

聚合物分散液晶的电场诱导定向聚合实验研究

范志新^{1,2}, 刘 洋¹, 杨 磊¹, 郑永磊^{1,2}, 高 攀¹

(1. 河北工业大学 应用物理系, 天津 300401, E-mail: zxfan@hebut.edu.cn;

2. 南京晶多新材料科技有限公司, 江苏 南京 210046)

摘 要: 实验研究了聚合物分散正性和负性向列相液晶的电场诱导定向聚合, 给出样品实物照片和偏光显微镜照片。实验结果表明, 样品在施加电场和不施加电场的不同区域具有明显区别, 在制备聚合物分散液晶样品时施加电场有诱导定向聚合作用。实验结果对于研究聚合物边界条件对液晶微滴构型的影响, 对于设计新型液晶显示器件具有一定的启示意义。

关 键 词: 聚合物分散液晶; 电场诱导; 定向聚合; 双稳; 液晶显示模式

中图分类号: TN141.9, TN104.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20122704.0434

Experiment Research on Electric Field Induced Stereo Regular Polymerization of Polymer Dispersed Liquid Crystal

FAN Zhi-xin^{1,2}, LIU Yang¹, YANG Lei¹, ZHENG Yong-lei^{1,2}, GAO Pan¹

(1. Department of Applied Physics, Hebei University of Technology,

Tianjin 300401, China, E-mail: zxfan@hebut.edu.cn;

2. Nanjing Crystal Drops Technology Co., Ltd., Nanjing 210046, China)

Abstract: The field induced stereo regular polymerization of polymer dispersed nematic liquid crystal both positive and negative dielectric character are experimentally studied, the picture in kind and polarizing microscope photograph of samples are given. The experiment results show that there are obvious distinguish with in different area of electric field applied or not, the electric field has the induced stereo regular polymerization action under the polymer dispersed liquid crystal sample preparation process. The experiment results are useful to understand the influence of polymer border condition to liquid crystal micro drop configuration, and are in a sense of gaining a good deal to design a new type liquid crystal display device.

Key words: polymer dispersed liquid crystal; electric field induced; stereo regular polymerization; bi-stable; liquid crystal display mode

1 引 言

在液晶显示器件主流技术中都广泛使用偏光片获得光的透射和遮断, 然而偏光片的使用对显示器的亮度和对比度以及视角等都有很大影响, 不采用偏光片的液晶显示模式也受到研究者重

视。聚合物分散液晶 (Polymer dispersed liquid crystal, PDLC) 把高亮度、宽视角作为显示特长, 作为具有更好功能的下一代显示技术受到关注。由于 PDLC 制备工艺简单, 不需偏光片、易于实现大面积等优点, 已被逐渐应用于光阀、光栅、透明投影屏幕、调光玻璃等诸多电子元件中。现阶

收稿日期: 2012-02-20; 修订日期: 2012-03-27

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 60736042); 河北省自然科学基金 (No. A2010000004); 河北省重点学科资助项目

作者简介: 范志新 (1960—), 男, 吉林人, 博士, 教授, 从事液晶器件物理专业教学、科研和产品开发。

段 PDLC 调光玻璃不是双稳,可双稳的聚合物分散胆甾相液晶(PDCLC)驱动电压高等原因不能令人满意,开发双稳态驱动电压低且廉价的 PDLC 调光玻璃显然也具有实用意义^[1-10]。显然聚合物边界对液晶微滴构型有决定性的影响,而无论液晶分子沿面排列还是垂面排列,只要每个微滴中的液晶分子取向一致,就有各向异性,即使不同微滴液晶分子取向不一致,也都对应透光态,只有每个微滴中液晶分子取向不一致,既不是各向异性,也不是各向同性,才对应散射态。制备 PDLC 技术中,热固化工艺,温度场没有方向性,聚合没有方向性,最后相分离容易形成球腔。球腔的边界条件只能使微滴中液晶分子取向不一致,不利于透光态稳定。非圆球形微滴,如立方微滴,有可能使液晶分子沿面、垂面和混乱排列都稳定。聚合过程施加电场或者偏振光场,聚合物沿特定方向吸收电振动矢量或光偏振矢量的能量而发生聚合,即电场诱导或光场诱导定向聚合,这是有一定理论和实验依据的。如果是紫外光固化工艺,在水平方向,由横波光场矢量诱导横向聚合;在竖直方向,由电场矢量诱导垂直聚合,光场和电场交替施加,有可能获得液晶微滴新构型。为此目的设计施加电场诱导定向聚合实验。

