

文章编号: 0253-2239(2008)09-1757-04

# 聚合物分散液晶增强散射的理想模型

于天池<sup>1</sup> 范志新<sup>2\*</sup> 张翠云<sup>2</sup> 李 婧<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 大连交通大学数理系, 辽宁 大连 116028; <sup>2</sup> 河北工业大学应用物理系, 天津 300130)

**摘要** 介绍聚合物分散液晶技术新进展,应用光学原理对液晶微滴增强散射问题进行研究,提出液晶微滴最佳间距判据,液晶微滴间隔处聚合物材料光学厚度满足增反膜条件;提出液晶微滴最佳直径判据,液晶微滴直径满足双折射相消干涉条件;提出聚合物与液晶最佳配比的计算方法,应用晶体学原子堆积致密度知识给出最佳配比的计算结果。建立一种聚合物分散液晶增强散射的理想模型,进而从更基本的光学原理出发对异常散射理论模拟计算和实验上确定的液晶微滴最佳直径和聚合物与液晶最佳配比问题给出十分简单明确的理论解释。

**关键词** 光学材料; 聚合物分散液晶; 微滴; 最佳直径; 最佳配比; 理想模型

**中图分类号** O438 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082809.1757

## Ideal Model of Polymer Dispersed Liquid Crystal for Enhanced Scattering

Yu Tianchi<sup>1</sup> Fan Zhixin<sup>2</sup> Zhang Cuiyun<sup>2</sup> Li Jing<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Mathematics and Physics, Dalian Jiaotong University, Dalian, Liaoning 116028, China)  
(<sup>2</sup> Department of Applied Physics, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

**Abstract** The new progress of polymer-dispersed liquid crystals technology is introduced, and the enhanced scattering of liquid crystal micro-droplets is studied by optical principle. The criterion is proposed for both the optimum distance and the optimum diameter of liquid crystal micro-droplets, respectively. Using the two criteria, the condition of reflection increasing film for the optical thickness of polymer located at the spacing of the adjacent liquid crystal micro-droplets, and the condition of birefringence destructive interference for the diameter of liquid crystal micro-droplets are satisfied. The method of calculating the optimum mixture ratio of polymer and liquid crystal is proposed, and the results are given according to the space filling efficiency of atomic packed in crystallography. With an ideal model of enhanced scattering of polymer-dispersed liquid crystals, the anomalous scattering computation and experimental results for the liquid crystal micro-droplets diameter, and the mixture ratio of polymer and liquid crystal are explained theoretically in the simple and clear ways.

**Key words** optical materials; polymer dispersed liquid crystal; micro-droplet; optimum diameter; optimum mixture ratio; ideal model

## 1 引 言

聚合物分散液晶(PDLC)在调光玻璃,大面积显示屏,相位光栅等很多领域具有实际应用与开发前景,是液晶器件研究者长期以来关注的一个课题<sup>[1~10]</sup>。一般典型的PDLC由于聚合物对液晶微滴有强锚定作用,界面处液晶分子的排列状态会与微滴内部的液晶分子的排列状态不同,造成散射态

(off态)膜不够白,透明态(on态)膜也不够透亮。随着技术的进步,对聚合物进行改性,现在散射态很白,驱动电压很低的PDLC产品也已经出现,成为电子纸方案有力竞争者。PDLC膜对光的散射本领与液晶微滴尺寸,聚合物与液晶混合比例,液晶双折射率与聚合物折射率的匹配,膜的厚度等几方面因素相关。一般通过实验进行优化,确定这些参数。

