

文章编号:1007-2780(2013)05-0674-05

聚合网络的锚定作用对聚合物稳定胆甾相 液晶光电性能的影响

张 俊^{1,2}, 宋志刚^{1,2}, 熊贤凤^{1,2}, 牛红林^{1,2}, 陆红波^{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: zhangjunhfut@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: 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, 通过控制聚合时间, 调节聚合物网络与液晶分子之间的相互作用, 从而改善 PSCT 的光电性能。结果表明: 延长聚合时间, 提高反应程度, 从而增强聚合物网络对液晶分子的锚定力, 而对聚合物网络形貌的影响较小。在正模式聚合物稳定胆甾相液晶中, 聚合物网络垂直于基板排列, 有利于形成场致向列相, 锚定作用强, 阈值和饱和电压小, 关态透过率高, 对比度低, 响应速度慢, 迟滞宽度大。

关 键 词: 聚合物稳定胆甾相液晶; 光电性能; 快速响应光阀; 聚合时间

中图分类号: TN27 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132805.0674

Influence of Anchoring Effect of Polymer Network on Electro-Optic Property of Polymer-Stabilized Cholesteric Texture

ZHANG Jun^{1,2}, SONG Zhi-gang^{1,2}, XIONG Xian-feng^{1,2},
NIU Hong-lin^{1,2}, LU Hong-bo^{1*}, 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: zhangjunhfut@163.com;
2. School of Instrument Science and Opto-Electronic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Polymer-stabilized cholesteric texture (PSCT) samples were prepared by means of polymerization induced phase separation. The electric property of PSCT can be improved by adjusting curing time, which results in the control of the elastic force between polymer networks and liquid crystal molecules. It was indicated that extending the polymerization time can improve the degree of polymerization of monomer, thereby enhancing the anchoring force of polymer networks, whereas has little influence on the morphology of polymer networks. In a normal-mode PSCT, polymer networks are arranged perpendicular to the base plate, which is conducive to the formation of a nematic phase induced by a electric field. With enhancing anchoring effect, low threshold (saturated) voltage, high closed transmittance, low contrast ratio, slow response, and big hysteresis width can be observed.

收稿日期: 2013-04-16; 修订日期: 2013-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61107014); 国家高技术研究发展计划(863 计划)(No. 2012AA011901); 科技部 973 计划前研专项(No. 2012CB723406)

作者简介: 张俊(1989—), 男, 江苏扬州人, 硕士研究生, 主要从事液晶显示与成像方面的研究。

* 通信联系人, E-mail: bozhilu@hfut.edu.cn

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

1 引言

聚合物稳定胆甾相液晶(Polymer-stabilized Cholesteric Texture, PSCT)^[1-2]由于结合了液晶和聚合物各自的优点,近年来成为研究热点,并得到广泛应用^[3-4]。聚合物稳定胆甾相液晶一般是将胆甾相液晶和聚合单体(浓度一般低于10%)的混合物注入到液晶盒中,用紫外光诱导单体聚合形成的复合材料。根据工作时状态切换方式不同,PSCT可分为常白模式和常黑模式。在常黑模式中,聚合时由于外加电场,液晶分子垂直排列,从而诱导聚合物形成竖直网络。撤去电场后,分子间作用力趋于形成平面态(P态),而聚合物网络对液晶分子的锚定作用使液晶分子保持竖直状态(H态),两种作用力相互竞争促使液晶分子最终呈多畴的焦锥态(FC态),此时,液晶层为光学非均匀介质,入射光发生散射,使得PSCT呈散射态^[5-6]。在此模式下,聚合物网络结构具有两个重要作用:首先,它影响FC态畴的大小,从而影响PSCT的散射效果;其次,撤去电场后,聚合物网络对液晶分子的锚定作用影响PSCT的响应速度^[7]。PSCT器件具有对比度高、视角宽、响应速度快等优点,目前已广泛应用于智能窗、光开关、光衰减

器、立体显示等领域^[8-10]。

通过改变聚合光强、聚合频率、聚合温度、聚合物含量等可以控制聚合物网络形貌,从而改善器件的光电性能^[11-13]。本文采用紫外光诱导相分离法制备聚合物稳定胆甾相液晶,通过扫描电子显微镜观察聚合物网络形貌,研究了聚合时间对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(石家庄诚志永华显示材料有限公司),手性剂R1011(石家庄诚志永华显示材料有限公司),单体LCM(自制,分子结构式如图1所示),光引发剂(BME)按质量比92.5%,2.7%,4.5%,0.3%混合,在80℃下加热搅拌2h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7 μm的液晶盒中,液晶盒上下表面涂有PI层,但没有经过摩擦处理。将灌注好的样品封口,经80℃烘2h后,冷却至反应温度18℃。在光强为0.25 mW/cm²的UV光照射下,分别聚合5 min、10 min、20 min、30 min和60 min,聚合时样品两端加上频率为1 000 Hz,峰值为140 V的正弦交流电。

