

文章编号:1007-2780(2014)05-0662-06

用偏光显微术研究聚合物分散胆甾相液晶微滴形貌

魏巍^{1*}, 丁兰¹, 范志新²

(1. 无锡科技职业学院 电子工程学院, 江苏 无锡 214028;

2. 河北工业大学 理学院, 天津 300401)

摘要:制备出较大微滴聚合物分散胆甾相液晶样品,用偏光显微镜观察到该微滴具有奇特的“宝石”形貌。提出聚合物分散胆甾相液晶中液晶微滴有垂面和沿面螺旋新构型,与聚合物分散向列相液晶的双极和辐射分布构型相对应,认为“宝石”形貌可能对应着胆甾相液晶在微滴中呈现沿面螺旋与垂面螺旋构型简并共存多畴形貌。本实验研究具有液晶光学基础研究意义和设计新型液晶器件的实用参考价值。

关键词:聚合物分散液晶;宝石织构;偏光显微术;胆甾相液晶微滴;构型

中图分类号:O438 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20142905.0662

Polarization microscopy study on polymer dispersed cholesteric liquid crystal droplets

WEI Wei^{1*}, DING Lan¹, FAN Zhi-xin²

(1. *School of Electronic Engineering, Wuxi Professional College of Science and Technology, Wuxi 214028, China;*

2. *Department of Applied Physics, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China*)

Abstract: Polymer dispersed cholesteric liquid crystal samples with large droplets were made, and the droplets had strange “gem” texture by polarizing microscope. The new vertical helix and parallel helix configuration in the polymer disperse cholesteric liquid crystal droplets were proposed. Considering the bipolar and radiation configuration of polymer disperse nematic liquid crystal, the “gem” texture may correspond with degeneracy coexistence of multi domain texture of vertical helix and parallel helix configuration. This experiment had basic research significance for liquid crystal optics and reference value to design the new liquid crystal device.

Key words: polymer dispersed liquid crystals; gem texture; polarization microscopy; cholesteric droplets; configurations

收稿日期:2014-05-04; 修订日期:2014-06-18.

基金项目:无锡市精品课程(No. 2011-247);无锡科技职业学院科技基金(No. RJ14025)

* 通信联系人, E-mail: 34631353@qq.com

1 引言

聚合物分散液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystals, PDLC)是由聚合物与向列相液晶构成的复合功能材料,微米尺寸的向列相液晶微滴分布在透明的聚合物薄膜中,具有散射雾态外观,施加电场能够透光,这种电光特性被用于制备光阀、全息光栅和大屏幕及柔性显示等器件,尤其是在电控调光玻璃方面已经实现产业化^[1-7]。将PDLC中的向列相液晶换成胆甾相液晶,就是聚合物分散胆甾相液晶(Polymer Dispersed Cholesteric Liquid Crystals, PDCLC),这是双稳态彩色电子纸显示器和节能调光玻璃的技术^[8-12]。PDLC中液晶微滴内向列相液晶分子可以有多种构型,典型的是双极和辐射构型,当聚合物与液晶界面处液晶分子为沿着界面取向时容易形成双极构型,当为垂直界面取向时容易形成辐射构型,对此人们通过偏光显微镜观察与计算机模拟计算都已经得到确认。充入液晶盒中的胆甾相液晶具有多种织构,典型的是平面态和焦锥态织构,平面态具有旋光性、圆二向色性和布拉格选择反射等特性,焦锥态有十分绚丽多彩千姿百态的织构形貌,对此人们通过可见光光谱分析和偏光显微镜观察以及理论计算已经给予了很多研究而毋庸置疑。但是对于PDCLC中胆甾相液晶微滴内胆甾相液晶分子将有怎样的构型,现有的研究还没有给予关注,只是照搬胆甾相液晶织构概念,给出液晶微滴是相对于玻璃或胶片基板螺旋轴垂面排列的平面态或沿面排列的焦锥态,每个微滴都当作了单晶体。其实在偏光显微镜下观察,PDCLC会因液晶材料、聚合物材料和制备方法等复杂因素而出现新的织构形貌,本文探讨这种PDCLC液晶微滴新的形貌。

