

文章编号:1007-2780(2009)04-0487-06

单体材料结构对全息聚合物分散液晶光栅电光特性的影响

刘永刚¹, 郑致刚^{1,2}, 彭增辉¹, 胡立发¹, 曹召良¹, 李文萃^{1,2}, 宣 丽^{1*}

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033, E-mail: ygliujilin@yahoo.com.cn;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 使用 3 种分子结构不同的单体材料体系制备了全息聚合物分散液晶光栅, 对所制备光栅的形貌、衍射特性、驱动特性、单体双键转化率等进行了研究。研究表明: 体系中单体材料结构刚性的增加有助于相分离结构的改善。由柔性单体制备的光栅样品, 双键转化率低, 光栅液晶区域液晶微滴尺寸小, 驱动电压高; 刚性适度的样品, 其光栅液晶区域液晶微滴较大, 衍射能力达到 96%, 实际衍射效率为 82%, 且曝光结束后单体的单体双键转化率达到 57%, 驱动电压为 8.3 V/ μm ; 随着单体材料结构刚性的继续增加, 光栅液晶微滴反而变小, 液晶区域变窄, 驱动电压升高。因此, 合理增加单体的刚性程度有助于提高光栅相分离及光栅的电光特性。

关 键 词: 全息聚合物分散液晶; 相分离; 衍射效率; 双键转化率
中图分类号: O438.1; TN141.9 **文献标识码:** A

1 引 言

全息聚合物分散液晶(Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal, HPDLC)光栅是一种新型光电子信息功能器件^[1-6], 将液晶和光敏单体以一定的比例均匀混合, 在两束相干激光照射下, 利用光致聚合而引发相分离(PIPS), 形成聚合物区与液晶区交替的周期排列结构, 由于液晶区和聚合物区折射率差, 因此产生了折射率调制, 形成光栅结构^[5-14]。外加电场时, 液晶分子沿电场重新排列, 如果其寻常光折射率与聚合物基体折射率相匹配, 即 $n_o = n_p$, 则光栅衍射作用消失, 入射光可以直接透射。HPDLC 利用的是 Bragg 衍射原理, 只有单个衍射极大, 衍射效率很高。光栅中液晶微滴的尺寸很小, 只有 20~100 nm, 所以响应时间很短。由于液晶分子的存在, 光栅可电场调谐, 因此它是一种衍射特性电场可调的体位相全息光栅, 在反射式平板显示^[1]、变焦透镜^[2]、滤波器^[3]以及光通讯^[4]等诸多领域有很好的应用前景。

尽管 HPDLC 应用广泛, 但若实用化必须在降低驱动电压和提高衍射效率这两方面做进一步努力。目前的 HPDLC 器件, 存在单体双键转化率低、光栅的相分离不彻底、相界面不清晰等问题, 导致光栅衍射效率低($\sim 50\%$)、驱动电压高($\sim 10 \text{ V}/\mu\text{m}$)^[9-10], 制约了它的实际应用。为了寻找合适的解决方案, 研究人员进行了大量的研究, 这些工作主要集中在材料的物理化学特性及动力学过程等方面, 如平均官能度、表面活性剂等方面的研究^[10-14], 来进一步改善 HPDLC 光栅的电光特性; 但是, 对于材料结构对光栅相分离是否存在影响这一课题目前还没有详尽的报道。在前人研究的基础上^[12-17], 本文对不同的单体材料结构对全息聚合物分散液晶光栅的影响进行了研究, 使用扫描电镜(SEM)观察了光栅微观相分离结构, 通过傅立叶变换红外光谱仪(FTIR Bio-Red FTS3000)探测了曝光过程中的光反应动力学, 对所制备光栅的衍射特性和驱动电压进行了分析和讨论。

收稿日期: 2009-02-24; 修订日期: 2009-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(No. 0736042, No. 60578035, No. 50703039)

* 通讯联系人, E-mail: xuanli@ciomp.ac.cn

2 实 验

HPDLC 的制备材料主要由光敏单体、向列相液晶、光引发剂和协引发剂组成。其中单体材料主要有五官能度的二季戊四醇羟基五丙烯酸酯(DPHPA, Aldrich 公司提供)和其它 3 种具有二官能度的丙烯酸类单体:新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA, 由北京东方亚科利化工科技有限公司提供)、邻苯二甲酸二甘醇二丙烯酸酯(PDDA, 北京东方亚科利化工科技有限公司提供)和乙氧基双酚 F 二丙烯酸酯(BPFEDA, Aldrich)。样品纯度均为 97% 以上。将 DPHPA 与 NPGDA、DPHPA