收稿日期: 2007-12-10; 收到修改稿日期: 2008-04-22

基金项目: 辽宁省教育厅科技项目(05L045)和河北省高校重点学科建设项目资助课题。

作者简介: 于天池(1957—),女,教授,主要从事大学物理教学与液晶物理等方面的研究。

E-mail: yutianchi9127@yahoo.com.cn

\* 通信联系人。E-mail: zxfan@hebut.edu.cn

液晶微滴控制在  $1\sim 4\ \mu\text{m}$  大小, 聚合物和液晶的混合比例是  $1:1$  左右为好。一般研究微粒散射问题的方法是米氏散射理论, 根据微粒尺寸大小也可以采取瑞利散射(微粒尺寸远小于波长)与夫朗和费散射(微粒尺寸远大于波长)等近似理论。由于液晶微滴尺寸在波长同数量级, 常见的是应用异常散射理论作模拟计算。但是这样的理论分析并没有明确回答诸如液晶微滴最佳直径和聚合物与液晶混合最佳比例等问题, 本文对此从更基本的光学干涉原理出发另辟蹊径加以讨论。

## 2 理 论

### 2.1 液晶微滴最佳间距的判据

制备过程中, 如果液晶微滴间距太小, 则液晶微滴之间容易发生连通; 液晶微滴间距太大, 则一定液晶微滴密度变小。在薄膜厚度给定条件下, 液晶微滴密度大, 光被散射的次数多, 自然散射就强; 相反液晶微滴密度小, 光被散射的次数少, 显然散射就弱。光学中薄膜干涉理论指出, 薄膜折射率  $n$ , 上方折射率  $n_1$ , 下方折射率  $n_2$ ,  $n_1 > n_2 > n$  时, 反射光程差满足下式时光强干涉极大:

$$2nh = m\lambda, \quad (1)$$

式中  $n$  为材料折射率,  $h$  为薄膜厚度,  $m$  为干涉级次,  $\lambda$  是所考察的波长。液晶微滴中液晶分子排列有几种方式, 如辐射状径向垂面排列(Radial)和轴向平行排列(Axial)以及西瓜状双极沿面排列(Bipolar)等, 如图 1 所示。本文以双极沿面排列为例进行讨论。取液晶微滴为球形, 当考虑液晶微滴间距时, 可以把两个液晶微滴之间的聚合物当作局部厚度均匀的薄膜, 如图 2 所示。为了使散射增强, 就是透射减弱, 反射光强干涉增强。取聚合物折射率  $n_p = 1.5$ , 干涉级次  $m = 1$ , 取可见光中心波长  $\lambda = 0.54\ \mu\text{m}$ , 则得到薄膜厚度  $h = 0.18\ \mu\text{m}$ 。两个液晶微滴中心连线之间的反射光线干涉增强, 必然透射光强减弱。其它光线由于在界面处发生偏转对透射光强贡献小, 对散射光强贡献大, 显然仅从这个原理考虑就足以判断液晶微滴间距最佳取值应是  $h = \lambda/2n_p$ 。

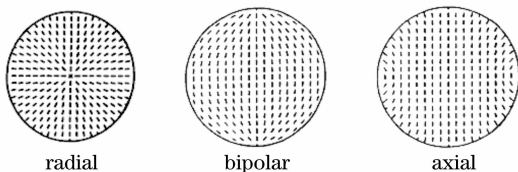


图 1 液晶微滴中分子排列形状

Fig. 1 Droplet configuration of liquid crystal molecules

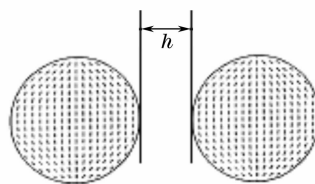


图 2 液晶微滴间隔示意图

Fig. 2 Spacing between liquid crystal micro-droplets

### 2.2 液晶微滴最佳直径的判据

制备过程中, 如果液晶含量少, 液晶析出时间短, 液晶微滴直径小, 析出不充分, 虽然液晶微滴直径小可以用液晶微滴密度大, 使关态散射效果好, 但是由于聚合物对液晶的强锚定作用, 小直径的液晶微滴带来驱动电压增大以及开态不够透明的不利影响; 相反如果液晶含量多, 液晶析出时间长, 析出充分。液晶微滴直径大, 虽然会使驱动电压低些, 开态透明性好, 但是液晶微滴密度变小, 使关态散射效果不好, 也不可取。散射态时, 由于聚合物折射率  $n_p$  与液晶微滴平均折射率  $\bar{n}$  [ $\bar{n} = (n_o + n_e)/2$ ] 之间有差异, 在界面处折射率突变, 造成光散射。液晶材料具有双折射性质, 偏振光在液晶中传播会有偏振光干涉效应, 相干光强表达式可以写成

$$I = I_0 \cos^2 \frac{\delta}{2} = I_0 \cos^2 \left( \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \right), \quad (2)$$

