

文章编号:1004-4213(2010)01-0029-4

聚合温度及铁电液晶有序度对单体转化率的影响*

唐先柱^{1,2}, 邹忠飞^{1,2}, 宣丽¹

(1 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:采用硫醇和丙烯酸的混合物作为反应单体, 利用红外光谱仪检测反应前后单体的 C=C 双键吸收峰的变化, 研究了温度对单体转化率的影响. 制备了单体含量为 10% 的聚合物稳定铁电液晶器件, 研究了铁电液晶有序度对单体的影响. 实验表明: 随着温度的增加单体的转化率增加, 随着铁电液晶有序度的增加单体的转化率增加; 在铁电液晶中单体的转化率主要受有序度的影响; 制备聚合物稳定铁电液晶器件最佳的聚合条件为近晶 A 相(SmA)下聚合.

关键词:聚合物稳定铁电液晶; 转化率; 有序度

中图分类号: O753+.2

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103901.0029

0 引言

铁电液晶显示以其快速的响应特性、高对比度, 展示出广阔的应用前景^[1-3]. 然而, 长期以来铁电液晶器件仍然停留在实验研究阶段, 其中一个主要原因是器件的稳定性很差. 当受到外界的撞击时会对器件造成不可恢复的缺陷, 大大限制了器件的应用范围. 1992 年荷兰飞利浦公司的 Hikmet 教授将单体材料混合于铁电液晶中, 然后用紫外光照射, 单体聚合后在铁电液晶中形成了聚合物网络, 这一发现解决了铁电液晶稳定性差的问题. 从此聚合物稳定铁电液晶器件 (Polymer Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Device, PSFLCD) 的研究受到了高度的重视^[4-5]. 这种器件改变了铁电液晶分子取向排列的方法, 从表面锚定取向排列改变为体内的锚定取向, 从而使液晶分子的转动由体内形成的聚合物网络限制, 使得铁电液晶器件的稳定性大大提高. Satoru Kawamoto 研究了单官能度和双官能度的丙烯酸单体对聚合物铁电液晶的影响^[6]; Hirokazu 等人研究了在相变的过程中施加交流电场对聚合物稳定铁电液晶排列的影响^[7]. 铁电液晶内的聚合物是通过预先掺杂在器件内部的单体通过在紫外光下聚合形成的, 未反应的单体作为杂质残留在铁电液晶内部, 降低了铁电液晶的自发极化值^[8]. 本文研究了聚合温度及铁电液晶的有序度对单体转化率的影响.

1 实验

本研究采用铁电液晶材料 ZLI-3654 (Merck), 自发极化值 $P_s = 29 \text{ nC/cm}^2$, 相序为: Iso(86 °C)-N * (76 °C)-SmA(62 °C)-SmC * (-30 °C), 锥角为 55° (25 °C). 单体采用 1, 6-己二硫醇 (1, 6-hexanedithiol, Aldrich) 和末端具有两个双键的新戊二醇二丙烯酸酯 (Neopentyl glycol diacrylate, NPGDA, Aldrich) 结构如图 1.

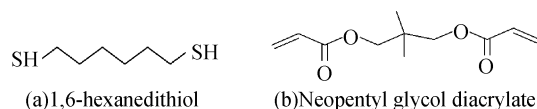


图 1 单体的分子结构

Fig. 1 Molecule structure of monomer

少量的单体掺入铁电液晶后, 混合材料仍然表现液晶相. 具有两个或两个以上双键的单体材料, 在热引发或光引发的情况下通过两个活性端基的相互交联而形成网络结构. 聚合反应完成后如果剩余大量的单体, 残留的单体类似于杂质会降低铁电液晶的自发极化值, 改变铁电液晶的相变温度, 所以减少聚合反应后残留的单体是很有必要的. 利用红外光谱仪测定反应前后 1640 cm^{-1} 处 C=C 双键吸收峰的变化量, 可以检测反应前后单体反应的量. 转化率是指反应的单体占起始单体的百分数. 转化率能够体现出聚合反应的反应程度, 以及聚合后残留在铁电液晶中单体的含量.

