

# 在一种新的聚合物网络液晶材料上 刻写相光栅及其特性

孔祥忠, 徐则达

(北京航空航天大学 物理科学与核能工程学院, 北京 100191)

**摘要:** 研究在负性液晶 N-(4-甲氧基亚苄基)对丁基苯胺(MBBA)中溶解聚合物形成一种新型聚合物的网络液晶(PNLC)体系. 该体系中溶解的聚合物不需光辐照即可自发形成聚合物网络结构, 利用双光束干涉法在该网络上刻写相光栅. 比较 MBBA 液晶掺杂聚合物前后所形成 Williams 畴的条件和形貌差异, 聚合物网络结构使得 MBBA 液晶形成 Williams 畴的信号频率由 50.3 Hz 提高到 622 Hz. 在未掺杂聚合物的情况下, MBBA 液晶的 Williams 畴在信号频率为 65.9 Hz 时即开始逐渐消退, 但具有网络结构后, MBBA 液晶的 Williams 畴并未消退, 从而提高了液晶取向的稳定性. 而且聚合物网络所记录的相光栅与在电场作用下液晶形成的相光栅互不干扰.

**关键词:** 聚合物网络液晶; 相分离; Williams 畴; 相光栅

**中图分类号:** O438.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2011)02-0304-05

## Characteristics of a New Polymer Network Liquid Crystal Material with Phase Grating

KONG Xiang-zhong, XU Ze-da

(School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** The authors studied a new polymer network liquid crystal (PNLC) system of the polymer dissolved in N-(4-methoxybenzal)-p-butylaniline (MBBA) liquid crystal. The dissolved polymer which did not require light radiation, formed spontaneously a polymer network structure in the system. Phase grating was engraved on the polymer network via double-beams interference method. The differences of the conditions and morphologies of the Williams domains in the MBBA liquid crystal before and after doping the polymer were compared. Polymer network structure made the signal frequency of the formation of Williams domains in the MBBA liquid crystal raise from 50.3 Hz to 622 Hz. In the case of without doping the polymer, Williams domains in the MBBA liquid crystal begin to disappear when the signal frequency is 65.9 Hz, but Williams domains in the MBBA liquid crystal don't disappear when the polymer network structure exists, hence improving the stability of liquid crystal orientation. Moreover, the phase grating engraved on the polymer network and the phase grating formed in the MBBA liquid crystal under the influence of an electric field don't interfere with each other.

**Key words:** polymer network liquid crystal; phase separation; Williams domain; phase grating

收稿日期: 2010-10-08.

作者简介: 孔祥忠(1983—), 男, 汉族, 硕士研究生, 从事偶氮苯聚合物光学特性的研究, E-mail: sdqfk3155@126.com. 通讯作者: 徐则达(1963—), 男, 汉族, 博士, 副教授, 从事光子晶体和光波导的研究, E-mail: xuzd@buaa.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 11074019).

聚合物/液晶复合材料主要包括聚合物分散液晶(polymer dispersed liquid crystal, PDLC)和聚合物网络液晶(polymer network liquid crystal, PNLC), PDLC 聚合物含量大于 30%, 液晶以微滴形式分散在连续的聚合物介质中; PNLC 聚合物含量小于 10%, 液晶为连续相, 少量的聚合物分散在液晶中形成网络, 从而稳定了液晶的取向<sup>[1]</sup>. 由于 PNLC 器件具有较低的阈值电压、高对比度和较宽的视角, 因此在光开关、光衰减器、智能窗和显示器等领域应用广泛. 目前, 对聚合物网络稳定液晶薄膜的电光性能和网络形貌影响的研究已引起人们广泛关注<sup>[2]</sup>. 文献[3]研究了可紫外固化的聚氨酯丙烯酸盐类聚合物网络液晶的特性及光引发剂浓度、聚合物液晶浓度比与曝光温度对聚氨酯丙烯酸盐类聚合物网络液晶特性的影响; 文献[4-6]在胆甾相液晶中加入聚合物, 研究了胆甾相液晶中的三维聚合物网络的形貌和电光特性及聚合物网络对胆甾相液晶反射光谱的拓展; 文献[7]研究了聚合物网络液晶中聚合物网络的锚定力使液晶的黏滞系数减小, 从而减小了液晶响应时间, 但驱动电压增大; 文献[8]通过在液晶中加入少量的预聚物单体, 利用光聚合诱导相分离法形成反型显示模式的聚合物网络稳定液晶膜; 文献[9]采用可逆反应和成-断裂链转移自由基(RAFT)聚合方法, 通过改变 RAFT 试剂(RAFT-PS)含量调节聚合物网络结构, 实现了对 PNLC 电光性能的控制; 文献[10]研究了预聚物与正性液晶的浓度对聚合物/液晶复合膜显示模式的影响, 发现较高液晶配比合成的膜在适度电压驱动下呈反型显示. 改变液晶材料可控制网络结构, 目前已制成了新型的光学器件, 如聚合物网络液晶显示器和聚合物网络液晶透镜等.

