

应变液晶的负压光效应和反式压光效应*

范志新¹⁾ 黎振远²⁾ 周璇¹⁾ 张志东^{1)†}

1)(河北工业大学理学院, 天津 300401)

2)(天津天狮学院, 天津 301700)

(2014年1月9日收到; 2014年3月30日收到修改稿)

介绍聚合物分散液晶和应变液晶概念, 给出聚合物分散液晶调光玻璃的“正压光效应”、“负压光效应”和“反式压光效应”三种效应定义. 实验制备出负压光效应和反式压光效应新型应变调光玻璃样品, 测试样品散射态雾度90%以上, 半透明态透光率接近30%. 用偏光显微术研究压光效应原理, 表明对样品施加垂面按压或拉伸的应力诱导作用会引起液晶微滴中液晶分子具有某些特殊排列方式, 导致样品光学性质发生显著变化. 建立垂面拉伸液晶微滴模型, 计算模拟所绘出的图形与偏光显微镜照片独特花样十分相似, 进而合理解释了实验现象. 应变液晶压光效应研究具有聚合物分散液晶基础研究意义和开发非电控调光玻璃的实际应用价值.

关键词: 应变液晶, 正压光效应, 负压光效应, 反式压光效应

PACS: 61.30.Jf, 61.30.Gd

DOI: 10.7498/aps.63.146101

1 引言

聚合物分散液晶 (polymer dispersed liquid crystals, PDLC) 和聚合物网络液晶 (polymer network liquid crystals, PNLC) 是由聚合物与液晶构成的复合功能材料, 在光阀、全息光栅和大屏幕及柔性显示等领域均具研究意义和实用价值, 长期以来都是液晶器件研究者关注的领域^[1-9]. 应变液晶 (stressed liquid crystals, SLC) 是对 PDLC 或 PNLC 施加剪切 (sheared)、拉伸 (stretched) 或压缩 (compressed) 应力之下制备的电光器件如电控快速响应大相位延迟片等的新型液晶器件研究领域^[10-13].

我们在对应变液晶课题的前期研究中报道了聚合物分散液晶压光效应, 制备了液晶盒中间不放衬垫料的夹柔性液晶胶调光玻璃样品, 样品具有散射雾态外观, 对样品施加垂直表面的按压应力引起透光现象^[14-17], 本文把这种 PDLC 通过施加按压应力从散射态变半透明态的实验现象定义为

PDLC 的“正压光效应”. 进一步的实验制备出液晶盒中间放衬垫料的夹液晶胶应变调光玻璃样品, 样品具有散射雾态外观, 对样品施加垂直表面的拉伸应力也引起透光现象, 仿照大气压强概念中有“正压”和“负压”之说, 本文把这种 PDLC 通过施加垂面拉伸应力从散射态变半透明态的实验现象定义为 PDLC 的“负压光效应”. 实验制备出应力诱导的垂面定向聚合应变调光玻璃样品, 样品具有半透明态外观, 对样品施加垂直表面的按压应力反而变成散射雾态, 本文把这种 PDLC 通过施加垂面按压应力从半透明态变成散射态的实验现象定义为“反式压光效应”.

国内外从事 PDLC 的研究者较多, 但是都着眼于怎样制备出低驱动电压的电光器件, 所用的预聚物经固化后的聚合物都是比较刚性的“塑料”, 对液晶分子的锚定作用比较小, 电光特性比较好, 但对于应力作用基本不起反应. 而我们对于 PDLC 的研究专注于制备非电控的应变调光玻璃, 独特的预聚物配方经固化后的聚合物很像比较柔性的“橡胶”,

* 国家自然科学基金 (批准号: 60878047, 11147103) 和河北省高等学校科学技术研究指导项目 (批准号: Z2011133) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhidong_zhang1961@163.com

电光特性不好,但对于应力作用十分敏感. PDLC的压光效应研究不仅具有液晶光学基础研究意义,也具有开发压光效应玻璃地板等新产品和可能具有制造替代纸质币的塑料币的一种防伪技术的应用价值.

