

文章编号:1007-2780(2015)04-0553-06

一种反型 PNLC 电光特性曲线的研究

高红茹*, 温 刚, 熊会茹, 崔 青

(1. 石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091;

2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091)

摘要:采用紫外光聚合分离法使混合体系(可光聚合单体/液晶/光引发剂)产生相分离,制备了以双官能团丙烯酸酯为基体的反型聚合物网络液晶膜材料。采用液晶光电测试仪测试了光引发剂 1-羟基环己基苯甲酮(IRG184)浓度和不同种类液晶盒如平行盒和反平行盒对反型 PNLC 液晶膜的电光性能的影响。研究结果表明,当光引发剂 IRG184 浓度为 0.2%时,采用双官能团丙烯单体材料作为可光聚合单体,选择光学各向异性和介电各向异性适当的向列相液晶 D5,混合搅拌均匀以后灌注于盒厚 7 μm 的反平行排列液晶盒中,在光强为 18 mW/cm^2 、波长主要为 365 nm 的紫外光下,温度控制在 25~30 $^{\circ}\text{C}$ 使其聚合,所得反型 PNLC 膜的电光特性曲线最佳,如阈值电压、工作电压等特性最好,并对研究结果进行了相关的讨论。

关 键 词:反型 PNLC;光引发剂 IRG184;电光特性;反平行排列

中图分类号:O753+.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20153004.0553

E-O properties of reverse-polymer network liquid crystal film

GAO Hong-ru*, WEN Gang, XIONG Hui-ru, CUI Qing

(1. Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co., Ltd, Shijiazhuang 050091, China;

2. HeBei Engineering & Technology Center for FPD Material, Shijiazhuang 050091, China)

Abstract: The UV polymerization-induced phase separation (PIPS) method was introduced to prepare the reverse-polymer network liquid crystal (PNLC) films with difunctional acrylate as main structure from the system contained photo-curable monomers, liquid crystal (LC) and photo initiator. The concentration of the photo-initiator 1-hydroxy Cyclohexane benzophenone (IRG184) was changed and the type of liquid crystal cells and their effects on the electro-optical properties of the reverse-polymer network liquid crystal (PNLC) were tested by LCT-5016. The results showed that the electro-optic curve (in terms of the properties such as threshold voltage and operating voltage) of the reverse-PNLC film was the best, when the condition was optimized as follow: the intensity of UV light was 18 mW/cm^2 , the main wavelength was 365 nm, the temperature was between 25~30 $^{\circ}\text{C}$, the concentration of the photo-initiator IRG184 was 0.2%, the propylene monomer with double function groups was chosen as the photo-curable monomers, and the mixture was filled in the reverse parallel arrangement cell with 7 μm thickness.

收稿日期:2014-11-25;修订日期:2014-12-17.

* 通信联系人, E-mail: gaohr@slichem.com

Key words: reverse-PNLC; photo-initiator IRG184; electro-optic properties; reverse parallel arrangement

1 引言

随着液晶化学、电子学、光学、材料学等基本学科的发展,越来越多的液晶显示技术被开发出来。作为传统的液晶显示方式,都需要偏振片,这样光利用率就会大大降低,这是急待解决的一个问题。聚合物/液晶复合膜就是最早提出的一种不需要偏振片的液晶显示技术。聚合物/液晶复合膜包括聚合物分散液晶(PDLC)和聚合物网络液晶(PNLC)两种。

在 20 世纪 80 年代中期,J. L. Fergason 和 J. W. Doane 等人提出了 PDLC 显示模式^[1],但是 PDLC 存在驱动电压高(达几十伏),视角窄等问题,为了解决上述问题人们就通过增大液晶在混合物中的比重(通常液晶的比重到达 80%以上),在相分离过程中液晶不再是以微滴形式分散在聚合物中,而是以一种连续相形态存在,此时聚合物则以网络织构分布在液晶中,这就是大日本墨水公司提出的 PNLC(可光聚合单体百分比含量<20%)显示模式^[2]。

