

# 用偏光显微术研究聚合物分散液晶压光效应膜

黎振远 范志新 李金炜 赵永芳 孙玉宝

(河北工业大学应用物理系, 天津 300401)

**摘要** 制备出大液晶微滴的具有压光效应的聚合物分散液晶膜, 给出样品按压前后偏光显微镜对比照片。提出压缩液晶微滴模型, 采用 Fortran 软件模拟计算了压光效应液晶微滴双折射透光率分布, 用 Origin 软件作图, 计算结果绘图与偏光显微镜图片一致。定义按压后液晶微滴圆球变扁球的扁平度, 计算按压后序参数与扁平度的关系, 说明按压作用使液晶微滴形同单轴晶体, 进而对聚合物分散液晶膜压光效应给出原理解释。

**关键词** 聚合物分散液晶; 应变液晶; 压光效应; 液晶微滴; 偏光显微术

**中图分类号** O433; O753 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0816001

## Polarization Microscopy Study on Piezo-Optical Effect of Polymer Dispersed Liquid Crystal Films

Li Zhenyuan Fan Zhixin Li Jinwei Zhao Yongfang Sun Yubao

(Department of Applied Physics, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

**Abstract** The large size liquid crystal droplet of polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films with piezo-optical effect is prepared, the photographs of polarization microscope with press compared with that one without press are given. The model of compressed liquid crystal droplet is proposed, the order of flattening that liquid crystal droplet turns from pellet to the flat one after compressed is defined, the relation between the order parameter and order of flattening with compressing is calculated. The transmittance distribution of liquid crystal droplet birefringence is simulated in Fortran, and the graph is made with Origin software, the results of computation and graph plotting conform with photographs of polarization microscope compressed, further more, the principle of piezo-optical effect of polymer dispersed liquid crystal films is presented.

**Key words** polymer dispersed liquid crystal; stressed liquid crystals; piezo-optical effect; liquid crystal microdroplet; polarization microscopy

**OCIS codes** 160.5470; 160.3710; 310.6860

## 1 引 言

液晶聚合物复合体(LCPC)因其特殊的电光特性而受到液晶器件研究者的广泛关注<sup>[1~7]</sup>。近来出现的对一般聚合物分散液晶(PDLC)或是液晶聚合物网络(PNLC)体系施加机械应力的方法却得到了优良的光电特性, 由 West<sup>[8~11]</sup> 命名为应变液晶(SLC)的快速响应、大相位延迟的器件引起了研究者的关注。前期工作报导了 PDLC 的压光效应<sup>[12]</sup>, 这种压光效应丰富了应变液晶研究内容, 但对于

PDLC 压光效应研究还很肤浅, 本文给出进一步的研究。

## 2 偏光显微术

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

收稿日期: 2011-03-25; 收到修改稿日期: 2011-04-18

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

作者简介: 黎振远(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事液晶器件物理方面的研究。E-mail: equal@163.com

导师简介: 范志新(1960—), 男, 博士, 教授, 主要从事液晶物理专业教学与科研等方面的研究。

E-mail: zxfan@hebut.edu.cn

和光引发剂 1173(质量分数 5%)等组成。

实验中样品制备过程:将液晶与预聚合物以 2.5:1 的质量比进行混合,之后将混合物滴在一片 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,以便得到大致厚为  $6\text{ }\mu\text{m}$  的 PDLC 层。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,样品与紫外光相距约 30 cm,固化时间约为 2 min。通常制备 PDLC,如果聚合物与液晶比例适当,相容性好,相分离时间短,容易得到小液晶微滴,不利于用偏光显微镜对液晶微滴的观察。由于本实

验所采用的配方液晶与预聚合物相容性不是太好,未经紫外固化之前已经不是十分清澈的溶液,液晶和预聚合物就已经发生了相分离,经紫外固化得到比较大的液晶微滴(约  $6\text{ }\mu\text{m}$ )。

实验方法是用自制简易装置对样品施加大约 20 kg 压力,液晶盒厚度变薄,用偏光显微镜观察液晶微滴形态。压光效应样品偏光显微镜正交偏光场照片如图 1 所示,图 1(a)是散射态的照片,图 1(b)是施加夹压应力半透明态的照片。从按压前后偏光显微镜照片的对比可以清楚地看出,按压前是不规则圆泡形状,而按压后呈现小汽车的轮毂轮胎形状。

