

文章编号:1007-2780(2015)02-0251-06

基于应变液晶技术制备反式电控调光玻璃的研究

丁 兰^{1*}, 魏 巍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:基于应变液晶原理,在聚合物分散负性液晶紫外光固化相分离过程中采用二次曝光技术,进行第二次曝光时施加了垂面拉伸应力,制备出应力诱导垂面定向聚合物分散负性液晶反式电控调光玻璃样品。样品既具有反式压光效应调光玻璃功能,又具有反式电控调光玻璃功能。处于半透明态时,透光率接近30%;施加压力或电场后变散射雾态,雾度90%以上。反式电控调光玻璃研究是调光玻璃领域难题,采用应变液晶技术制备反式电控调光玻璃对液晶电光器件的研究和应用具有重要意义。

关键词:应变液晶;拉伸液晶;负性液晶;反式电控调光玻璃

中图分类号: TN27, O484. 41 **文献标识码:** A **doi:** 10. 3788/YJYXS20153002. 0251

Research of reverse mode electronic controlled switchable glass based on stressed liquid crystal

DING Lan^{1*}, WEI Wei¹, FAN Zhi-xin²

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

2. College of Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: Based on the principle of stressed liquid crystal, re-exposure method is used during the phase separation by UV curing, and vertical stretched force is applied in the second exposure process. The reverse mode electronic controlled switchable glass samples of polymer dispersed negative liquid crystal by stress inducing vertical directional polymerization are prepared. The sample has the properties of reverse mode piezo-optical effect and reverse mode electronic controlled switchable glass. The sample is translucent and the transmittance is nearly 30%. When compress force or electronic field is applied, the sample turns to scattering opaque state and the haze is above 90%. The research on reverse mode electronic controlled switchable glass is a difficult problem in the switchable glass field. Preparing the sample by stressed liquid crystal technique has a certain significance in research and application of liquid crystal electro-optic device.

Key words: stressed liquid crystals; stretched liquid crystals; negative liquid crystals; reverse mode electronic controlled switchable glass

收稿日期:2014-07-22;修订日期:2014-08-21.

基金项目:国家自然科学基金(No. 61475042, No. 11274088);无锡科技职业学院科技基金(No. RJ14025)

* 通信联系人, E-mail: dinglan@wxstc. cn

1 引 言

根据制备条件不同,聚合物与液晶复合体系主要分为聚合物分散液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystals,PDLC)和聚合物网络液晶(Polymer Network Liquid Crystals,PNLC)。PDLC和PNLC具有奇特的电光特性,因而受到液晶器件研究者的长期重视^[1-6],尤其是聚合物分散液晶电控调光玻璃现在已经在超豪华时尚装修领域获得大量应用,成为特种功能玻璃行业的投资热点。对PDLC或PNLC施加剪切(Sheared)、拉伸(Stretched)或压缩(Compressed)应力会使其出现新的电光特性,因此称其为应变液晶(Stressed Liquid Crystal,SLC),它已成为液晶电光器件新的研究领域。聚合物分散液晶电控调光玻璃制品在未加电场时具有散射雾态玻璃外观,施加电场变成透明状态,称之为聚合物分散液晶正式电控调光玻璃。反之,在未施加电场时为透明状态,施加电场后变为散射雾态的样品,被称为聚合物分散液晶反式电控调光玻璃。已有反式电控调光玻璃技术是采用双频液晶材料^[4]制备的。双频液晶材料即电转换液晶材料,它在低频时是正性液晶,高频时是负性液晶。制备过程中,在紫外光曝光时施加低频电场,使得液晶分子垂面排列,诱导预聚物沿垂面定向聚合。这样就使制品在未施加电场时具有透明外观,当施加高频电压时液晶变为负性,液晶分子沿面二维混乱分布,制品呈现散射雾态。但是由于双频液晶昂贵,并且电介质在高频电压下成为导体,因此这种模式功耗大、驱动困难,仅能够制备小尺寸样品,没有实用产品。本文报道基于应变液晶技术原理,制备应力诱导垂面定向聚合物分散负性液晶反式电控调光玻璃实验^[7-12]。

2 实验原理

聚合物分散液晶正式电控调光玻璃的工作原理是:正性向列相液晶在聚合物中被分散形成微米尺寸的微滴,在不受电场作用时,微滴中液晶分子没有一致取向,即不是各向同性液体,也不是各向异性单轴晶体,应看作多畴多晶体。光束在液晶微滴中传播时发生散射,并且在液晶与聚合物