2 实验

2.1 实验材料

实验所用的液晶为向列型液晶,正性液晶是 PDLC005,由石家庄市鹿泉新型电子材料厂提供;负性液晶由江苏合成化学提供。选用的聚合物单体材料是烷氧基壬苯基丙烯酸酯(20%)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(70%)、链转移剂 2-巯基乙醇(5%)和光引发剂 1173(5%)等的混合物。液晶与预聚合物以大约 1.5:1 的质量百分比进行混合,用汕头超声电子提供的重叠面积为 $3\text{ cm} \times 6\text{ cm}$,间隙为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 的已经光刻出 ITO 电极的液晶空盒,剖开得到保留边框胶痕迹的玻璃。

2.2 样品制备

将一片 ITO 玻璃的导电面向上放置,将混合好的聚合物与液晶的混合物滴于其上,盖上另一片 ITO 玻璃,静置 2 min 使混合物均匀地充满整个间隙。将灌注好混合物的玻璃盒置于紫外光灯下,在玻璃盒两端加上导电夹,然后通过调压器施加交流电压诱导控制相分离,电压为 25 V 或是

50 V。边加电压边进行紫外光曝光固化,紫外光灯 40 W,样品与灯距离约 20 cm,曝光时间约 10 min。

3 结果与讨论

3.1 正性液晶

正性液晶在 25 V 电场诱导下相分离制备的 PDLC 样品照片如图 1 所示。正性液晶在 50 V 电场诱导下相分离制备的 PDLC 样品照片如图 2 所示。正性 PDLC 样品在有外加电场紫外光固化的区域,比较透光;没有施加电压区域比较白,散射强。在电压撤掉之后,样品依然保持在施加电压的外观状态。表明聚合物分散液晶在交流电场 25 V 和 50 V 的诱导下,在聚合物发生聚合的过程中,交流电场会使聚合物沿着电场方向聚合生长,正性液晶分子在电压的驱动下,也会垂面排列。去掉电场后,液晶分子仍呈垂面排列状态,电极图案部分仍然保持透光状态。正性液晶样品在放置两个月之后,电极图案部分几乎没有变化,状

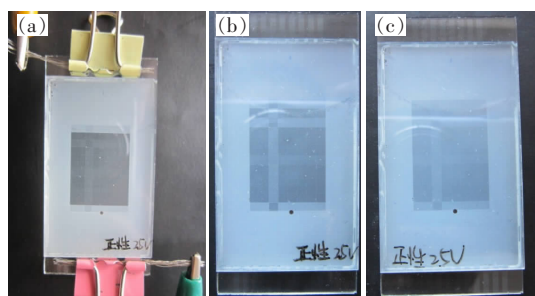


图 1 25 V 电压诱导正性 PDLC 照片。(a)加电压,(b)无电压,(c)放置 60 d 后。

Fig. 1 Picture of 25 V induced PDLC. (a) electric field applied, (b) electric field unapplied, (c) after 60 days.

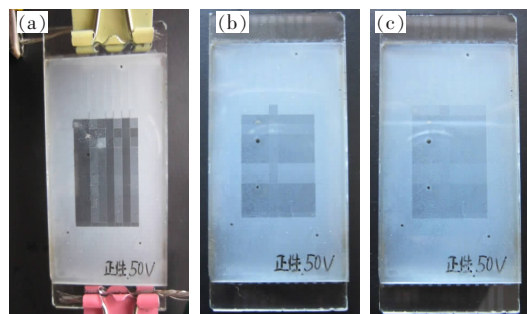


图 2 50 V 电压诱导正性 PDLC 照片。(a)加电压,(b)无电压,(c)放置 60 d 后。

Fig. 2 Picture of 50 V induced positive PDLC. (a) electric field applied, (b) electric field unapplied, (c) after 60 days.