2 PDLC的负压光效应

2.1 样品制备

负压光效应调光玻璃样品的制备方法与正压光效应调光玻璃制备方法基本相同,不同之处是在可以在玻璃上到处撒布粒径 $20\ \mu\text{m}$ 的二乙烯基苯共聚物衬垫料 (spacer),把厚度 $3\ \text{mm}$ 镀膜用浮法玻璃切成面积 $3\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$ 的长方形. 液晶材料为向列相液晶 HLC-PDLC-005,为 5CB (10%), 7CB (10%), 5OCB (10%) 和 8OCB (10%) 等 10 余种液晶单体的混晶,其折射率 $n_o = 1.517$, $n_e = 1.723$. 预聚物配方为纯度 99.5% 工业品 30% 的环氧树脂 DCL3000, 60% 聚脂丙烯酸酯 MR100 和 10% 的光引发剂 1173 (化学名称: 2-羟基-2-甲基苯基丙酮-1), 预聚物固化后折射率 $n_p = 1.517$. 在室温下将液晶与预聚物以约 2 : 3 的质量百分比混合成液晶胶,用注射器将适量 (约 15 mg) 液晶胶滴在撒布了衬垫料的浮法玻璃中间形成无气泡圆形液晶胶厚膜,之后盖上另一片玻璃,两片玻璃中心重合,呈十字交叉形状. 依靠玻璃自重和毛细现象压下液晶胶充满两片玻璃之间,形成厚度约 $20\ \mu\text{m}$ 的液晶胶夹层,用洁净纸巾擦除从四周玻璃缝隙中溢出多余的液晶胶. 把夹着液晶胶的两片玻璃放置于 2 根密排 40 W 紫外光灯下进行紫外光曝光相分离固化,样品距离灯约在 5 cm 左右,曝光约 1 min,样品由曝光前的透明态变成曝光后的散射雾态.

2.2 实验现象

用有机玻璃板条和螺丝等制作了施加垂面拉伸或按压应力的简易小装置,用北京奥博泰科技有限公司 SGT-III 型透光率测试仪和 SGH-II 型雾度计测试样品透光率和雾度,测试装置如图 1 所示,图 1(a) 为透光率测试示意图,图 1(b) 为雾度测试示意图,图 1(c) 为施加垂面按压或拉伸应力简易装置示意图. 应变液晶负压光效应调光玻璃实物照片如图 2 所示. 图 2(a) 是施加垂面拉伸应力之前散射雾态,透光率低于 5%,雾度大于 95%. 图 2(b) 是施加

垂面拉伸应力之后的半透明态,透光率接近 30%,雾度低于 50%. 背景是电脑中鸚鵡图片.