与 PDDA、DPHPA 与 BPFEDA 按一定比例混合以得到 3 种平均官能度相等(约 3.5)的混合体系^[14], 平均官能度利用式(1)计算:

$$F_{av} = \sum \phi_i F_i \tag{1}$$

式(1)中 F_{av} 表示单体混合物的平均官能度, ϕ_i 和 F_i 分别代表单体 i 的质量百分比和官能度。体系中添加光引发剂(RB)和协引发剂(NPG)。混合材料在 50 ℃ 下搅拌 24 h, 搅拌之后分别加入向列相液晶 TEB30A ($n_o=1.522\ 2, \Delta n=0.170\ 3$, 石家庄实力克公司提供), 并保持液晶浓度为 30%, 继续在暗室中 60 ℃ 下搅拌 24 h。图 1 给出了所使用单体的化学结构。

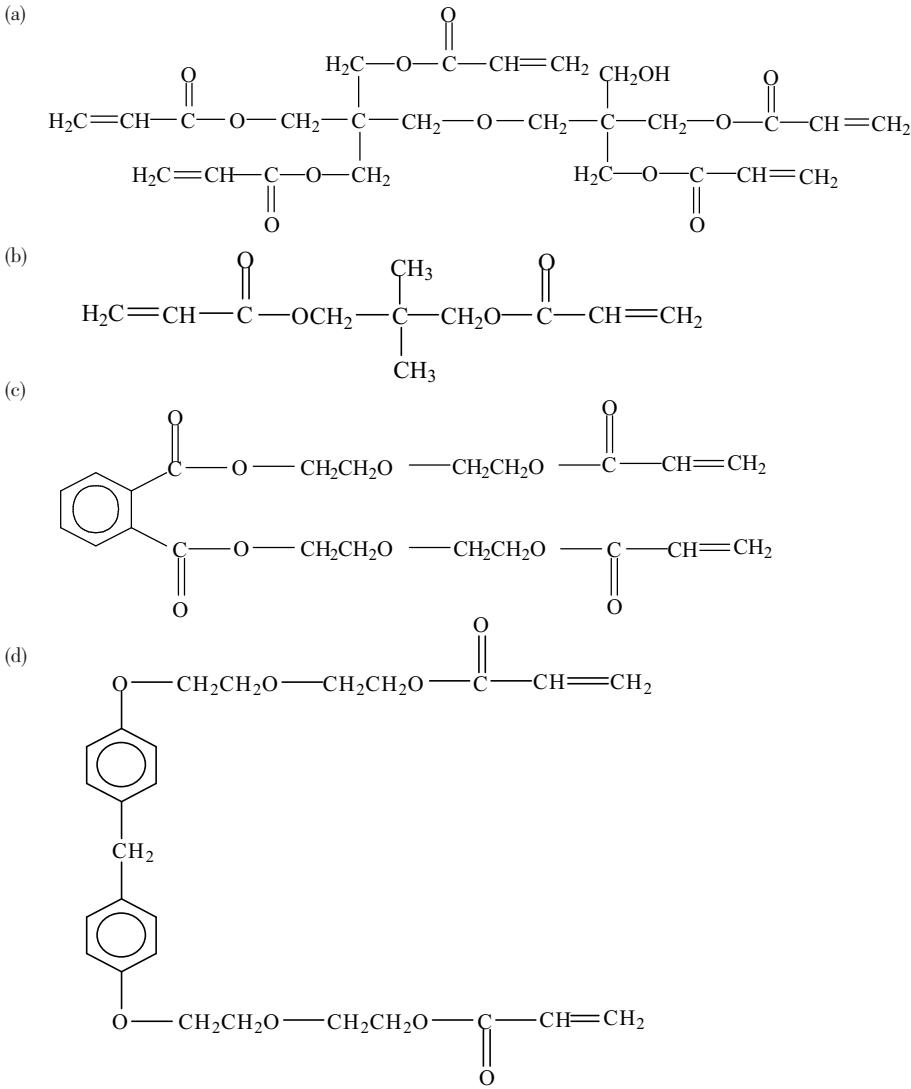


图 1 DPHPA (a), NPGDA (b), PDDA (c), BPFEDA (d)的化学结构.
Fig. 1 Chemical structures of monomers. (a)DPHPA; (b) NPGDA; (c) PDDA; (d)BPFEDA.

