

文章编号:1007-2780(2014)03-0339-06

聚合电场波形对聚合物稳定胆甾相 液晶光电性能的影响

宋志刚^{1,2}, 张俊^{1,2}, 胡金良^{1,3}, 吕国强¹, 陆红波^{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;
2. 合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009;
3. 合肥工业大学 化学工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:研究了聚合电场波形对常黑模式聚合物稳定胆甾相液晶(PSCT)网络形貌和光电性能的影响。采用紫外光聚合诱导相分离法(PIPS)制备聚合物稳定胆甾相液晶,通过使用 3 种不同的聚合电场波形(方波、正弦波和三角波)来控制聚合物网络的形貌,改善 PSCT 的光电性能。聚合电场为方波时,聚合物网络最为疏松,阈值饱和电压最小,响应时间最长,迟滞宽度最大;而聚合电场为三角波时,聚合物网络最为致密,阈值饱和电压最大,响应时间最短,迟滞宽度最小。

关键词:聚合物稳定胆甾相液晶;光电性能;聚合物网络形貌;聚合电场波形

中图分类号:O753+.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20142903.0339

Effect of curing electric field waveform on electro-optic properties of polymer-stabilized cholesteric texture

SONG Zhi-gang^{1,2}, ZHANG Jun^{1,2}, HU Jin-liang^{1,3}, LV Guo-qiang¹, LU Hong-bo^{1*}

- (1. Key Lab of Special Display Technology, Ministry of Education, National Engineering Lab
of Special Display Technology, State Key Lab of Advanced Display Technology,
Academy of Opto-Electronic Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. School of Instrument Science and Opto-Electronic Engineering, Hefei 230009, China;
3. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The effect of curing electric field waveform on the morphology of polymer network and the electro-optic properties of polymer-stabilized cholesteric texture (PSCT) was investigated. PSCT was prepared by means of polymerization induced phase separation (PIPS). By using three kinds of curing electric field waveform, the network morphology of PSCT can be controlled and the electro-optic properties of PSCT can be improved. When the curing electric field waveform is square, the polymer network is loosest, which results in the lowest threshold (saturation) voltage, longest response time,

收稿日期:2013-12-16;修订日期:2014-01-10.

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)

* 通信联系人, E-mail: bozhilu@hfut.edu.cn

and largest hysteresis width. And the tightest polymer network can be observed with the triangle curing electric field waveform, which leads to the highest threshold (saturation) voltage, the shortest response time, and the smallest hysteresis width.

Key words: polymer-stabilized cholesteric texture; electro-optic property; morphology of polymer network; curing electric field waveform

1 引言

近年来, 聚合物稳定胆甾相液晶 (Polymer-Stabilized Cholesteric Texture, PSCT) 所制备的显示器件已得到广泛的应用^[1-3]。根据工作时切换状态的不同, PSCT 可分为常黑模式和常白模式。其中, 常黑模式 PSCT 在聚合时液晶分子由于外加电场的作用垂直排列, 从而诱导聚合物形成垂直网络。撤去电场后, 分子作用力使得液晶分子趋于平面态 (P 态), 而聚合物网络的锚定作用是液晶分子保持垂直排列 (H 态)。在 2 种力的相互竞争下, 液晶分子最终呈现多畴的焦锥态 (FC 态), 液晶层为光学非均匀介质, 入射光发生散射, PSCT 呈现散射态^[4-5]。常黑模式 PSCT 具有高对比度、宽视角以及响应速度快等优点, 已经广泛应用于光衰减器、光开关、智能窗、立体显示等领域^[6-8]。

聚合物网络形貌对常黑模式 PSCT 的光电性能有着重要的影响。聚合物网络通过锚定作用力影响 PSCT 的响应时间^[4, 9-11], 通过改变液晶 FC 态畴的大小控制 PSCT 的关态透过率。聚合条件影响聚合物网络形貌, 进而改变器件的光电性能。

例如控制聚合温度、聚合光强、聚合时间以及聚合电场频率^[11-16], 均可以改善器件的光电性能。

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, 应用扫描电子显微镜 (SEM) 观察聚合物网络形貌, 研究不同聚合电场波形对于聚合物网络形貌以及 PSCT 光电性能的影响。