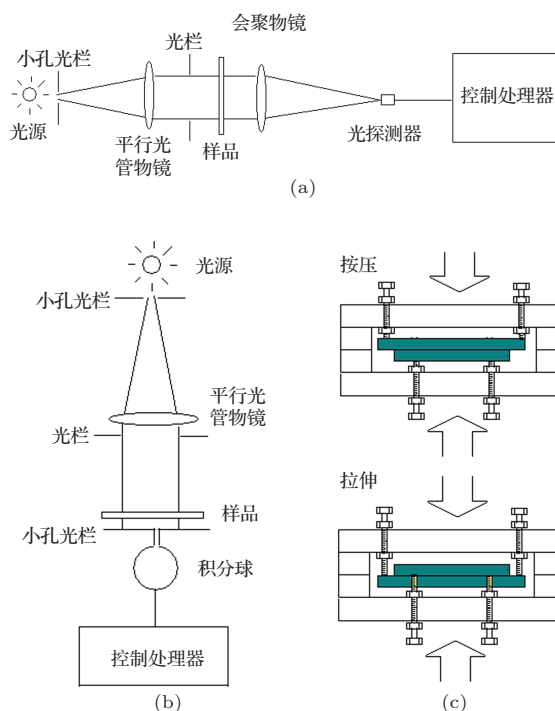


图 1 测试装置示意图 (a) 透光率测试示意图; (b) 雾度测试示意图; (c) 施加应力装置

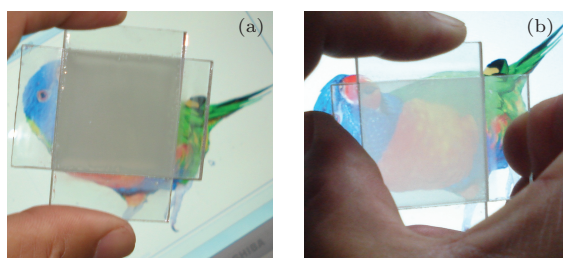


图 2 负压光效应调光玻璃实物照片 (a) 拉伸前散射雾态; (b) 垂面拉伸后半透明态

3 PDLC的反式压光效应

3.1 样品制备

反式压光效应调光玻璃的制备方法与负压光效应调光玻璃制备方法基本相同,不同之处是在于有二次曝光和施加垂面拉伸应力. 把厚度 $1.1\ \text{mm}$ 的透明导电玻璃切成面积 $4\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$ 的长方形. 初次曝光采用比较强的紫外光强度,把夹着液晶胶的两片玻璃放置于 2 根密排 40 W 紫外光灯下进行曝光相分离,样品距离灯约 5 cm 左右,曝光约 15 s,样品由曝光前的透明态变成曝光后的散射雾态,暂停曝光. 把两片十字交叉的玻璃向相反方向施加垂面拉伸应力,样品立即又变成半透明态,边拉伸边

二次曝光 1 min, 于是半透明状态就被保持下来.

3.2 实验现象

应变液晶反式压光效应调光玻璃实物照片如图 2 所示, 用透光率测试仪和雾度计测试样品透光率和雾度. 图 3(a) 是施加按压应力前半透明状态, 透光率接近 30%, 雾度低于 50%. 图 3(b) 是施加垂面按压应力后的散射雾态, 透光率小于 10%, 雾度大于 90%. 背景是电脑屏幕图片.

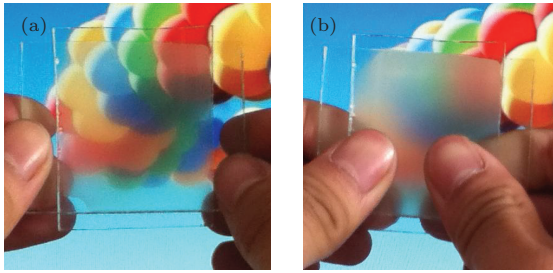


图 3 反式压光效应调光玻璃实物照片 (a) 按压前半透明状态; (b) 垂面按压后散射态

4 偏光显微术研究压光效应

正常条件下制备具有比较高雾度的 PDLC 膜, 液晶微滴都比较小, 在微米以下尺寸, 偏光显微镜下看不到液晶微滴层次变化. 为从微观上理解垂面拉伸应力引起玻璃从散射雾态变成半透明状态的机理, 采用弱曝光方法特意制备出较大直径的液晶微滴, 这种样品外观上比较漏光不够散射. 负压光效应样品偏光显微镜照片如图 4 所示, 图 4(a) 是施加垂面拉伸应力前球形液晶微滴形状, 图 4(b) 是施加垂面拉伸应力后带有“十字”花斑的液晶微滴形状. 反式压光效应样品偏光显微镜照片与之相对应, 施加垂面按压应力之前如图 4(b) 所示, 而施加垂面按压应力之后如图 4(a) 所示.