界面处,由于折射率突变而使得散射更为强烈。当液晶材料的双折射差增大,或者液晶微滴尺寸越小时,光束在PDLC层中发生散射次数增多,散射增强。因此在未加电场的情况下,PDLC膜处于雾状“关”态。当对PDLC层施加垂面方向电场时,液晶分子沿电场方向一致取向,此时液晶沿垂面方向具有单一折射率 n_o 。若制备过程中采用折射率与之相等的聚合物材料即 $n_o=n_p$,则PDLC处于透明“开”态。这样通过施加和撤掉电场就实现了正式电控调光膜的“开”和“关”。

PDLC反式电控调光膜不受电场作用时,液晶分子一致取向,PDLC膜处于透明“开”态;施加电场后,液晶分子混乱排列,光散射较强,制品处于雾状“关”态。这样的性质必然要求采用介电负性液晶材料,并利用适当的制备方法,使负性液晶分子在制备过程中获得垂面一致取向。制备反式电控调光玻璃可采用应变液晶技术。制备时使用较厚的透明导电玻璃,在紫外光曝光相分离过程中,适时施加垂面拉伸应力,使之发生应力诱导垂面定向聚合。液晶分子受聚合物丝链束缚,将沿垂面取向,从而使制品处于半透明状态,即“开”态。通电后,液晶分子在电场的作用下沿玻璃基板二维方向随机排列,光线散射较强,样品处于不透明“关”态。这就是本文反式电控调光玻璃的原理,如图1所示。

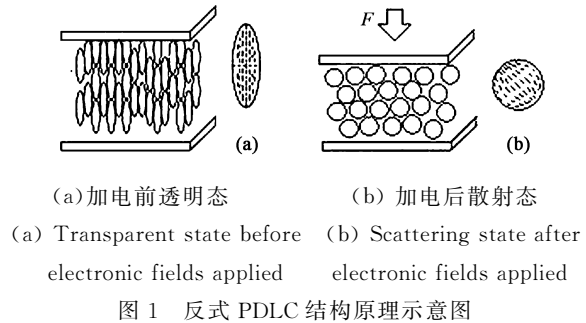


图 1 反式PDLC结构原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the structure principle of reverse mode PDLC

3 实 验

3.1 样品制备

实验所用玻璃为3mm厚镀氧化锡透明导电玻璃,方块电阻10Ω,江苏江阴兴劲特种玻璃厂提供。液晶材料为HNG720200-100,介电常数各

向异性为 $\Delta\epsilon=-4.1$, $\epsilon_{\perp}=8.4$, $K_{33}=6.5\times10^{-12}$ N, 双折射率 $n_o=1.506$, $n_e=1.758$, $\Delta n=0.252$, 由江苏和成公司提供。预聚物配方为 30% 的环氧树脂 DCL3000, 60% 聚脂丙烯酸酯 MR100, 3% 链转移剂和 7% 的光引发剂 1173, 预聚物固化后折射率 $n_p=1.517$ 。衬垫料有 10 μm 、20 μm 、30 μm 和 45 μm , 由深圳纳微公司提供。

实验样品制作:把 3 mm 厚的 ITO 玻璃切割成面积为 3 cm $\times$ 6 cm 的长方形,在下玻璃上撒布衬垫料(spacer)。将负性液晶与预聚物混合成液晶胶,之后用注射器将适量液晶胶滴在玻璃中间,形成的无气泡圆形液晶胶厚膜。对位压合上玻璃,两片玻璃中心重合,呈十字交叉。然后将样品放置到 4 根密排 40 W 紫外光灯下进行紫外光曝光 15 s,进行初步相分离固化。当样品由透明态变为散射雾态时,暂停曝光。对两片十字交叉的上下玻璃向相反方向施加垂面拉伸应力,样品变成半透明态,保持拉力进行二次曝光 2 min,半透明状态被充分固化保持下来。

3.2 液晶与预聚物配比实验

实验表明,液晶与预聚物的最优比例在 4:6~5:5 之间。采用该区间内比例时,样品在不通电时为半透明态,通电后为透明态。当预聚物的比例低于 40% 时,粘结力不够强,施加应力容易把液晶盒拉开;当预聚物的比例超过 60% 时,固化后的样品虽然比较透明,但施加电场后散射不强烈,遮光不足。

