

文章编号:1007-2780(2012)01-0021-05

聚合电场频率对聚合物稳定胆甾相液晶光电性能的影响

牛红林^{1,2}, 华懿魁^{1,2}, 史高飞^{1,2}, 陆红波^{1*}, 冯奇斌¹, 吕国强¹

(1. 特种显示技术教育部重点实验室, 特种显示技术国家工程实验室,
现代显示技术省部共建国家重点实验室培育基地, 安徽 合肥 230009, E-mail: honglinniu@163.com;
2. 合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 研究了聚合时外加电场对聚合物稳定胆甾相液晶(PSCT)光电性能的影响。采用紫外光聚合诱导相分离法(PIPS)制备了聚合物稳定胆甾相液晶, 通过改变光聚合时的外加电场频率控制聚合物网络结构, 改善 PSCT 的光电性能。结果表明: 电场频率影响聚合单体的扩散, 从而影响聚合物网络形貌。聚合电场频率低, 聚合单体扩散快, 形成的聚合网络疏松, 网孔较大, 响应速度慢, 关态透过率大, 阈值和饱和电压小; 聚合电场频率高, 阻碍单体的扩散, 形成的聚合物网络致密, 网孔较小, 响应速度快, 关态透过率低, 阈值电压和饱和电压大。
关 键 词: 聚合物稳定胆甾相液晶(PSCT); 光电性能; 快速响应光阀; 聚合电场频率
中图分类号: O753+.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20122701.0021

Effects of Curing Electric Field Frequency on
Electro-Optic Property of Polymer-Stabilized Cholesteric Texture

NIU Hong-lin^{1,2}, HUA Yi-kui^{1,2}, SHI Gao-fei^{1,2},
LU Hong-bo^{1*}, FENG Qi-bin¹, LV Guo-qiang¹

(1. Key Lab of Special Display Technology, Ministry of Education, National Engineering Lab of
Special Display Technology, National Key Lab of Advanced Display Technology,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, China, E-mail: honglinniu@163.com;
2. School of Instrument Science and Opto-Electronic Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The effects of curing electric field frequency on the electro-optic property of Polymer-Stabilized Cholesteric Texture (PSCT) is investigated. PSCT samples were prepared by means of polymerization induced phase separation (PIPS). By changing the curing electric field frequency, we can control the network morphology of PSCT and improve the electro-optic property. It was demonstrated that the diffusion of monomer and network morphology were related with curing electric field frequency. In addition, lower frequency promotes the diffusion of monomer and generally results in a open network with large void inside which often shows fast response, high closed transmittance, low threshold and low saturated voltage. On the adverse, higher frequency inhibits the diffusion and generally results in a closed network with smaller void inside which often shows slower response, lower transmittance, higher threshold and higher saturated voltage.

收稿日期: 2011-10-29; 修订日期: 2011-11-18
基金项目: 国家“973”计划项目(No. 2010CB334704); 高等学校博士学科点专项科基金(No. 20100111120006); 国家自然科学基金(No. 61040015, No. 61107014)
作者简介: 牛红林(1985—), 男, 安徽亳州人, 硕士研究生, 主要从事液晶显示与成像方面的研究。
* 通讯联系人, E-mail: bozhilu@mail.hfut.edu.cn

Key words: polymer-stabilized cholesteric texture; electro-optic property; fast-response light shutter;curing electric field frequency

1 引 言

聚合物稳定胆甾相液晶 (Polymer-Stabilized Cholesteric Texture, PSCT)^[1-2] 是将胆甾相液晶和低浓度单体(一般<10%)的混合材料注入到没有取向层的液晶盒中,在外加电场使液晶分子垂直排列的条件下用紫外光诱导单体聚合形成的复合材料。PSCT 的聚合物网络是各向异性的,垂直于基板排列。加电场时,液晶分子垂直排列,此时液晶层是一个光学均匀介质,入射光不发生散射,呈透射态。撤去电场后,液晶分子在分子间作用下下趋于形成平面态(P 态),但聚合物网络对液晶分子的锚定力使液晶保持垂直排列态(H 态),两种作用相互竞争使液晶分子呈多畴的焦锥态(FC 态),液晶层成为光学非均匀介质,入射光发生散射,PSCT 呈散射态^[3-4]。用聚合物稳定胆甾相液晶制备的 PSCT 器件具有对比度高、视角宽、响应速度快等优点,已经广泛应用于光开关、光衰减器、智能窗、立体显示等领域^[2-3]。

