

文章编号:1007-2780(2015)04-0576-05

基于多重掺杂的高科尔常数聚合物稳定蓝相液晶

李伟欢¹, 孙骁扬¹, 李泳锐², 罗长诚², 连水池³, 陆建钢^{1*}

(1. 上海交通大学 电子工程系 TFT-LCD 关键材料及技术国家工程实验室, 上海 200240;

2. 华星光电技术有限公司, 广东 深圳 518000;

3. TCL 中央研究院, 广东 惠州 516000)

摘要: 聚合物稳定蓝相液晶具有亚毫秒级响应速度, 光学各向同性及无需配向工艺等特点, 在显示及光子器件领域有广泛的应用。本文研究了一种基于聚合物稳定蓝相液晶的多重聚合物材料掺杂系统。聚合物稳定蓝相液晶的驱动电压可以通过掺杂 N-乙烯吡咯烷酮(NVP)和聚苯胺氧化石墨烯(G-PANI)得到大幅度的降低。经过优化掺杂物的配比, 多重掺杂的聚合物稳定蓝相液晶材料的科尔常数被提高了 68%, 并且不会对材料的响应时间、磁滞及残留双折射产生负面影响。

关键词: 纳米掺杂; 蓝相液晶; 聚苯胺氧化石墨烯; 科尔常数

中图分类号: TP394.1; TH691.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/JYXS20153004.0576

Polymer-stabilized blue phase liquid crystal of large Kerr constant based on multiple dopants

LI Wei-huan¹, SUN Xiao-yang¹, LEE Yung-jui²,LO Chang-cheng², Lien Alan³, LU Jian-gang^{1*}(1. *National Engineering Lab for TFT-LCD Materials and Technologies,**Department of Electronic Engineering, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China;*2. *China Star Optoelectronics Technology CO. LTD., Shenzhen 518000, China;*3. *TCL Corporation Research, Huizhou 516000, China)*

Abstract: Polymer-stabilized blue phase liquid crystal (PSBPLC) shows great potential application in displays and photonic devices due to its properties of submillisecond response time, optical isotropic status, and alignment free. A multi-dopant material system for polymer-stabilized blue phase liquid crystal is proposed. The driving capacity of PS-BPLC can be improved by doping N-vinylpyrrolidone (NVP) and polyaniline functionalized graphene (G-PANI). With the dopant optimization, the Kerr constant of PS-BPLC is increased by 68%, and the response time, hysteresis and residual birefringence have no degradation.

Key words: nano dopant; blue phase liquid crystal; G-PANI; Kerr constant

收稿日期:2014-12-18; 修订日期:2015-01-28.

基金项目:973 计划(No. 3013CB328804); 国家自然科学基金项目(No. 61275026)

* 通信联系人, E-mail: lujg@sjtu.edu.cn

1 引言

蓝相液晶态通常出现在各向同性相和手性向列相之间的一个很小的温宽范围内^[1-2]。由于其拥有亚毫秒级的响应时间,无需配向处理,无外加电场时呈光学各向同性,以及在可见光波段呈周期性三维螺旋结构等特点,蓝相液晶在场序列显示、相位调制器、三维可调光子晶体^[3-6]等方向的潜在应用吸引了很多人的目光。虽然蓝相液晶狭窄的温宽已经通过固化聚合物网络中的向错线被拓宽到了超过 60 K,但其他的一些问题,诸如高驱动电压、磁滞效应以及残留双折射等都限制了蓝相液晶的广泛应用。

目前降低蓝相液晶器件的驱动电压通常有两种方法。一种是通过改善材料特性以提升其驱动性能,如 L. Rao 等研究人员通过使用高科尔常数液晶改善驱动性能^[7],J. Zhu 等研究人员^[8]通过在聚合物网络中掺杂活性稀释剂,提高了聚合物稳定蓝相液晶的驱动能力。另一种方法是通过优化器件结构来增加有效电场,M. Kim 等研究人员通过墙状电极^[9],J. Mei 等研究人员通过波浪形电极^[10],增强有效横向电场以降低聚合物稳定蓝相液晶器件的电压,但是复杂的电极设计会增加器件的制备难度,无法应用于大规模的商业生产。为了解决蓝相液晶驱动电压过高的问题,本文着眼于材料的聚合物网络结构,提出了一种通过多重掺杂来降低聚合物网络和液晶扭曲双螺旋之间的界面能并增强其内部有效电场的掺杂系统,从而大幅度提高聚合物稳定蓝相液晶的驱动电压。