2 实验部分

2.1 样品制备

将向列相液晶材料 (E7, 江苏和成), 手性剂 (R6N, 江苏和成), 单体 (LCM, 自制, 分子结构式如图 1 所示), 光引发剂 (BME) 按质量比 93.2%, 4.7%, 1.9%, 0.2% 混合, 在 80 °C 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 7 μm 的液晶盒中, 液晶盒上下表面 PI 层进行反平行摩擦处理。将灌注好的样品封口, 经 80 °C 烘 1 h 后, 冷却至室温。在 30 °C, UV 光强为 0.2 mW/cm² 的条件下聚合 1 h, 聚合时样品两端分别加上频率均为 1 Hz 的方波、正弦波、三角波, 为保证电压有效值相同, 将 3 种波形的电压峰值分别设置为 80、120 和 160 V。

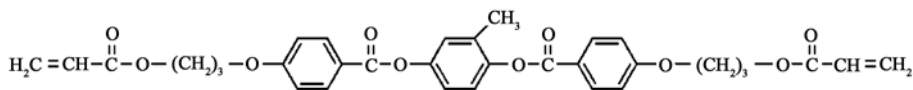


图 1 LCM 的化学分子结构式

Fig. 1 Chemical structure of monomer LCM

2.2 样品测试

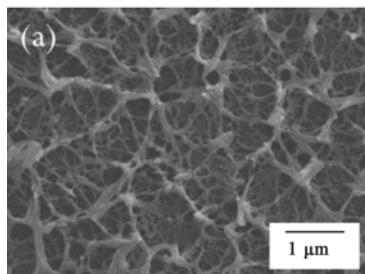
用液晶参数综合测试仪 LCT-5406E (中科院长春物理研究所) 测试样品的光电性能。用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6490LV) 观察聚合物网络形貌。测试前将液晶盒掰开, 在正己烷中浸泡 24 h 以除去 PSCT 中的液晶分子, 然后在真空干燥箱中干燥 4 h 以挥发样品中残留的正己烷, 最后在样品表面喷金, 制备出 SEM

样品。

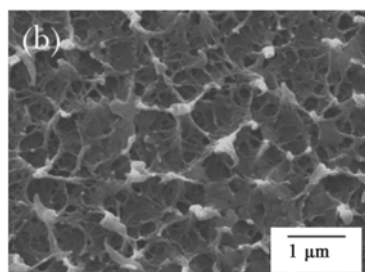
3 结果与讨论

从图 2 中可以清晰地观察到 3 种不同聚合电场波形所制备样品的聚合物网络形貌, 其中, (a)、(b)、(c) 分别代表方波、正弦波和三角波条件下聚合的 PSCT 样品 SEM 图。图 2(a) 中, 由于在方

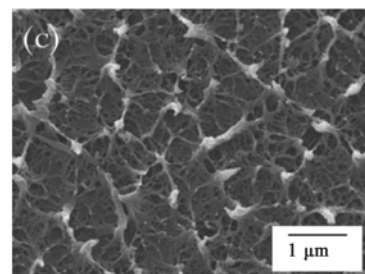
波下聚合,液晶分子指向矢没有发生变化,有利于单体的扩散,相分离较彻底,液晶分子没有充斥在聚合物网络中,故形成的聚合物网络形貌较为分散,网孔较大,且无法观察到白色的网络结构;而在正弦波和三角波下聚合时,液晶分子指向矢变化较快,阻碍了单体的扩散,相分离不够彻底,液晶分子充斥于聚合物网络中,故图 2(b)和(c)中聚合物网络形貌较为致密,网孔较小,且出现了白色的网络结构。其中,图 2(c)的网孔比图 2(b)略小,这是因为液晶分子在三角波电场作用下指向矢变化速度略快于正弦波。所以,从图 2(a)到(c),聚合物网络的锚定作用逐渐增强。



(a) 方波
(a) Square waveform



(b) 正弦波
(b) Sine waveform



(c) 三角波
(c) Triangle waveform

图2 不同聚合电场波形下 PSCT 样品 SEM 图

Fig. 2 SEM of samples prepared under different curing electric field waveforms

图 3 是 PSCT 在不同聚合电场波形下的光电特性曲线。由图 3 可知,在 3 种波形的聚合电场下,PSCT 的光电性能发生明显变化。

由于分子间作用力和聚合物网络锚定力的共同作用,关态时,PSCT 处于 FC 态,透过率低,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 88% 左右。3 种聚合电场波形下,光阀的光电曲线趋势基本相同:第一阶段,在 0~10 V 时,透过率逐渐降低,这是因为聚合物网络网孔较大,处于网孔边缘的液晶分子受聚合物网络锚定作用处于 FC 态,而网孔中心部分的液晶分子几乎不受聚合物网络影响,因此由初始的 P 态逐渐向 FC 态转变,从而导致器件的整体透过率降低;第二阶段,10~29 V,透过率逐渐升高,此时所有液晶分子由 FC 态向 H 态转变;第三阶段,电压为 29 V 以上时,透过率保持不变。其中,聚合波形为方波时,光阀的关态透过率较高。