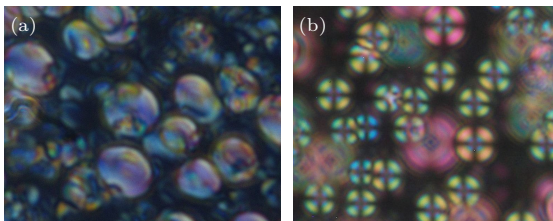


图 4 PDLC 负压光效应偏光显微术研究照片 (750×) (a) 拉伸前球形微滴; (b) 拉伸后“十字”花斑微滴

对于垂面入射光束, 沿光束传播方向看, 液晶微滴中液晶分子指向矢呈现放射型构型分布, 但从侧面看光束传播方向沿途液晶指向矢又是双极型

构型. 图 4(b) 的奇特形状表明液晶微滴在被垂面拉伸应力作用下形成沿垂面大致取向的被拉长的椭球形状, 使得双极构型的双极连线都沿垂面取向, 致使液晶分子也都大致沿垂面取向分布.

如图 5 所示, 建立一种垂面长椭球双极构型, 双极顶点连线沿垂面一致取向, 液晶分子的指向呈椭圆状的轨迹连续变化, 沿垂面拉伸应力方向液晶微滴层厚度为

$$d = 2z, \tag{1}$$

液晶微滴满足旋转椭球方程

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad a \leq 1, \quad c \geq 1. \tag{2}$$

液晶微滴中 x - y 截面内液晶分子指向矢投影应呈现放射状分布, x - z 截面内满足椭圆方程

$$\frac{x^2}{r^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad r \leq a, \quad c \geq 1, \tag{3}$$

对这样的椭圆方程求导即可得到相应液晶分子指向矢在 x - z 平面内坐标点的正切值

$$\tan \theta = z' = -\frac{r^3}{c^3} \frac{x}{\sqrt{r^2 - x^2}}, \tag{4}$$

即得到液晶分子指向矢投影与 x 轴夹角

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{r^3}{c^3} \frac{x}{\sqrt{r^2 - x^2}} \right). \tag{5}$$

在得到所有液晶分子指向矢投影的角度值 θ 之后, 进而得到沿光束传播方向 (z 方向) 双折射差 Δn , 且 Δn 是 z 的函数, $\Delta n = (n_e - n_o) \cos \theta$. 显然在正交偏光场中, 代入到双折射干涉光强公式^[18]:

$$T = \cos^2(2\alpha) \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \right), \tag{6}$$

式中, α 是液晶微滴光轴在垂直光束传播方向平面投影与前偏光片之间的夹角. 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, 就能把“十字”奇特图形图 4(b) 计算出来. 选择椭球长短轴比是 $c/a = 2$, 选择液晶微滴直径分别为 $d = 4, 8$ 和 $12 \mu\text{m}$, 选择 RGB 三种波长为 640, 550 和 460 nm 进行模拟计算并绘图, 如图 6 所示.

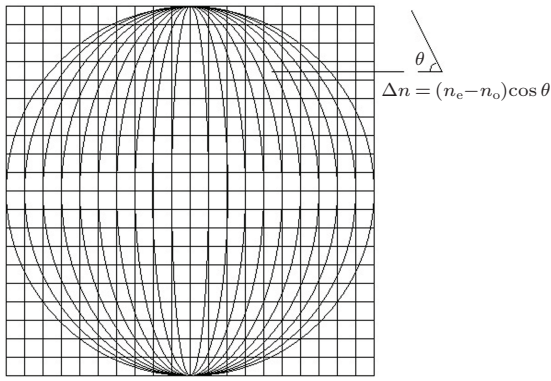


图5 垂面双极构型

随着拉伸程度的增加, 可以形成不同长短轴比的椭球. 由于在此椭球的任意横切面上都是圆形, 所以只需要考虑椭圆的长短轴比即可. 取椭圆长短轴比为 $c/a = 3, 4$ 和 5 的绿光在微滴直径为 $d = 12 \mu\text{m}$ 情况下进行对比. 椭球被拉伸变长, 模