3.3 紫外光强度实验

在实验中通过改变样品与紫外光灯间距离来改变光强。当紫外光灯与样品距离较远时,预聚物固化缓慢,液晶与预聚物的相分离时间较长,液晶微滴直径较大。未加电场时样品比较透明,施加电场后样品散射不强。当紫外光灯与样品距离较近时,预聚物在初次曝光时已经接近完全固化,二次曝光前的拉伸作用不大,液晶微滴不能被拉长,不论施加电场与否,样品均处于雾态,调光效果欠佳。实验结果表明,样品上紫外光的光照度为 10^4 lx 时比较适合。

3.4 曝光时间实验

初次曝光时间较短时,胶粘剂还未形成足够的粘结力,施加拉伸应力会使玻璃发生横向移动,甚至分离。初次曝光时间长时,预聚物在初次曝光时已经接近完全固化,形成了比较坚固的聚合

物框架,施加拉伸应力时,液晶微滴会在撤掉应力后恢复到原有状态,甚至不能被拉长,即聚合物成为了弹性体,不论施加电场与否,样品均处于雾态。实验结果表明,初次固化的曝光时间在 15 s 左右效果最佳。相对于初次固化时间的严格要求,拉伸固化的时间就宽松很多,只要保证拉伸后预聚物充分固化,半透明态能被保持下来就可以了。

3.5 拉伸应力实验

拉力太小时,液晶微滴不能被拉伸,不能形成长椭球形状,微滴内液晶分子不能垂面取向,样品还是散射雾态;拉力过大时,两片玻璃被拉开,样品被破坏。本实验拉伸应力大小在 30~50 N 之间。在预聚物与液晶发生相分离时,即宏观上观测到整片玻璃都发白时,施加拉伸应力,拉伸应力可以逐渐增大。

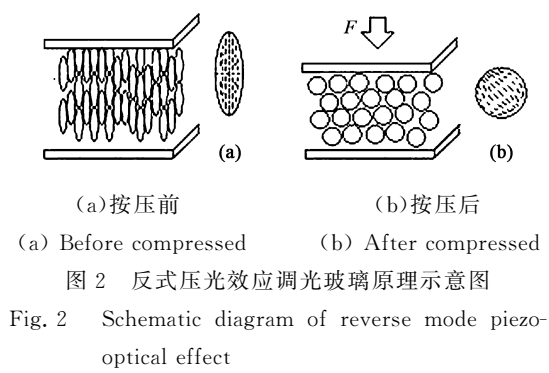
3.6 膜厚度实验

PDLC 膜的厚度取决于衬垫料的直径,本实验中分别采用 10 μm 、20 μm 、30 μm 和 45 μm 直径的衬垫料制备样品,衬垫料的直径决定了 PDLC 膜层的拉伸前初始厚度。当 PDLC 膜被拉伸固化时,实际膜层厚度大于所用衬垫料直径。膜层较薄时,通态透光好,关态驱动电压低,但样品雾度不够,遮光性差;膜层较厚时,通态透光性差,关态驱动电压高,但样品雾度大,遮光性好。由于负性液晶的驱动电压比较高,因此实验结果表明采用 20 μm 衬垫料效果最佳。

4 分析讨论

4.1 反式压光效应现象

应力诱导垂面定向聚合物分散负性液晶反式电控调光玻璃样品具有反式压光效应调光玻璃功能,这个实验现象可以用图 2 加以解释。施加垂面按压应力前,液晶微滴具有长椭球形状,液晶分子大致垂面取向,样品就比较透明;施加垂面按压应力后,液晶微滴变成圆球形状,液晶分子没有垂面取向性,造成光散射。用 SGT-III 型透射比测定仪和 SGH-II 型雾度测定仪测试样品透光率和雾度,样品施加按压应力前半透明状态透光率接近 30%,雾度大于 40%;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%。



4.2 反式电控调光玻璃现象

反式电控调光玻璃现象如图 3 所示。图 3 (a)和(c)是施加电场前半透明态,图 3(b)和(d)是施加电场后散射态,背景分别是电脑显示的君子兰花图和鹦鹉图片。

用透射比测定仪和雾度测定仪测试样品透光率和雾度随所施加电压变化,实验曲线如图 4 和图 5 所示。样品施加电场前半透明状态透光率接近 30%,雾度大于 40%;施加饱和电场后的散射雾态,透光率小于 5%,雾度大于 90%。

