

# 聚合物分散液晶膜的压光效应

范志新<sup>1</sup> 解一军<sup>2</sup> 魏向东<sup>1</sup> 解会杰<sup>1</sup> 宋新华<sup>1</sup> 王 丹<sup>1</sup> 孙玉宝<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>河北工业大学应用物理系, 天津 300401)  
(<sup>2</sup>河北工业大学高分子化工系, 天津 300130)

**摘要** 报道了一种聚合物分散液晶(PDLC)膜在压力作用下从散射膜变为透明膜的实验现象,建议称之为 PDLC 膜的压光效应。介绍了与压光效应相关的 PDLC 的应变液晶、剪切液晶和拉伸液晶等概念;给出 PDLC 压光效应膜样品照片,偏光显微镜照片,电光特性光谱分析和压光效应光谱分析。提出 PDLC 膜压光效应的原理猜想,给出对 PDLC 膜光学性质的重新认识,认为只要每个液晶微滴中液晶分子取向一致了,无论不同微滴间液晶分子取向一致与否,PDLC 膜都将透明。PDLC 膜压光效应将对液晶基础科学提出新课题,将在许多不用加电的新型压光器件(按压窗、功能玻璃和光纤压力传感器等)领域有应用前景。

**关键词** 薄膜;聚合物分散液晶;应变液晶;压光效应;液晶微滴;光谱分析

**中图分类号** O433;O753 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0131005

## Piezo-Optical Effect of Polymer Dispersed Liquid Crystal Films

Fan Zhixin<sup>1</sup> Xie Yijun<sup>2</sup> Wei Xiangdong<sup>1</sup> Xie Huijie<sup>1</sup> Song Xinhua<sup>1</sup>  
Wang Dan<sup>1</sup> Sun Yubao<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Applied Physics, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)  
(<sup>2</sup>Department of Polymer Chemical Industry, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract** It is reported that polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films are transparency when pressed, and it is called piezo-optical effect of PDLC films. The concepts of stressed liquid crystal, sheared liquid crystal and stretched liquid crystal for PDLC films are described respectively. The pictures of piezo-optical effect, polarized photographs of PDLC films, spectral analysis of electro-optical property and spectral analysis of piezo-optical effect are given. The principle of piezo-optical effect of PDLC films is also proposed, which believes that only if liquid crystal molecules in each micro-droplet are well orientated, the PDLC films will show transparency, no matter liquid crystal molecules in different droplets are well orientated or not. The piezo-optical effect of PDLC films poses questions to basic sciences of liquid crystal and may be applied in a lot of new press-optical applications without electricity (press-windows, functional glass, optical fiber press sensor, etc.).

**Key words** thin films; polymer dispersed liquid crystal; stressed liquid crystals; piezo-optical effect; liquid crystal micro-droplet; spectral analysis

**OCIS codes** 310.6860; 160.5470; 160.3710

## 1 引 言

聚合物分散液晶(PDLC)是由聚合物与液晶构成的复合功能材料,微米尺寸的液晶微滴分布在透明的聚合物薄膜中,通过施加和去掉电场达到透光和散射的“开”与“关”,在光阀、全息光栅和大屏幕及柔性显示等领域都有研究意义和实用价值,20 多年

来其电光特性已经被深入地研究过<sup>[1~10]</sup>。近年来出现的应变液晶(SLC)是对 PDLC 膜或聚合物网络液晶膜(PNLC)施加剪切、拉伸或压缩应力之下引起新的电光特性并在快速响应大相位延迟片、光栅常数随压力变化的全息光栅、散射滤光片和散射偏光片等器件上具有特殊应用而引起人们的关

收稿日期: 2010-05-10; 收到修改稿日期: 2010-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(10704022,10974042)资助课题。

作者简介: 范志新(1960—),男,博士,教授,主要从事液晶物理方面的研究。E-mail: zxfan@hebut.edu.cn

注<sup>[11~14]</sup>。关于应变液晶的研究表明,拉伸或剪切形变会引起 PDLC 膜从散射变为半透明的现象,在于液晶微滴从圆球变长椭球而取向,或者液晶微滴从圆球变斜长椭球而取向,不同液晶微滴也都沿拉伸或剪切方向一致取向而使 PDLC 半透明。其实不仅如此,对 PDLC 膜表面施加压力也会引起透光现象,本文报道了这种 PDLC 膜的压光效应<sup>[15]</sup>。