2 实验设计

要降低聚合物网络和液晶扭曲双螺旋之间的界面能,可以通过在材料中添加稀释剂的成分达成,诸如 N-乙烯吡咯烷酮(NVP)。在增强有效电场方面,聚苯胺作为高导电率聚合物,具有易于团聚的缺点,而聚苯胺氧化石墨烯(G-PANI)在保持聚苯胺高导电率和优秀的分散性的同时还解决了石墨烯易团聚的问题^[4]。在聚合物稳定蓝相液晶中掺杂的 G-PANI 纳米片会被蓝相液晶的向错线附近的聚合物网络包裹住,从而增加聚合物网络的导电率和聚合物稳定蓝相液晶器件的有效

电场。

为了研究不同掺杂物对聚合物稳定蓝相液晶光电特性的影响,不同含量的 G-PANI 和 NVP 会被掺杂在一个常见的蓝相液晶体系中,其中包含了一种正性向列型相液晶(BPH006, HCCH),一种手性剂(R5011, HCCH),一种交联剂(RM257, HCCH),两种聚合单体(12A 和 TMPTA, HCCH),和一种光敏引发剂(IRG184, HCCH)。之后分别测量拥有不同浓度掺杂物的液晶器件的光电特性。

为了优化 NVP 的比例,我们先制备了材料配比如表 1 所示的器件,选出性能最好的一组配比。其后,在优化掺杂 NVP 体系的基础上继续掺杂从 0.03%到 1.00%的不同质量百分比浓度的 G-PANI,如表 2 所示,以研究 G-PANI 掺杂对聚合物稳定蓝相液晶的影响。

表 1 含有不同浓度 NVP 的聚合物稳定蓝相液晶器件的配比

Tab. 1 PS-BPLC precursors with different concentration of NVP				
Precursor	A	B	C	D
BPH006/%	88.48	88.48	88.48	88.48
R5011/%	2.99	2.99	2.99	2.99
RM257/%	3.99	3.20	3.00	2.90
NVP/%	0	0.79	0.99	1.09
12A/%	2.50	2.50	2.50	2.50
TMPTA/%	1.49	1.49	1.49	1.49
IRG184/%	0.55	0.55	0.55	0.55
$T_{iso}-T_{cho}/K$	340.0~ 336.1	335.8~ 329.3	333.5~ 327.9	332.2~ 326.4

材料在充分混合并加热到清亮点后,会被注入到盒厚为 7.5 μm 、电极宽度为 7.5 μm 、电极间距为 12.5 μm 的 IPS 盒中。样品放置在温控台(HCS302,Instec Co.)上,以 0.5 K/min 的速率缓慢降温以观察液晶相变过程。在液晶达到稳定的蓝相状态后,液晶盒将在强度为 3mW/cm² 的紫外灯下放置 5min 进行固化。为了测量聚合物稳固液晶的光电特性,我们使用白光 LED 做光源来避免 IPS 盒的衍射效应。液晶盒两端被加上频率为 1 kHz 的方波电压,放在两个正交的偏振片

之间进行测量。器件的透过率和响应时间分别使用分光光度计 CS2000 和响应速度测试仪 OPTI-SCOPE-SA 进行测量。

表 2 含有不同浓度 G-PANI 与 NVP 的聚合物稳定蓝相液晶聚合物稳定蓝相液晶体系配比

Tab. 2 Summary of PS-BPLC samples with different component ratios of G-PANI

Sample	G-PANI/%	Optimized Sample/%
G-000	0	100
G-003	0.03	99.97
G-005	0.05	99.95
G-020	0.20	99.80
G-050	0.50	99.50
G-100	1.00	99.00

3 结果与讨论

3.1 热稳定性

图 1 展示了偏光显微镜下观察到的样品 A 的从各向同性到手性向列相的相态变化。图中红色的点状蓝相液晶在大约 340.0 K 时出现。当温度降至 336.1 K 时,观察到液晶从蓝相转变为手性向列相。如表 1 所示,液晶的清亮点随着 NVP 含量的增加逐渐降低,这是由于 NVP 材料本身的低清亮点所致。在紫外光照射完成后,聚合物单体交联形成聚合物网络,将蓝相态的温宽拓宽到了接近 90 K (253 K 到 342 K)。样品 A、B、C 的蓝相态都能很好地被稳定,但是样品 D 由蓝相转变为手性向列相,这是因为随着 NVP 浓度的增加,聚合物稳定蓝相液晶的热稳定性随之降低。