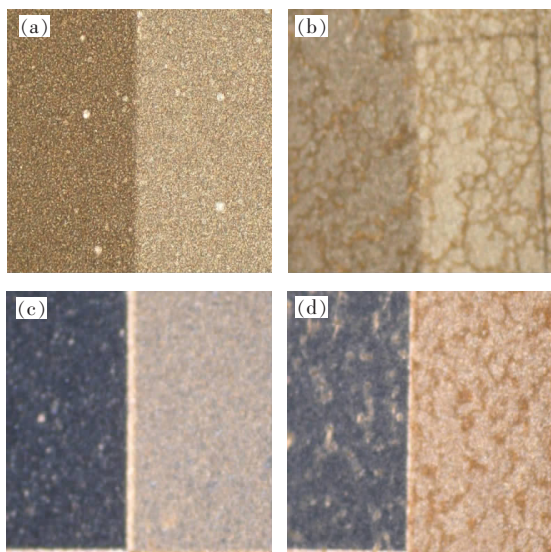


图 3 正性 PDLC 样品偏光显微镜照片。(a)25 V 诱导样品关态,(b)50 V 诱导样品关态,(c)25 V 诱导样品开态,(d)50 V 诱导样品开态。

Fig. 3 Polarizing microscope photograph of positive PDLC. (a) after 25 V induced in off state, (b) after 50 V induced in off state, (c) after 25 V induced in on state, (d) after 50 V induced in on state.

态能够保持比较长的时间。正性液晶样品有无电场诱导聚合的分界处偏光显微镜照片如图 3 所示,图 3(a)为 25 V 电压诱导定向聚合样品,左侧是施加过电场的区域,颜色比较深,右侧是没有施加电场区域,颜色比较白。图 3(b)为 50 V 电压诱导定向聚合样品,左侧是施加过电场的区域,颜色比较深,右侧是没有施加过电场的区域,颜色比较白。图 3(c)为 25 V 诱导样品加电压开态,图 3(d)为 50 V 诱导样品加电压开态。

对比图 1 和图 2,样品外观上看 25 V 与 50 V 电压诱导聚合的差别不大。对比图 3 中(a)与(b),(c)与(d)可以看出,50 V 电压诱导定向聚合形成的液晶微滴尺寸大于 25 V 电压的诱导定向聚合作用下形成的微滴。施加过电压的区域,液晶分子大部分还处于垂面排列状态,液晶分子和聚合物折射率比较匹配,在正交偏光显微镜下是比较深色暗区;而未施加电场部分则仍有双折射散射光线通过,呈现浅色亮区。施加电压后,电极图案部分的液晶分子垂面排列,液晶分子和聚合物折射率完全匹配,在偏光显微镜正交偏光场下呈现黑态。聚合物分散正性液晶在电场诱导下的

聚合过程中,聚合物沿电场方向生长做定向聚合。聚合完成后,聚合物形同垂直方向的丝链,束缚液晶分子垂面排列,对应透光态稳定。

3.2 负性液晶

负性液晶在 25 V 电场诱导下相分离制备的 PDLC 样品照片如 4 所示。负性液晶在 50 V 电场诱导下相分离制备的 PDLC 样品照片如图 5 所示。负性液晶样品有无电场诱导聚合的分界处偏光显微镜照片如图 6 所示。图 6(a)为 25 V 电压诱导定向聚合样品,左侧是没有施加过电场的区域,颜色比较深,右侧是施加过电场区域,颜色比较浅。图 6(b)为 50 V 电压诱导定向聚合样品,左侧是没有施加过电场的区域,颜色比较深,右侧是施加过电场的区域,颜色比较浅。图 6(c)为 25 V 诱导样品加电开态,图 6(d)为 50 V 诱导样品加电开态。施加电压后,电极图案部分的液晶分子沿面排列,但没有一致取向,液晶分子和聚合

