紫外光照前后  $\text{C}=\text{C}$  键和  $\text{S}-\text{H}$  键吸收峰的变化。计算得出 NPGDA 在紫外光下聚合  $\text{C}=\text{C}$  双键的转化率为  $30\%$ , 而加入 1,6-hexanedithiol 后, NPGDA 单体在紫外光下聚合  $\text{C}=\text{C}$  双键的转化率提高到  $84\%$ ,  $\text{S}-\text{H}$  的转化率为  $90\%$ 。

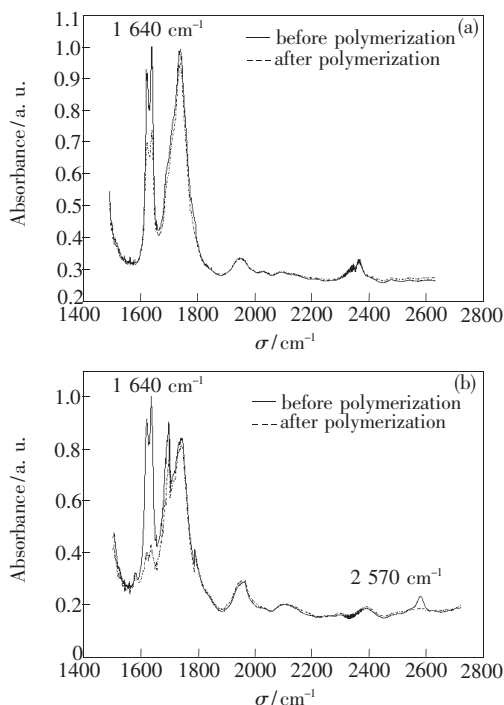


图 2 聚合前后  $\text{C}=\text{C}$  和  $\text{S}=\text{H}$  吸收峰变化. (a) NPGDA; (b) NPGDA 和 1,6-hexanedithiol.

Fig. 2 Absorption peak of ene and thiol before and after polymerization. (a) NPGDA; (b) NPGDA and 1,6-hexanedithiol.

#### 3.2 PSFLC 的液晶结构

从图 3 偏光显微镜照片中可以看出, 所得到的液晶结构为无缺陷的结构。旋转样品测量器件亮、暗态光透过率, 对比度达到了  $100:1$ 。高对比度的获得是器件内部分子排列一致的结果。

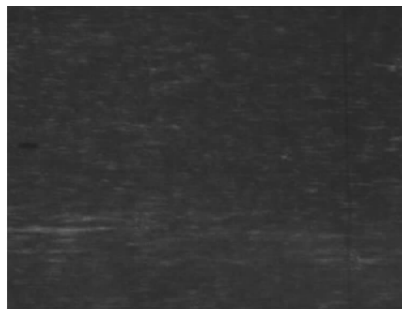


图 3 聚合物稳定铁电液晶偏光显微镜照片  
Fig. 3 Polarization microscopy image of PSFLCD

#### 3.3 电光响应特性

图 4 为在  $50\text{ Hz}$  的双极脉冲驱动下, 所测量的单体质量分数为  $4\%$  的 PSFLC 样品的响应时间。上升时间  $\tau_{10-90} = 340\text{ }\mu\text{s}$ , 下降时间  $\tau_{90-10} =$

540  $\mu$ s。可以看出,虽然聚合物网络对铁电液晶分子的体锚定作用很强,但 PSFLC 的响应时间为百微秒级,远快于向列相液晶毫秒级的响应速度。

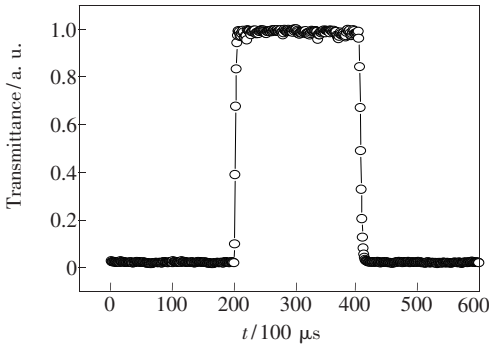


图 4 聚合物稳定铁电液晶的响应时间  
Fig. 4 (a) Respond time of the polymer-stabilization ferroelectric liquid crystal

3.4 聚合物形貌

通过原子力显微镜(AFM)对 PSFLC 中的网络结构进行了研究。如图 5 所示,从图中可以看出单体所形成的网络具有一致的方向性,网络延伸方向沿着基板的摩擦方向。这是由于聚合反应是在 SmA 相下,这时分子都沿着摩擦方向定向排列,液晶体内的单体受到液晶分子的作用,沿着摩擦方向分布,聚合后形成了沿摩擦方向并垂直于铁电液晶分子层的聚合物网络。当铁电液晶相变到 SmC\* 时,聚合物网络限制了分子层的倾斜,阻止了 Zigzag 缺陷的形成。

