

文章编号:1007-2780(2016)04-0358-05

螺旋扭曲力常数对常黑聚合物稳定胆甾 液晶光电性能的影响

徐 超, 初宇天, 胡金良, 陆红波*

(合肥工业大学 光电技术研究院, 安徽 合肥 230009)

摘要:本文研究了螺旋扭曲力常数(HTP)对常黑模式聚合物稳定的胆甾相液晶(NB-PSCT)网络形貌和光电性能的影响。选用 3 种不同 HTP 值的手性剂,通过紫外光聚合诱导相分离法(PIPS)制备了具有相同螺距的常黑模式聚合物稳定的胆甾相液晶。结果表明:随着手性剂的螺旋扭曲力常数增大,聚合物网络变得致密,网络和液晶分子之间的弹性作用力增大,阈值饱和电压减小,响应过程中的关闭时间增加,迟滞宽度增大。

关键词:聚合物稳定的胆甾相液晶;螺旋扭曲力;聚合物网络形貌;光电性能

中图分类号: O753+.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20163104.0358

Influence of helical twisting power on electro-optical properties of normal-mode polymer-stabilized cholesteric texture

XU Chao, CHU Yu-tian, HU Jin-liang, LU hong-bo*

(Academy of Photoelectric Technology, Hefei University of Technology,
Hefei 230009, China)

Abstract: The influence of the helical twisting power (HTP) on the morphology and electro-optical properties of normal-mode polymer-stabilized cholesteric texture (NB-PSCT) was investigated. In this study, PSCT was prepared by the means of polymerization induced phase separation (PIPS). The three PSCTs were in same pitch length by controlling the weight ratio of chiral dopants with different HTP, respectively. The investigated results suggested that as the value of HTP increases, the polymer networks become tighter, which leads to the reduction of the threshold voltage and saturation voltage, and the increase of the field-off response time and hysteresis width. It is attributed mainly to the stronger elastic force between the LC molecules and polymer networks.

Key words: polymer-stabilized cholesteric texture; helical twisting power; electro-optic property; morphology of polymer network

收稿日期: 2015-12-01; **修订日期:** 2015-12-22.

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

National High Technology Research and Development Program of China (No. 2012AA011901); National Natural Science Foundation of China (No. 61107014); National Basic Research Program of China (No. 2012CB723406)

* 通信联系人, E-mail: bozhilu@hfut.edu.cn

1 引 言

近年来,聚合物稳定胆甾相液晶(Polymer-Stabilized Cholesteric Texture, PSCT)获得了飞速的发展^[1-3]。根据工作状态的不同,PSCT 可分为常黑和常白两种模式。常黑 PSCT 因为具有高对比度、宽视角以及快速响应等优点,在光电器件中被广泛应用,如光衰减器、光开关、智能窗、立体显示等领域^[4-5]。将含有单体、引发剂和手性剂的液晶混合物灌入液晶盒中,然后在紫外光下聚合得到常黑模式 PSCT。由于在加电时液晶分子垂直排列,诱导聚合物垂直于基板排列,从而形成垂直网络。制备完整的 PSCT 在不加电场时,液晶分子松弛趋于平面态(P 态, Planar state),而聚合物网络的锚定作用促使液晶分子保持垂直排列(H 态, Homeotropic state)。在二者共同作用下,液晶分子最终呈现多畴的焦锥态(FC 态, Focal Conic state),此时 PSCT 呈现散射态^[6-8]。聚合物的锚定作用力影响着 PSCT 的光电性能^[9-10],如阈值电压,饱和电压,响应时间和迟滞等,同时聚合物网络的疏密程度对 PSCT 的关态透过率有很大影响。控制聚合温度、紫外光光强、聚合时间以及聚合电场频率和波形等都可以影响聚合物网络的形貌^[11-13],从而达到改善器件的光电性能的目的^[14-15]。

本文主要利用紫外光诱导相分离法制备聚合物稳定胆甾相液晶,利用扫描电子显微镜(SEM)观察聚合物网络的形貌,研究手性剂的 HTP 值对常黑 PSCT 聚合物网络形貌及光电性能的影响。

2 实 验

2.1 样品制备

将向列相液晶(E7, 江苏和成),手性剂(CB15, R811, R1011, 江苏和成),液晶性单体(LCM, 自制),光引发剂(BME, 东京化成工业株式会社)按一定比例混合(如表 1),配置具有相同螺距(0.5 μm)的液晶混合物。手性剂和液晶性单体的结构如图 1 所示,手性剂 CB15、R811 和 R1011 的 HTP 值分别是 7.0 μm⁻¹、10.0 μm⁻¹ 和 29.8 μm⁻¹。混合物在 80 ℃下加热搅拌 2 h 后,