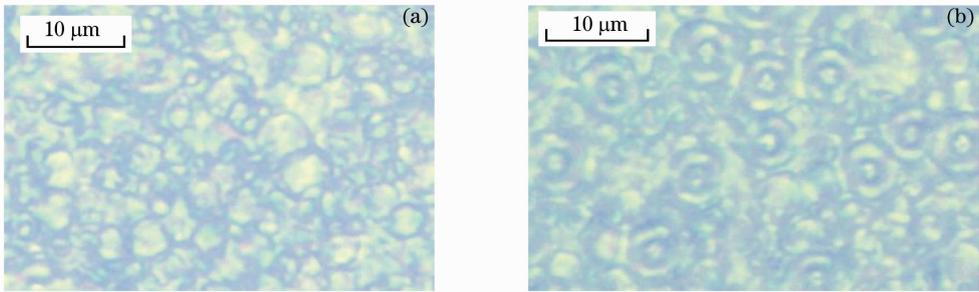


图 1 (a) 按压前和(b)按压后样品偏光显微镜正交偏光场照片(200×)

Fig. 1 Orthogonal polarized light field micrographs of polarization microscope (a) before press and (b) after press (200×)

### 3 液晶微滴压缩模型

PDLC 中液晶微滴有多种构形,以双极构形做讨论。没有按压之前,PDLC 中液晶微滴内,液晶分子排列成双极构形,双极连线指向随机三维分布,因此每个液晶微滴既不是各向同性的普通透明液体,也不是各向异性的单轴晶体,在偏光显微镜下看到,液晶微滴对入射光有双折射干涉,从而能看到液晶微滴形态,但每个液晶微滴双极取向又不一致,造成透射光方向混乱,于是就成为 PDLC 的散射态,PDLC 透光但不透明。当对 PDLC 膜施加按压作用时,设想液晶微滴的双极连线将倒向 PDLC 平面

内,成为二维分布,再随着按压加强,液晶微滴从圆球变成扁球,从入射光沿按压方向传播上看,液晶分子取向趋于一致,都是垂直光束而沿面排列。这时每个液晶微滴中,都有寻常光折射率与聚合物折射率相匹配,而非寻常光折射率仍不与聚合物折射率相匹配,因此 PDLC 膜成半透明状态。施加电场液晶分子垂面排列时正面观察没有双折射,PDLC 是全透明态。从单个液晶微滴的角度来分析这种半透明现象的原因,为方便计算液晶分子指向矢的变化,设置坐标轴如图 2(a)所示,将这样的  $x$ - $y$  横截面如图 2(b)所示,按横纵坐标划分成了很多的小格子,

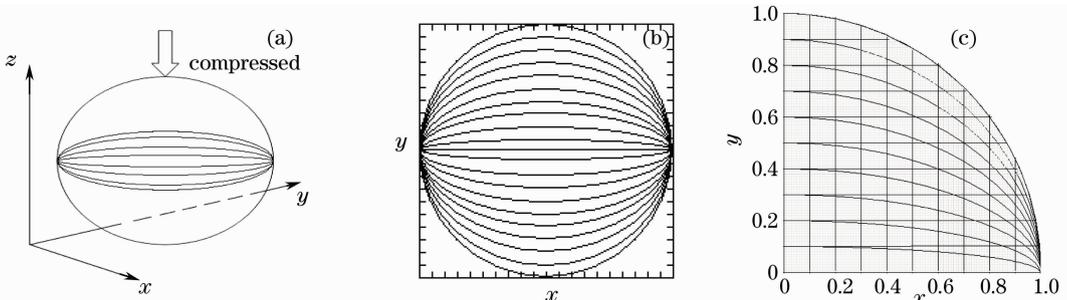


图 2 微滴球沿  $z$  轴方向的截面图。(a) 坐标轴; (b) 截面; (c) 取格子

Fig. 2 Sectional view of micro-drop along  $z$  axis. (a) Axis of coordinates; (b) cross section; (c) lattice