PNLC 这种显示模式出现后,人们对此做了大量的实验研究:Byung Kyu Kim 等人研究了可紫外固化的聚氨酯丙烯酸盐类的聚合物网络液晶的特性,研究了光引发剂浓度、聚合物液晶浓度比及曝光温度对聚氨酯丙烯酸盐类聚合物网络液晶特性的影响^[3]。Yun-Hsing Fan 等人通过研究发现了在聚合物网络液晶中聚合物网络的锚定作用可极大地降低液晶的粘滞弹性系数,虽然增大了阈值电压,但液晶的响应时间得到了提升^[4]。P. J. Bos 等人利用聚合物网络的稳定作用提高了分子的预倾角,使该器件的阈值电压大大降低^[5]。任洪文等人研究了预聚物与正性液晶的浓度对聚合物/液晶复合膜的显示模式的影响,发现高的液晶配比合成的膜在适度电压驱动下能呈现反型显示^[6]。湛文娟等人研究了用超支化聚酯齐聚物制备的反型聚合物网络液晶,改善了聚合物网络液晶的对比度^[7]。

虽然,以前有很多关于聚合物网络液晶(PN-

LC)的研究,但是,对于反型聚合物网络液晶(可光聚合单体百分比含量<10%)的电光特性曲线影响因素的报道还比较少。本文先研究了光引发剂浓度对反型聚合物网络液晶电光特性曲线的影响,确定光引发剂添加量后,又对液晶盒种类影响反型聚合物网络液晶电光特性曲线做了进一步的实验,最终制备出一种具有低阈值电压、低工作电压、对比度高等性能的反型聚合物网络液晶薄膜显示器件。

2 工作原理

2.1 PNLC 工作原理

PNLC 的聚合物母体是光学上各向同性材料,其折射率为 n_p 。液晶是光学上各向异性的材料,其折射率分别为 n_o 和 n_e ,使 n_o 和 n_p 相等。如图 1(a)所示,在关态,即零电场时,由于液晶在网络中是以一种多畴态形式存在,各个液晶畴的指向矢分布是随机的,入射光在畴与畴的界面处由于折射率的不连续变化而引起散射,表现为不透光;当给 PNLC 加上电压以后,电场使所有液晶畴中的指向矢沿电场方向排列成一个单畴态,对入射光来说就是一个折射率均匀的介质,因而透光。如图 1(b)所示,PNLC 在施加足够电压下光透过的情况,如果电场 E 充分大时,垂直透过率将达到最大,为透明态^[8]。

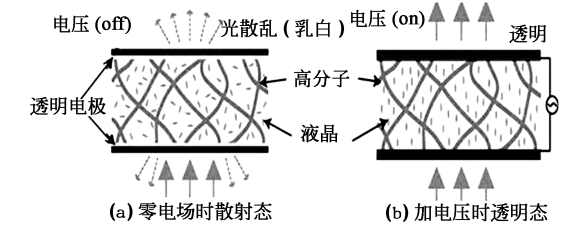


图 1 PNLC 工作原理图(粗线表示聚合物,细线表示液晶)

Fig. 1 Principle of PNLC (thick lines represent polymer network, thin lines represent liquid crystal molecules)

2.2 反型 PNLC 设想的工作原理

在 PNLC 中光聚合单体百分比含量约为

10%~20%,而在反型 PNLC 中可光聚合单体百分比含量<10%,之所以称之为反型 PNLC,主要是因为显示模式原理与 PNLC 的工作模式是相反的。如图 2(a)所示,在零电场时,液晶分子全部沿摩擦方向平行于基板排列,在各个方向上折射率没有差异,光线可以直接通过,PNLC 薄膜呈透明态;如图 2(b)所示,当施加一定的电压时,液晶分子受电场作用向垂直于基板方向翻转,由于基板及聚合物网络对液晶分子有锚定力,由于聚合物的随机排列,锚定力方向并不一致,电场力与锚定力的平衡,造成了液晶分子指向矢在各个方向都有,从而造成散射,PNLC 薄膜呈模糊态。

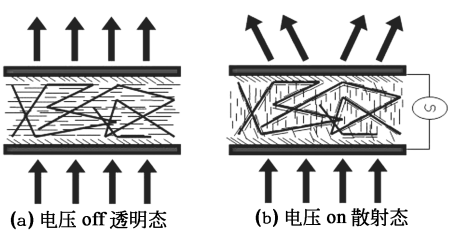


图 2 反型 PNLC 工作原理(粗线表示聚合物,细线表示液晶)