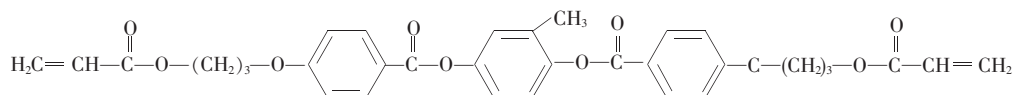


图1 LCM的化学分子结构式

Fig.1 Chemical structure of LCM

2.2 样品测试

用液晶参数综合测试仪LCT-5406E(中科院长春光学精密机械与物理研究所)测试样品的光电性能。测试时,样品两端加100 V,100 Hz的方波电场。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样品中残留的正己烷,最后在样品表面喷金,制备出SEM样品^[14]。

3 结果与讨论

图2是PSCT在不同聚合时间下的光电性能曲线。由于分子间作用力和聚合物网络锚定力,关态时,PSCT处于FC态,透过率最低,随着驱动电压的增加,PSCT逐步向H态转变,透过率逐渐升高,当驱动电压大于饱和电压,液晶分子呈H态排列,此时PSCT的透过率最高,达到85%左右。随着聚合时间增长,阈值电压和饱和电压变小,关态透过率逐渐升高。

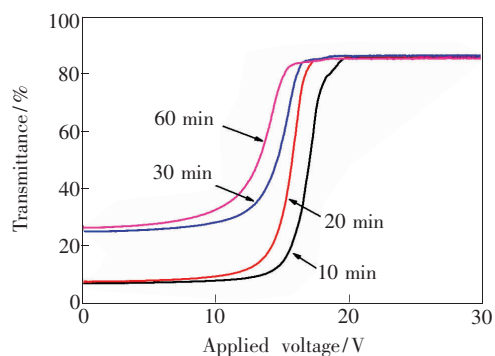


图 2 PSCT 的光电性能曲线随聚合时间的变化

Fig. 2 Effect of curing times on electro-transmittance curves of PSCT

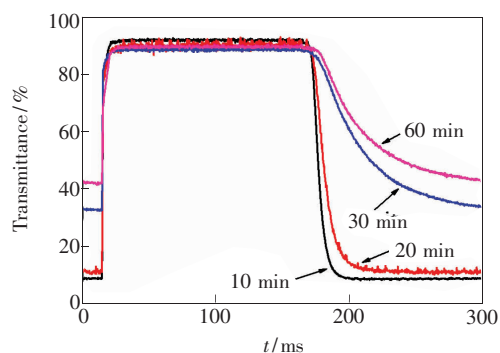


图 3 PSCT 的动态响应曲线随聚合时间的变化

Fig. 3 Effect of curing times on dynamic response curves of PSCT

在常黑模式中, PSCT 具有两种不同的动态响应, 在外加电场的作用下, PSCT 由散射的 FC 态向透射的 H 态转变, 对应上升时间 (t_{on}); 撤去电场后, PSCT 由 H 态快速回到 FC 态, 对应下降时间 (t_{off})。图 3 是聚合时间对 PSCT 动态响应的影响。图中可以看出, PSCT 上升速度快, 且不同聚合时间所对应的陡度差异很小。当在 $t=165$ ms 撤去电压后, 聚合时间为 10 min 时, 曲线快速下降, 随着聚合时间变长, PSCT 下降曲线趋于平缓。

常黑模式 PSCT 下, 聚合物网络的锚定力有利于液晶分子垂直于基板排列, 随着聚合时间的增加, PSCT 阈值电压 (V_{th}) 及饱和电压 (V_{sat}) 逐渐降低, 如图 4 所示。当聚合时间为 10 min 时, 阈值电压是 15.1 V, 饱和电压是 18.2 V。聚合时间从 10 min 增加到 30 min, 阈值电压下降速度快, 当聚合时间大于 30 min 时, 阈值电压下降平缓。而饱和电压一直呈平缓降低趋势。当聚合时间达到 60 min 时, 阈值电压减小到 9.8 V, 饱和

