

# 聚合物网络稳定铁电液晶中的 条纹织构的研究

李建军 王宗凯 凌志华 田颜清<sup>1)</sup> 黄锡珉

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

<sup>1)</sup>(吉林大学化学系, 长春 130061)

(1997 年 11 月 19 日收到; 1998 年 2 月 13 日收到修改稿)

对聚合物网络稳定的铁电液晶体系进行了研究. 实验表明, 在聚合物网络单体聚合过程中施加低频交变电场, 在偏光显微镜下观察到均匀的液晶分子排列出现一新的条纹织构. 从体系自由能的角度对条纹织构给出合理的解释.

PACC: 6130; 6470

## 1 引 言

近年来, 液晶显示领域出现了一新的显示模式——聚合物网络稳定的液晶显示(PNLC<sup>D</sup>)<sup>[1,3]</sup>. 液晶分子被包络在一个个聚合物网络内, 液晶分子的转动行为受到了聚合物网络的体锚定作用, 不同于传统的表面取向作用. 因而 PNLC<sup>D</sup> 具有一些特殊性质. 在聚合物网络稳定的液晶显示中, 研究较多的是含有向列相液晶的聚合物网络稳定的液晶显示. 但是向列相液晶的响应速度比较慢, 限制了显示的容量并不能实现视频显示. 铁电液晶可以弥补向列相液晶的不足, 其响应速度可达到几个微秒, 是向列相液晶的  $10^3$  倍<sup>[4]</sup>, 而且可以克服以往表面双稳铁电液晶显示器(SSFLC<sup>D</sup>)<sup>[4]</sup>的易受外界震动而产生不可恢复的“之”字型缺陷<sup>[5]</sup>的弱点. 因此, 聚合物网络稳定的铁电液晶(PNSFLC)<sup>[6-8]</sup>显示正逐渐成为液晶显示领域中的热点.

从液晶器件的显示角度来讲, 液晶盒内液晶分子排列的均匀程度决定了液晶器件显示品质的优劣, 在这一点上 PNSFLC 也不例外, 因而如何在器件内获得均匀液晶分子排列的研究成为 PNSFLC 器件的关键性问题. 但是目前人们对 PNSFLC 中的铁电液晶分子排列信息和聚合物网络的形貌了解得很少, 而且缺乏有效的理论模型对实验中出现的现象作出合理的解释.

本文通过扫描电子显微镜(SEM)及偏光显微镜对 PNSFLC 中的聚合物网络结构和液晶分子的排列织构进行了研究. 在聚合物单体进行聚合的过程中施加低频电场来控制 PNSFLC 中铁电液晶分子的排列, 得到了理想的取向排列, 并出现一特征的液晶条纹织构, 我们对条纹织构进行了理论计算, 其结果与实验结果相符合.

## 2 样品制备与实验方法

本实验中,使用的铁电液晶材料是 SCE-9(德国 Merck 公司提供),其相变顺序为 Iso (114 °C)N\* (91 °C)S<sub>A</sub>(59 °C)S<sub>C</sub>\*. 所用聚合物的单体 M-3 是一种具有液晶相的双丙烯酸酯(吉林大学化学系合成),其化学结构式如图 1 所示.