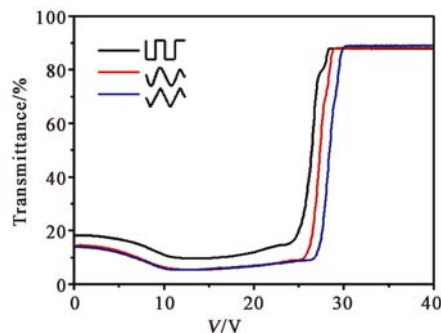


图3 PSCT 的光电特性曲线随不同聚合电场波形的变化

Fig. 3 Effect of curing electric field waveform on electro-transmittance of PSCT

不同聚合电场波形对 PSCT 的对比度有较大影响。表 1 中可以看出,随着聚合电场波形从方波变为三角波,PSCT 的最低透过率逐渐降低,从而对比度逐渐增大。这是因为在 3 种电场波形下 PSCT 的聚合物网络网孔依次变小(图 2),故最低透过率依次降低,而对开态透过率影响很小,所以对比度逐渐增大。

从表 1 可以得到不同聚合电场波形下 PSCT 的阈值电压(V_{th})和饱和电压(V_{sat})。由于聚合电场为方波时,聚合物网络的网孔最大,聚合物网络的锚定作用力最小,因此方波聚合的 PSCT 的阈

值电压与饱和电压最小分别为 25.2, 27.5 V。从方波到三角波, 聚合物网络锚定力逐渐增强, 因而 PSCT 的阈值电压与饱和电压依次增大。当聚合波形变为三角波时, 阈值电压增加到 27.7 V, 饱和电压增加到 29.5 V。

表 1 光电特性参数随不同聚合电场波形的变化

Tab. 1 Effect of curing electric field waveform on electro-optic property parameters of PSCT

Sample	Waveform	$T_{\min}$	Contrast	V_{th}	V_{sat}
A	square	9.6	9.2	25.3	27.5
B	sine	5.4	16.3	26.6	28.5
C	triangle	5.3	16.8	27.7	29.5

图 4 为 PSCT 在不同聚合电场波形下的响应时间曲线。当 $t=56$ ms 撤去电压时, 方波对应曲线缓慢下降, 而正弦波与三角波对应曲线呈快速下降趋势, 其中三角波最陡峭。由于 3 种电场波形的聚合物网络均较为疏松, 3 种曲线均出现了二阶松弛现象, 二阶松弛由一阶快速松弛与二阶缓慢松弛组成。此时液晶分子处于两种环境, 一部分处于网孔中心, 另一部分靠近网络边缘。当 PSCT 从 H 态转变为 FC 态时, 靠近网络边缘的液晶分子在强大的聚合物网络的锚定作用下, 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^[11]。

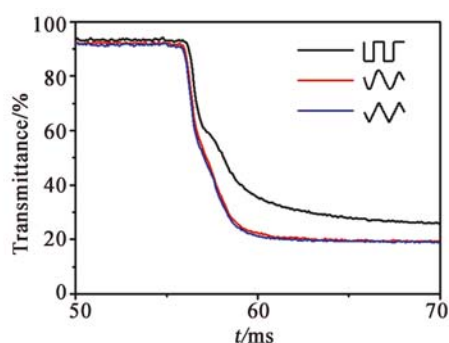


图 4 PSCT 的响应时间随聚合电场波形的变化

Fig. 4 Effect of curing electric field waveform on dynamic response of PSCT

图 5 为响应时间随聚合电场波形的变化趋势直方图。由图可知, 上升时间随波形变化不大。当聚合波形为方波时, 上升时间为 1.34 ms, 下降时间为 5.67 ms。当聚合波形变为正弦波时, 上