聚合物网络结构对 PSCT 器件的光电性能有着重要的影响。主要包括两个方面:首先,聚合物网络结构对液晶分子有锚定作用,从而影响器件的响应时间^[4-6];其次,聚合物网络结构影响 FC 态液晶畴的大小,从而影响器件的关态透过率。通过控制固化光强,固化温度,固化时间,聚合物含量等条件可以改变聚合物的网络形貌,改善器件的光电性能^[7-8]。本文采用紫外光诱导相分离的方法制备聚合物稳胆甾相液晶,通过金相显微镜观察 PSCT 的微观结构,用扫描电子显微镜观察聚合物网络形貌,研究聚合时外加电场频率对聚合物网络形貌和 PSCT 光电性能的影响。

2 实 验

2.1 样品制备

将向列相液晶材料 P0616A(永生华清),手性剂 CB15(永生华清),单体 BAB-6(自制,分子结构式如图 1 所示),光引发剂(BME)按质量比 83%,8.3%,8.3%,3.4%混合,在 80℃下加热搅拌 2 h 混合均匀。

用全自动液晶灌注机(蜀丰科技)将混合物注

入到厚度为 9 μm 的液晶盒中,液晶盒上下表面均涂有 PI 层但没有经过摩擦。在 10℃,UV 光强为 1 mW/cm² 的条件下聚合 0.5 h,聚合时样品两端分别加上频率为 0 Hz(直流)、10 Hz、100 Hz、1 000 Hz,峰值为 40 V 的正弦交流电。

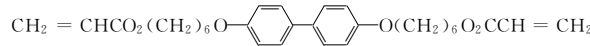


图 1 BAB-6 的化学分子结构式
Fig.1 Chemical structure of BAB-6

2.2 样品测试

用液晶参数综合测试仪 LCT-5046E(中科院长春物理研究所)测试样品的光电性能。测试时样品两端加 50 V,1 000 Hz 的方波电场。

用金相显微镜 (Leica DM2500) 观察 PSCT 的微观结构。

用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6490LV) 观察聚合物网络形貌。测试前将液晶盒掰开,在正己烷中浸泡 24 h 以除去 PSCT 中的液晶分子,然后在真空干燥箱中干燥几个小时以挥发掉样品中残留的正己烷,最后在样品表面镀金,制备出 SEM 样品^[9]。

3 结果与讨论

图 2 是 PSCT 在不同聚合电场频率下的光电特性曲线。由图可知,随着聚合电场由直流(0 Hz)向交流转变,PSCT 的光电特性曲线发生明显变

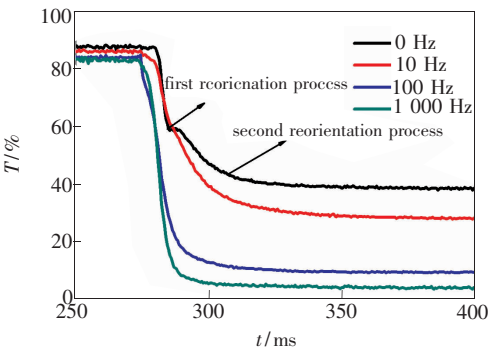


图 2 PSCT 的光电特性随聚合电场频率的变化($t=250$ ms 时撤去电压,PSCT 由 H 态到 FC 态转变)
Fig.2 Effect of curing electric field frequency on electro-optic property of PSCT (The removal applied voltage at $t=250$ ms,PSCT transform from H to FC)