Fig. 2 Principle of reverse-PNLC (thick lines represent polymer network, thin lines represent liquid crystal molecules)

3 实 验

3.1 实验材料

一般选用向列相液晶时, Δn 值越大,可以增强光在液晶畴之间的散射,进而降低开态透过率提高对比度; $\Delta\epsilon$ 越大,可以有效降低工作电压^[9],因此选用我公司向列相液晶 D5($\Delta n=0.231$; $\Delta\epsilon=37.4$) 作为实验用液晶材料;选用可紫外光引发聚合的单体时,做了以下筛选过程:制备 PDLC 使用的聚合物材料一般呈线性,其分子量远大于普通液晶分子的分子量,聚合度一般在几千以上,不易交联成网络状结构。制备聚合物网络时,一般选用具有双官能团的小分子单体,并且单体分子结构中均应有一个联苯结构,使其具有一定的刚性,这样为了利用液晶分子的排列来控制聚合物单体形成的网络具有一定的取向;这种单体分子结构均具有和液晶分子相类似的各向异性的长棒状结构,且单体的分子量和液晶分子的分子量基本相当;单体分子结构的两端各有一个双键,易在紫外光照射条件下使其打开,发生交联反应,易形成网络结构^[10]。因此本实验采用双官能团的联苯二酚双甲基丙烯酸酯作为可光聚合单体。光引发剂采用 1-羟基环己基苯甲酮 IRG184。

表 1 实验中所选用预聚物单体和光引发剂化学分子式

Tab. 1 Name and chemical structure formula of pre-polymer and photo-initiator		
材料	名称	化合物结构式
预聚物	4,4'-联苯二酚-双(2-甲基丙烯酸)酯	
光引发剂	1-羟基环己基苯甲酮	

3.2 样品制备

将向列相液晶 D5 与可光聚合单体按照质量比为 95:5 的比例混合,并在混合的聚合物液晶中添加不同比例的光引发剂 IRG184,搅拌均匀。具体配比见表 2。将上述液晶混合物利用毛细管力的作用灌注于盒厚为 7.0 μm ,涂有

表 2 聚合物/液晶含量

Tab. 2 Concentration of polymer and liquid crystal			
	样品 A	样品 B	样品 C
向列相液晶 D5	95	95	95
联苯二酚双甲基丙烯酸酯	5	5	5
IRG184	0.2	0.4	0.6

PI 的平行排列取向盒和反平行排列取向盒中,用照射波长主要为 365nm 的紫外光灯,光强小于 20 mW/cm²,温度控制范围在 25~30 ℃,照射 1 h,本实验光强为 18 mW/cm²,使混合物发生相分离。

3.3 电光特性曲线测试设备

长春联诚仪器有限公司的光电测试设备 LCT-5016 对各样品的透过率进行测试,安捷伦公司生产的 LCR 测试仪 HP-4284A 对各样品施加频率为 128 Hz(频率可设置)的交流电压,最大量程电压为 20 V。

4 实验结果与讨论

4.1 不同光引发剂对反型 PNLC 电光特性曲线的影响

图 3 为样品 A/B/C 使用光电测试仪 LCT-5016 所测数据绘制图形。另外此 3 支样品的阈值电压、工作电压、对比度如表 3 所示。

表 3 样品的光电性能测试数据

Tab.3 Photoelectric properties of samples

	样品 A	样品 B	样品 C
V_{th}/V	2.15	2.27	2.5
工作电压/V	4.0	4.3	4.8
对比度	84 : 37	83 : 37	83 : 37

由图 3 和表 3 可以看出,随着光引发剂含量的增加,PNLC 膜的阈值电压和工作电压逐渐变大,对比度无明显变化。这是由于,在紫外光的作用下,光引发剂吸收光能首先分解成初级自由基,初级自由基然后与单体加成形成单体自由基。随