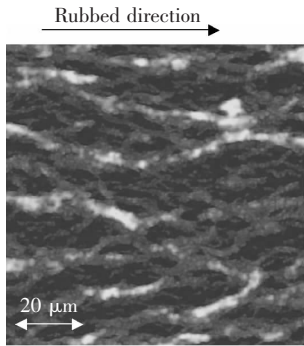


图 5 聚合物稳定铁电液晶中聚合物的原子力显微镜照片  
Fig. 5 Atomic force microscope of polymer in PSFLCD

3.5 PSFLCD 抗震动特性

通过震动实验检测 PSFLC 器件的抗震性<sup>[8]</sup>。用钢球以 0.5 m/s 的速度冲击 PSFLC 器件,比较前后电光特性的变化。图 6 为在单级脉冲下测量透过率和电压的关系。聚合物网络对铁电液晶分子的电光特性产生了很大影响,PSFLC 的电光特性曲线为无阈值的“V”字型,可实现连续灰度的显示,饱和电压为 6 V。当受到正向与反向驱动电压作用时,器件的透过率都发生了较大的变化,电压撤去后,液晶分子重新回到原来排列状态。从图 6 中可以看出震动前后器件的电光特性只有微小的变化,这是由于铁电液晶中分子之间的相互作用力较分子层之间的作用力大,当受到外力的冲击时分子层容易发生滑动和扭曲,造成缺陷的产生<sup>[9]</sup>。聚合物网络体锚定的引入增强了分子层之间的相互作用力,当受到外力的冲击时分子层之间由于聚合物锚定的作用减小了分子层之间的滑动,器件的稳定性也得到了提高。

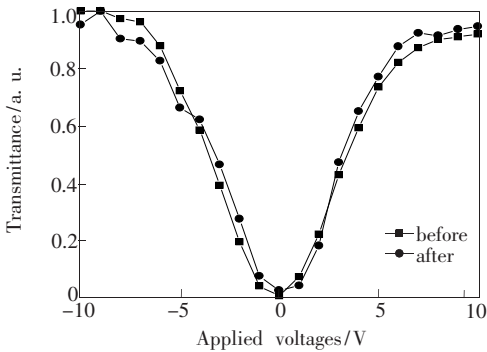


图 6 机械振动前后透过率-电压变化曲线  
Fig. 6 Transmittance-voltage curves of the PSFLCD before and after mechanical shock

4 结 论

琉醇加入丙烯酸脂后,作为聚合反应单体使 C=C 双键的转化率从 30% 提高到 84%,S-H 转化率为 90%,减小了铁电液晶内残留的单体。所制得的聚合物稳定铁电液晶器件具有“V”字型连续电光特性,饱和电压为 6 V,对比度达 100:1,上升时间为 340  $\mu$ s,下降时间为 540  $\mu$ s,抗震动性能良好。

## 参 考 文 献:

- [1] Clark N A, Lagerwal1. Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1980, 36(11): 899-901.
- [2] 乌日娜, 彭增辉, 宣丽.  $N^*$ -SmC\* 相变铁电液晶的排列[J]. 液晶与显示, 2004, (19) 6: 427-430
- [3] 黄锡珉. 无阈值铁电液晶 [J]. 液晶与显示, 2001, 16(2): 81-90.
- [4] 季新建, 邹忠飞, 宣丽. 非直流电压对  $N^*$ -SmC\* 相序铁电液晶排列的影响 [J]. 液晶与显示, 2008, 23(3): 271-275.
- [5] Hikmet R, Boots H, Michielsen M. Ferroelectric liquid crystal gels-network stabilized ferroelectric liquid crystal [J]. *Liq. Cryst.*, 1995, 19(1): 65-76.
- [6] 李静, 邹忠飞, 宣丽. 柔性双官能团聚合物制备网络稳定铁电液晶器件 [J]. 液晶与显示, 2007, 22(1): 6-10.
- [7] Guymon A, Clark N A, Bowman. Phase behaviour and electro-optic characteristics of a polymer stabilized ferroelectric liquid crystal [J]. *Liq. Crystals*, 1995, 19: 719-727.
- [8] 黄锡珉, 李之榕. 液晶器件手册 [M]. 北京: 航空工业出版社, 1992: 612.
- [9] Chandrasekhar S. *Liquid crystals* [M]. London, England: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1994: 327.

## Thiol-Acrylate Polymer Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Device

ZOU Zhong-fei<sup>1,2</sup>, TANG Xian-Zhu<sup>1,2</sup>, JI Xin-Jian<sup>1,2</sup>, XUAN Li<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail: zouzhf@sohu.com;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

## Abstract

A polymer stabilized ferroelectric liquid crystal device (PSFLCD) was fabricated using thiol and acrylate in which the amount of monomer was 4%. When thiol added to acrylate, the chain-growth homopolymerization of the acrylate changed into the step-growth mechanism of a thiol-acrylate polymerization. For thiol-acrylate polymerizations, the conversion of ene functional groups was up to 84% greater than the conversion of 30% by acrylate polymerizations. The amount of monomer in the ferroelectric liquid crystal (FLC) after polymerization is lower. In the device the polymer-net parallels the rubbing direction. A PSFLCD with V-shaped electro optical characteristics, fast respond time, high contrast ratio and good stability was fabricated.

**Key words:** polymer stabilized ferroelectric liquid crystal; thiol; high conversion

**作者简介:** 邹忠飞(1981—)男, 内蒙古呼伦贝尔人, 博士, 主要从事铁电液晶器件研究。