式中  $I$  为干涉光强,  $I_0$  为入射光强,  $\delta$  为相位差,  $\Delta n$  为液晶双折射差,  $d$  为干涉距离,  $\lambda$  为波长。显然使干涉最弱的距离满足相位差等于  $\pi/2$ ,  $\Delta n d / \lambda = 1/2$ , 即  $d = \lambda / (2\Delta n)$ 。对于双极沿面排列而言, 由于不同的液晶微滴中液晶分子指向矢随机分布, 液晶双折射差不应简单地取为  $\Delta n = n_e - n_o$ , 而应取  $\Delta n = \bar{n} - n_o = (n_e - n_o) / 2$ 。设液晶双折射率  $n_e = 1.7$ ,  $n_o = 1.5$ ,

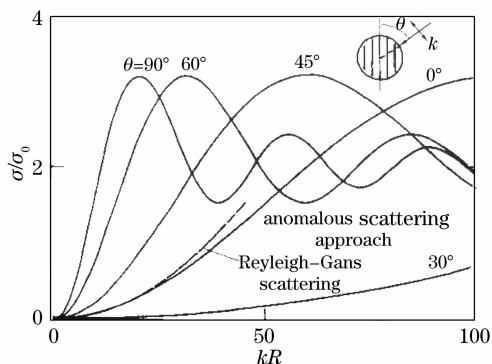


图 3 异常散射近似计算液晶微滴光散射截面与微滴半径的关系

Fig. 3 Relationship between scattering cross section and radii of the droplets according to anomalous scattering approach theory

则  $\Delta n = 0.1$ , 取可见光中心波长  $\lambda = 0.55 \mu\text{m}$ , 则得到液晶微滴直径  $d = 2.75 \mu\text{m}$  ( $R \approx 1.38 \mu\text{m}$ )。虽然 PDLC 膜工作模式不需要偏光片, 但是考虑自然光经过偏光片光强减半, 反过来也可以假设自然光等效为两倍的某个方向的偏振光强, 当自然光经过液晶微滴时, 一半光强不变化, 另一半光强在受双折射干涉调制。根据液晶双折射原理判断液晶微滴最佳直径为  $d = \lambda / (2\Delta n)$  还是合理的。文献[1]提供了根

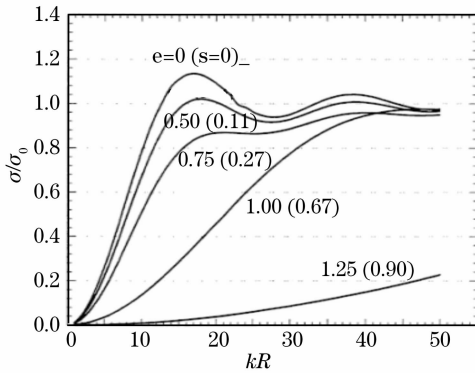


图4 不同电场下液晶微滴光散射截面与微滴半径的关系

Fig. 4 Calculated film averaged scattering cross section versus  $kR$  for various electric fields

表1 聚合物与液晶最佳混合比例计算数据

Table 1 Calculated data of the optimum mixture ratio of polymer and liquid crystal

Lattice	Efficiency of space filling	Volume of crystal cell	Volume of liquid crystal micro-droplets	Mixture ratio
Face-centred-cubic	0.72	$(\sqrt{2}D)^3$	$(2\pi/3)d^3$	0.41:0.59
Body-centred-cubic	0.68	$[2\sqrt{3}/3]D^3$	$(\pi/3)d^3$	0.44:0.56
Simple-cubic	0.52	$D^3$	$(\pi/6)d^3$	0.57:0.43