如图 2(c)所示。

设在理想的双极构型的微滴中,液晶分子的指向呈椭圆状的轨迹均匀变化,沿按压方向液晶微滴层厚度为

$$d = 2z, \quad (1)$$

液晶微滴满足椭球方程为

$$x^2 + y^2 + (z/c)^2 = 1, \quad (2)$$

液晶微滴中  $x$ - $y$  截面内液晶分子指向矢满足椭圆方程为

$$x^2 + \frac{y^2}{b^2} = 1, \quad (3)$$

对这样的椭圆方程求导即可得到相应格子里坐标点的正切值为

$$\tan \theta = y' = \frac{bx}{\sqrt{1-x^2}}, \quad (4)$$

即得到液晶分子指向矢与  $x$  轴夹角为

$$\theta = \arctan\left(\frac{bx}{\sqrt{1-x^2}}\right), \quad (5)$$

在得到所有格子上的角度值  $\theta$  之后,根据偏光片与液晶指向矢夹角  $\alpha = \theta + 45^\circ$ ,代入到双折射干涉光强公式为<sup>[13]</sup>

$$T = \cos^2(2\alpha)\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\delta\right) = \cos^2(2\alpha)\sin^2\left(\frac{\pi\Delta nd}{\lambda}\right), \quad (6)$$

再选取合适的波长值,即可得到通过液晶微滴的双折射干涉光强分布情况。

通过对求得的角度值  $\theta$  的进一步计算,可以得到此种情况下的序参数。按压前是球微滴,按压后是扁球微滴,在这里定义扁平度

$$F = 1/c, \quad (7)$$

即没有按压时,圆球半径是单位 1,  $F = 1$ , 按压越强,  $z$  轴椭圆半短轴  $c$  越小,  $F$  越大, 根据序参数定义

$$S = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle, \quad (8)$$

统计平均为

$$\langle S \rangle = \frac{\sum S_i}{\sum i}, \quad (9)$$

$$S_i = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta_i - 1 \rangle. \quad (10)$$

## 4 模拟计算

通过 Fortran 软件对上述的压缩模型进行模拟计算。式中的参数取  $\Delta n = 0.2$ , 取红( $\lambda_R = 0.64 \mu\text{m}$ )、绿( $\lambda_G = 0.55 \mu\text{m}$ )及蓝( $\lambda_B = 0.46 \mu\text{m}$ )三

个波长,按压方向液晶微滴层厚度  $d$  分别为 6, 5 和  $4 \mu\text{m}$  三种情况进行双折射干涉光强分布模拟计算。将所求的光强分布结果代入到 Origin 软件中,调整 scaling 参数得到图像结果。为使模拟计算图像比较形象,按各个波长对应的颜色,绘出单色图像如图 3 所示。此处计算时假设按压已经使液晶微滴中液晶分子沿垂直按压方向一致取向,暂时没有考虑扁平度。

$$\text{在 } d=6 \mu\text{m} \text{ 条件下, } \frac{\delta}{2} = \frac{\pi\Delta nd}{\lambda} = \frac{1.2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{2},$$

$\frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}$  对应的波长值分别是 2.40, 0.80 和  $0.48 \mu\text{m}$ 。

当波长在  $0.80 \sim 2.40 \mu\text{m}$  之间会产生一个亮圈,在  $0.48 \sim 0.80 \mu\text{m}$  之间会产生两个亮圈,小于  $0.48 \mu\text{m}$  会得到 3 个以上亮圈,如图 3(a)~(c)所示。图 3(a)中,在  $0.46 \mu\text{m}$  的波长下产生了 3 个亮圈;图 3(b)中,在  $0.55 \mu\text{m}$  的波长下产生了两个亮圈;图 3(c)中,在  $0.64 \mu\text{m}$  的波长下产生了两个亮圈。

$$\text{在 } d=5 \mu\text{m} \text{ 条件下, } \frac{\delta}{2} = \frac{\pi\Delta nd}{\lambda} = \frac{1.0\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{2},$$

$\frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}$  对应的波长值分别是 2.00, 0.67 和  $0.40 \mu\text{m}$ 。

当波长在  $0.67 \sim 2.00 \mu\text{m}$  之间会产生一个亮圈,在  $0.40 \sim 0.67 \mu\text{m}$  之间会产生两个亮圈,小于  $0.40 \mu\text{m}$  会得到 3 个以上亮圈,如图 3(d)~(f)所示。图 3(d)中,在  $0.46 \mu\text{m}$  波长下产生了两个亮圈;图 3(e)中,在  $0.55 \mu\text{m}$  波长下产生了两个亮圈;图 3(f)中,在  $0.64 \mu\text{m}$  波长下产生了两个亮圈。

$$\text{在 } d=4 \mu\text{m} \text{ 条件下, } \frac{\delta}{2} = \frac{\pi\Delta nd}{\lambda} = \frac{0.8\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{2},$$