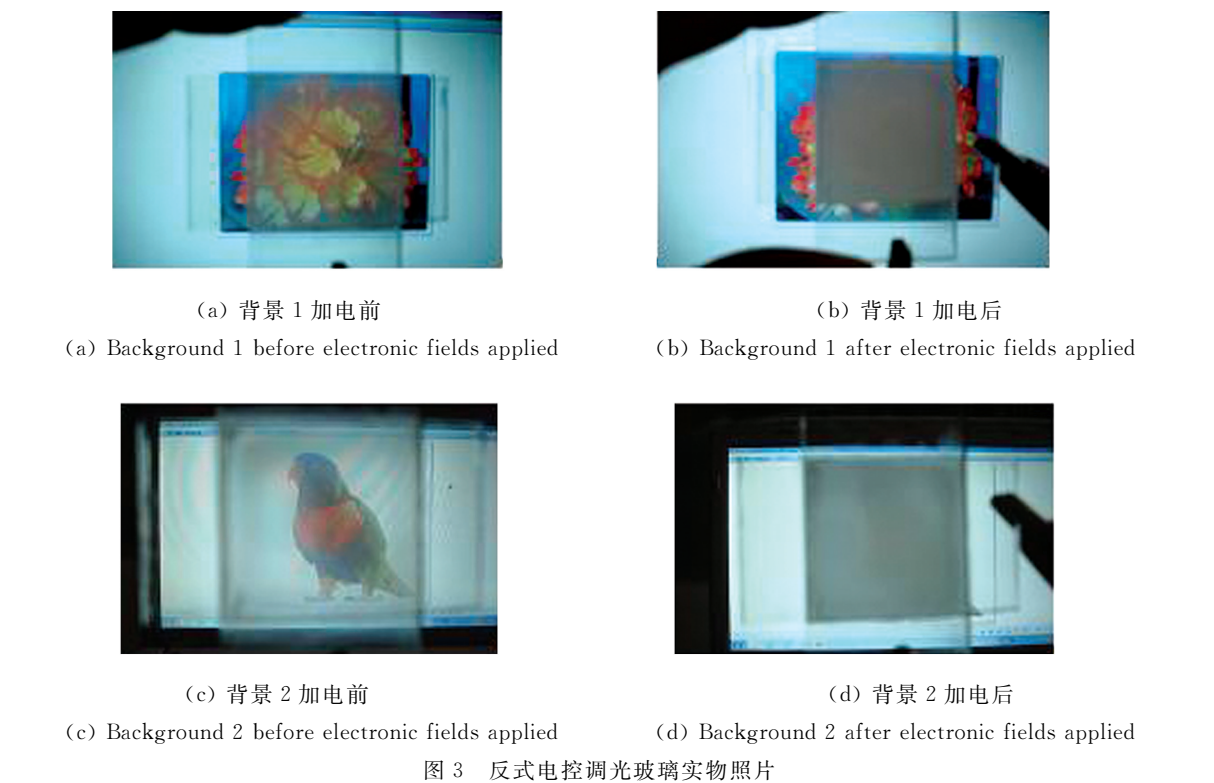


Fig. 3 Photos of reverse mode electronic controlled switchable glass sample

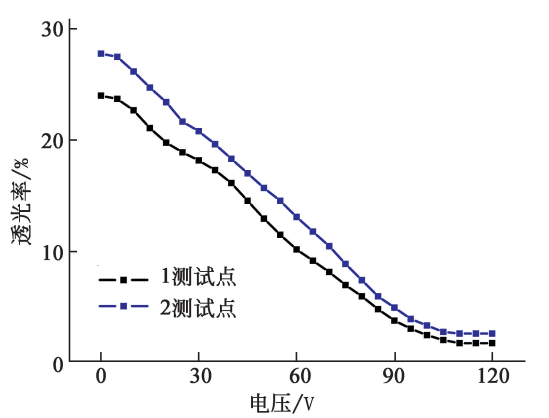


图 4 透光率-电压曲线

Fig. 4 Transmittance-voltage curve

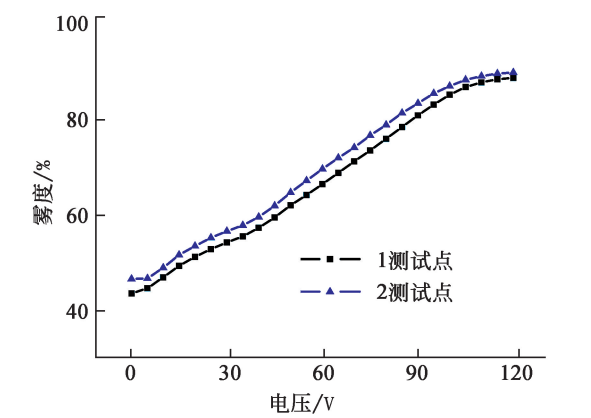


图 5 雾度-电压曲线

Fig. 5 Haze-voltage curve

4.3 阈值电压和饱和电压计算

引用 PDLC 电光特性驱动阈值电压表达式^[2]