液晶混合均匀处于各向同性。利用毛细作用将混合物注入厚度为 7 μm 的反平行摩擦液晶盒并进行加热处理,放置在 80 ℃热台上烘烤 1 h 后冷却至室温。经环氧树脂封口后,在室温下,使用光强为 0.25 mW · cm⁻² 的 UV 聚合 2 h,聚合时在样品两端加上频率为 100 Hz 交流电,电压峰值为 80 V。

表 1 制备 PSCT 的材料配比

Tab. 1 Composition of the PSCT cells used in the study				
Sample	E7	LCM	Chiral dopant	BME
A	100	4	42.04(CB15)	0.2
B	100	4	26.13(R811)	0.2
C	100	4	6.68(R1011)	0.2

注:液晶 E7 的质量份数为 100,其余数字为各材料占液晶 E7 的质量百分比

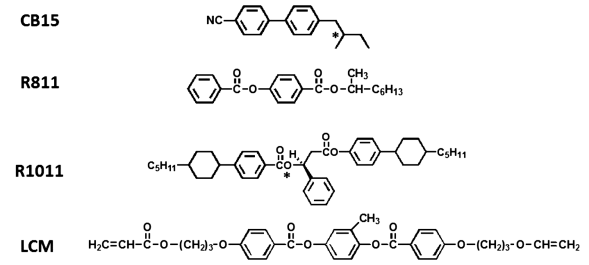


图 1 手性剂和液晶性单体 LCM 的化学结构式
Fig. 1 Chemical structure of chiral dopants and LCM

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 PSCT 的光电性能。用 DSC(差示扫描量热仪, METTLER821e/400 瑞士梅特勒-托利多仪器公司)表征材料的热性能。用偏光显微镜(Leica DM2500M)表征液晶的相态。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6490LV)来观察聚合物的网络形貌,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,在真空烘箱中干燥 4 h 来挥发残留的正己烷,最后通过表面喷金处理制备出 SEM 样品。

3 结果与讨论

扫描电子显微镜能够表征聚合物的网络形貌,图 2 (a)、(b)、(c)分别代表添加 CB15、R811 和 R1011 的 PSCT 样品的 SEM 图。当手性剂的

HTP 值较小时(图 2(a)), 聚合物网络比较分散, 呈现疏松不规则的交联状结构, 网孔较大; 随着 HTP 值增大(图 2(b)、(c)), 聚合物网络逐渐形成纤维状网络结构, 网络致密, 网孔变小。当 HTP 值增大时, 聚合物网络的结构趋于致密, 网孔的尺寸变小。单体的溶解度决定了常黑 PSCT 的聚合物网络形态^[4], 这里使用了同种单体 LCM, 所以聚合物网络的变化是由于手性剂的 HTP 值变化引起的。

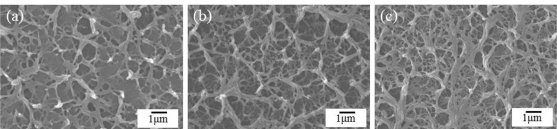


图 2 含不同手性剂的具有相同螺距的聚合物网络的电子扫描显微镜图

Fig. 2 SEM of the polymer network structure with different chiral dopants in the same pitch:
(a) CB15, (b) R811, (c) R1011.

图 3 是 PSCT 的光电性能曲线。关态时, 由于液晶分子间作用力和聚合物网络锚定力共同的影响, PSCT 为 FC 态, 透过率最低(8%)。当驱动电压增加时, PSCT 逐渐向 H 态转变, 透过率也随之升高。随着驱动电压超过饱和电压, 液晶分子呈现为 H 态, 透过率达到最高值(87%)。常黑模式下聚合物网络垂直于基板排列, 有利于常黑 PSCT 从 FC 态到 H 态的转变。随着加入手性剂的 HTP 值的增大, 常黑 PSCT 的聚合物网络的锚定作用力也逐步增强, 所对应的阈值电压(t_{on})以及饱和电压(t_{off})降低, 但是关态和开态的透过率没有明显的变化。当图 5 中手性剂的 HTP 值为最小的 $7 \mu\text{m}^{-1}$ 时, 聚合物网络的锚定作用力最弱, PSCT 的阈值(饱和)电压为 41.5 V(45.5 V)。随着 HTP 值的增大, 聚合物网络的锚定作用力增大, 所以当 HTP 值上升到 $29.8 \mu\text{m}^{-1}$ 时, PSCT 的阈值(饱和)电压相应降低到 28.1 V(31.1 V)。