$\frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}$  对应的波长值分别是 1.60, 0.53 和  $0.32 \mu\text{m}$ 。

当波长在  $0.53 \sim 1.60 \mu\text{m}$  之间会产生一个亮圈,在  $0.32 \sim 0.53 \mu\text{m}$  之间会产生两个亮圈,小于  $0.32 \mu\text{m}$  会得到 3 个以上亮圈,如图 3(g)~(i)所示。图 3(g)中,在  $0.46 \mu\text{m}$  的波长下产生了两个亮圈;图 3(h)中,在  $0.55 \mu\text{m}$  的波长下产生了一个亮圈,亮度是逐渐变化的,边缘产生的是趋向于最亮的过渡区间,而不是最亮;图 3(i)中,在  $0.64 \mu\text{m}$  的波长下只产生了一个亮圈。

将所得的模拟计算图像结果图 3 与压光效应样品偏光显微镜正交偏光片的照片图 1(b)做对比,可以发现:图像的效果都是亮暗交错,呈一种轮胎状分布,亮纹暗纹呈阶梯状均匀变化,过渡区间明显。在图像  $45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$  和  $315^\circ$  4 个方向上可以明显地

看到正交偏光片留下来的效果,外层亮圈都会被割开,无论选取何种波长何种的  $d$  值产生的结果一致,在图 3(a)~(i)模拟计算的图像中都有偏光显微

镜照片中的中心以及外围有明显亮圈这样的织构形貌。通过对比可以看出,模拟计算的结果与实验照片十分相似。

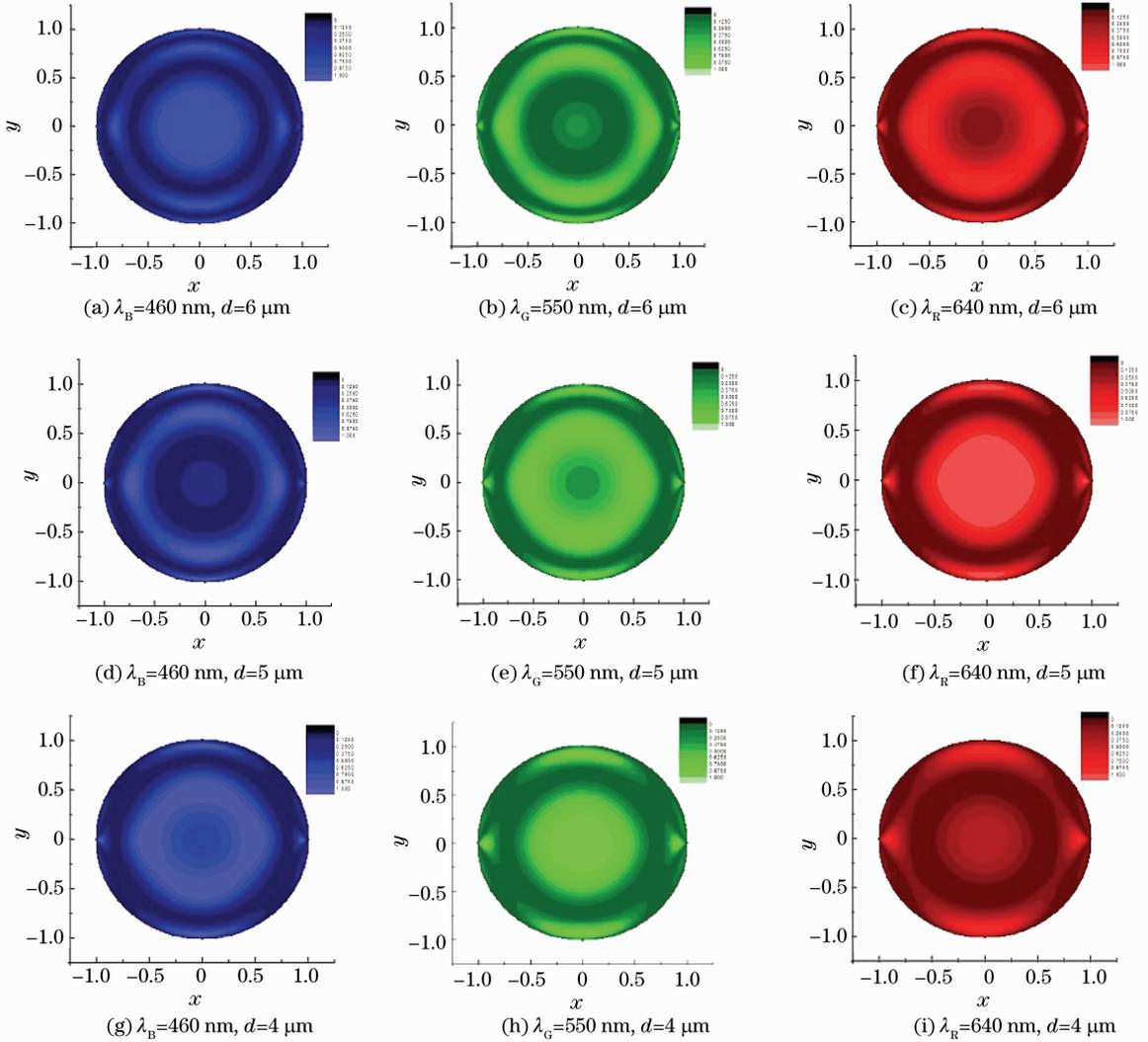


图 3 模拟图像

Fig. 3 Simulated images

使用 Fortran 软件,将(5)式中的结果代入到(8)~(10)式中,计算出微滴球内的液晶分子角度的统计平均值,得到对应的序参数,数值如表 1 所示,序参数随扁平度的变化曲线如图 4 所示。显然是随

着扁平度加大,序参数趋近于 1,从光束传播沿施压方向上看,微滴内的所有液晶分子的指向将垂直于光束传播方向,这样就可以把液晶微滴当作单轴晶体而进行相应的双折射光程差计算。

表 1 对应扁平度的序参数数值

Table 1 Order-parameter values versus order of flatness

$F(a/b)$	$S$	$F(a/b)$	$S$	$F(a/b)$	$S$
1.0	0.812726	2.0	0.914825	3.2	0.949315
1.2	0.846764	2.2	0.923638	3.4	0.952331
1.4	0.871326	2.4	0.930819	3.6	0.954942
1.5	0.881145	2.6	0.936716	3.8	0.957202
1.6	0.889693	2.8	0.941638	4.0	0.95921
1.8	0.903760	3.0	0.945789		