几种堆积方式给出聚合物与液晶混合比例范围在  $0.4:0.6 \sim 0.6:0.4$  之间, 面心立方密堆积的混合比例最大, 液晶多容易出现大尺寸的微滴, 使散射本领下降; 简单立方堆积的混合比例最小, 液晶少微滴的尺寸小, 液晶微滴的间距变大, 也会使散射本领下降。聚合物分散液晶膜中液晶微滴可能是各种堆积方式的混合体, 平均起来聚合物与液晶混合比例最佳值自然就是  $0.5:0.5$ , 即 1 比 1 左右。

### 3 模 型

根据上述理论分析, 可以建立一种聚合物分散液晶增强散射的理想模型。聚合物与液晶之间是弱锚定, 按照聚合物与液晶混合比例在  $0.5:0.5$  时, 容易制备出液晶微滴的间距是  $h = \lambda / 2n_p \approx 0.18 \mu\text{m}$ , 液晶微滴的直径是  $d = \lambda / 2\Delta n \approx 2.7 \mu\text{m}$  的 PDLC 样品。考虑到可见光的光谱范围 ( $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ), 如

据异常散射近似计算出的双极排列向列相液晶微滴的光散射截面与微滴半径的关系, 如图 3 所示。在  $90^\circ$  散射角, 波矢与微滴半径之积 ( $kR$ ) 取大约 20 左右时散射截面有极大值, 对应的液晶微滴半径约为  $R \approx 1.75 \mu\text{m}$ 。但文献[2]中如图 4 所示给出了不施加电场时波矢与微滴半径之积 ( $kR$ ) 取大约 17 时散射截面有极大值, 对应的液晶微滴半径约为  $R \approx 1.4 \mu\text{m}$ 。与本文结果  $R \approx 1.38 \mu\text{m}$  已经十分相近。

### 2.3 聚合物与液晶最佳混合比例的计算

聚合物与液晶混合比例, 通常控制在 1 比 1 左右范围。在明确液晶微滴间距和液晶微滴直径的条件下, 可以根据几何关系对于聚合物与液晶混合的比例范围给予合理的解释。假设液晶微滴直径  $d$ , 液晶微滴间距  $h$ , 令

$$D = d + h, \quad \frac{d}{D} = \frac{\lambda / 2\Delta n}{\lambda / 2\Delta n + \lambda / 2n_p} \approx \frac{15}{16},$$

用直径为  $D$  的圆球按不同的堆积方式填满 PDLC 膜。由晶体结构知识可知各种堆积方式中密堆积的致密度最大, 以面心立方和体心立方及简单立方堆积为例进行估算, 所得数据列于表 1 中。其中液晶比例按致密度与  $(d/D)^3$  乘积计算得到。

果取  $h = (0.2 \pm 0.07) \mu\text{m}$ ,  $d = (3 \pm 1) \mu\text{m}$ , 更有利于广谱散射。当采用更大双折射差液晶材料时, 最佳取值将做相应调整。实际上 PDLC 膜中液晶微滴的间距和直径显然是具有一定分布规律的, 如果其平均值控制在本文给出的数值上, 期望将有最强的散射本领。这样的 PDLC 薄膜散射态时, 聚合物与液晶界面处折射率的突变引起光的散射增强, 液晶微滴间距满足使光干涉相消条件, 也减少透射光强, 液晶微滴直径满足使偏振光干涉相消条件, 进一步降低透射光强。开态时, 聚合物与液晶之间弱锚定有利于全体液晶分子都转动到电场方向, 使液晶折射率与聚合物折射率达到完全匹配, 增强透光性。总之, 关态时增强散射使薄膜更白, 开态时增强透射使薄膜更透明, 是提高 PDLC 对比度的关键所在。