将上述材料注入液晶盒内,液晶盒厚度为 12 μm 。为了避免材料在液晶盒内的缓慢流动对相分

离造成影响,将灌注好的液晶盒静止放置在暗室中几分钟,然后取出,放置在实验平台上。实验选用

输出波长为 532 nm 的 YAG 倍频激光器(MSL-III 型,长春新产业光电技术有限公司出产)为记录光源进行光栅制备。实验光路如图 2 所示,由 YAG 激光器发射波长为 532 nm 的激光束,扩束后由分束镜 BS 分成光强相等的两束光,在样品表面形成干涉,记录下干涉条纹。光束夹角为 25°,单束光功率为 3.6 mW/cm²,曝光时间为 15 min。

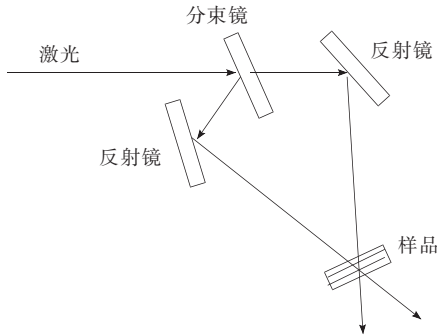


图 2 实验光路

Fig. 2 Experimental setup

为了区分不同材料所制备的光栅,将制备成的光栅做如下编号:



使用 He-Ne 激光器 (λ=633 nm) 进行光栅的衍射特性测定。在以往的文献中,关于衍射特性的测试标准没有做过详细的阐述,本文在此做一下区分和定义:

首先定义光栅的衍射能力(ξ):

$$\xi = \frac{I_1}{I_0 + I_1} \times 100\% \tag{2}$$

其中, I₀ 和 I₁ 分别表示液晶/聚合物 Bragg 光栅的 0 级透过光强和 1 级衍射光强。

光栅衍射效率(η)和散射损失(σ)可以用如下公式表示:

$$\eta = \frac{I_1}{I_{out} - I_{abs}} \times 100\% \tag{3}$$

$$\sigma = \frac{I_{out} - I_{abs} - I_0 - I_1}{I_{out} - I_{abs}} \times 100\% \tag{4}$$

其中 I_{out} 和 I_{abs} 分别为探测光源的输出光强和液晶盒本身的吸收光强。采用信号发生器输出频率为 50 Hz 的正弦交流信号进行电光特性的测试。

为了研究相分离情况,实验中使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)来观察样品的表面

形貌。打开液晶盒,将 HPDLC 膜取出并放在乙醇中浸泡 24 h 以上,将光栅内的液晶溶解去除,原位置留下空洞,在慢速氮气流下吹干后喷金,进行 SEM 测试。

为了研究双键转化率及相分离过程中的光反应动力学,使用傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR Bio-Red , FTS3000) 来探测光反应过程中 C=C 双键的转化率。将光栅膜夹在两片 CaF₂ 玻璃(长春奥普光学技术公司提供)中,固定在样品架上。调整样品架使探测光垂直入射到样品表面。双键转化率(C)可以按照如下方法进行计算:

$$C = \frac{A_t - A_0}{A_0} \tag{5}$$

其中 A₀ 为曝光之前 C=C 的吸收峰强度(1 636 cm⁻¹); A_t 为相分离过程中的某个时刻 C=C 的吸收峰强度。

3 结果与讨论

不同材料结构所制备成的光栅的相分离结构如图 3 所示。

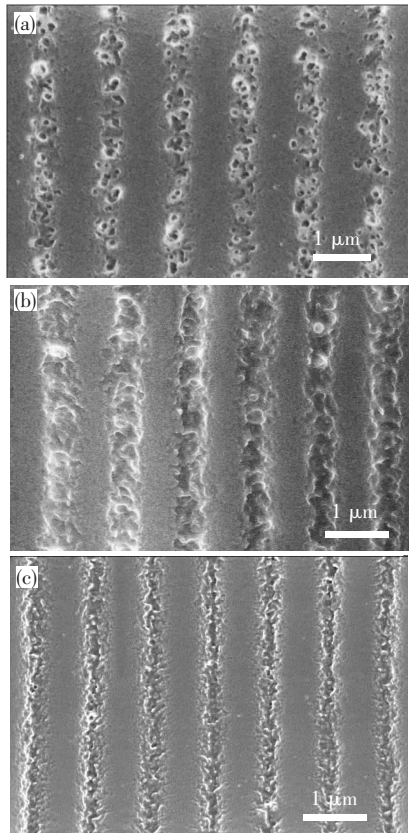


图 3 不同化学结构材料光栅的 SEM 照片. (a)N; (b)P; (c) B.