本文研究负性液晶 N-(4-甲氧基亚苄基)对丁基苯胺(MBBA)在交变电压信号作用下形成 Williams 畴, 但当交变电压信号频率增大到一定值时, Williams 畴逐渐消退. 在该液晶中溶解聚合物后不需紫外光辐照即可自发形成网络结构, 利用双光束干涉法在该网络上刻写相光栅, 结果表明, 在 MBBA 液晶中溶解聚合物形成聚合物网络结构后, 提高了液晶取向的稳定性, 而且网络所记录的光栅与在电场作用下液晶形成的光栅互不干扰.

## 1 实验

### 1.1 材料

实验采用负性液晶 MBBA, 其分子化学结构式如图 1 所示. 采用偶氮聚合物的分子结构式如图 2 所示.

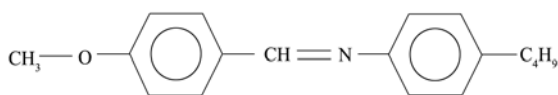


图 1 MBBA 分子的化学结构式

Fig.1 Chemical structure of MBBA

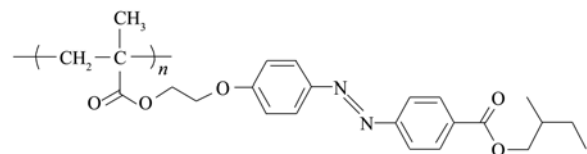


图 2 聚合物的化学结构式

Fig.2 Chemical structure of polymer

由于 MBBA 在室温下为液晶相, 其介电各向异性为负, 因此可应用于液晶动态散射效应中. 与文献[11]对聚合物网络液晶的研究方法不同, 本文在氧化铟锡玻璃基板上旋涂一层聚酰亚胺, 经摩擦形成列相排列的液晶盒, 液晶盒两片玻璃基板的取向相互垂直, 盒厚约为 7  $\mu\text{m}$ . 将聚合物以质量分数为 5% 掺入液晶后注入液晶盒. 聚合物均匀分散在液晶中, 在偏光显微镜下未观察到聚合物. 放置 24 h 后, 聚合物在液晶中自发形成网络结构, 如图 3 所示. 若将该聚合物按相同的质量比掺杂到 5CB 和 7CB 等正性液晶中, 放置相同时间并未产生自发的相分离现象.

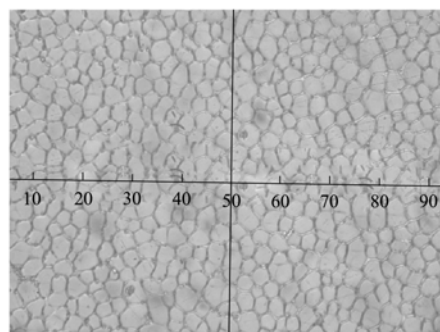


图 3 聚合物在液晶中自发形成的网状结构

Fig.3 Network structure of polymer in liquid crystal

## 1.2 实验光路

实验光路如图4所示,其中:BS为分束器;M为反射镜.从Ar<sup>+</sup>激光器发出的两束等幅相干光( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ,  $W_1 = W_2 = 30 \text{ mW}$ )照射到液晶盒上,两束光夹角为 $10^\circ$ .为便于调节双光束的光强和偏振态,在两条光路上依次摆放1/2波片、格兰-泰勒棱镜和1/4波片.旋转1/2波片并用功率计测量可精确控制两束光的光强.光束经格兰-泰勒棱镜后变为线偏振光,旋转两个1/4波片可得任意偏振态的两束叠加光.实验采用相互正交的左右旋圆偏振光.

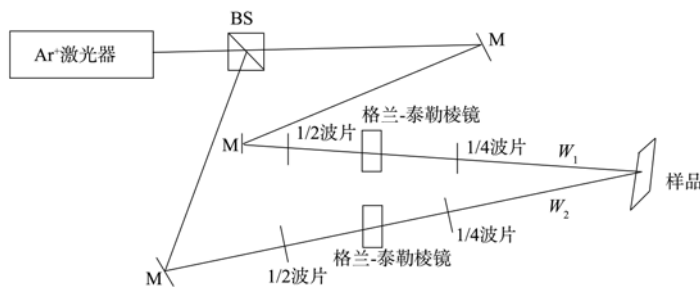


图4 实验光路

Fig. 4 Setup used in experiment

## 2 结果与讨论

### 2.1 纯 MBBA 液晶的 Williams 畴

当西夫碱、4,4'-二甲氧基氧化偶氮苯(PAA)和MBBA等负性液晶加交流电压时,液晶显示毛玻璃状态,即呈散射状态,该现象称为动态散射,此时在液晶中出现周期性条纹状图案称为Williams畴<sup>[12]</sup>,若液晶盒上下基板的锚泊方向相同,则条纹方向与液晶的锚泊方向垂直;若上下基板的锚泊方向不同,则Williams畴的方向与上下基板摩擦方向的角平分线垂直.产生的条纹是由于液晶分子聚焦所致,聚焦线间的距离约等于液晶盒厚度<sup>[13]</sup>.