## 2 样品制备与实验方法

实验中使用的液晶为 PDLC005(石家庄鹿泉新型电子材料厂),其双折射  $n_o=1.517$ ,  $n_e=1.723$ ,所用预聚合物是烷氧基壬苯基丙烯酸酯(质量分数为 20%)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(质量分数为 70%)、链转移剂 2-巯基乙醇(质量分数为 5%)和光引发剂 1173(质量分数为 5%)等。

实验中样品制备过程:将液晶与预聚合物以 2.5:1 的质量百分比进行混合,之后将混合物滴在一片氧化铟锡(ITO)玻璃上,盖上另一片 ITO 玻璃。这两片 ITO 玻璃系由重叠面积为  $3\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ ,间隙为  $6\text{ }\mu\text{m}$  的液晶空盒刨开,擦掉盒内衬垫粉,仍保留边框胶痕迹的玻璃,玻璃片内表面原有的聚酰亚胺(PI)取向层已经被擦拭破坏掉。把夹着混合物的两片玻璃置于 25 W 紫外光中进行紫外固化,固化时间仅约为 2 min。一般情况下制备 PDLC 时液晶与预聚合物以大约 1:1 的质量百分比进行混合,而在实验预聚合物配方的样品制备中,如液晶比例低(液

晶:预聚合物小于 2:1)则样品发黄而且散射态也漏光;如液晶比例过高(液晶:预聚合物大于 3:1)则上下玻璃基板黏结不住。

实验方法是在样品上施加电压和施加压力,用偏光显微镜观察织构,用紫外-可见分光光度计测试电光特性曲线和压光特性曲线。

## 3 实验现象

样品制备出后呈散射态的毛玻璃外观,看到有挤出在盒外表面残留的粘液,用软纸擦拭,样品由于受压而变得半透明,停止擦拭样品又逐渐变回散射状态。直接用手指夹压玻璃,重又看到 PDLC 样品从散射态转变为半透明态,撤掉压力则恢复散射态。对样品施加电压,变得十分透明,撤掉电压则恢复散射态。样品的散射态,施加电压的透明态和施加按压的半透明态照片如图 1 所示。图 1(a)呈散射态,PDLC 膜不加电场散射态雾度  $H>90\%$ ;图 1(b)为施加电压后的透明态,PDLC 膜加电场透明态  $T>85\%$ ;图 1(c)为施加按压后的透明态,PDLC 膜加压力透明态  $T\approx 50\%$ 。照片后方不到 1 cm 处放置某杂志,透明态时可以看清杂志封面小狗图片。

如图 2 所示,用一对钢圈从前后两面夹住样品,再用手按压钢圈,使纯压力均匀施加到样品上,以消除剪切应力作用影响。这时 PDLC 样品呈半透明,用偏光片在样品与观察者眼睛之间转动,看不出有显著的偏光作用。



图 1 压光效应聚合物分散液晶样品照片。(a)散射态(雾度  $H>90\%$ ), (b)施加电压的透明态(透射比  $T>85\%$ ), (c)施加按压应力的透明态(透射比  $T\approx 50\%$ )

Fig. 1 Photographs of piezo-optical effect samples. (a) scattering state ( $H>90\%$ ), (b) voltage applied transparent state ( $T>85\%$ ), (c) press applied semi-transparent state ( $T\approx 50\%$ )

如图 3 所示,当去掉钢圈对 PDLC 样品施加剪切应力,则样品更容易变得半透明,而转动偏光片就有显著的偏光作用,当偏光片光轴与剪切应力方向一致时样品半透明,当偏光片光轴与剪切应力方向垂直时样品透光但不透明,表明剪切 PDLC 样品有散射偏光片功能。

压光效应样品散射态偏光显微镜照片如图 4 所示。施加电场透明态在正交偏光场看是暗态,施加

剪切应力半透明态和施加按压应力半透明态在正交偏光场的照片与散射态照片差别不大,原因是液晶微滴中的液晶分子沿面排列时是有双折射差的,所以在正交偏光场看不是暗态。同样液晶与预聚合物混合有压光效应的 PDLC 膜与没有压光效应的 PDLC 膜偏光显微镜照片也没有特殊区别(有关 PDLC 压光效应膜的偏光显微镜方法研究另文详细报道)。