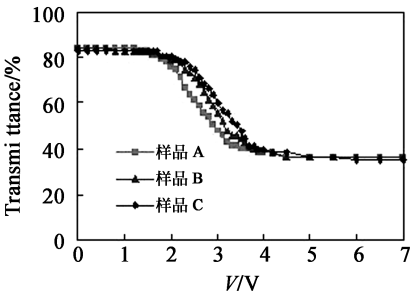


图 3 光引发剂含量对反型 PNLC 电光特性曲线的影响

Fig. 3 Transmittance vs. voltage curve for sample A, B and C

后,单体自由基迅速与其他单体进行下一步链增长反应,形成网络结构。初始时刻,单体分子均匀地分布于液晶溶液中。当聚合引发后单体分子开始交联,单体浓度逐渐降低,高分子的浓度和分子量在增加,当增加到一定程度后液晶和高分子发生相分离。随着时间的延长相分离逐渐完全,最后形成网络结构的高分子聚合物。

随着光引发剂含量的增加会使聚合增长点增多,使得预聚物单体聚合速率加快,这样会导致聚合物分子量降低,使得液晶分子受聚合物网络边缘的锚定能增强,在施加一定电压的基础上,液晶分子发生转动就越来越困难,因此随着光引发剂含量的增加,阈值电压和工作电压会随之变大。

4.2 不同排列取向液晶盒对反型 PNLC 电光特性曲线的影响

图 4 和表 4 所示,样品 A 的电光特性曲线,由图可明显看出:灌注于反平行排列取向的液晶盒所测出的阈值电压和工作电压低一些。

表 4 不同测试盒中样品 A 的光电性能

Tab.4 Photoelectric properties of sample A in different test cells

	反平行样品 A	平行样品 A
V_{th}/V	2.15	2.83
工作电压/V	4.0	5.1
对比度	84 : 37	83 : 37

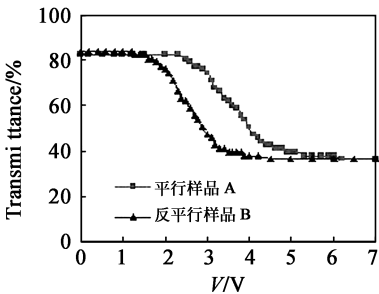
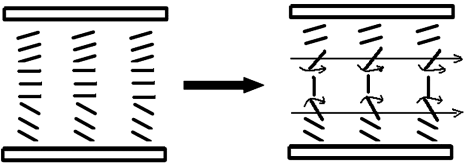


图 4 液晶盒排列取向对反型 PNLC 电光特性曲线的影响

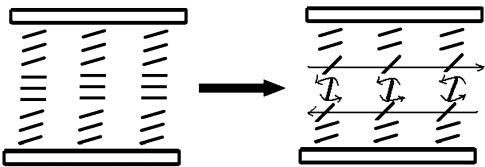
Fig. 4 Transmittance vs. voltage curve for sample A in parallel LC cell and anti-parallel LC cell

这是因为在零电场时,图 5(a)所示在反平行盒中液晶分子的排列在上、下两个基板附近随摩擦方向相同,形成一定的角度,远离基板的液晶分

子都平行于基板表面。图 5(b)所示在平行盒中液晶分子的排列在上、下基板附近随摩擦方向相同,是相互平行的,远离基板的液晶分子都平行于基板表面。此时聚合物网络液晶都是透明态。当给液晶盒施加一定电压时,在平行盒中图 5(b)所示,各液晶分子的旋转方向相同,且分子排列仍然是平行的,透过率的变化缓慢;而在反平行盒中图 5(a)所示,各液晶分子的旋转方向相反,各液晶分



(a) 反平行排列液晶盒加电液晶分子转动情况
(a) LC molecule rotation in anti-parallel LC cell in the presence of voltage



(b) 平行排列液晶盒加电液晶分子转动情况
(b) LC molecule rotation in parallel LC cell in the presence of voltage

图 5 反平行盒和平行盒液晶分子排列示意图
Fig. 5 LC molecule arrangement orientation in parallel LC cell and in anti-parallel LC cell