Fig. 3 SEM microscopic photographs of N (a), (b)P, (c)B.

由图 3 可以很清楚的看出：样品 P(图 3b)的液晶区域宽度最大，液晶微滴的尺寸比其它两种光栅大，相分离结构最好；样品 B(图 3c)虽然也存在明显的液晶区域，但是宽度比较窄；结构最不理想的是样品 N(图 3a)，此结构中液晶微滴尺寸小且彼此散落，没有合并形成较宽的液晶区。上述 3 种光栅衍射特性的测试结果见图 4。

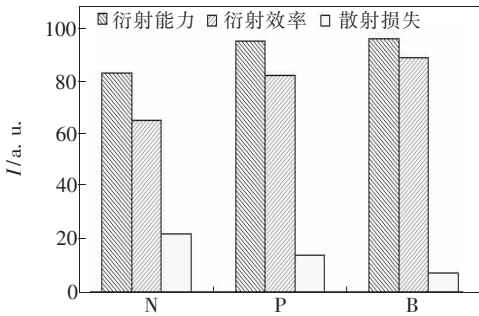


图 4 光栅的衍射特性

Fig. 4 Diffraction efficiency of HPDLC gratings

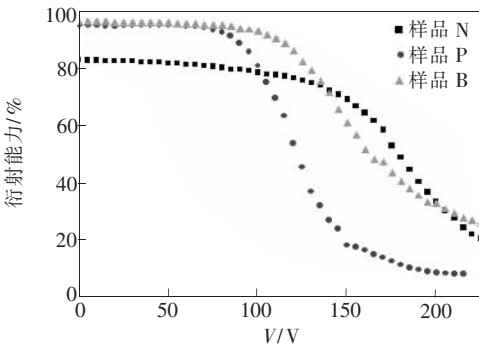


图 5 光栅的驱动特性

Fig. 5 Electro-optical response curves of HPDLC gratings

由图 4 可以看出，对于样品 N，衍射能力为 83%，实际衍射效率仅有 65%，散射损失高达 22%；样品 P 衍射能力为 95%，实际衍射效率提高至 82%，散射损失为 14%；样品 B 的衍射能力为 96%，实际衍射效率为 3 种样品中的最高值，达 89%，散射损失较低，为 7%。图 5 给出了 3 种光栅的电光特性曲线，可以明显地发现样品 P 的驱动特性最佳，驱动电压最低，为 8.3 V/ μm ；样品 B 次之，约为 10 V/ μm ；驱动特性最差的是样品 N，约为 12.5 V/ μm 。HPDLC 器件的驱动阈值电压 V_{th} 可用式(5)估算(由 Wu 等人推出^[15])：

$$V_{\text{th}} = \frac{d}{3a} \left(\frac{\sigma_{\text{lc}}}{\sigma_{\text{p}}} + 2 \right) \left(\frac{K(l^2 - l)}{\epsilon_0 \Delta\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

其中 a 为液晶微滴的长轴长度； d 为膜的厚度； K

为弹性常数； σ_{lc} 和 σ_{p} 分别为液晶和聚合物的电导率； $l=a/b$ 为液晶微滴的长半轴和短半轴之比； $\Delta\epsilon$ 为介电各向异性值。

由式(5)可以看出，在材料既定的情况下，驱动电压的大小主要受分散液晶微滴尺寸的影响，且与液晶微滴尺寸成反比。由光栅形貌电子扫描电镜(SEM)图片(图 3)可以看出，样品 P 富液晶区域较宽，液晶微滴尺寸最大且较连续，所以它的驱动电压较低；样品 B 虽然富液晶区连续，但是较窄，液晶微滴尺寸小，因此它的驱动电压比样品 P 高；而样品 N 的液晶微滴很小且彼此散落，没有连在一起，所以它的驱动电压在 3 种样品中最高。

上述测试结果表明，全息聚合物分散液晶光栅的相分离结构优劣与制备材料的化学结构有很大的关联。下面对实验中所制备的 3 种样品的相分离结构与材料化学结构之间的关系进行分析。