化。当外加电场为直流时,出现了二阶松弛现象。二阶松弛由一阶快速松弛 (first reorientation process) 和二阶缓慢松弛 (second reorientation process) 组成。当聚合电场为交流时二阶松弛转变为一阶快速松弛。而且,随着聚合电场频率的增大,PSCT 的响应速度逐渐变快。

图 3 是 PSCT 的响应时间随聚合电场频率的变化曲线。由图可知,当聚合电场为直流时,响应时间为 35.8 ms;聚合电场频率为 10 Hz 时,响应时间下降为 25 ms。随着聚合电场频率的增加,PSCT 的响应时间逐渐变小。当频率增加到 1 000 Hz 时,响应时间下降到 10.7 ms。

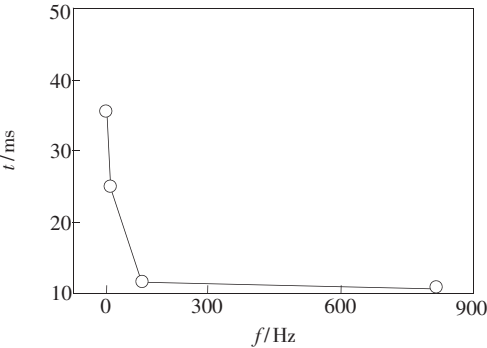


图 3 PSCT 的响应时间随聚合电场频率的变化
Fig. 3 Effect of curing electric field frequency on dynamic response

聚合电场频率对 PSCT 的透过率产生重大影响,而且随着频率的增加,关态透过率逐渐变小。图 4 是 PSCT 的透过率随聚合电场频率的变化曲线。从图中可以看出,聚合电场为直流时,关态透过率(T_{off})为 38%,开态透过率(T_{on})为 89%;聚合电场频率为 10 Hz 时,关态透过率降低为 27.3%,开态透过率为 85.6%。当频率增加到 1 000 Hz

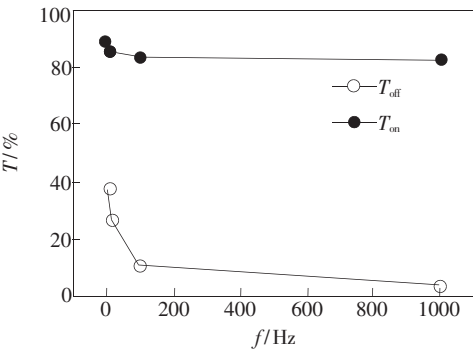


图 4 PSCT 的透过率随聚合电场频率的变化
Fig. 4 Effect of curing electric field frequency transmittance

时,关态透过率降到了 4% 左右,而开态透过率无明显变化。

还研究了聚合电场频率对 PSCT 阈值电压 (V_{th}) 和饱和电压 (V_{sat}) 的影响。随着频率的增加,阈值电压和饱和电压逐渐增大。从图 5 可以看出,聚合电场为直流时,阈值电压为 4.6 V,饱和电压为 10.7 V。聚合电场频率为 10 Hz 时,阈值电压增大为 6.3 V,饱和电压为 13.2 V。当频率增加到 1 000 Hz 时,阈值电压增大到 9.2 V,饱和电压也增大到 14.3 V。

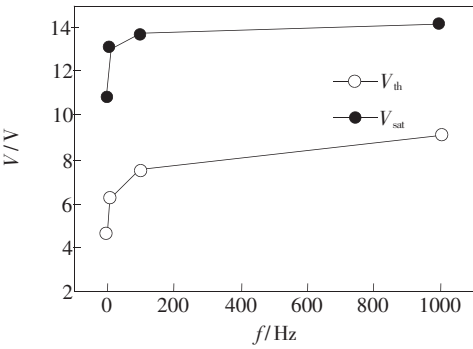


图 5 PSCT 的阈值电压和饱和电压随聚合电场频率的变化
Fig. 5 Effect of curing electric field frequency on threshold and saturated voltage

用金相显微镜研究聚合电场频率对 PSCT 微观结构的影响。图 6(a)、(b)、(c)、(d) 分别是直流、10 Hz、100 Hz、1 000 Hz 样品的偏光照片。