子的排列角度增大,透过率的变化明显,因此使用反平行盒所测试的阈值电压和工作电压就低一些。

5 结 论

介绍了反型 PNLC 的工作原理,并研究了不同浓度光引发剂含量和不同排列液晶盒对反型聚合物网络液晶的电光特性曲线的影响,另外分析了原因。实验发现,当光引发剂浓度为 0.2% 的含量时,采用反平行排列液晶盒,反型聚合物网络液晶显示的电光特性曲线最好。此时,阈值电压和工作电压最低,对比度为 84 : 37。但是所制备的反型 PNLC 存在开态透过率高的缺点,这主要是因为无论在 PNLC 还是反型 PNLC 中,其散射态主要是依靠液晶的双折射率来实现的,由于液晶的双折射率一般都小于 0.3,就会造成两种模式的散射态透过率高的结果,从而使得无法提高对比度^[11]。当向向列相液晶中添加一些胆甾相液晶时,要求形成长螺距的胆甾相液晶,由于液晶螺距较长(为 1~5 μm),其 Bragg 反射位于红外波段,对可见光来说呈透明,施加一个较小的电场,使液晶转变到多畴的焦锥织构,入射光由于相邻的液晶畴交界处的折射率不一致形成散射,为暗态^[12],这个对比度的问题就很好地得到了解决。

参 考 文 献:

[1] Doane J W, Vaz N A, Wu B G. Field controlled light scattering from nematic microdroplets [J]. *Appl Phys Lett.*, 1986, 48(4): 269-271.

[2] Fujisawa T, Ogawa H, Maruyama K. Electro-optic properties and multiplexibility for polymer network liquid crystal display(PN-LCD) [J]. *Japan Display'89, Digest*, 1989: 690-693.

[3] Kim B K, Kim S H, Song J C. Polymer network liquid crystals form U. V. curable polyurethane acrylate [J]. *Polymer*, 1998, 39: 5949-5959.

[4] Fan Y H, Lin Y H, Ren H W, et al. Fast-response polymer network liquid crystals for optical communications [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2004, 35: 1526-1529.

[5] Bos P J, Rahman J A, Doane J W. A low-threshold-voltage polymer network TN device [J]. *SID Digest*, 1993: 887-890.

[6] 任洪文,黄锡珉,凌志华. 液晶含量对聚合物/液晶复合膜电光特性的影响-从正型向反型显示模式的转变 [J]. *液晶与显示*, 1999, 14(1): 12-17.

Ren H W, Huang X M, Ling Z H. Influence of liquid crystal content on electro-optical properties of polymer/ liquid crystal compound-film transition from normal to reverse mode [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 1999, 14(1): 12-17. (in Chinese)

- [7] 谌文娟,汪映寒.超支化聚酯齐聚物改善聚合物网络液晶的电光性能[J].高分子材料科学与工程,2009,25(7):39-42.
Chen W J, Wang Y H. The improvement of electro-optic performance of polymer network liquid crystal film employing hyperbranched polyester oligomer [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(7): 39-42. (in Chinese)
- [8] 石海兵,黄子强.低阈值电压聚合物网络液晶电光特性的研究 [J]. 液晶与显示,2008,23(1):21-22.
Shi H B, Huang Z Q. Electro-optical property of low threshold polymer network liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2008, 23(1): 21-22. (in Chinese)
- [9] 王庆兵,孙睿鹏,田颜清,等. PN-LCD 的制备及其显示特性的改善 [J]. 液晶通讯,1995,3(4):263-267.
Wang Q B, Sun R P, Tian Y Q, *et al.* Fabrication and improvement of display performance of PN-LCD [J]. *Chinese Letter of Liquid Crystal*, 1995, 3(4): 263-267. (in Chinese)
- [10] 魏婷.双端烯液晶单体的合成与性能研究 [D]. 西安:陕西师范大学,2012.
Wei T. Synthesis and properties of double terminal olefine liquid crystal single [D]. Xi'an: Shanxi Normal University. 2012. (in Chinese)
- [11] 尹聿海.聚合物网络对聚合物胆甾相织构电-光性能影响的研究 [D]. 北京:北京科技大学,2007.
Yin Y H. Effects of morphology of polymer network on the electro-optical property of polymer-stabilized cholesteric texture [D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2007. (in Chinese)
- [12] 石海兵.柔性双稳态胆甾相液晶显示单元的研究 [D]. 成都:电子科技大学,2008.
Shi H B. Flexible bistable cholesteric liquid crystal display cell [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology. 2008. (in Chinese)

作者简介:高红茹(1983—),女,河北石家庄人,化工工程师,主要从液晶材料显示方面的研究。E-mail: gaohr@slichem.com