2 实验观测

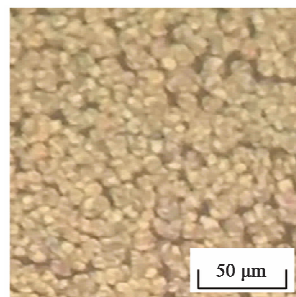
2.1 样品制备

实验样品制备,用1.5 mm厚镀膜用浮法玻璃片制备面积为3 cm×3 cm液晶盒,衬垫料(深圳纳微科技提供)直径10 μm,胆甾相液晶是向列相液晶(石家庄鹿泉新型电子材料厂提供, $n_o=1.517$, $n_e=1.723$)加手性剂 S811 配制。所用预

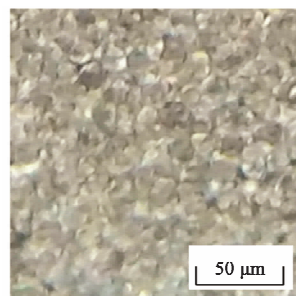
聚合物是紫外光固化胶粘剂,配方为烷氧基壬苯基丙烯酸酯(25%)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(70%)、链转移剂 2-巯基乙醇(2%)和光引发剂 1173(3%)等。先配制出手性剂含量分别是 33%、12% 和 5% 的胆甾相液晶,分别对应螺距 $P_1=0.34\text{ }\mu\text{m}$ 、 $P_2=0.94\text{ }\mu\text{m}$ 和 $P_3=2.5\text{ }\mu\text{m}$,即布拉格反射光中心波长约在 0.55 μm(黄绿光)、1.5 μm(典型近红外光)和 4 μm(近中红外光)。进而配制预聚物与胆甾相液晶为 1:1 质量百分比的混合溶液,即液晶胶。把夹着液晶胶的玻璃液晶盒置于弱强度紫外光下进行紫外光固化相分离,紫外光灯 4 W,通过调节样品与灯之间距离为 20 cm、30 cm 和 60 cm 等来改变样品曝光强度,相应的固化时间分别约为 1、1.5 和 2 h,分别得到了多组不同制备条件下的样品。

2.2 偏光显微镜观测

采用 XP-800 型偏光显微镜观测样品,图 1 是样品距离灯 20 cm,曝光时间 1 h 条件下制备的不同螺距的样品偏光显微镜照片,图 1(a)为 P_1 样品,(b)为 P_2 样品,(c)为 P_3 样品。图 2 是样品距离灯 30 cm,曝光时间为 1.5 h 条件下制备的不同螺距的样品偏光显微镜照片,图 2(a)为 P_1 样品,(b)为 P_2 样品,(c)为 P_3 样品。图 3 是样品距离灯 60 cm,曝光时间为 2 h 条件下制备的不同螺距的样品偏光显微镜照片,图 3(a)为 P_1 样品,(b)为 P_2 样品,(c)为 P_3 样品。



(a) $P_1=0.34\text{ }\mu\text{m}$



(b) $P_2=0.94\text{ }\mu\text{m}$

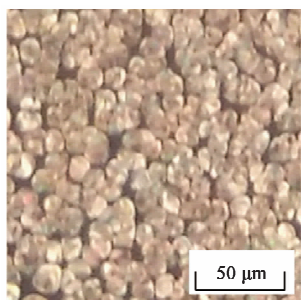
(c) $P_3 = 2.5 \mu\text{m}$

图 1 较小微滴偏光显微镜照片(200×)

Fig. 1 Polarized micrographs of smaller droplets (200×)

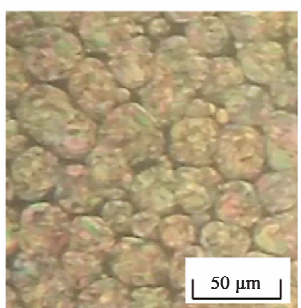
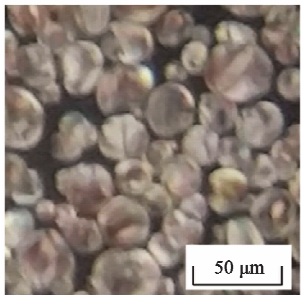
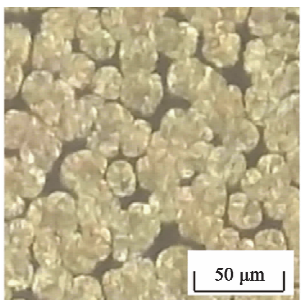
(a) $P_1 = 0.34 \mu\text{m}$ (b) $P_2 = 0.94 \mu\text{m}$ (c) $P_3 = 2.5 \mu\text{m}$

图 2 稍大微滴偏光显微镜照片(200×)