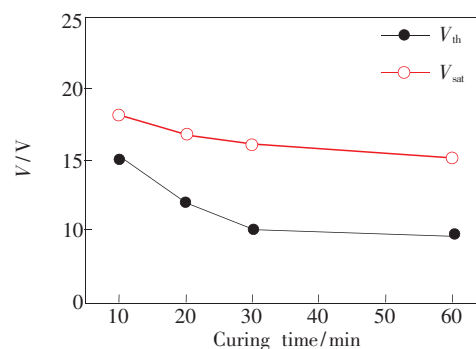


图 4 PSCT 的阈值电压和饱和电压随聚合时间的变化

Fig. 4 Effect of curing time on threshold and saturated voltages of PSCT

电压降低到 15.1 V。

上升时间主要受外加电场的影响, 与聚合物网络关系不大^[1], 故 PSCT 的上升时间均保持在 2.4 ms 左右, 如图 5 所示。而下降时间主要由分子间作用力和聚合物网络锚定作用力共同决定的, 随着聚合时间增加, PSCT 下降时间逐渐升高 (图 5)。当聚合时间低于 30 min 时, PSCT 下降时间上升趋势明显; 当聚合时间高于 30 min, 上升趋势缓慢。聚合时间为 60 min 时, 下降时间达到 70.2 ms。

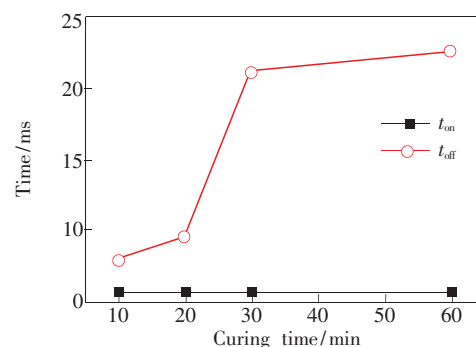


图 5 PSCT 的上升和下降时间随聚合时间的变化

Fig. 5 Effect of curing times on field-on and field-off response times of PSCT

聚合时间对 PSCT 关态透过率产生了重大的影响, 由于 PSCT 的开态透过率基本保持不变, 故对比度主要受关态透过率影响。如图 6 所示, 随着聚合时间增加, 关态透过率逐步升高, 而对比度逐渐降低。当聚合时间低于 30 min 时, 关态透过率上升明显, 对比度下降较快; 当聚合时间大于 30 min 时, 关态透过率和对比度变化趋势缓慢。

此外, 还研究了聚合时间对 PSCT 迟滞宽度

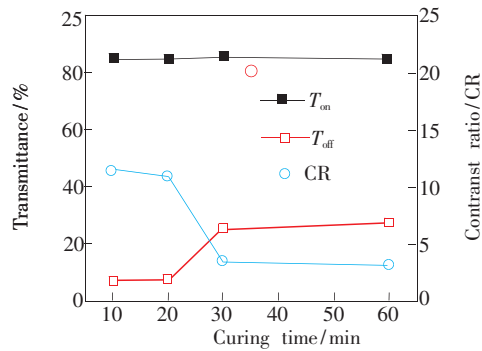


图 6 PSCT 的透过率和对比度随聚合时间的变化
Fig. 6 Effect of curing times on transmittances and contrast ratios of PSCT

的影响。由图 7 可知,聚合时间是 10 min 时,迟滞宽度是 8.9 V。当聚合时间增加到 60 min 时,迟滞宽度是 9.98 V。随着聚合时间增加,PSCT 的迟滞宽度逐渐上升,但变化不大。

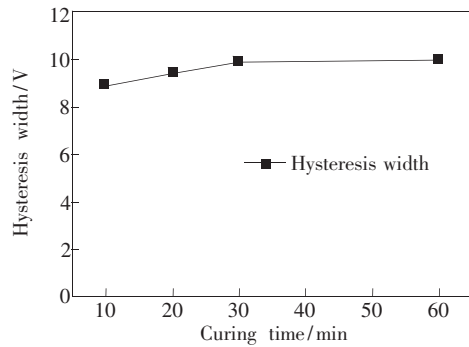


图 7 PSCT 的迟滞宽度随聚合时间的变化
Fig. 7 Effect of curing times on hysteresis widths of PSCT

通过扫描电子显微镜能够清晰地观察到聚合物网络形貌。图 8 中,(a)、(b)、(c)、(d)分别是 10 min、20 min、30 min 和 60 min 样品的 SEM 图。图中,聚合物网络形貌呈蜂窝状,白色网络是聚合物相,聚合物网络形貌有一定的变化,但是与改变单体结构^[2]、聚合频率^[13]等相比,其网孔大小差异并不明显。这说明聚合时间对聚合物网络形貌影响不大。下文进一步研究了聚合时间对聚合物网络锚定作用的影响。