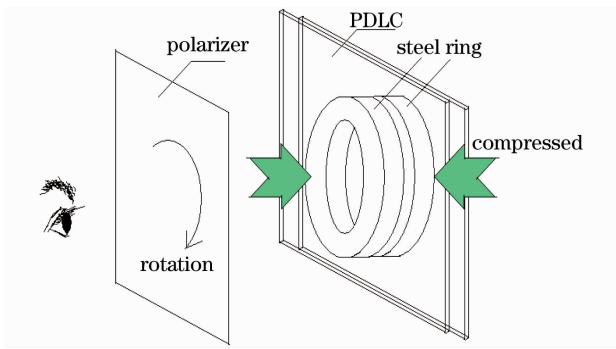


图 2 压光效应实验示意图

Fig. 2 Experimental setup of piezo-optical

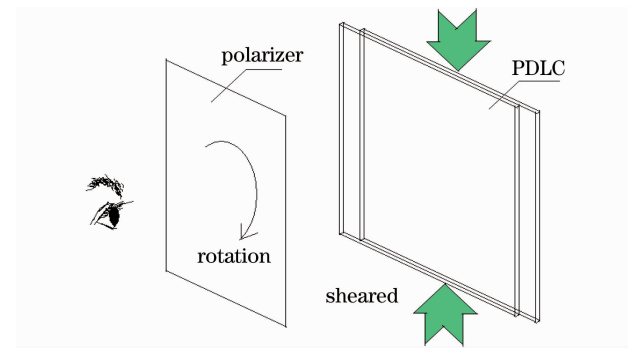


图 3 剪切效应实验示意图

Fig. 3 Experimental setup of sheared liquid crystals effect

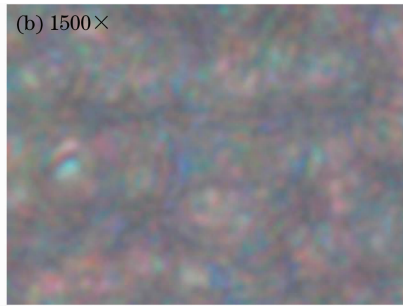
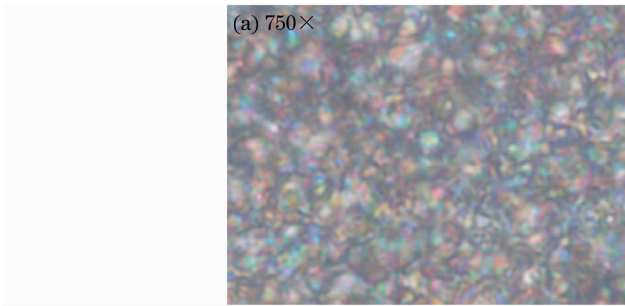


图 4 PDLC 样品散射态偏光显微镜照片

Fig. 4 Polarized micrographs of PDLC films in scattering state

对样品加电压,电源为交流调压器,用紫外-可见分光光度计测试电光特性曲线,如图 5 所示。从实验曲线上可以看出,对绿光(550 nm)而言,当电压加到 50 V 时有高达 85% 的透射比。对样品加压力,用弹簧秤测量手指压力(条件所限不能准确定量),用紫外-可见分光光度计测试压光特性曲线,如图 6 所示。实验发现,样品在约 5 kg 压力作用下开始透明,约 20 kg 压力时透射比几乎达到饱和。从实验曲线上可以看出,对绿光(550 nm)而言,当压力加大到约 20 kg 时有接近 50% 的透射比。实验发现 PDLC 膜的软硬程度取决于预聚合物配方和固化过程工艺,同样的配方,不同的固化条件,只有固化时间比较短的又能粘结住的样品容易看到压光

效应,多数充分固化的样品是压不透光的,说明充分固化后就很难硬,不像软橡胶,很像硬塑料。样品是紫外光固化,经过这一年多时间室内放置仍具备比较稳定的压光效应,说明样品 PDLC 膜层没有变硬。PDLC 样品紫外透射比很低,红外透射比很高,实验曲线只选用了可见光波段。