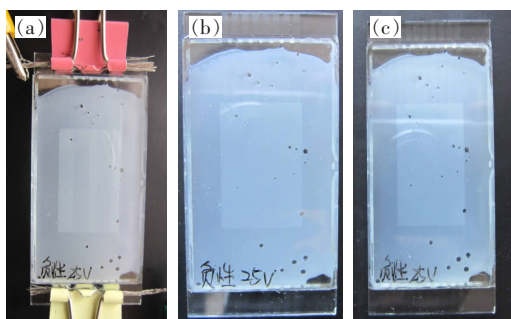


图 4 25 V 电压诱导负性 PDLC 照片。(a)加电压,(b)无电压,(c)放置 60 d 后。

Fig. 4 Picture of 25 V induced negative PDLC. (a) electric field applied, (b) electric field unapplied, (c) after 60 days.

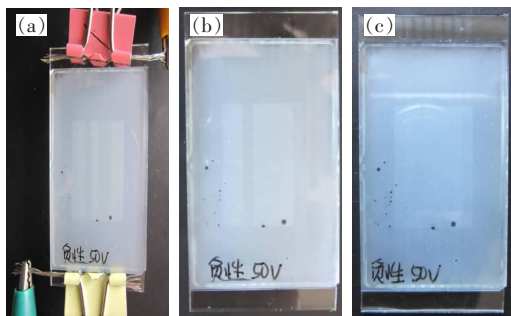


图 5 50 V 电压诱导负性 PDLC 照片,(a)加电压,(b)无电压,(c)放置 60 d 后

Fig. 5 Picture of 50 V induced negative PDLC (a) electric field applied, (b) electric field unapplied, (c) after 60 days.

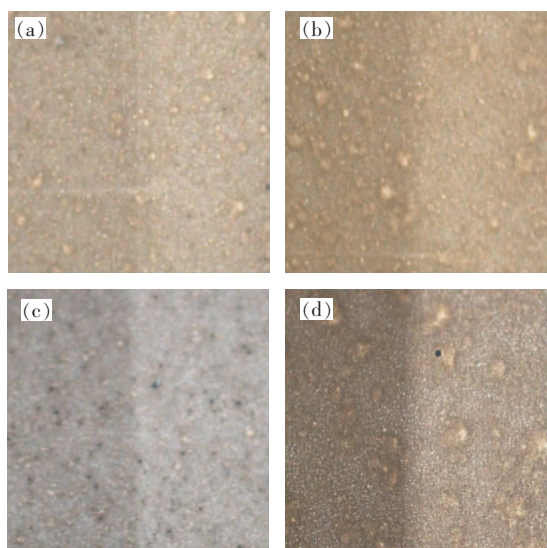


图6 负性PDLC样品偏光显微镜照片。(a)25 V诱导样品关态,(b)50 V诱导样品关态,(c)25 V诱导样品开态,(d)50 V诱导样品开态。

Fig. 6 Polarizing microscope photograph of negative PDLC. (a) after 25 V induced in off state, (b) after 50 V induced in off state, (c) after 25 V induced in on state, (d) after 50 V induced in on state.

物折射率不匹配,在偏光显微镜正交偏光场下呈现更强的散射态。负性液晶样品偏光显微镜照片施加电压比不施加电压的分界面更明显。

对比图4和图5,样品外观上看25 V与50 V电压诱导聚合的差别不大。对比图6中(a)与(b),(c)与(d)可以看出,50 V电压诱导定向聚合形成的液晶微滴尺寸大于25 V电压的诱导定向聚合作用下形成的微滴。负性PDLC样品与正性样品不同,在有外加电场固化的区域比没有施加电场的区域更白,散射更强。