Fig. 2 Polarized micrographs of middle size droplets (200×)

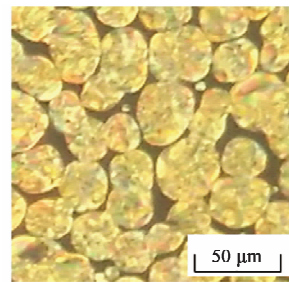
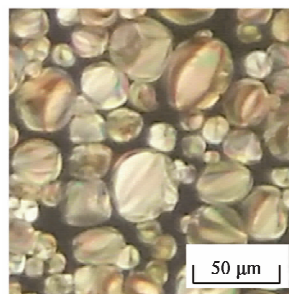
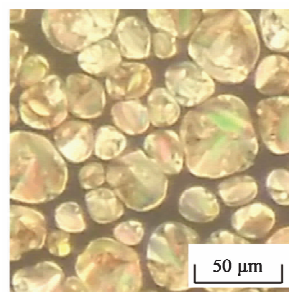
(a) $P_1 = 0.34 \mu\text{m}$ (b) $P_2 = 0.94 \mu\text{m}$ (c) $P_3 = 2.5 \mu\text{m}$

图 3 更大微滴偏光显微镜照片(200×)

Fig. 3 Polarized micrographs of larger droplets (200×)

3 分析讨论

3.1 液晶微滴直径

从上面偏光显微镜照片可以看到,PDCLC 中液晶微滴的形貌璀璨多彩,形如宝石,不妨就称之为“宝石”形貌。实验表明,液晶微滴尺寸与曝光条件有关。当液晶与聚合物以 1 : 1 质量比例混合,在每组实验样品中随机选取 50 个液晶微滴进行测量,得到结果为:样品距离 4 W 紫外灯 20 cm 曝光 1 h 时,得到的液晶微滴的直径较小,平均直径约为 $9 \mu\text{m}$;当样品距离 4 W 紫外灯 30 cm 曝光 1.5 h 时,得到的液晶微滴直径较大,平均直径约为 $25 \mu\text{m}$;当样品距离 4 W 紫外灯 60 cm 曝光 2 h

时,得到的液晶微滴直径最大,平均直径约为 $30\ \mu\text{m}$ 。

由于在样品制作过程中使用的衬垫料直径为 $10\ \mu\text{m}$,因此当液晶微滴直径大于 $10\ \mu\text{m}$ 时,微滴已经不再完全被聚合物包围。在弱光长时间曝光条件下得到的液晶微滴有很多直径已经超过 $10\ \mu\text{m}$,甚至有些液晶微滴的直径能达到 $40\ \mu\text{m}$,这些微滴事实上已经与上下玻璃连接,不再以球形分布在聚合物胶之中。

3.2 热色效应

短螺距样品外观颜色发淡青白色,而稍长螺距样品发淡白色。在短螺距样品手性向列相液晶配制时发现有明显的胆甾相液晶热色效应,在室温低于 $10\ ^\circ\text{C}$ 以下时,液晶盒无可见光布拉格反射,室温高于 $10\ ^\circ\text{C}$ 时液晶盒着色橙红色,室温 $20\ ^\circ\text{C}$ 附近时液晶盒为黄绿色,室温在 $30\ ^\circ\text{C}$ 以上时液晶盒呈蓝绿色。同一个短螺距手性向列相液晶盒在温度不均匀或手性剂浓度不均匀时,各处颜色不同,赤橙黄绿青蓝紫都同时呈现在这同一个液晶盒上面。这一点说明该手性向列相液晶很像胆甾相液晶,因为多数商品手性向列相液晶对温度一般都十分稳定,仅在清亮点温度附近才有很窄温度范围的热色效应。

3.3 胆甾相液晶微滴单畴分析

针对胆甾相液晶微滴的“宝石”形貌,我们探讨液晶微滴内胆甾相液晶分子将会有怎样的构型问题。在液晶微滴内,聚合物界面对液晶分子具有束缚作用,手性剂也对液晶分子起旋转作用。假设在一个足够小的液晶微滴中,胆甾相液晶形成单畴单晶体,如果螺旋轴垂直液晶盒玻璃表面,对应着平面态织构,但从四周侧面看,就是焦锥态;反之,如果螺旋轴平行于玻璃表面,对应着焦锥态织构,但从四周侧面某方向看,就是平面态。对胆甾相焦锥态实验中可以观察到,布拉格反射绿光的胆甾相液晶盒,进入二维焦锥态织构时,垂直液晶盒正面观察没有绿色布拉格反射,而液晶盒四周侧面却带绿色。当制备出一维焦锥态织构,即螺旋轴一致倒向(Uniform Helix Lying, UHL)的样品,观察到液晶盒有侧面两端带绿色,另外两侧不着色,正面也不着色的实验现象。这说明,焦锥态也是具有布拉格反射的,只是反射光的方向不同而已。液晶微滴中胆甾相液晶进入平面态还是焦锥态,可以通过施加电场或力场来实