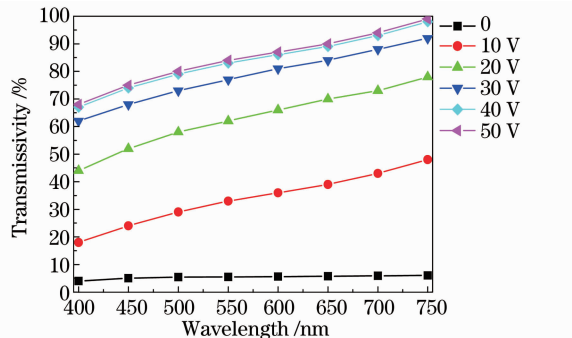


图 5 样品电光特性曲线

Fig. 5 Curves of electronic-optical property of the sample

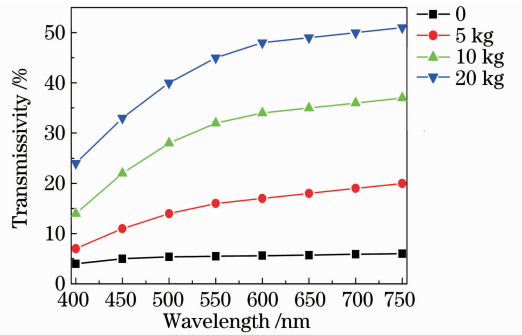


图 6 样品压光特性曲线

Fig. 6 Curves of piezo-optical property of the sample

## 4 讨 论

人们对于 PDLC 的研究已经有 20 多年历史了,但并没有注意到 PDLC 具有压光效应,可能是因为通常人们制备 PDLC 样品时为保持厚度均匀而加入了衬垫料粉,即使按压样品也不能引起厚度变化。

而且通常所用的聚合物充分固化后,变成硬塑料片而按压不动。具有压光效应的 PDLC 玻璃样品同时也具有剪切效应,而且剪切下透光比按压下透光还显著。压光效应样品的聚合物胶紫外光照射时间短曝光不充分,固化后是软橡胶皮,不是硬塑料片,受按压作用时液晶微滴由圆球变扁球,液晶分子分布是一致取向构形,不同液晶微滴取向可能不同,在平面内分布。剪切效应和压光效应有相关也有区别,PDLC 压光效应丰富了应变液晶的内容,也足以令人对液晶微滴光学性质加以重新认识。压光效应与剪切液晶和拉伸液晶等应变液晶相同之处都是发生了形变而使液晶微滴中液晶分子取向一致才使 PDLC 膜透明。不同之处在于剪切是液晶微滴由圆球变斜长椭球,液晶分子沿长轴取向一致排列使 PDLC 由散射变透明;拉伸是液晶微滴由圆球变长椭球,液晶分子沿长轴取向一致排列使 PDLC 由散射变透明。但是压光效应的压缩应力使液晶微滴由圆球变扁球,液晶分子沿扁平面内取向,每个微滴内取向一致,并不保证不同微滴排列取向一致,PDLC 也由散射变透明。不同之处还有拉伸液晶和剪切液晶都有散射偏光片功能,但压光效应膜这个性质不

明显。过去人们对 PDLC 工作原理认识典型的说法是“折射率匹配”,这是通俗易懂的讲法。笔者认为“折射率匹配”说法可能是片面的认识,在 PDLC 中液晶垂面排列时折射率最匹配而透明,液晶沿面排列时折射率最不匹配但也半透明,按此逻辑 PDLC 折射率不匹配时总该呈现介于透明与半透明之间的状态。以往人们对液晶微滴中液晶分子构形研究得出主要有辐射分布、双极分布、轴向分布以及一致分布等。如图 7 所示,在剪切、拉伸或按压应力作用下,液晶微滴都从圆球变椭球或扁球,也就使辐射分布、双极分布或轴向分布都趋向于一致分布。双极构形等无论不同微滴取向一致与否都不够透明,都是散射态。一致构形无论不同微滴取向一致与否都不够散射,都应是透明态。透明态时液晶微滴的一致构形就有确定的折射率以及指向矢,而散射态时液晶微滴在辐射构形、双极构形和轴向构形等情况就不应有确定的“等效”折射率以及指向矢。PDLC 散射是因为液晶微滴即不是各向同性的普通液体,也不是各向异性的单轴晶体,散射态液晶微滴应视为浑浊液体。