升时间仍为 1.34 ms, 下降时间降为 2.73 ms。随着聚合波形变为三角波, 上升时间变为 1.65 ms, 而下降时间变为 2.64 ms。

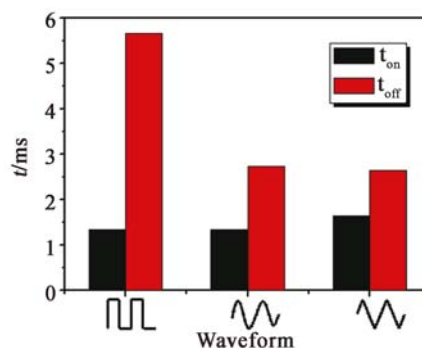


图 5 上升下降时间随聚合电场波形的变化

Fig. 5 Effect of curing electric field waveform on field-on and field-off time

3 种不同的聚合电场波形下, 聚合物网络逐渐变得紧密, 网孔减小, 网络对液晶分子的锚定作用力增强, 因而下降时间逐渐减小。而上升时间是 PSCT 在电场作用下的响应, 与聚合物网络的关系不大, 因此 3 种聚合电场波形下的 PSCT 的上升时间几乎不变。

此外我们还研究了不同聚合电场波形对 PSCT 迟滞宽度的影响, 如图 6 所示。由图中可以看出, 方波对应的迟滞宽度为 10.0 V; 正弦波对应的迟滞宽度为 5.0 V; 而三角波对应的迟滞宽度为 4.0 V。当聚合电场波形从方波到正弦波再到三角波, 形成的聚合物网络越加致密, 网孔减小, 聚合物与液晶接触的截面面积增大, 相互作用增强, 使得迟滞效应降低, 迟滞宽度减小。

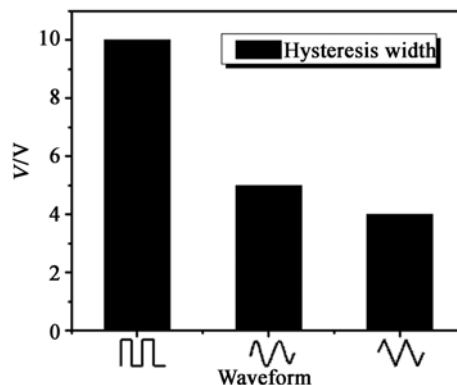


图 6 迟滞宽度随聚合电场波形的变化

Fig. 6 Effect of curing electric field waveform on hysteresis width

4 结 论

研究了3种聚合电场波形对常黑模式 PSCT 的聚合物网络形貌及光电性能的影响。聚合时外加电场的波形会影响 PSCT 聚合过程中单体的扩

散,从而影响聚合物网络的形貌,进而改变 PSCT 的光电性能。聚合电场波形从方波到三角波,聚合物网络的网孔逐渐减小,网络锚定力增强, PSCT 的阈值电压和饱和电压增加,响应速度变快,迟滞宽度减小。因而合理选择聚合电场波形,能够有效地改善 PSCT 器件的性能。

参 考 文 献:

- [1] Dierking I, Kosbar L L, Afzali-Ardakani A, *et al.* Network morphology of polymer stabilized liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(17): 2454-2456.
- [2] Dierking I. Polymer network-stabilized liquid crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12(3): 167-181.
- [3] 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.
- [4] 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).
- [5] Du F, Gauza S, Wu S T. Influence of curing temperature and high birefringence on the properties of polymer-stabilized liquid crystals [J]. *Opt. Express*, 2003, 11(22): 2891-2896.
- [6] 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.
- [7] Kumar P, Kang S W, Lee S H. Advanced bistable cholesteric light shutter with dual frequency nematic liquid crystal [J]. *Opt. Mater. Express*, 2012, 2(8): 1121-1134.
- [8] Ma J, Shi L, Yang D K. Bistable polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Appl. Phys. Express*, 2010, 3(2): 021702(1-3).
- [9] 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.
- [10] Hed 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]. *Liq. Cryst.*, 2003, 24(3): 397-406.
- [11] 牛红林, 华懿勉, 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.
Niu H L, Hua Y K, Shi G F, *et al.* Effects of curing field frequency on electro-optic property of polymer-stabilized cholesterol [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(1): 21-25. (in Chinese)
- [12] Dierking I, Kosbar L L, Lowe A C, *et al.* Polymer network structure and electro-optic performance of polymer stabilized cholesteric textures [J]. *Liq. Cryst.*, 1998, 24(3): 287-395.
- [13] 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.
Wang Q B, Ling Z H, Li H F, *et al.* Study of the morphology of polymer network formed in liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 1999, 14(2): 94-103. (in Chinese)
- [14] 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.
Liu G Z, Huang Z Q, Yang W J, *et al.* Electro-optical properties of low-threshold voltage PDLC films [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(3): 383-388. (in Chinese)
- [15] 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.
Xia L, Xu Q, Lu H B, *et al.* Controlling of phase morphologies and electro-optical properties of polymer dispersed cholesteric liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(3): 306-310. (in Chinese)