转化率的高低受到单体浓度、聚合温度、铁电液晶特性等因素的影响. 本文着重于聚合温度和铁电液晶对单体转化率的影响. 首先将硫醇和丙烯酸以 1:5 的比例混合均匀, 将混合物注入 CaF_2 基板制

* 国家自然科学基金(60736042, 50703039)资助

Tel: 0431-86176016

Email: txzciomp@163.com

收稿日期: 2008-12-22

修回日期: 2009-03-02

成的盒内,分别在 90 °C、80 °C、65 °C、45 °C、30 °C 进行聚合反应,利用红外光谱仪测定反应前后 1 640 cm^{-1} 处 C=C 双键的变化量,求出单体的转化率.

在单体和铁电液晶的混合物中,单体被铁电液晶所包围,单体分布受到铁电液晶的影响,必将影响单体的聚合特性.在铁电液晶中加入 10% 的单体,用磁力搅拌器搅拌 48 h,将混合均匀的单体和铁电液晶在各向同性态下注入由 CaF_2 基板制成的 10 μm 的盒内. CaF_2 基板作平行取向处理,降温速率为 1 °C/min. 分别在 90 °C、80 °C、65 °C、45 °C、30 °C 进行聚合反应,此时,铁电液晶分别处在 Iso、SmA、N*、SmC*、SmC*. 利用红外光谱仪测定反应前后 1 640 cm^{-1} 处 C=C 双键的变化量,求出单体的转化率.

2 实验结果与讨论

单体转化率随温度的变化曲线如图 2. 从图中可以看出随着温度的升高单体的转化率逐渐增大. 这是因为随着温度的升高单体的活性增加,参加反应的单体也增多,所以随着温度升高单体转化率逐渐升高. 图 3 为单体(质量百分比为 10%)在铁电液

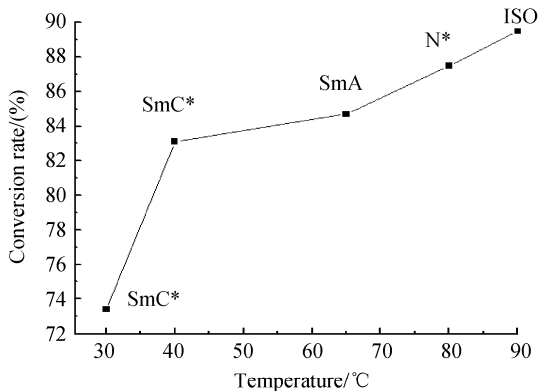


图 2 单体转化率和温度的关系

Fig. 2 Relationship between temperature and conversion rate

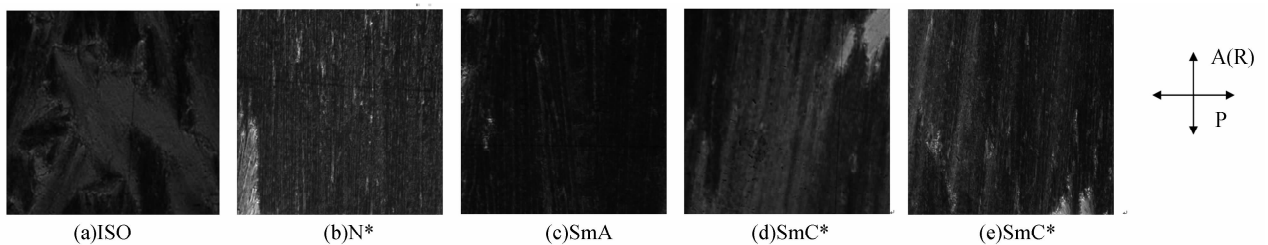


图 4 铁电液晶各相态的偏光显微镜照片

Fig. 4 Polarization microscopy image of ferroelectric liquid crystal

晶中的转化率,从图中可以看出单体转化率随着温度的升高逐渐降低. 这与单体未掺入铁电液晶之前,单体的转化率随温度的变化规律正好相反,从而表明铁电液晶对单体转化率起到了重要的作用.