将装有液晶和单体混合溶液的无色样瓶暴露在紫外光下聚合。聚合 10 min 后,将样瓶倒置,可以观察到混合物能在样瓶中流动;当聚合时间达到 30 min 时,混合物呈黏稠状,流动速度大大

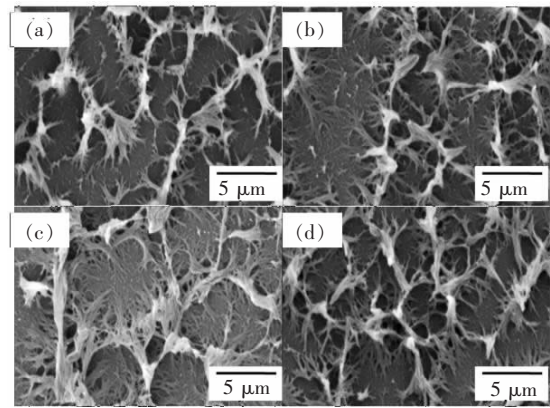


图 8 不同聚合时间下 PSCT 样品 SEM 图。(a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 60 min。
Fig. 8 SEM picture of polymer network formed in samples at various curing times. (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 60 min.

降低;而聚合 60 min 后,混合基本不流动,形成固态。这说明聚合时间延长,提高了单体的反应程度,从而增强聚合物网络对液晶分子锚定作用。

由于聚合物网络对液晶分子的锚定作用的改变,PSCT 的光电性能出现很大差异。常黑模式下,聚合物网络对液晶分子的锚定作用弱,靠近聚合物网络边缘形成 H 态的液晶少,远离聚合物网络形成 FC 态的液晶较多,关态透过率变低,响应时间和迟滞宽度变小,阈值和饱和电压变大;聚合物网络对液晶分子的锚定作用强,靠近聚合物网络形成 H 态的液晶较多,远离聚合物网络形成 FC 态的液晶相对较少,关态透过率变高,响应时间和迟滞宽度变大,阈值和饱和电压变小。

4 结 论

研究了聚合时间对常黑模式 PSCT 聚合物网络形貌和光电性能的研究。结果表明:聚合时间延长,提高了反应程度,从而增强聚合物网络和液晶分子之间相互作用,而对聚合物网络形貌影响较小。聚合时间短,聚合物网络对液晶分子锚定作用弱,关态透过率变低,响应时间和迟滞宽度变小,阈值和饱和电压变大;聚合时间长,聚合物网络对液晶锚定作用强,关态透过率变高,响应时间和迟滞宽度变大,阈值和饱和电压变小。通过合理控制聚合时间,可以改变聚合物网络对液晶分子的锚定作用,从而能有效地改善器件性能。

参 考 文 献:

- [1] Dierking I. Polymer network-stabilized liquid crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12(3): 167-181.
- [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.
- [3] Liang Hao-Hsun, Wang Po-Hsiang, Wu Cheng-Che, *et al.* Polymer network morphology and electro-optical properties of electrothermal switchable bistable light shutters with various chiral dopant concentrations [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, 552(1): 111-122.
- [4] Liang Hao-Hsun, Wu Cheng-Che, Wang Po-Hsiang, *et al.* Electro-thermal switchable bistable reverse mode polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(8): 1195-1202.
- [5] Bao R, Liu C M, Yang D K. Smart bistable polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Appl. Phys. Express*, 2009, 2(11): 112401(1-3).
- [6] Du Fang, Gauza Sebastian, Wu Shin-Tson. Influence of curing temperature and high birefringence on the properties of polymer-stabilized liquid crystals [J]. *Opt. Express*, 2003, 11(22): 2891-2896.
- [7] Dierking I, Kosbar L L, Afzali-Ardakani A, *et al.* Two-stage switching behavior of polymer stabilized cholesteric textures [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(7): 3007-3014.
- [8] Natarajan L V, Beckel E R, Tondiglia V P, *et al.* The effect of weak polymer stabilization on the switching properties of cholesteric liquid crystals [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, 502(1): 143-153.
- [9] Kumar P, Kang Shin-Woong, Lee S H. Advanced bistable cholesteric light shutter with dual frequency nematic liquid crystal [J]. *Opt. Mater. Express*, 2012, 2(8): 1121-1134.
- [10] Ma Ji, Shi Lei, Yang Deng-Ke. Bistable polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Appl. Phys. Express*, 2010, 3(2): 021702(1-3).
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 牛红林, 华懿魁, 史高飞, 等. 聚合电场频率对聚合物稳定胆甾相液晶光电性能的影响 [J]. *液晶与显示*, 2012, 27(1): 21-25.
- [14] 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(1): 306-310.