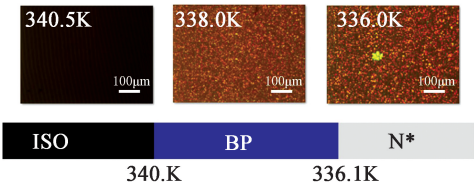


图 1 偏光显微镜下观察到的样品 A 的从各向同性态到手性向列相的相态变化

Fig. 1 Phase transition of sample A from isotropic phase to chiral nematic phase and texture under POM

3.2 驱动能力

图 2 给出了聚合后的含不同浓度 NVP 的聚合物稳定蓝相液晶在室温下(298 K)的电压-透过率曲线。样品 A、B、C 的驱动电压分别为 76 V, 72 V 和 66 V。因此可以确定含有 0.99% 质量百分比浓度 NVP 的样品 C 是这组样品中性能最优的一个。

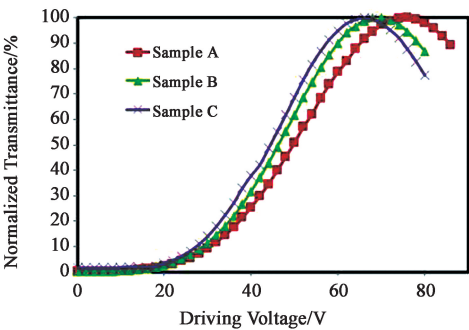
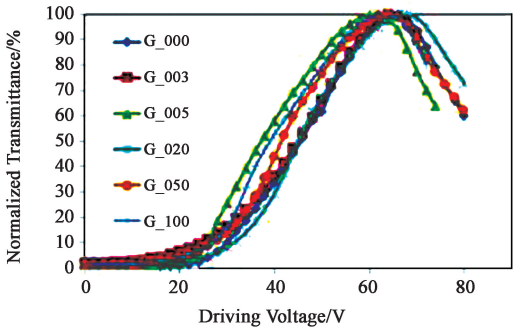


图 2 聚合后的含不同浓度 NVP 的聚合物稳定蓝相液晶在室温下的电压-透过率曲线

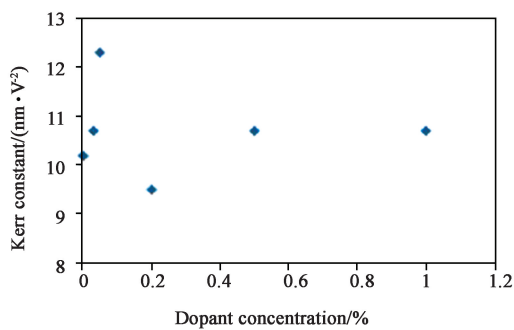
Fig. 2 V-T curve of the PS-BPLC doped with different concentrations of NVP at room temperature (298 K) after polymer stabilization

图 3(a)展示了在样品 C 中掺杂不同浓度 G-PANI 的聚合物稳定蓝相液晶在室温下的电压-透过率曲线。图 3(b)则给出了它们的科尔常数。随着 G-PANI 浓度从 0% 增加到 0.05%, 材料的科尔常数随之变大。这是由于在聚合物稳固蓝相液晶中掺杂的 G-PANI 纳米片被蓝相液晶的向错线附近的聚合物网络包裹住,增加了聚合物网络的导电率和器件的有效电场,从而提高了材料的科尔常数。当 G-PANI 的浓度从 0.05% 增加到 1.00% 时,科尔常数随之减小。这是因为随着 G-PANI 浓度的增大,增加的导电性的效果被增



(a) 电压-透过率曲线

(a) V-T curve of the PS-BPLC



(b) 科尔常数

(b) Kerr constant

图 3 在样品 C 中掺杂不同浓度 G-PANI 的 PS-BPLC 在室温下的电压-透过率曲线和科尔常数

Fig. 3 V-T curve and Kerr constant of the PS-BPLC doped with different concentrations of G-PANI in sample C at room temperature after polymer stabilization

大的聚合物比例抵消了。因此材料的驱动性能反而下降了。

3.3 磁滞和残留双折射

图 4 展示了在样品 C 中掺杂不同浓度 G-PANI 的聚合物稳定蓝相液晶的磁滞和残留双折射。磁滞指的是在电压上升与下降过程中到达最大透过率一半时的电压差。残留双折射指的是在电压降回 0 V 时的透过率。从图 4 可以发现,在 G-PANI 的浓度从 0% 增加到 1.00% 的过程中磁滞和残留双折射只有很小的变化,这是因为