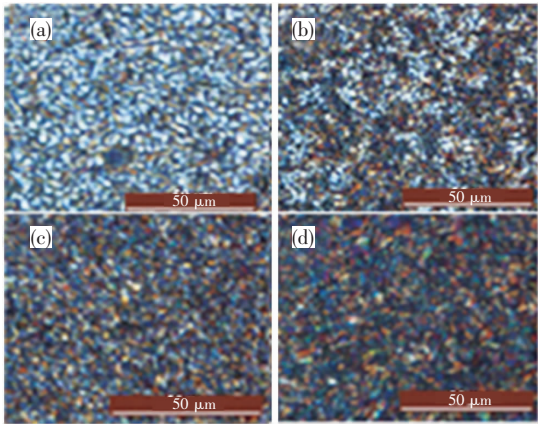


图 6 不同聚合电场频率下 PSCT 样品偏光图。(a) 直流, (b) 10 Hz, (c) 100 Hz, (d) 1 000 Hz。
Fig. 6 Polarized microscopic views of polymer network formed in cells at various curing electric field frequency. (a) DC, (b) 10 Hz, (c) 100 Hz, (d) 1 000 Hz.

图片由分别代表 P 态的明亮区域和代表 FC 态的黑暗区域组成。图 6(a)中 P 态较多,FC 态较少。图 6(b)中 P 态减少,FC 态明显增多。图 6(c)中,只能观察到很少的 P 态,FC 态居多。图 6(d)中 P 态略微减少,大部分区域是 FC 态。可知随着频率的增加,聚合网络中 P 态越来越少,FC 态越来越多,而且当聚合电场由直流向交流转变时,这种变化更加明显。

用扫描电子显微镜能够更加清晰地观察到聚合网络形貌。图 7 中,(a)、(b)、(c)、(d)分别是直流、10 Hz、100 Hz、1 000 Hz 样品的 SEM 图。在 SEM 图中,白色网络是聚合物相。图 7(a)中聚合电场为直流,聚合网络疏松,基本观察不到具体的网孔。图 7(b)中,频率增加到 10 Hz,观察到的聚合网络越来越稠密,网孔越来越小。图 7(c)中,频率增加到 100 Hz,能够清楚地看到聚合网络中的网孔。图 7(d)中,频率由 100 Hz 继续增加到 1 000 Hz,网络更加致密,网孔更加细小。这表明聚合电场频率确实对聚合网络形貌产生了重大影响。频率低,聚合网络疏松,网孔大;频率高,聚合网络致密,网孔小。

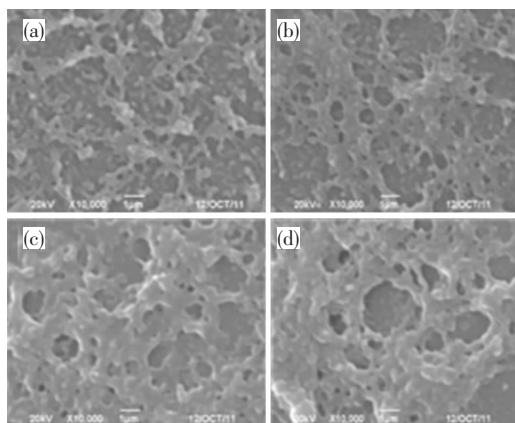


图 7 同聚合电场频率下 PSCT 样品 SEM 图。(a)直流,(b)10 Hz,(c)100 Hz,(d)1 000 Hz。

Fig. 7 SEM pictures of the polymer network formed in cells at various curing electric field frequency. (a) DC, (b) 10 Hz, (c) 100 Hz, (d) 1 000 Hz.

参 考 文 献:

- [1] Dierking I. Polymer network-stabilized liquid crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12(3):167-179.
- [2] Yin Y H, Li W B, Cao H. Effects of monomer structure on the morphology of poly-network and the electro-optical property of reverse-mode polymer-stabilized cholesteric texture [J]. *J. Appl. Polymer Science*, 2009, 111(3): 1353-1357.