拟结果如图7所示, 图7(a)是椭圆比为3, 图7(b)是椭圆比为4, 图7(c)是椭圆比为5. 可以看出, 由于 z 轴长度被拉长, 液晶角度变化更大, 能迅速得到更多满足亮度极大值的条件, 显示出来的亮环数更多. 垂面拉伸作用应力能起到施加垂面电场的部分效果, 在正交偏光场中, 总有4个方向的液晶分子指向矢在 $x-y$ 平面的投影方向恰与上片或下片偏光片透光轴平行或正交, 因此不能起到双折射干涉作用, 才会自然出现“十字”花斑图案. 当然, 样品半透明态的透光率不高, 说明拉伸应力不足以把液晶微滴拉得很长, 不能致使液晶分子都垂面排列, 双折射干涉和液晶与聚合物界面折射率突变还起作用, 因此散射较强, 雾度还较大. 而电控调光玻璃在电场比较强时, 正交偏光场下, 液晶微滴能整体呈现暗场, 垂面观测没有双折射干涉, 聚合物与液晶折射率一致, 透光率就比较高.

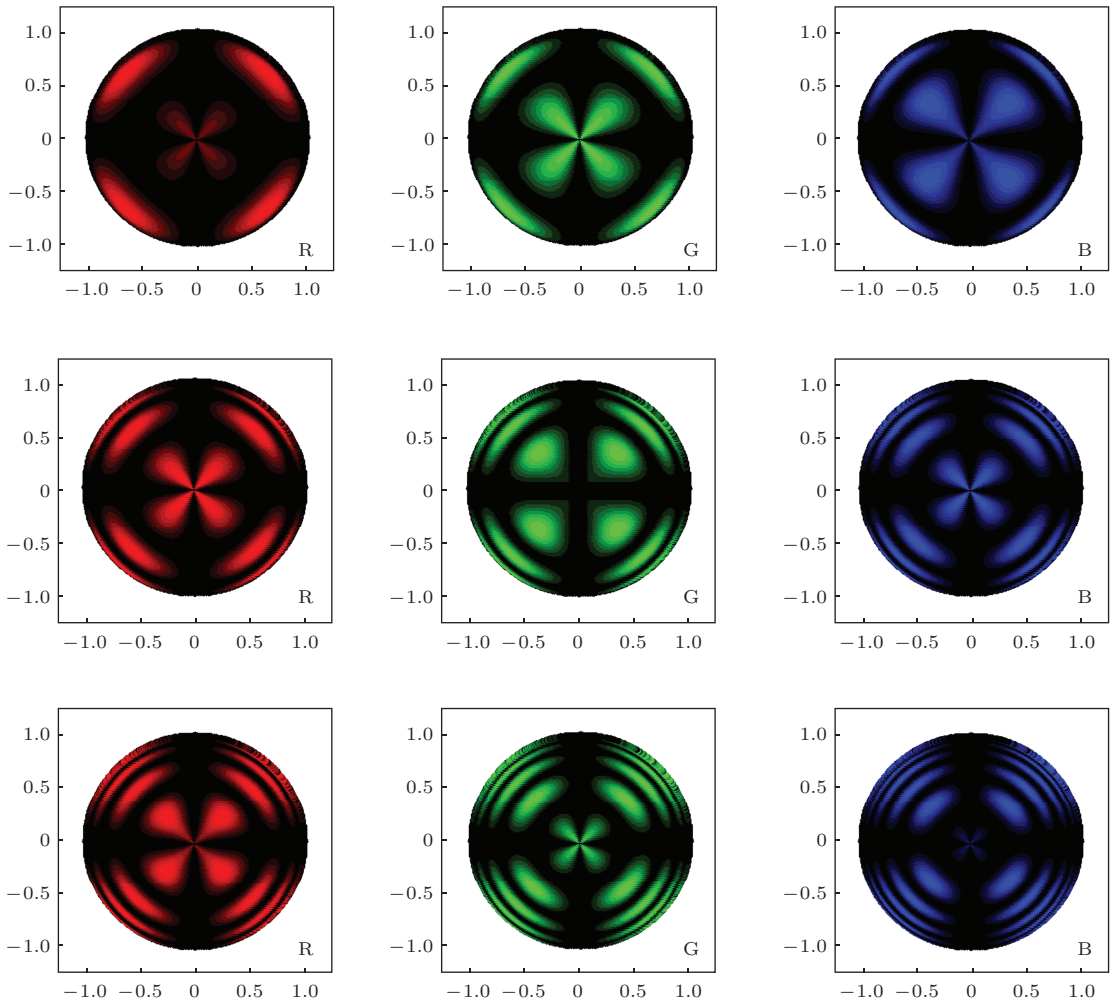
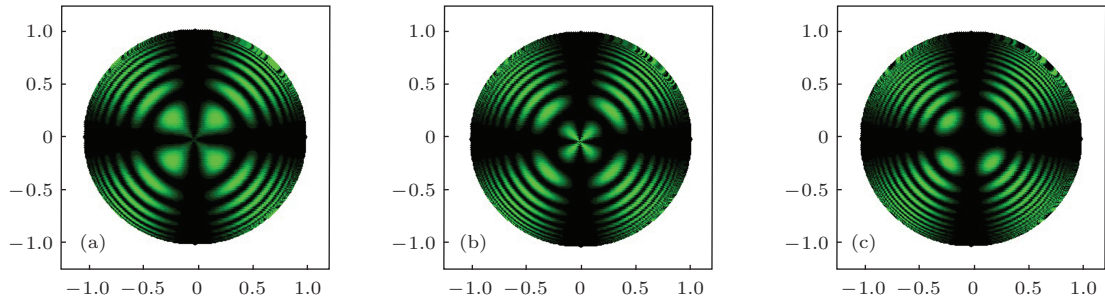