$$V_c = \frac{d}{3R} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} + 2 \right) \left(\frac{K(l^2 - 1)}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

饱和电压表达式^[3]

$$V_{sat} = \infty \frac{d}{R} (l^2 - 1)^{1/2} \left(\frac{4\pi K}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

负性液晶垂面排列电控双折射(DAP-ECB)阈值电压表达式

$$V_{th} = \pi \left(\frac{4\pi K_{33}}{-\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

式中: d 是PDLC层厚度, R 是液晶微滴半径, σ_1 和 σ_2 分别是聚合物与液晶的电导率, ϵ_0 是真空介电常数, $\Delta \epsilon$ 是介电各向异性, K 是弹性常数, K_{33} 是弯曲弹性常数, l 是液晶微滴椭球长短轴比。综合以上各式,把式(1)和(3)结合起来,建立聚合物分散负性液晶垂面双极构型阈值电压简单表达式

$$U_{th} = \frac{d}{R} \left(\frac{K_{33}(l^2 - 1)}{-\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

把式(2)和(3)结合起来,建立聚合物分散负性液晶垂面双极构型饱和电压简单表达式

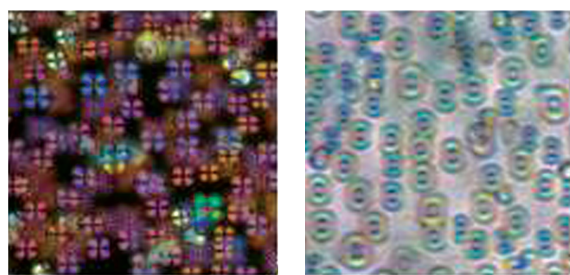
$$U_{sat} = 2\pi^{3/2} \frac{d}{R} \left(\frac{K_{33}(l^2 - 1)}{-\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

代入数据: $\Delta \epsilon = -4.1$, $K_{33} = 6.5 \times 10^{-12}$ N, 设拉伸前球形液晶微滴半径 $1 \mu\text{m}$, 拉伸后旋转椭球长轴 $1.25 \mu\text{m}$, 即椭球长短轴比 $l = 1.25$, $d = 25 \mu\text{m}$ (衬垫粉 $20 \mu\text{m}$), 液晶微滴椭球半径几何平均值 $\bar{R} = [(a^3 + b^3 + c^3)/3]^{1/3} = [(1^3 + 1^3 + 1.25^3)/3]^{1/3} = 1.1 \mu\text{m}$, 计算可得: $U_{th} = 7.7 \text{ V}$, $U_{sat} = 85.2 \text{ V}$ 。对照实验曲线,所建立的简化公式计算结果具有合理性。由表达式看到,减小PDLC膜层厚度,增大液晶微滴尺寸,减小椭圆长短轴比值,可以降低阈值电压和饱和电压。但是减小椭圆长短轴比值又不利于垂面定向,可见本实验 l 值优化问题比较重要。

4.4 偏光显微镜观察

采用强紫外光曝光条件制备的样品,加电前正交偏光场比较暗,加电后散射使视场比较亮。这是由于其液晶微滴比较小,在偏光显微镜下很难观测。采用弱紫外光曝光条件制备的垂面定向

聚合分散负性液晶样品,在偏光显微镜下能观测到带有“十字”花斑的液晶微滴独特形貌。这是由于液晶与聚合物相分离时间较长,液晶微滴尺寸较大。偏光显微镜照片如图6所示,图6(a)是正交偏光场花样,图(b)是平行偏光场花样。偏光显微镜照片表明,液晶微滴在垂面拉伸应力作用下形成大致沿垂面取向的被拉长的椭球形状,其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垂面取向分布^[13]。当施加垂面电场时,负性液晶分子垂直电场方向二维混乱取向,形成光散射。