图 4 为 PSCT 器件的动态响应时间曲线。常黑模式的 PSCT 有 2 种动态响应: 当施加电场的时候, PSCT 从 FC 态转换为 H 态, 所用的时间为开启时间(t_{on}); 撤去电压时, PSCT 从 H 态转变为 FC 态, 所用的时间为关闭时间(t_{off})。由图 4 看出, 常黑 PSCT 的开启时间变化不大, 因为 t_{on} 主要是取决于液晶材料对于电场的响应, 与聚合

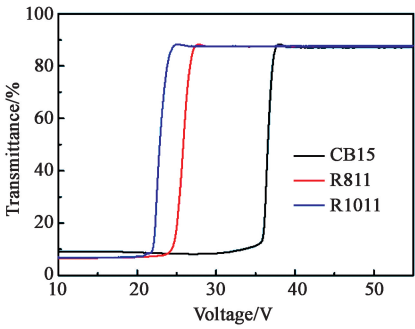


图 3 不同 PSCT 的光电性能曲线

Fig. 3 Electric-transmittance curves of the cells with different chiral dopants

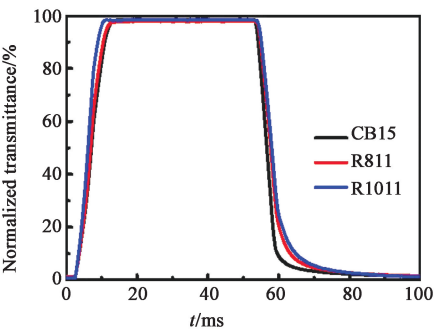


图 4 不同 PSCT 动态响应特性

Fig. 4 Dynamic response curves of the cells with different chiral dopants

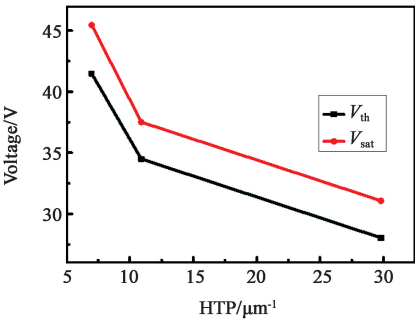


图 5 不同 PSCT 的阈值(饱和)电压

Fig. 5 Threshold and saturation voltage of the cells with different HTPs

物网络结构关系不大^[1]。当电压撤去后, CB15 所对应的曲线迅速下降, 但是 R1011 所对应的曲线比较平缓。随着聚合物网络变得致密, 网孔变小, 聚合物网络对液晶的锚定作用力增大, 聚合物网络对液晶分子从 H 态回复 FC 态的阻碍作用增强, 最终导致了关闭时间的增加。CB15 对应的

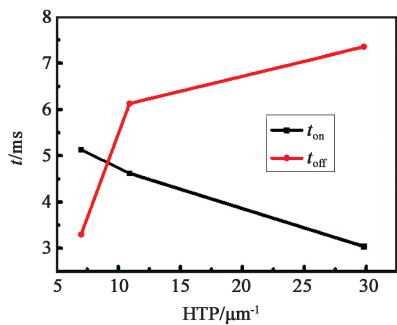


图 6 不同 HTP 值的液晶盒的动态响应时间图
Fig. 6 Dynamic response time of the cells dependent on the HTP

关闭时间为 3.3 ms,而 R1011 所对应的关闭时间为 7.35 ms。

另外,不同 HTP 值的手性剂对 PSCT 的迟滞宽度的影响如图 7 所示。随着手性剂的 HTP 值增大,形成了更加致密的聚合物网络,PSCT 的迟滞宽度 ΔV 也呈现上升趋势,但是由于盒厚较小,变化较小。(正向加电测试和反向加电测试时 50% 的最高透过率对应的电压值相减得到迟滞 ΔV ,即为 $V_{\text{down}} - V_{\text{up}}^{[16]}$ 。)

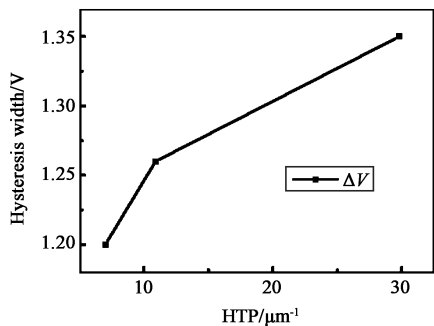


图 7 迟滞宽度随着 HTP 值的变化图
Fig. 7 Measured hysteresis width of the cells as a function of the value of HTP