在我们以前的工作中^[2]做过正性液晶PDLC在水平电场作用下的透光率实验,表明正性液晶水平方向一致排列对应PDLC透光态。聚合物

分散负性液晶在电场诱导下的聚合过程中,聚合物有沿电场方向聚合的倾向,但又会受到负性液晶分子沿面排列的影响,液晶分子对聚合物丝链可能有水平方向的冲撞干扰,使得最后聚合物聚合的方向比较杂乱。在撤去外加电场之后,负性液晶分子既要服从水平排列的初始条件,又要服从混乱倾斜的聚合物丝链的边界条件,使得最后大部分液晶分子处于水平混乱排列状态,散射比较强。施加电场时,液晶微滴混合二维等效折射率与聚合物折射率最不匹配,相差最大,所以施加电场时负性液晶样品散射最强。而没有施加过电场的区域,液晶分子在空间三维分布,其三维等效折射率与聚合物折射率差小于二维等效折射率与聚合物折射率差,因此散射不如施加过电场的区域散射强。

从液晶微滴中液晶分子构形上考虑,正性液晶实验结果表明,其液晶微滴可以想象为椭球形状,椭球长轴沿电场方向,两极构形的极点正是在椭球长轴的两端,所以液晶分子垂面排列的比较多,才使得漏光加强。而负性液晶实验结果表明,其液晶微滴可以想象为扁球形状,垂面方向的半径小于沿面方向的半径,所以液晶分子沿面二维分布的比较多,才使得散射加强。

4 结 论

实验研究了聚合物分散液晶电场诱导定向聚合相分离问题,正性液晶样品施加电场区域明显比未施加电场的区域透光;负性液晶样品施加电场的区域明显比未施加电场的区域更散射。实验结果表明,施加电场对于聚合物有诱导定向聚合影响。在获得紫外偏振光实验条件下可以进一步研究聚合物分散液晶偏振光场诱导定向聚合问题,该研究对于明确聚合物边界条件对液晶微滴稳定形态的影响具有重要意义。

参 考 文 献:

- [1] 李永谦,武永鑫,范志新. PDLC膜的光学特性[J]. 现代显示,2009,(1):48-50.
- [2] 靳玉亮,纪影,范志新. PDLC膜的电光特性实验[J]. 现代显示,2009,(3):51-53.
- [3] 任洪文,黄锡珉,王庆兵. PDLC的电光特性及其显示特性改善的实验研究[J]. 液晶通讯,1995,3(3):170-184.
- [4] 任洪文,凌志华,黄锡珉. PDLC器件显示迟滞效应的改善[J]. 液晶与显示,2000,15(1):40-45.
- [5] 曹须,刘文菊,王杰,等. PDLC制备过程中聚合物和液晶的选择[J]. 液晶与显示,2006,21(5):414-417.
- [6] 阎斌,王守廉,何杰,等. 聚合物结构对PDLC性能的影响[J]. 液晶与显示,2007,22(2):129-133.

- [7] 王丽萍,许锐,黄顺刚,等. 添加液晶对 PDLC 膜电光性能参数的影响 [J]. 液晶与显示,2010,25(4):555-557.
- [8] 王新久. 液晶光学和液晶显示 [M]. 北京,科学出版社,2006:297-298.
- [9] 曾勃. 聚合物分散液晶的制备及电光特性研究 [D]. 成都:电子科技大学硕士学位论文,2006.
- [10] 窦艳丽. 聚合物分散液晶膜的制备与研究 [D]. 长春:吉林大学博士学位论文,2007.

科技参考文献著录的规则

根据中华人民共和国国家标准“文后参考文献著录规则”(GB/T7714-2005),《液晶与显示》编辑部希望广大作者在向本刊投稿时注意参考文献的著录。

1. 文后参考文献书写格式

期刊:[序号]作者. 文献题名[文献类型标志]. 连续出版物题名:其他题名信息,年份,卷号(期号):起止页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[1]凌志华. STN-LCD 技术的发展[J]. 液晶与显示,2002,17(4):233-242.

例:[2]李晓东,张庆红,叶瑾琳. 气候学研究的若干理论问题[J]. 北京大学学报:自然科学版,1999,35(1):101-106.