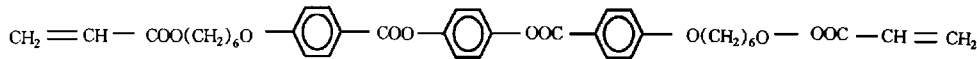


图 1 聚合物单体 M-3 的化学结构式

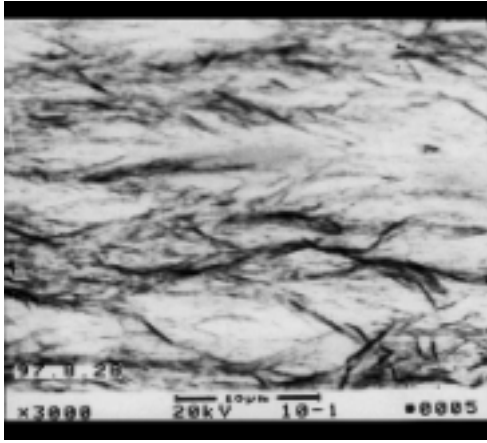
实验中聚合物网络稳定的铁电液晶样品盒的制备过程:首先是在暗室中将聚合物的单体与光敏剂 IRG-184(日本 Kayaku 公司生产)掺入到铁电液晶 SCE-9 中,单体、光敏剂及铁电液晶的质量百分比为 5:0.5:94.5. 然后把混合物在磁力加热搅拌器上于各向同性状态搅拌 30 min. 之后将混合物在各向同性状态下注入到约为 2 μm 的液晶盒中,液晶盒的基板上均匀涂有能够引起低预倾角的 PI 取向层,两基板的摩擦方向为平行摩擦. 最后,特别是在铁电液晶的相变点附近,缓慢降低液晶盒的温度. 当液晶与聚合物的混合物处在近晶 C\* 相时,我们把液晶盒置于紫外光中进行紫外固化,固化时间为 20 min,同时对液晶盒施加(±50 V, 10 Hz)的交变电场. 待样品盒固化以后,放在偏光显微镜下进行织构观察,并把相同条件下制得的样品盒进行 SEM 结构分析,以观察聚合物网络的形貌. 具体实验过程如下:首先将经紫外光固化后的网络稳定铁电液晶样品盒浸没在正己烷有机溶剂中 2 d, 以便使铁电液晶充分溶解在正己烷中而聚合物网络保留在基片上. 然后将样品盒浸没在液氮中进行冷却淬化以固定聚合物网络. 之后非常小心地掰开液晶盒以免破坏网络结构. 最后选取基片蒸镀 Ag, 进行 SEM 测试.

## 3 实验结果与理论解释

### 3.1 实验结果

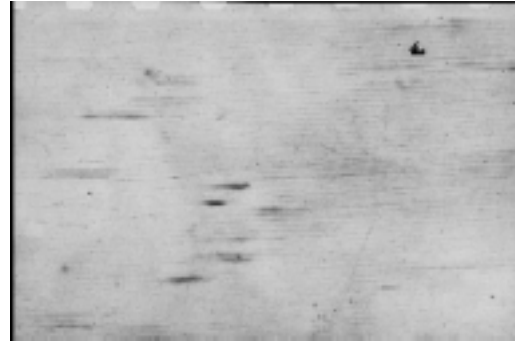
**聚合物网络结构** 通过 SEM 对 PNSFLC 中的网络结构进行探测,结果如图 2 所示,从照片中可以看出所形成的网络的尺寸大多小于 10 μm, 并且具有一致的方向性(各向异性). 树枝的延伸方向平行于基板的摩擦方向. 因此所形成的聚合物网络可提供很强的各向异性体锚定力使样品盒内的液晶分子沿摩擦方向一致排列,从而铁电液晶分子的排列方式和所形成的层结构不同于传统的表面双稳铁电液晶盒内的液晶分子的排列.

**PNSFLC 的液晶织构** 在偏光显微镜下对 PNSFLC 的液晶织构进行观察,结果如图 3 所示. 从照片上可以看出,在电场作用下聚合的 PNSFLC 的液晶织构为一新型均匀织构——条纹织构. 条纹的方向与液晶盒的摩擦方向一致,垂直于液晶层的方向排列,明暗条纹之间的距离约为 10 μm, 并且条纹织构非常稳定,撤去电场,固化以后,条纹织构仍然不变. 只有把液晶盒加热到 120 °C, 体系处于各向同性状态时,条纹织构才能消失.