现。例如用正性向列相液晶加手性剂配制的胆甾相液晶,施加电场驱动到场致向列相,之后缓慢阶梯波形撤掉电压,在电场逐渐减弱作用下,胆甾相液晶的螺旋倾向于垂直液晶盒表面分布,这就容易形成焦锥态织构。对液晶盒施加垂直表面的按压应力,液晶分子受迫沿面排列,可能容易形成平面态织构。

3.4 单畴胆甾相液晶微滴构型分析

对于胆甾相液晶微滴,聚合物与液晶界面处,液晶分子仍应沿面排列或垂面排列,但液晶微滴内液晶分子在手性剂作用下要螺旋排列,这样无论是平面态或者是焦锥态,都将是有个从内到界面处逐渐变化的过渡层,就如同给胆甾相液晶微滴包上了双极构型或辐射构型分布的“皮壳”。在聚合物与液晶界面处,液晶分子倾向于沿着界面排列,应该容易形成螺旋轴垂直界面的构型,不妨称之为垂面构型(是螺旋轴垂面排列而非液晶分子垂面排列)。液晶分子倾向于垂直界面排列,应该容易形成螺旋轴平行界面的构型,不妨称之为沿面构型。如果拿胆甾相液晶微滴与向列相液晶微滴作对比,垂面构型与辐射构型对应,沿面构型与双极构型对应。如图4所示,图4(a)为垂面螺旋构型示意图,聚合物与液晶界面处液晶分子倾向于沿着界面排列;图4(b)为沿面螺旋构型示意图,聚合物与液晶界面处液晶分子倾向于垂直界面排列。图4(a)旋转 $\pi/2$ 就是聚合物与液晶界面处液晶分子倾向于沿面排列的沿面螺旋构型,图4(b)旋转 $\pi/2$ 就是聚合物与液晶界面处液晶分子倾向于垂面排列的垂面螺旋构型。

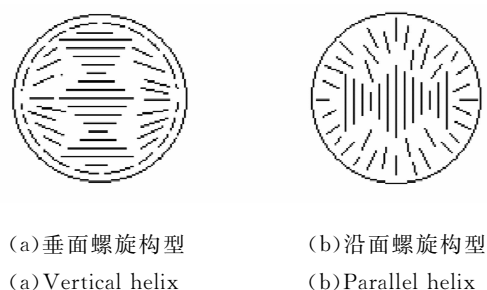


图4 胆甾相液晶微滴单畴构型

Fig. 4 Configurations of cholesteric droplets with mono domain

3.5 胆甾相液晶微滴多畴分析

如果液晶微滴比较大,胆甾相液晶形成多畴

多晶体,但是由于手性剂的作用,在手性剂浓度比较大,即胆甾相液晶螺距比较短情况下,更可能是垂面构型和沿面构型简并共存于同一液晶微滴中,这应是形成胆甾相液晶微滴“宝石”形貌的原因。如图 5 所示,图 5(a)为多畴垂面螺旋构型示意图,图 5(b)为多畴沿面螺旋构型示意图,(c)为多畴垂面螺旋构型与沿面螺旋构型简并共存示意图。



(a)垂面螺旋构型 (b)沿面螺旋构型 (c)简并螺旋构型
(a)Vertical helix (b)Parallel helix (c)Degenerate helix

图 5 胆甾相液晶微滴多畴构型

Fig. 5 Configurations of cholesteric droplets within poly domain

以往实验表明,本实验所用聚合物配方形成的 PDLC 样品,得到向列相液晶微滴的构型是双极构型,说明聚合物和液晶界面处,液晶分子倾向

于沿界面排列。但本实验得到的“宝石”形貌说明,PDCLC 样品,无论界面性质如何,都可能形成简并螺旋构型。对于向列相液晶微滴,人们根据各种构型建立双折射表达式,通过计算都能把偏光显微镜照片图案模拟出来。胆甾相液晶微滴因为有螺旋结构,情况比向列相液晶微滴复杂。但通过建立科学合理的模型,可以对本文所报道的胆甾相液晶微滴“宝石”织构形貌进行计算模拟出来,这将是本论文的后续研究工作。