聚合物稳定胆甾相液晶是由液晶和单体混合而成的复合材料,液晶分子是介电各向异性的,垂直于分子长轴方向和平行于分子长轴方向受到外加电场的影响不同^[10-11],分子指向矢不断地变化,使单体扩散速度受到影响。聚合电场频率高则液晶分子指向矢变化快,这阻碍了单体的扩散,由于扩散速度减慢,相分离不够彻底,形成的聚合网络致密,网孔细小。聚合电场频率低,液晶分子指向矢变化慢,有利于单体的扩散,相分离较彻底,形成的聚合网络疏松,网孔较大。

由于聚合网络发生改变,PSCT 的光电性能也出现很大差异。聚合网络致密,网孔细小,处在 P 态的液晶分子较少,FC 态的液晶分子较多,关态透过率变低,响应时间变小,阈值和饱和电压变大;聚合网络疏松,网孔较大,处在 P 态的液晶分子较多,FC 态较少,关态透过率变大,响应时间变大,阈值和饱和电压变小。此外,聚合网络形貌的变化也与二阶松弛的产生密切相关。聚合网络网孔过大,液晶分子会处于两种环境:一部分靠近网络边缘;另一部分处在网孔中间。PSCT 从 H 态向 FC 态转变中,靠近网络边缘的液晶分子在强大的网络锚定作用下,指向矢迅速偏转,形成一阶松弛;而处在网孔中间的液晶分子在分子间作用力和微弱的网络作用下,指向矢偏转缓慢,形成了二阶松弛。然而,随着聚合网络变密,网孔变小,二阶松弛变成了一阶松弛。

4 结 论

聚合时外加电场频率会影响 PSCT 聚合过程中单体的扩散,从而影响聚合物的网络形貌。聚合电场频率低,聚合单体扩散快,相分离彻底,形成的聚合网络疏松,网孔大;聚合电场频率高,阻碍单体的扩散,相分离不彻底,形成的聚合物网络致密,网孔小。通过合理控制聚合电场频率的大小,可以改变聚合网络的结构形貌,从而有效改善器件性能。

[3] Du Fang, Gauza Sebastian, Wu Shin-Tson. Influence of curing temperature and highbirefringence on the properties of polymerstabilized liquid crystals [J]. *Opt. Express*, 2003, 11(22):2891-2896.

[4] Bao Rui, Liu Cheng-Mei, Yang Deng-Ke. Smart bistable polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Appl. Phys. Express*, 2009, 2 (11):112401(1-3).

[5] Dierking I, Kosbar L L, Afzali-Ardakani A, *et al.* Two-stageswitching behavior of polymer stabilized cholesteric textures [J]. *J. Appl. Phys*, 1997, 81(7):3007-3013.

[6] Held I, Dierking L L, Kosbar A C, *et al.* polymer network structure and electro-optic performance of polymer stabilized cholesteric textures II. The effect of UV curing condition [J]. *Liquid Crystals*, 2003, 24(3):397-406.

[7] 王庆兵,凌志华,李海峰,等. 液晶中形成的聚合物网络结构及形貌的研究 [J]. *液晶与显示*, 1999, 14(2):94-103.

[8] 刘国柱,黄子强,杨文君,等. 低阈值电压聚合物分散性液晶膜的电光特性 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(3):383-388.

[9] 夏亮,徐琼,陆红波,等. 聚合物分散胆甾相液晶相形态调控与光电性能 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(3):306-310.

[10] 谢建辉,黄子强. 低阈值高对比度 PDLC 薄膜的制备 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(1):49 -53.

[11] Ma Ji, Shi Lei, Yang Deng-Ke. Bistable polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Appl. Phys. Express*, 2010, 3(2):021702 (1-3).



《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4 开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/O4;国内外公开发行,邮发代号:国内 12-140,国外 BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址:<http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址:chineseoptics@ciomp.ac.cn; zgghxcn@126.com

联系电话:(0431)86176852;(0431)84627061 **传 真:**(0431)84613409

编辑部地址:长春市东南湖大路 3888 号(130033)