摩擦方向

图2 在聚合物网络稳定的铁电液晶显示器内形成的网络的SEM照片



摩擦方向

200µm

图3 在聚合物网络稳定的铁电液晶显示器内铁电液晶分子的排列结构

### 3.2 理论解释

首先考虑如图4所示笛卡儿坐标系下的近晶C\*相薄层的弹性自由能,在图4的

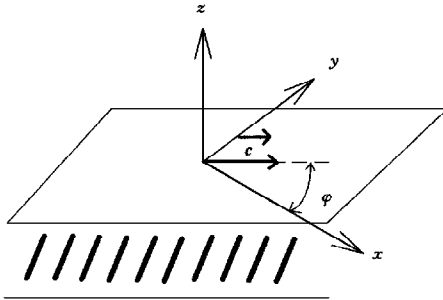


图4 笛卡儿坐标系下的近晶C\*相的液晶层  $x, y$  平面为近晶C\*相的液晶层,  $z$  轴垂直液晶层,  $c$  矢量是液晶分子指向矢在  $x, y$  平面的投影,  $\varphi$  角是  $c$  矢量偏离  $x$  轴的夹角

( $x, y, z$ ) 坐标系中,  $z$  轴垂直于液晶层的方向,  $y$  轴是液晶盒基板的法线方向, 矢量  $c$  代表液晶指向矢  $n$  在液晶层内 ( $x, y$  平面) 的投影,  $\varphi$  角是  $c$  与  $x$  轴间的夹角, 它是描述指向矢  $n$  绕  $z$  轴转动的量,  $c = (\cos \varphi, \sin \varphi, 0)$ . 当我们把近晶C\*相的液晶层的畸变位移用  $u$  来表示时, 图4所示近晶C\*相液晶层的弹性自由能密度从 Kléman<sup>[9]</sup> 提供的公式简化后成为

$$f_t = \frac{A_{11}}{2} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right)^2 + \frac{A_{12}}{2} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 + \frac{A_{21}}{2} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{B_1}{2} \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 \right] + \frac{B_3}{2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \frac{\bar{B}}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + B_{13} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \sin \varphi \right)$$

$$+ C_1 \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial x \partial y} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \sin \varphi \right) + C_2 \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial y^2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cos \varphi - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \sin \varphi \right), \quad (1)$$

其中  $A_{11}$   $A_{12}$  和  $A_{21}$  项描述液晶层的曲率能,  $\bar{B}$  项与层间的距离变化有关,  $B_1$  和  $B_3$  项是  $\mathbf{c}$  矢量转动时的弹性参数, 而常量  $C_1$  和  $C_2$  是描述层形变与  $\mathbf{c}$  矢量转动形变的交叉项.

从图 4 中可以看见, 转角  $\varphi$  只在  $x, y$  平面内变化与  $z$  坐标无关, 因此  $\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0$ . 为了保持体系的稳定, 要求体系的能量处于最低值. 对(1)式取极小值得到

$$A_{12} \frac{\partial^4 \mathbf{u}}{\partial x^4} + A_{11} \frac{\partial^4 \mathbf{u}}{\partial x^2 \partial y^2} + A_{21} \frac{\partial^4 \mathbf{u}}{\partial y^4} - \bar{B} \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial z^2} + C_1 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \sin \varphi \right) + C_2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cos \varphi - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \sin \varphi \right) = 0, \quad (2)$$

$$B_1 \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right) + B_3 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + C_1 \left( \frac{\partial^3 \mathbf{u}}{\partial x^2 \partial y} \cos \varphi + \frac{\partial^3 \mathbf{u}}{\partial x \partial y^2} \sin \varphi \right) + C_2 \left( \frac{\partial^3 \mathbf{u}}{\partial y^3} \cos \varphi - \frac{\partial^3 \mathbf{u}}{\partial y^2 \partial x} \sin \varphi \right) = 0, \quad (3)$$

因为我们关心的是  $\varphi$  角的变化引起的情况. 因此, 在求解过程中也只关心与  $\varphi$  角有关的自由能部分. 假设  $S_C^*$  相的液晶层的形变只发生在  $x, z$  所在的平面, 即  $\mathbf{u} = \mathbf{u}(x, z)$ ,  $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial y} = 0$  (这表示层的形变与盒厚度无关), 并满足  $A_{12} \frac{\partial^4 \mathbf{u}}{\partial x^4} = \bar{B} \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial z^2}$  的条件. 于是(2), (3)式可以简化为

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[ C_1 \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \sin \varphi \right) + C_2 \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cos \varphi - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \sin \varphi \right) \right] = 0, \quad (4)$$

$$B_1 \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right) + B_3 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \quad (5)$$