图6 正交偏光场下的RGB模拟图片

图7 拉长椭球绿光模拟 (a) $c/a = 3$; (b) $c/a = 4$; (c) $c/a = 5$

5 结 论

聚合物分散液晶压光效应是对样品施加垂面应力引起散射与半透明变化的实验现象,可以细分成“正压光效应”、“负压光效应”和“反式压光效应”。实验制备出具有负压光效应和反式压光效应的新型应变调光玻璃样品,散射态雾度90%以上,半透明态透光率接近30%。偏光显微术研究聚合物分散液晶各种压光效应的物理机制表明,对样品施加垂面按压或拉伸的应力诱导作用会引起液晶微滴中液晶分子具有某些特殊排列方式,导致样品光学性质发生显著变化。计算机模拟绘图与偏光显微照片逼真相符,说明实验原理模型正确。本实验研究丰富了应变液晶研究内容,PDLC的压光效应研究不仅具有液晶光学和液晶器件物理基础研究意义,同时也具有开发压光效应玻璃地板等新产品的实用性和具有制造替代纸质币的塑料币的一种防伪技术的应用价值。

参考文献

- [1] Drzaic P 2006 *Liquid Cryst.* **33** 1281
- [2] Doane J W 2006 *Liquid Cryst.* **33** 1313
- [3] Wu B G, West J L, Doane J W 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 3925
- [4] Deng S P, Li W C, Huang W B, Liu Y G, Peng Z H, Lu X H, Xuan L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 086103 (in Chinese) [邓舒鹏, 李文翠, 黄文彬, 刘永刚, 鲁兴涵, 宣丽 2011 物理学报 **60** 086103]
- [5] Chen K, Cheng J Q, Xiao Y, Tang D G, Huang M J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1007 (in Chinese) [陈珂, 程建群, 肖勇, 唐道广, 黄明举 2009 物理学报 **58** 1007]
- [6] Zhang Z G, Li W c, Liu Y G, Xuan L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7344 (in Chinese) [郑致刚, 李文翠, 刘永刚, 宣丽 2008 物理学报 **57** 7344]
- [7] Zheng Z G, Ma J, Song J, Liu Y G, Hu L F, Xuan L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 15 (in Chinese) [郑致刚, 马骥, 宋静, 刘永刚, 胡立发, 宣丽 2007 物理学报 **56** 15]
- [8] Zhang B, Liu Y J, Xu K S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1850 (in Chinese) [张斌, 刘言军, 徐克璠 2004 物理学报 **53** 1850]
- [9] Ding J D, Yang Y L 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* 2837
- [10] West J L, Zhang Z, Zhang M, Büyüktanir E, Glushchenko A 2005 *SPIE* **5936** 59360L-1
- [11] Amimori I, Priezjev N V, Pelcovits R A, Crawford G P 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3248
- [12] Ermold M L, Rai K, Fontecchio A K 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 104905
- [13] Zhang G Q 2006 *Ph. D. Dissertation* (USA: Kent University)
- [14] Fan Z X, Zhang Z D, Xie Y J 2009 *China Patent* CN101430449 [范志新, 张志东, 解一军 2009 中国专利 CN101430449]
- [15] Fan Z X, Xie Y J, Liu Y, Zhang Z D 2012 *China Patent* CN102799015A [范志新, 解一军, 刘洋, 张志东 2012 中国专利 CN102799015A]
- [16] Fan Z X, Xie Y J, Wei X D, Xie H J, Song X H, Wang D, Sun Y B 2011 *Acta Opt. Sin.* **31** 0131005 (in Chinese) [范志新, 解一军, 魏向东, 解会杰, 宋新华, 王丹, 孙玉宝 2011 光学学报 **31** 0131005]
- [17] Li Z Y, Fan Z X, Li J W, Zhao Y F, Sun Y B 2011 *Acta Opt. Sin.* **31** 0816001 (in Chinese) [黎振远, 范志新, 李金炜, 赵永芳, 孙玉宝 2011 光学学报 **31** 0816001]