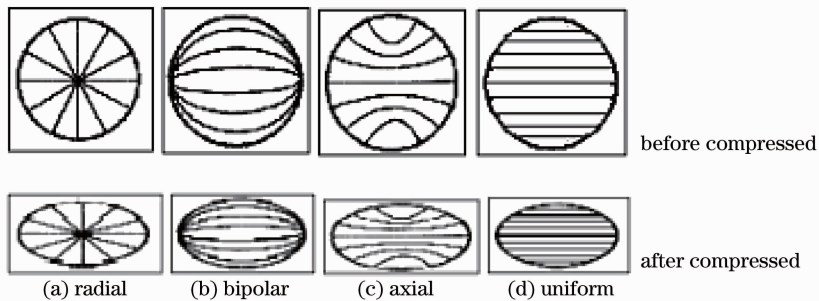


图 7 液晶微滴形变示意图

Fig. 7 Liquid crystal droplet deformation

某种晶体材料在压力作用下折射率或旋光率有变化称为压光效应,PDLC 膜具有的这种在压力作用下从散射态变成透明态的实验现象是更为显著的压光效应。PDLC 调光玻璃在现代装修中作为电子窗帘已经得到应用,如果采用压光效应膜则可能获得不用电的按压窗功能玻璃技术方案。光纤压力传感器是一类实用传感器技术,把 PDLC 压光效应与光纤压力传感器结合起来有可能孵化出新传感器技术。

## 5 结 论

报道了一种固化后是软胶膜的 PDLC 膜在压力作用下从散射变为半透明的实验现象,建议称之为

为 PDLC 膜的压光效应。猜想 PDLC 膜压光效应的原理是在压力作用下液晶微滴从圆球变成扁球而使液晶分子有取向,认为只要每个液晶微滴中液晶分子取向一致了,无论不同微滴中液晶分子取向一致与否,PDLC 膜都将半透明。PDLC 膜的压光效应可能对液晶基础科学提出新课题,有待人们给出更深入的研究和合理的理论解释。PDLC 压光效应膜可能在许多不用加电的新压光器件(按压窗、功能玻璃、光纤压力传感器等)领域有应用前景。

## 参 考 文 献

- 1 Paul Drzaic. Putting liquid crystal droplets to work; a short history of polymer dispersed liquid crystals[J]. *Liquid Crystals*, 2006, **33**(11): 1281~1285

- 2 J. William Doane. PDLc shutters; where has this technology gone? [J]. *Liquid Crystals*, 2006, **33**(11~12): 1313~1314
- 3 Baogang Wu, John L. West, J. William Doane. Angular discrimination of light transmission through polymer-dispersed liquid crystal films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**(9): 3925~3931
- 4 Baogang Wu, John H. Erdmann, J. William Doane. Response times and voltages for PDLc light shutters[J]. *Liquid Crystals*, 1989, **5**(5): 1453~1465
- 5 Praveen Malik, K. K. Raina. Droplet orientation and optical properties of polymer dispersed liquid crystal composite films[J]. *Opt. Mater.*, 2004, **27**(3): 613~617
- 6 Ruan 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
- 7 Yu Tianchi, Fan Zhixin, Zhang Cuiyun *et al.*. Ideal model of polymer dispersed liquid crystal for enhanced scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1757~1760  
于天池, 范志新, 张翠云 等. 聚合物分散液晶增强散射的理想模型[J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1757~1760
- 8 Huang Ziqiang, Yang Wenjun, Zen Bo *et al.*. Modification of scattering theory on powered nematic droplets and parameter fitting[J]. *Chinese 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
- 9 Zheng Jihong, Zhong Yangwan, Cai Mingrong *et al.*. Fabrication of electrical-cont rolled 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
- 10 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]. *Chinese 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
- 11 John L. West, Ke Zhang, Matt Zhang *et al.*. Stressed liquid crystals and their application[C]. *SPIE*, 2005, **5936**: 59360L-1
- 12 Ichiro Amimori, Nikolai V. Priezjev, Robert A. Pelcovits *et al.*. Optomechanical properties of stretched polymer dispersed liquid crystal films for scattering polarizer applications[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(6): 3248~3251
- 13 Guoqiang Zhang. Stressed Liquid Crystals: Properties and Applications[D]. Kent: Kent State University, 2007
- 14 Michael L. Ermold, Kashma Rai, Adam K. Fontecchio. Hydrostatic pressure response of polymer-dispersed liquid crystal gratings[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(10): 104905
- 15 Fan Zhixin, Zhang Zhidong, Xie Yijun. The Manufacture and its Application of Piezo-Optical Effect of Polymer Dispersed Liquid Crystal Films[P]. China Patent, CN101430449, 2009  
范志新, 张志东, 解一军. 聚合物分散液晶压光效应膜及其制造方法和应用[P]. 中国专利, CN101430449, 2009