如果令  $\frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0$ , 即可满足(4)式的条件, 同时与(5)式也不发生冲突. 从物理意义上讲, 条件  $\frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0$  是液晶层扭曲与  $\mathbf{c}$  矢量转动形变耦合的直接结果. 这样可以得到

$$B_1 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + B_3 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \quad (6)$$

公式(1)–(6)是描述无限近晶  $C^*$  相液晶体系的, 而实际的样品盒是有限体系, 因此界面的锚定作用十分重要. 对于本实验体系, 界面的锚定作用来自两个方面: 液晶盒上下基板的表面锚定作用和体内网络的体锚定作用. 首先考虑上下基板的表面锚定作用对体系自由能的影响, 体系表面能密度可以写为

$$f_s = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot W_m \sin^2 \varphi(x, z), \quad (7)$$

其中系数 2 是由于有上下两个表面,  $W_m$  代表表面锚定能,  $\varphi = \varphi(x, z)$ . 当考虑聚合物网络体锚定作用, 这一项相对于表面锚定能要复杂, 如图 5 所示, 我们把实际网络体系进行简化, 把实际的任意形状网络简化为封闭的椭圆, 而液晶分子被包络在一个个封闭的椭圆

柱内,这样简化的合理性在于图 2 中 SEM 实际测得的网络形状类似椭圆;实际器件的液晶层厚度约为  $2\ \mu\text{m}$ ,而聚合物网络的直径在  $10\ \mu\text{m}$  左右.另外,从材料的角度考虑,聚合物单体中含有刚性苯环其排列方向与基板平行,这样的简化可以满足网络在  $y$  方向的均匀性.

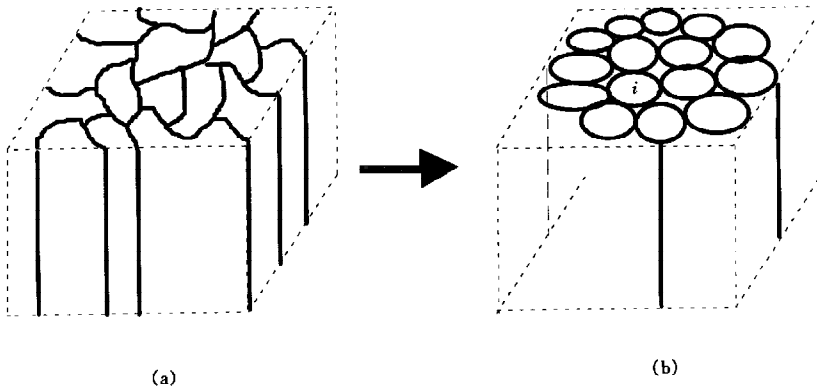


图 5 聚合物网络体锚定的简化模型示意图 (a)实际的液晶聚合物网络结构;(b)简化后的聚合物网络结构; $i$ 代表第  $i$  个网络

液晶盒内的第  $i$  个网络内的液晶界面能密度可以写为

$$f_{b,i} = \frac{1}{2} W'_m \sin^2 \varphi(x, z), \quad (8)$$

其中  $W'_m$  代表网络的锚定能.对  $i$  进行求和可以得到整体聚合物网络的锚定能.实验体系整体的自由能应为体系自由能密度  $f$ :  $f = f_t + f_s + f_b$  对于整个体系的体积分.并利用(3)和(4)式中的  $u(x, z)$  与  $\varphi(x, z)$ , 考虑到  $\frac{\partial u}{\partial y} = 0$  的条件,可以得出(1)式中后两项的体积分为 0, 即

$$\int_V \left[ C_1 \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cos \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \sin \varphi \right) + C_2 \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cos \varphi - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \sin \varphi \right) \right] dV = 0.$$

在自由能中所关心的是与  $\varphi$  角变化有关的那一部分能量  $E_\varphi$ :

$$E_\varphi = \int_V \left[ \frac{B_1}{2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \frac{B_3}{2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right] dV + W_m \int_S \sin^2 \varphi(x, z) ds + \sum_i \frac{1}{2} W'_m \int_S \sin^2 \varphi(x, z) ds. \quad (9)$$