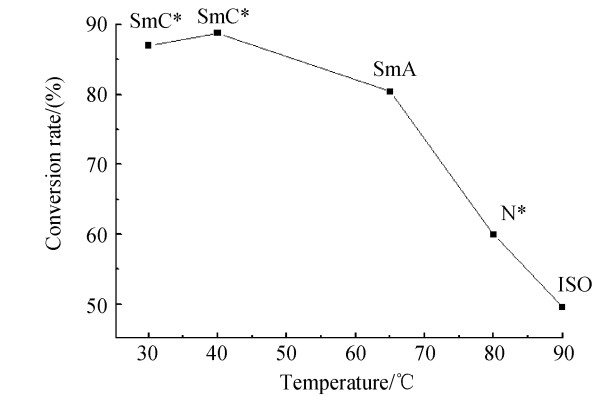


图 3 单体在铁电液晶中转化率和温度的关系

Fig. 3 Relationship between temperature and conversion rate in FLC

晶中的转化率,从图中可以看出单体转化率随着温度的升高逐渐降低. 这与单体未掺入铁电液晶之前,单体的转化率随温度的变化规律正好相反,从而表明铁电液晶对单体转化率起到了重要的作用.

图 4 为单体聚合时铁电液晶各相态的排列结构. (a) 为在 Iso 相聚合时铁电液晶的排列结构,器件内部出现焦锥结构. 在 Iso 相时铁电液晶为各向同性,分子的有序度为 0,此时单体和铁电液晶是随机分布的,没有一定的方向性. (b) 为在 N* 相下聚合时铁电液晶的排列结构. 随着温度的降低铁电液晶的有序度升高,铁电液晶分子沿一定的方向排列,但器件内部产生一定的缺陷,少量的单体掺入铁电液晶中,混合材料仍然表现为液晶相,此时液晶分子和单体分子的相互作用类似于宾主效应. 在铁电液晶的作用下单体分子能沿液晶分子的长轴排列^[9-10]. (c) 为在 SmA 相聚合时铁电液晶的排列结构,在 SmA 相铁电液晶的有序度进一步提高. 从图中可以看出器件呈现较好排列,这说明铁电液晶分子的沿摩擦方向定向排列,有序度较 N* 相有了较大的提高,此时单体的排列也更加有序,单体的转化率也有了较大的提高. (d) 和 (e) 为在 SmC* 相聚合

由分析可以发现单体的转化率是随着铁电液晶有序度的增加而增加的. 未掺入铁电液晶之前随着温度的升高单体的转化率增加,但当单体加入铁电液晶后单体受到温度和铁电液晶的共同作用. 由于单体

的含量较少,单体分子被大量的铁电液晶包裹着,也必然受到铁电液晶的作用.随着温度的降低铁电液晶排列得更加有序,单体排列得更加有序.单体是线性的,使得单体分子容易平行于铁电液晶分子排列,并且C=C双键位于单体的两端,聚合时C=C双键之间的接触几率大大增加,转化率也随着有序度的增加逐渐增加.所以当单体在铁电液晶中发生聚合时,铁电液晶的有序度对单体转化率影响起到了主要作用.从讨论可以得出:最佳的聚合条件应在SmA.因为铁电液晶分子的排列状态影响单体的排列状态,此时,在SmA铁电液晶分子呈有规则的层状排列,分子指向一致.单体的分布更加有方向性,聚合后产生的聚合物条带也更加整齐,另外,此时聚合单体的转化率也较高.

3 结论

本文通过单体转化率和温度的关系,实验发现随着温度的升高单体的转化率逐渐增大.将单体掺入铁电液晶中,讨论了铁电液晶对单体转化率的影响,分析了铁电液晶对单体的作用.结果表明随着温度的降低铁电液晶的有序度提高,单体排列得更加有序,转化率随着有序度的增加逐渐升高.为了得到较好的聚合物形貌和较高的单体转化率,制备聚合物稳定铁电液晶的最佳条件为SmA.