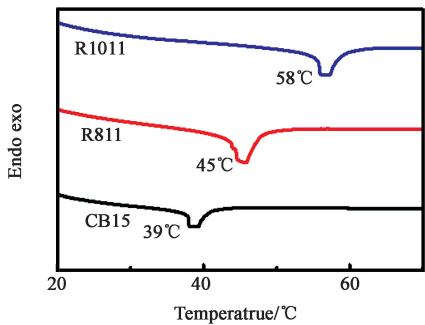


图 8 不同液晶混合物的 DSC 谱图
Fig. 8 DSC curves of different mixtures

图 8 是含有 CB15、R811 和 R1011 三种手性剂胆甾相液晶的 DSC 谱图。在升温过程中 HTP 值最小的 CB15 的曲线吸热峰最低,在 39 °C 附近从各向异性的液晶态转变为各向同性的液态,即清亮点。而 R811 和 R1011 的曲线清亮点分别为 45 °C 和 58 °C。清亮点升高,分子之间的粘滞性增加,响应变慢^[17]。粘滞不利于扩散从而导致形成的聚合物网络比较致密,聚合物网络的锚定作用力也较强,也导致了常黑 PSCT 较低的阈值(饱和)电压、较慢的响应时间以及较大的迟滞宽度。

4 结 论

研究了 HTP 值对于常黑模式的 PSCT 的聚合物网络形貌和光电性能的影响。当 HTP 值增大时,常黑 PSCT 的聚合物网络变得致密,网络的锚定作用力变大,阈值(饱和)电压随之下降,但也会导致更慢的响应速度和更大的迟滞宽度。通过合理添加不同的手性剂来改变聚合物网络对液晶分子的锚定作用,从而达到有效改善器件性能的目的。

参 考 文 献:

[1] DIERKING I, KOSBAR L L, AFZALI-ARDAKANI A, *et al.* Network morphology of polymer stabilized liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(17): 2454-2456.
[2] DIERKING I. Polymer network-stabilized liquid crystals [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(3): 167-181.
[3] YIN Y H, LI W B, CAO H, *et al.* Effects of monomer structure on the morphology of polymer network and the e-lectro-optical property of reverse-mode polymer-stabilized cholesteric texture [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(3): 1353-1357.
[4] 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]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2009, 502(1): 143-153.
- [5] KUMAR P, KANG S W, LEE S H. Advanced bistable cholesteric light shutter with dual frequency nematic liquid crystal [J]. *Optical Materials Express*, 2012, 2(8): 1121-1134.
- [6] MA J, SHI L, YANG D K. Bistable polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Applied Physics Express*, 2010, 3(2): 021702.
- [7] BAO R, LIU C M, YANG D K. Smart bistable polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Applied Physics Express*, 2009, 2(11): 112401.
- [8] DU F, GAUZA S, WU S T. Influence of curing temperature and high birefringence on the properties of polymer-stabilized liquid crystals [J]. *Optics Express*, 2003, 11(22): 2891-2896.
- [9] DIERKING I, KOSBAR L L, AFZALI-ARDAKANI A, *et al.* Two-stage switching behavior of polymer stabilized cholesteric textures [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(7): 3007-3014.
- [10] DIERKING I, KOSBAR L L, LOWE A C, *et al.* Polymer network structure and electro-optic performance of polymer stabilized cholesteric textures II. The effect of UV curing conditions [J]. *Liquid Crystals*, 1998, 24(3): 397-406.
- [11] 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.
- NIU H L, HUA Y K, SHI G F, *et al.* Effects of curing electric field frequency on electro-optic property of polymer-stabilized cholesterol texture [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 I. The influence of curing temperature [J]. *Liquid Crystals*, 1998, 24(3): 387-395.
- [13] 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]. *Liquid Crystals*, 1998, 24(3): 387-395.
- [14] 陆红波, 吴少君, 张超, 等. α -氰基取代二苯乙烯衍生物的合成与发光特性研究[J]. 发光学报, 2015, 36(9): 983-988.
- LU H B, WU S J, ZHANG C, *et al.* Synthesis and photoluminescence property of α -cyanostilbene derivatives molecules [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(9): 983-988. (in Chinese)
- [15] 陆红波, 张超, 吴少君, 等. 发光液晶材料的合成及发光特性研究[J]. 发光学报, 2015, 36(11): 1227-1232.
- LU H B, ZHANG C, WU S J, *et al.* Synthesis and photoluminescence property of luminescent liquid crystal material [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(11): 1227-1232. (in Chinese)
- [16] 吴诗聪. 液晶材料与应用[J]. 现代显示, 1995(2): 25-31.
- [17] HUANG C Y, KE S W, CHIH Y S. Electro-optical performance of polymer stabilized cholesteric texture cell; the influence of chiral dopant and monomer concentration [J]. *Optics Communications*, 2006, 266(1): 198-202.

作者简介: 徐超(1991—), 男, 江苏南通人, 硕士研究生, 主要从事液晶显示与成像方面的研究。E-mail: 1106569566@qq.com