当我们对(9)式取极值时得出:对于一般的  $\varphi$  角而言,  $E_\varphi > 0$ ; 而当  $\varphi = 0, \pm \pi$  时,  $E_\varphi$  取极小值  $E_\varphi = 0$ . 因此体系中的液晶分子的  $c$  矢量的转动被稳定在电场作用下的网络体系内, 且具有两个稳态  $\varphi = 0$ , 与  $\varphi = \pm \pi$ . 这一结果可以很好地解释实验中所观察到的条纹结构, 其基本形貌应如图 6 所示. 从图 6 中可以看出  $\varphi$  角只有两个取值, 从而所对应的分子排列也只能有两个状态, 这便在宏观上表现为黑白相间的条纹结构, 而且条纹的周期与盒厚无关.

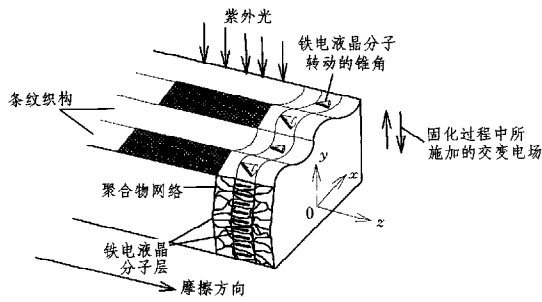


图 6 条纹结构的结构原理示意图

## 4 结 论

利用 SEM 与偏光显微镜的实验手段对聚合物网络稳定的铁电液晶体系进行了研究. 表明在聚合物网络单体聚合的过程中施加低频交变电场作用时, 铁电液晶分子排列均匀并出现了新的条纹结构. 我们从体系自由能的角度对条纹结构给出了理论解释. 条纹结构的产生是由于相邻条纹内的液晶分子的排列方式不同所致. 由于电场作用与体内网络及表面的锚定作用相耦合的原因, 铁电液晶分子的  $c$  矢量的转动被稳定在电场作用下的网络体系内, 并只能在两个稳态  $\varphi=0$ , 与  $\varphi=\pm\pi$  之间发生改变, 所以宏观上表现为黑白相间的条纹结构, 且条纹的宽度与盒厚度无关.

- [1] R. A. M. Hikmet *et al.*, *J. Appl. Phys.* **68**(1990), 4406.
- [2] R. A. M. Hikmet *et al.*, *Liq. Cryst.*, **9**(1991), 405.
- [3] A. Y.-G. Fuh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(1996), 3960.
- [4] N. A. Clark, S. T. Langer Wall, *Appl. Phys. Lett.*, **36**(1980), 899.
- [5] Yukio Ouchi and Hideo Takezoe, *Jan. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L725.
- [6] R. A. M. Hikmet and M. Michielsen, *Adv. Mater.*, **7**(1995), 300.
- [7] R. A. M. Hikmet, H. M. J. Boots and M. Michielsen, *Liq. Cryst.*, **19**(1995), 65.
- [8] R. A. M. Hikmet, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 8098.
- [9] M. Kléman, *Points, Lines and Walls in Liquid Crystals* (Wiley, New York, 1983).

# STUDY OF THE STRIPED TEXTURE IN THE POLYMER NETWORK STABILIZED FERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL CELLS

LI JIAN-JUN WANG ZONG-KAI LING ZHI-HUA TIAN YAN-QING<sup>a)</sup> HUANG XI-MIN

(*Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021*)

<sup>a)</sup>(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130061*)

(Received 19 November 1997; revised manuscript received 13 February 1998)

## ABSTRACT

A monomer with reactive diacrylate was mixed with a commercial ferroelectric liquid crystal (FLC) mixture and polymerized under U. V. irradiation together with the application of an electric field of  $\pm 50$  V and 10Hz to obtain polymer network stabilized ferroelectric liquid crystals (PNS-FLC). Polarized microscope and scanning electron microscopy (SEM) were used to study the molecule texture and the polymer network structure. It is found that the polymer network formed in the SmC\* phase is anisotropic and fibrils-like, and the PNSFLC cell shows a striped texture. The striped texture is explained by the elastic free energy theory.

PACC: 6130; 6470