参考文献

- [1] CLARK N A, LAGERWALI S T. Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 1980, **36**(11):899-901.
- [2] WU Ri-na, PENG Zeng-hui, XUAN Li, *et al.* Alignment control of a ferroelectric liquid crystal with the phase sequence of N*-Sc* [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2004, **19**(6):427-430.
乌日娜,彭增辉,宣丽,等. N*-SmC* 相变铁电液晶的排列[J].
- 液晶与显示, 2004, **19**(6):427-430.
- [3] HUANG Xi-min. Thresholdless of ferroelectric liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2001, **16**(2):81-90.
黄锡珉. 无阈值铁电液晶[J]. 液晶与显示, 2001, **16**(2):81-90.
- [4] HIKEMIT R, BOOTS H, MICHELSEN M, *et al.* Ferroelectric liquid crystal gels-network stabilized ferroelectric liquid crystal[J]. *Liq Cryst*, 1995, **19**(1):65-76.
- [5] LI Jing, ZOU Zhong-fei, XUAN Li, *et al.* Polymer stabilized ferroelectric liquid crystal display with flexible photosensitive monomer dimethacrylate [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2007, **22**(1):6-10.
李静,邹忠飞,宣丽,等. 柔性双官能团聚合物制备网络稳定铁电液晶器件[J]. 液晶与显示, 2007, **22**(1):6-10.
- [6] KAWAMOTO S, OH-KOCHI M, KUNDU S, *et al.* Polymer-stabilized V-mode FLCs and their application to color sequential fullcolor LCDs[J]. *Displays*, 2004, **25**(1):45 - 47.
- [7] FURUE H, MIYAURA H, HATANO J. Polymer stabilized ferroelectric liquid crystals photocured under the application of a bipolar AC field[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2006, **19**(2):163-168.
- [8] KUNDU S, RAY T, ROY S K, *et al.* Effect of UV curable polymer on the dielectric & electro-optic properties of ferroelectric liquid crystal[J]. *Ferroelectrics*, 2003, **282**(1):239-248.
- [9] LI Jian-jun. Study of V-shape electric-optic characteristics of polymer stabilized ferroelectric liquid crystals[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2000:35-37.
李建军. 网络稳定铁电液晶中“V”字型电光特性的研究[D]. 长春:中国科学院长春光机所, 2000:35-37.
- [10] WU Ri-na. Study on the alignment of ferroelectric liquid crystal[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2005:44-46.
乌日娜. 铁电液晶排列特性的研究[D]. 长春:中国科学院长春光机所, 2005:44-46.

Effects of Polymerization Temperature and Orientation Order of Ferroelectric Liquid Crystal on Monomer Conversion Rate

TANG Xian-Zhu^{1,2}, ZOU Zhong-Fei^{1,2}, XUAN Li¹

(1 *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*)

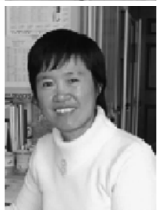
(2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Using thiol and acrylate as monomer, the absorption peaks of ene before and after polymerization are studied using FTIR spectrometer. The relationship of conversion rate and temperature is studied. A polymer stabilized ferroelectric liquid crystal device (PSFLCD) is fabricated and the amount of monomer is 10%. The relationship between conversion rate and orientation order of ferroelectric liquid crystal is studied. It shows that, the conversion increases with the increase of temperature and the orientation order of ferroelectric liquid crystal. The conversion rate is dominated by the orientation order of ferroelectric liquid crystal, and SmA is the best polymerization when fabricating a polymer stabilized ferroelectric liquid crystal device.

Key words: Polymer Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal(PSFLCD); Conversion rate; Orientation order



TANG Xian-zhu was born in 1979. He is pursuing the Ph. D. degree at Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences. His research interests focus on ferroelectric liquid crystal device.



XUAN Li was born in 1957. She is a doctoral tutor her researches include liquid crystal adaptive optics, liquid crystal device physics, liquid crystal materials, etc.