例:[3]邵喜斌,王丽娟,李梅. a-Si:H TFT 亚阈值区 SPICE 模型的研究[J/OL]. 液晶与显示,2005,20(4):267-272. [2005-10-18]. http://www.wanfangdata.com.cn/src/szhqk/wf_szhqk_browser.Asp.

专著:[序号]作者. 题名[文献类型标志]. 析出文献其他责任者//专著主要责任者. 专著题名:其他题名信息. 版本项(第1版略). 出版地:出版者,出版年:析出文献的页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[4]周其凤,王新久. 液晶高分子[M]. 北京:科学出版社,1994:27-38.

例:[5]日本学术振兴会第142委员会. 液晶器件手册[M]. 黄锡珉,黄辉光,李之熔,译. 北京:航空工业出版社,1992.

例:[6]母国光. 白光光学信息处理及彩色摄影术[M]//陈星旦. 光学与光学工程,北京:科学出版社,2005:62-72.

例:[7]赵耀东. 新时代的工业工程师[M/OL]. 台北:天下文化出版社,1998[1998-09-26]. <http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm>(Big5).

例:[8]陈兵,徐寿颐. 新型烷基环己基炔类液晶的合成与性质[C]//2002年中国平板显示会议论文集. 深圳:深圳天马微电子股份有限公司,2002:167-168.

例:[9]闫石. 液晶光控取向膜材料的研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2001.

例:[10]全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. GB/T5795-1986 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,1986.

专利:[序号]专利所有者. 专利题名:专利国别,专利号[文献类型标志]. 公告日期或公开日期[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[11]吕永积,王群伟,邵佑军,等. 平板真空摄像器件:中国,ZL95241185.7[P]. 1997-08-09.

(下转 P455)

[23] 李娟丽, 安忠维. 侧向氟取代双烷基环己基联苯类液晶化合物的介晶性研究 [J]. 液晶与显示, 2006, 21(3): 214-217.

[24] Dr P E, Volker M, Joachim K, *et al.* Liquid crystal compound, liquid crystal medium and liquid crystal display: JP, 2002012871A[P]. 2002-01-15.

[25] 陆刃波, 张素兵, 张建民, 等. 3D 频道开播带动 3D 电视产业升级[EB/OL]//中国电子商会 2012 年 3D 电视市场趋势座谈会 [2012-04-14]. <http://info.homea.hc360.com/2012/01/161002869495.shtml>.

—————
(上接 P438)

例:[12]西安电子科技大学. 光折变自适应光外差探测方法:中国,01128777.2[P/OL]. 2002-03-06[2002-05-28]. <http://211.152.9.47/sipoasp/zljs/hyjs-yx-new.asp?recid=01128777.2&leixin=0>.

电子文献:[序号]主要责任者. 题名:其他题名信息[文献类型标志]. 出版地:出版者,出版年(更新或修改日期)[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[13]PACS-L: the public-access computer systems forum[EB/OL]. Houston, Tex: University of Houston Libraries, 1989[1995-05-17]. <http://info.lib.edu/pacsl.html>.

例:[14]Online Computer Library Center, Inc. History of OCLC [EB/OL]. [2000-01-08]. <http://www.oclc.org/about/history/default.htm>.

2. 文后参考文献应在正文中引用该文献处进行标注。
 3. 关于作者姓名,姓在前,名在后(拉丁文只用缩写);作者 3 人以下应全部列出,4 人以上仅列出前 3 人,其后加“等”(外文加“et al”)。
 4. 注意参考文献标注的标点符号、次序,并不得缺项。
 5. 参考文献著录不规范的有可能影响文章的录用。
- 注:文献类型和电子文献载体标志代码:

文献类型和标志代码

文献类型	标志代码	文献类型	标志代码
普通图书	M	报告	R
会议录	C	标准	S
汇编	G	专利	P
报纸	N	数据库	DB
期刊	J	计算机程序	CP
学位论文	D	电子公告	EB

电子文献载体和标志代码

载体类型	标志代码
磁带(magnetic tape)	MT
磁盘(disk)	DK
光盘(CD-ROM)	CD
联机网络(online)	OL