4 结 论

实验制备出聚合物分散胆甾相液晶样品,用偏光显微镜观察到液晶微滴具有奇特的“宝石”形貌,其中较大的液晶微滴平均直径可达 $25 \sim 30 \mu\text{m}$ 。这种“宝石”形貌可能对应着胆甾相液晶在微滴中呈现沿面螺旋与垂面螺旋构型简并共存多畴情形,值得人们在理论上给出合理解释。聚合物分散胆甾相液晶具有散射和透明双稳电光特性,对于胆甾相液晶微滴的研究具有液晶光学基础研究意义和设计新型液晶电光器件的实用参考价值。

参 考 文 献:

- [1] Wu B G, John L W, William D. Angular discrimination of light transmission through polymer dispersed liquid crystal films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, 62(9): 3925-3931.
- [2] Ding J D, Yang Y L. Birefringence patterns of nematic droplets [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31(9): 2837-2845.
- [3] 曾勃. 聚合物分散液晶的制备及电光特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2006.
Zeng B. Fabrication and electro-optic property research of polymer dispersed liquid crystal [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2006. (in Chinese)
- [4] 窦艳丽. 聚合物分散液晶膜的制备与研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
Dou Y L. Fabrication and research of polymer dispersed liquid crystal films [D]. Changchun: Jilin University, 2007. (in Chinese)
- [5] 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, 2009, 28(9): 1757-1760.
Yu T C, Fan Z X, Zhang C Y, et al. Ideal model of polymer dispersed liquid crystal for enhanced scattering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 28(9): 1757-1760. (in Chinese)
- [6] 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.
Fan Z X, Xie Y J, Wei X D, et al. Piezo-optical effect of polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(1): 0131005. (in Chinese)
- [7] 黎振远, 范志新, 李金炜, 等. 用偏光显微术研究聚合物分散液晶压光效应膜[J]. 光学学报, 2011, 31(8): 0816001.
Li Z Y, Fan Z X, Li J W, et al. Polarization microscopy study on piezo-optical effect of polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(8): 0816001. (in Chinese)

- [8] 王新久. 液晶光学和液晶显示[M]. 北京: 科学出版社, 2006:182-195, 297-300.
Wang X J. *The Optics of Liquid Crystal and the Liquid Crystal Displays* [M]. Beijing: Science Press, 2006:182-195, 297-300. (in Chinese)
- [9] Gerald P C. Microencapsulation effects on the electro-optical behavior of polymer cholesteric liquid crystal flakes [D]. New York: University of Rochester, 2009.
- [10] 范志新, 于天池, 黄欢, 等. 胆甾相液晶电控螺旋畸变导致的布拉格反射特性[J]. 光学学报, 2008, 28(4): 744-748.
Fan Z X, Yu T C, Huang H, *et al.* Bragg reflection properties of electrically controlled helix distortion in cholesteric liquid crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(4): 744-748. (in Chinese)
- [11] 夏亮, 徐琼, 陆红波, 等. 聚合物分散胆甾相液晶相形态调控与光电性能[J]. 液晶与显示, 2011, 26(3): 306-310.
Xia L, Xu Q, Lu H B, *et al.* Controlling of phase morphologies and electro-optical properties of polymer dispersed cholesteric liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(3): 306-310. (in Chinese)
- [12] 原小涛, 弓爱君, 杨槐. 手征性向列相液晶复合体系的研究[J]. 液晶与显示, 2013, 28(2): 155-161.
Yuan X T, Gong A J, Yang H. Helical twisting behavior of chiral nematic mesophase [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(2): 155-161. (in Chinese)

作者简介: 魏巍(1980—), 男, 河北石家庄人, 硕士, 讲师, 主要从事电子和液晶显示技术研究。E-mail: 34631353@qq.com

丁兰(1980—), 女, 江苏无锡人, 硕士, 讲师, 主要从事电子和液晶显示技术研究。E-mail: dinglan@wxstc.cn

范志新(1960—), 男, 吉林人, 博士, 教授, 从事液晶器件物理方面的研究。E-mail: zxfan@hebut.edu.cn