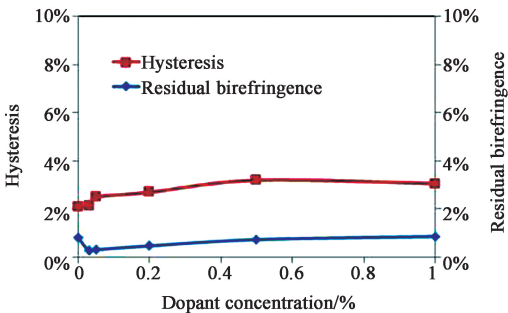


图 4 在样品 C 中掺杂不同浓度 G-PANI 的聚合物稳定蓝相液晶的磁滞和残留双折射

Fig. 4 Hysteresis and residual birefringence of BPLCs doped with different concentrations of G-PANI

G-PANI 被包裹在聚合物网络中,几乎不影响液晶材料的导电性。

3.4 响应时间

快速的响应时间是聚合物稳定蓝相液晶最重要的特性之一,在此也进行了测试。由于上升响应时间和驱动电压有关,我们着重测试了下降响应时间。由图 5 可知,随着 G-PANI 的浓度从 0% 增加到 1.00%,材料的下降响应时间没有太大变化。这是因为材料的旋转粘度和弹性系数几乎不会被低浓度的 G-PANI 的影响。

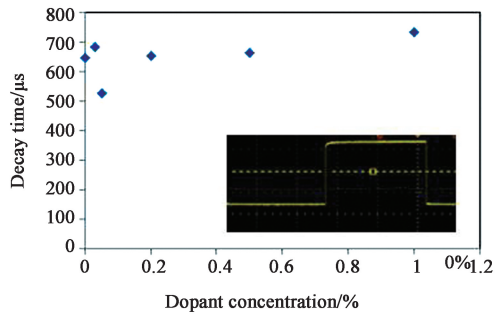


图 5 在样品 C 中掺杂不同浓度 G-PANI 的聚合物稳定蓝相液晶的下降响应时间和掺杂 0.05% G-PANI 的样品的波形

Fig. 5 Decay time of the samples with different concentrations of G-PANI and decay time waveform of Sample with 0.05% G-PANI

4 结 论

本文研究了一种基于聚合物稳定蓝相液晶的多重聚合物材料掺杂系统。聚合物稳定蓝相液晶的驱动电压可以通过掺杂 N-乙 烯吡咯烷酮 (NVP) 和聚苯胺氧化石墨烯 (G-PANI) 得到大幅度的降低。实验表明经掺杂 1% NVP 和 0.05% G-PANI,材料的科尔常数相比未进行掺杂时提高了 68%,并且不会对材料的响应时间、磁滞及残留双折射产生负面影响。

致谢:感谢国家 973 项目(2013CB328804)和国家自然科学基金项目(61275026)对本项目的大力支持,同时也感谢华星光电技术有限公司在资金上的资助。

参 考 文 献:

[1] Meiboom S, Sethna J P, Anderson P W, *et al.* Theory of the blue phase of cholesteric liquid crystals [J]. *Physical Review Letters*, 1981, 46(18): 1216-1219.

[2] 倪水彬, 朱吉亮, 钟恩伟, 等. 蓝相液晶光电特性研究 [J]. 液晶与显示, 2012, 27(6): 719-723.

Ni S B, Zhu J L, Zhong E W, *et al.* Electro-optic property research of blue phase liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(6): 719-723. (in Chinese)

[3] Lu S Y, Chien L C. Electrically switched color with polymer-stabilized blue-phase liquid crystals [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(4): 562-564.

[4] Zhu J L, Lu J G, Qiang J, *et al.* 1D/2D switchable grating based on field-induced polymer stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(3): 033101(1-5).

[5] Coles H, Morris S. Liquid-crystal lasers [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(10): 676-685.

[6] Chen K M, Gauza S, Xianyu H, *et al.* Submillisecond gray-level response time of a polymer-stabilized blue-phase liquid crystal [J]. *Journal of Display Technology*, 2010, 6(2): 49-51.

[7] Rao L, Yan J, Wu S T, *et al.* A large Kerr constant polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(8): 081109(1-3).

[8] Zhu J L, Ni S B, Song Y, *et al.* Improved Kerr constant and response time of polymer-stabilized blue phase liquid crystal with a reactive diluent [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(7): 071104(1-4).

[9] Kim M, Kim M S, Kang B G, *et al.* Wall-shaped electrodes for reducing the operation voltage of polymer-stabilized blue phase liquid crystal displays [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(23): 235502(1-4).

[10] Jiao M, Li Y, Wu S T. Low voltage and high transmittance blue-phase liquid crystal displays with corrugated electrodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(1): 011102(1-3).

作者简介:李伟欢(1990—),男,江苏人,硕士研究生,现主要从事蓝相液晶的研究。