(a) 正交偏光场

(b) 平行偏光场

(a) Orthogonal polarizing field (b) Parallel polarizing field

图6 大液晶微滴样品偏光显微镜形貌(200×)

Fig. 6 Polarizing microscope morphology of larger droplets of liquid crystal sample

5 结 论

采用应变液晶原理制备出应力诱导垂面定向聚合物分散负性液晶样品,具有反式压光效应和反式电控调光玻璃功能。样品外观处于半透明态,透光率接近30%,施加按压应力变散射态,雾度达到90%以上;施加电场变散射态,雾度也达到90%以上。偏光显微术研究显示制品中液晶微滴呈现双极连线垂面排列的双极构型。建立阈值电压和饱和电压简化表达式,计算结果能符合实验测试数据。样品制备尚有改进工作待做,以使得所制备的样品通态透光率更高,雾态驱动电压更低。反式电控调光玻璃研究是电控调光玻璃研究的难题,应变液晶是液晶电光器件研究新领域,本工作对进一步开发、应用反式电控调光玻璃具有重要意义。

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] Wu B G, Erdmann J H, Doane J W. Response times and voltages for PDLC light shutters [J]. *Liquid Crystals*, 1989, 5(5): 1453-1465.
- [3] Le Grange L D, Carter S A, Fuentes M, *et al.* Dependence of the electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystals on the photo-polymerization process [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81 (9): 5984-5991.
- [4] Tomohisa G, Hideya M. Preparation and characteristics of new reverse mode film of polymer dispersed LC type [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60 (3): 392-394.
- [5] 于美娜. 反式液晶/聚合物分散薄膜的制备及光电性能的研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
Yu M N. Preparation and electro-optic characteristics of reverse-mode liquid crystal/polymer dispersed film[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007. (in Chinese)
- [6] 范志新, 刘洋, 杨磊, 等. 聚合物分散液晶的电场诱导定向聚合实验研究[J]. 液晶与显示, 2012, 27(4): 434-437.
Fan Z X, Liu Y, Yang L, *et al.* Experiment research on electric field induced stereo regular polymerization of polymer dispersed liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(4): 434-437. (in Chinese)
- [7] 范志新, 张志东, 解一军. 聚合物分散液晶压光效应膜及其制造方法及应用: 中国, CN101430449[P]. 2009-05-13.
Fan Z X, Zhang Z D, Xie Y J. The manufacture and its application of piezo-optical effect of polymer dispersed liquid crystal films: China patent, CN101430449[P]. 2009-05-013. (in Chinese)
- [8] 范志新, 解一军, 刘洋, 等. 反式结构压光效应调光玻璃: 中国, CN102799015A[P]. 2012-09-05.
Fan Z X, Xie Y J, Liu Y, *et al.* The reverse mode piezo-optical effect switchable glass : China patent, CN102799015A[P]. 2009-09-05. (in Chinese)
- [9] 范志新, 高攀, 冯昌喜, 等. 一种反式电控调光玻璃及其制造方法及应用: 中国, CN103197459A[P]. 2013-07-10.
Fan Z X, Gao P, Feng C X, *et al.* A kind of reverse mode electronic controlled switchable glass and its preparation and application : China patent, CN103197459A[P]. 2013-07-10. (in Chinese)
- [10] 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)
- [11] 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)
- [12] 范志新, 杨宇婴, 高攀, 等. 应变液晶调光玻璃显示[J]. 液晶与显示, 2012, 27(5): 618-620.
Fan Z X, Yang Y Y, Gao P, *et al.* Display of stressed liquid crystal light tunable glass [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(5): 618-620. (in Chinese)
- [13] 范志新, 黎振远, 周璇, 等. 应变液晶的负压光效应和反式压光效应[J]. 物理学报, 2014, 63(14): 146101.
Fan Z X, Li Z Y, Zhou X, *et al.* Negative piezo-optical effect and the inverse mode piezo-optical effect of stressed liquid crystals [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2014, 63(14): 146101. (in Chinese)

作者简介: 丁兰(1980—), 女, 江苏无锡人, 硕士研究生, 讲师, 主要从事电子和液晶显示技术研究. E-mail: dinglan@wx-stc.cn

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

范志新(1960—), 男, 吉林人, 博士, 教授, 主要从事液晶器件物理实验和教学研究. E-mail: zxfan@hebut.edu.cn