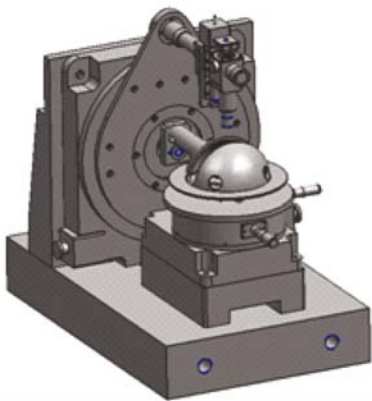
[16] Dierking I, Kosbar L L, Lowe A C, *et al.* Polymer network structure and electro-optic performance of polymer stabilized cholesteric textures I: The influence of curing temperature [J]. *Liq. Cryst.*, 1998, 24: 387-395.

作者简介: 宋志刚(1990—), 男, 安徽马鞍山人, 硕士研究生, 主要从事液晶显示与成像方面的研究。E-mail: scylove1989@163.com

北方液晶工程研究开发中心

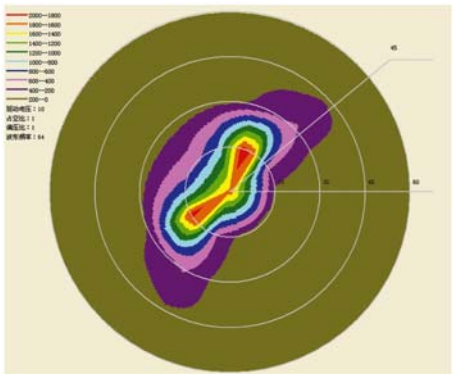
北方液晶工程研究开发中心成立于 1995 年, 是以中科院长春光机与物理研究所液晶研究工作为技术基础, 从事专用测试仪器开发、显示器件制造的有限责任公司。中心成立至今, 本着“不断进取, 追求卓越”的企业精神, 不断探索和开发, 在显示器件工艺技术, 测试技术等方面取得多方面成绩, 曾获中科院和吉林省科技进步一等奖, 获准和公开专利 20 余项, 发表论文近 200 篇。研究技术人员中: 研究员 2 人, 副研究员 4 人, 具有博士学位的有 4 名, 博士生导师 2 名, 长春分院跨世纪青年科学家 2 人, 形成了一个年轻化的, 技术梯队合理的科研和生产队伍。

中心现拥有自主知识产权的产品有: LCT-5016 系列液晶器件参数综合测试仪、LCT-V2000 系列液晶器件参数综合测试仪、FCT-1030 型膜盒厚测试仪、CFT-02 型显微色度测试仪、PAT-20 型液晶分子预倾角测试仪、及液晶显示器件、模块, 同时也在开发 OLED 相关的测试技术与测试设备。

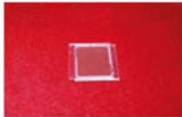


LCT-V2000 系列液晶器件参数综合测试仪

测试项目	测试范围
阈值电压 (v)	0-30V 0-60V
饱和电压 (v)	0-30V 0-60V
对比度	1-20000
视角 (Deg.)	0-60
方位角	0-360
透过率	0%-100%
反射率	4%-100%
色度坐标 x y	0.050-0.700 0.010-0.750
响应时间	0.1-10(ms) 10-100(ms) 100-1000(ms) 1000-10000(ms)



视角测试曲线



液晶测试样品盒
外形尺寸: 22 mm × 20 mm
显示尺寸: 17 mm × 15 mm



3D 光阀
外形尺寸: 14 in
产品型号: NLC-AE001

地址: 吉林省长春市经济技术开发区仙台大街 1468 号
邮编: 130033
电话: 0431-86179910(荆海)
邮箱: jinghai1970@163.com