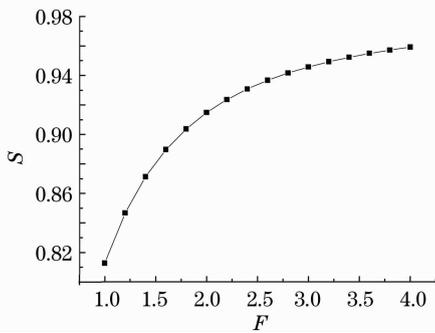


图4 随扁平度变化的序参数曲线

Fig. 4 Order parameter curve with order of flatness change

## 5 结 论

具有压光效应的聚合物分散液晶膜在受到按压作用时,从散射态变为半透明态,偏光显微镜照片表明呈现出独特的织构形貌。这个形貌照片可以通过建立模型,用计算机计算绘图模拟出来,计算绘图得到的液晶微滴双折射干涉光强分布模拟图形与按压样品偏光显微镜图片相似。按压作用使液晶微滴的序参数随扁平度增大而趋近于1,表明按压使液晶微滴中液晶分子取向趋于一致,每个微滴都可当作单轴晶体,因而在偏光显微镜下呈现出独特的反映双折射干涉光强分布情况的织构形貌。

### 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 Bao-Gang 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 Bao-Gang 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 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

7 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

8 John L. West, Ke Zhang, Matt Zhang *et al.*. Stressed liquid crystals and their application[C]. *SPIE*, 2005, **5936**: 59360L

9 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

10 Guoqiang Zhang. Stressed Liquid Crystals: Properties and Applications[D]. Kent; Kent State University, 2007

11 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

12 Fan Zhixin, Xie Yijun, Wei Xiangdong *et al.*. Piezo-optical effect of polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(1): 0131005

范志新, 解一军, 魏向东 等. 聚合物分散液晶膜的压光效应[J]. *光学学报*, 2011, **31**(1): 0131005

13 Wang Xinjiu. The Optics of Liquid Crystal and the Liquid Crystal Displays[M]. Beijing; Science Press, 2006, 168

王新久. 液晶光学和液晶显示[M]. 北京: 科学出版社, 2006, 168