- [18] Wang X J 2006 *The Optics of Liquid Crystal and the Liquid Crystal Displays* (Beijing, Science Press) p168 (in Chinese) [王新久 2006 液晶光学和液晶显示 (北京, 科学出版社) 第168页]

Negative piezo-optical effect and the inverse mode piezo-optical effect of stressed liquid crystals*

Fan Zhi-Xin¹⁾ Li Zhen-Yuan²⁾ Zhou Xuan¹⁾ Zhang Zhi-Dong^{1)†}

1) (School of Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

2) (Tianjin Tianshi School, Tianjin 301700, China)

(Received 9 January 2014; revised manuscript received 30 March 2014)

Abstract

The concepts of polymer dispersed liquid crystal (PDLC) and stressed liquid crystal (SLC) are introduced; the three kinds of definitions, i.e., “positive piezo-optical effect”, “negative piezo-optical effect” and “inverse mode piezo-optical effect” of PDLC switchable glass are given. The new types of stressed switchable glass samples of negative piezo-optical effect and inverse mode piezo-optical effect are prepared. The experimental results show that the haze is above 90% in a scattering state and the transmittance is nearly 30% in a translucent state. The principle of piezo-optical effect is analyzed with polarization microscopy. The results show that the vertical surface pressure or stretching stress applied to the sample will result in the special reorientation of LC molecules in LC droplets, which causes the optical characteristics of the sample to change significantly. The mode of vertical stretched liquid crystal droplet is proposed, the computation results and graph plotting conform with the results from the micrographs of polarizing microscope very well, so that the experimental phenomena are reasonably explained. The research on SLC piezo-optical effect has the fundamental significance for studying the PDLC and the application value for developing non-electro-optic switchable glass.

Keywords: stressed liquid crystals, positive piezo-optical effect, negative piezo-optical effect, inverse mode piezo-optical effect

PACS: 61.30.Jf, 61.30.Gd

DOI: [10.7498/aps.63.146101](https://doi.org/10.7498/aps.63.146101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60878047, 11147103) and the Science and Technology Research and Guide Project of Hebei Province University, China (Grant No. Z2011133).

† Corresponding author. E-mail: zhidong_zhang1961@163.com