(1)样品 N

样品 N 的材料全部是烷基柔性链分子结构，刚性较弱，这类柔性分子在相分离的过程中链之间产生缠结，迁移不易，造成单体双键转化率不高，仅为 45%(图 6)，不利于形成较好的光栅形结构。此外，由于单体 NPGDA，分子长度较短，因此聚合后产生很大的交联密度，导致液晶微滴减小，并被包裹在网络之内难以分离出，造成液晶区域窄，且微滴散落而不连续。

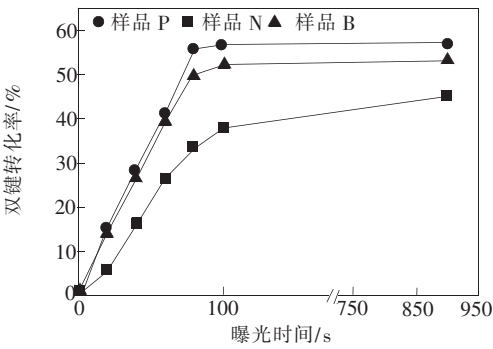


图 6 相分离过程中的单体双键转化率测试

Fig. 6 Ene-conversions of HPDLCs during exposure

(2)样品 P

样品 P 的制备材料是由 DPHPA 和刚性稍强的 PDDA 组成，PDDA 分子中含有一个苯环(图 1)，分子结构上的刚性造成光聚合过程中的链纠缠相比前者的几率要小得多，因此相分离的

定域性比较容易实现。测试发现双键转化率相比柔性体系 N 提高了 12%, 达到 57%。从分子长度上比较, 发现 PDDA 分子较 NPGDA 长, 因此产生的交联密度比前者小, 这样有利于液晶的分离, 且能够产生较大的液晶微滴, 因此光栅结构中的液晶区域宽, 表现出的衍射特性和驱动特性都优于样品 N。

(1) 样品 B

样品 B 的制备材料中含有 BPFEDA, 此材料含有两个苯环, 虽然刚性结构很强, 分子之间的缠结不容易实现, 但是黏度较大导致分子迁移不易, 单体双键转化率并没有进一步提高, 反而降低了一些, 测试结果表明样品 B 的转化率为 53%。

从光栅结构上看, 样品 B 的液晶区域虽然比较连续, 但宽度明显减小, 驱动电压升高, 这与其分子刚性过大, 迁移不易有关。从光反应动力学的角度考虑相分离问题, 如图 6 所示, 对于样品 P 和 B, 当曝光持续到 100 s 时, 双键转化率基本达到饱和状态, 说明光反应已经达到饱和状态; 而对于样品 N, 光反应并没有达到饱和。这说明 3 种体系的光反应效率存在着差异, 后者的反应效率

明显低于前二者。

4 结 论

采用不同单体结构的材料体系制备了 HPDLC 光栅, 对光栅形貌、衍射特性、驱动特性和单体双键转化率等几个方面进行了测试和比较分析, 研究了光栅材料体系中不同的单体材料结构对 HPDLC 光栅的影响。实验结果表明:

(1) 刚性结构较强的单体在光聚合的过程中不易产生聚合物链之间的交缠, 保证了分子良好的扩散性能, 可以得到良好的相分离结构, 从而提高光栅的衍射效率, 降低光栅的驱动电压;

(2) 刚性结构过强会导致分子之间的相互作用加大, 体系粘度增大, 阻碍分子扩散, 使光栅液晶区域变窄, 虽然具有较好的衍射特性, 但驱动电压增高;

(3) 单体刚性结构的添加有助于加快相分离过程, 避免环境干扰影响相分离结构。

可见, 单体材料结构对 HPDLC 光栅的性能有很大影响, 选择合适的单体刚性程度有助于改善光栅的相分离结构及其电光特性。

参 考 文 献:

- [1] Drzaic P S, Gonzales A M. Refractive index gradients and light scattering in polymer-dispersed liquid crystal films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62(12):1332-1334.
- [2] Aphonin O A, Panina Y U V, Pravdin A B, *et al.* Optical properties of stretched polymer dispersed liquid crystal Film [J]. *Liq. Cryst.*, 1993, 15(3): 395-407.
- [3] Sutherland R L, Natarajan L V, Tondiglia V P, *et al.* Electrically switchable volume gratings in polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(9):1074-1076.
- [4] Crawford G P, Fiske T G, Silverstein L D. Reflective color LCDs based on H-PDLC and PSCT technologies [J]. *SID Digest Technol. Paper*, 1996, 27: 99-102.
- [5] Domash L H, Chen Y M, Gomatam B N, *et al.* Switchable-focus lenses in holographic polymer-dispersed liquid crystal [J]. *Proc. SPIE*, 1996, 2689: 188-194.
- [6] Sutherland R L, Natarajan L V, Tondiglia V P, *et al.* Switchable holograms for displays and telecommunications [J]. *Proc. SPIE*, 2001, 4463: 1-10.
- [7] Bunning T J, Natarajan L V, Tondiglia V P, *et al.* Holographic polymer-dispersed liquid crystals (H-PDLCs) [J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, 30: 83-87.
- [8] Pogue R T, Natarajan L V, Tondiglia V P, *et al.* Controlling nanoscale morphology in switchable PDLC gratings [J]. *Proc. SPIE*, 1998, 3475: 2-11.
- [9] Lin J C, Taylor P L. Polymerization-induced phase separation of a liquid crystal-polymer mixture [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, 237(13):25-31.
- [10] 阮圣平, 彭增辉, 于涛, 等. 全息液晶/聚合物光栅的制备 [J]. *液晶与显示*, 2002, 17(5):331-334.
- [11] 张斌, 刘言军, 贾瑜, 等. 全息聚合物弥散液晶材料衍射特性的优化 [J]. *物理学报*, 2003, 52(1):91-95.
- [12] 张斌, 刘言军, 徐克瑞. 全息聚合物弥散液晶器件电光特性的研究 [J]. *物理学报*, 2004, 53(06):1850-1856.

- [13] 宋静,郑致刚,刘永刚,等. 含氟单体材料对全息聚合物分散液晶光栅电光特性的影响 [J]. 液晶与显示, 2006, 21(5):443-449.
- [14] 刘永刚,马骥,宋静,等. 单体平均官能度对制备液晶/聚合物光栅的影响 [J]. 液晶与显示, 2005, 20(3):210-214.
- [15] Zheng Z, Song J, Liu Y, *et al.* Single-step exposure for two-dimensional electrically-tuneable diffraction grating based on polymer dispersed liquid crystal[J]. *Liq. Cryst.*, 2008, 35(4):489-499.
- [16] Zheng Z, Ma J, Li W, *et al.* Improvements in morphological and electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal grating using a highly fluorine-substituted acrylate monomer[J]. *Liq. Cryst.*, 2008, 35(7):885-893.
- [17] Wu B G, Erdmann J H, Doane J W. Response times and voltages for PDLC light shutters[J]. *Liq. Cryst.*, 1989, 5(5):1453-1465.

Influence of Chemical Structure of Monomers on Electro-Optical Characteristics of HPDLC Gratings

LIU Yong-gang¹, ZHENG Zhi-gang^{1,2}, PENG Zeng-hui¹,
HU Li-fa¹, CAO Zhao-liang¹, LI Wen-cui^{1,2}, Xuan Li¹

(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail: ygliujilin@yahoo.com.cn;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Holographic polymer dispersed liquid crystal is a kind of novel photoelectronic information functional device. In this study, effect of chemical structure of monomers on holographic polymer dispersed liquid crystal gratings was investigated from the morphology, the diffraction efficiency, the electro-optical tunable performance and ene-conversions, respectively. The results showed that, the chemical structure of monomers plays an important role in performance of H-PDLC gratings. A rigid molecular structure forms a clear morphology, high diffraction efficiency and low threshold voltage gratings than a flexible molecular structure. In addition, the rigidity ring increases interactions between molecules and restricts the motion between them, thus enhances the phase separation, electro-optical characteristics and ene-conversions. On the other hand, with the rigid structure of monomer material increase, making the volume of LC droplets become smaller, LC regional narrow, so the drive voltage was increased, however, there is still a drop than flexible molecules. Therefore increasing the rigid structure of monomer reasonably can improve the phase separation and electro-optical properties of HPDLC gratings.

Key words: holographic polymer dispersed liquid crystal; phase separation; diffraction efficiency; double bond conversion rate

作者简介:刘永刚(1973—),男,吉林通化人,助理研究员,主要从事液晶材料合成与液晶器件物理的研究工作。