### 4 结 论

应用光学基本原理对液晶微滴增强散射问题进

行研究,提出液晶微滴最佳间距判据,液晶微滴间隔处聚合物材料光学厚度满足增反膜条件,最佳间距是  $h = \lambda / 2n_p \approx 0.18 \mu\text{m}$ ;提出液晶微滴最佳直径判据,液晶微滴直径满足双折射相消干涉条件,最佳直径是  $d = \lambda / 2\Delta n \approx 2.7 \mu\text{m}$ ;应用晶体学原子堆积致密度知识给出聚合物与液晶最佳配比的计算方法,计算结果得到配比范围在 0.4:0.6~0.6:0.4 之间,最佳配比 1:1。本文所建立的聚合物分散液晶增强散射的理想模型所给出的液晶微滴最佳直径理论计算结果与文献[1,2]的异常散射理论模拟计算和实验结果十分相近,并且对聚合物与液晶最佳配比问题也能给出明确的理论解释。

### 参 考 文 献

- 1 Wang Xinjiu. *The Optics of Liquid Crystal and the Liquid Crystal Displays* [M]. Beijing: Science Press, 2006  
王新久. 液晶光学和液晶显示[M]. 北京: 科学出版社, 2006
- 2 Wei Wu. Single and multiple light scattering studies of PDLC films in presence of electric fields[D]. Kent State University: Thesis of Phd. 1999. 22~65
- 3 Huang Ziqiang, Yang Wenjun, Zen Bo *et al.*. Modification of scattering theory on powered nematic droplets and parameter fitting[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(5): 689~693  
黄子强, 杨文君, 曾 勃 等. 激励态向列微滴散射理论的修正及其参量拟合[J]. 中国激光, 2005, **32**(5): 689~693
- 4 Ruang Shengping, Ma Ji, Liu Yonggang *et al.*. Preparation of novel polymer dispersed liquid crystal grating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(3): 369~372  
阮圣平, 马 骥, 刘永刚 等. 新型聚合物分散液晶相位光栅的制备[J]. 光学学报, 2004, **24**(3): 369~372
- 5 Zheng Jihong, Zhong Yangwan, Cai Mingrong *et al.*. Fabrication of electrical-controlled polymer dispersed liquid crystal switchable-focus holographic lens[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(6): 1107~1110  
郑继红, 钟阳万, 蔡明荣 等. 电控聚合物分散液晶变焦全息透镜制作[J]. 光学学报, 2007, **27**(6): 1107~1110
- 6 Zheng Jihong, Gu Lingjuan, Zhuang Songlin *et al.*. Design and simulation of dynamic gain equalizer based on holographic polymer dispersed liquid crystal volume grating[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(8): 1087~1091  
郑继红, 顾玲娟, 庄松林 等. 基于全息聚合物液晶光栅的动态增益均衡器的设计与模拟[J]. 中国激光, 2006, **33**(8): 1087~1091
- 7 Han Jiancong, Huang Ziqiang. Study on electro-optic characteristic for the flexible display cell of polymer dispersed liquid crystal[J]. *Experiment Science and Technology*, 2006, (Suppl.): 57~60  
韩健聪, 黄子强. 聚合物分散液晶的柔性显示单元电光特性研究[J]. 实验科学与技术, 2006 (增刊): 57~60
- 8 Wang Mingzhe, Bai Ruke, Zou Yingfang *et al.*. Preparation and studies on the properties of polymer network dispersed liquid crystal composite films [J]. *J. Functional Polymers*, 1997, **10**(4): 449~455  
王鸣哲, 白如科, 邹应芳 等. 聚合物网络分散液晶复合膜的制备与性能研究[J]. 功能高分子学报, 1997, **10**(4): 449~455
- 9 Zhou Huilin, Pan Caiyuan. Preparation of polymer dispersed liquid crystalline based on epoxy resin and its electro-optic properties[J]. *J. Functional Polymers*, 1998, **11**(9): 488~492  
周慧琳, 潘才元. 环氧树脂基 PDLC 膜的制备及其电光性能研究[J]. 功能高分子学报, 1998, **11**(9): 488~492
- 10 Ren Hongwen, Huang Ximin, Ling Zhihua *et al.*. Orientation effects of liquid crystal molecules under electric field in PDLC films[J]. *Chin. J. Liquid Crystals and Displays*, 1998, **13**(1): 33~39  
任烘文, 黄锡珉, 凌志华 等. 聚合物分散液晶膜中液晶分子的电场取向效应[J]. 液晶与显示, 1998, **13**(1): 33~39