除介电作用外,杂质导致液晶中存在一定的电流.由于液晶电导率的各向异性为正,而其介电各向异性为负,此外,在液晶弹性力矩和黏滞力矩共同作用下,导致液晶具有动力学不稳定性<sup>[13]</sup>.

为显示聚合物网络的作用,本文对纯MBBA液晶和掺杂聚合物的MBBA液晶分别进行相同的实验.实验中在纯MBBA液晶盒(上下基板的锚泊方向相互垂直)加11.6 V的方波信号,纯MBBA液晶的Williams畴如图5所示.由图5可见,当频率为50.3 Hz时,出现Williams畴,在两个区域形成Williams畴的方向分别与上下基板锚泊方向相垂直,与文献[13]结果不同.

Williams畴随频率的变化趋势如图6所示.由图6可见,当频率超过65.9 Hz(临界状态)时,Williams畴逐渐消退,消退区从两个区域的交界处向外扩展.

### 2.2 掺杂聚合物 MBBA 液晶的 Williams 畴

当纯MBBA负性液晶掺杂聚合物后,在电场作用下Williams畴的形成条件和形貌均发生变化.与未掺杂聚合物相比,液晶出现Williams畴的信号频率由50.3 Hz提高为622 Hz,Williams畴未分成两个取向相互垂直的区域,而是具有相同的方向,这是由于纯MBBA负性液晶掺杂聚合物后形成的聚合物网络结构对液晶分子的锚定作用所致.

由于聚合物网络限制了液晶的取向,进而影响光的通过与散射.因此聚合物网络结构对液晶分子的稳定作用决定了聚合物网络液晶(PNLC)的电光性能.

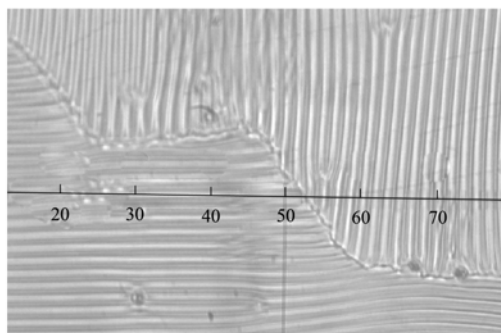


图5 纯 MBBA 液晶的 Williams 畴

Fig. 5 Williams domains in MBBA

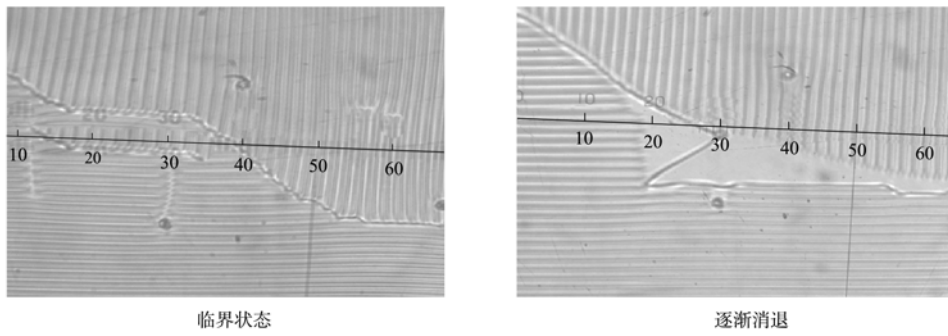


图 6 Williams 畴随频率的变化趋势

Fig. 6 Change of tendency of Williams domains with frequency

### 2.3 在网格上刻写光栅

采用图 4 所示的光路, 并利用双光束干涉法照射 PNLC, 两束左右旋正交圆偏振光的夹角为  $10^\circ$ , 光强均为 30 mW, 照射样品 5 min, 在网格线上形成了稳定的相光栅, 如图 7(A) 所示. 在液晶盒上加交变电压可见, 液晶出现周期性条纹(Williams 畴)的信号频率由 50.3 Hz 提高为 622 Hz, Williams 畴的方向平行于光刻的光栅方向, 如图 7(B) 所示. 由于 Williams 畴聚焦线间的距离不等于液晶盒的厚度, 因此网格线上的相光栅对液晶的锚泊作用远大于玻璃基板的作用, 当信号频率增加到几十千赫兹时, Williams 畴仍存在, 而纯 MBBA 负性液晶的信号频率超过 65.9 Hz 时, Williams 畴即随信号频率的增大而逐渐消退, 表明聚合物网格光栅对液晶的微结构起稳定作用. 电场作用下液晶形成的光栅和光刻网格线光栅的衍射相互独立, 如图 8 所示. 由图 8 可见, 液晶的一级衍射角小于网格线光栅的一级衍射角, 表明液晶形成 Williams 畴的周期大于聚合物网格光栅的周期, 两种光栅均只有正负一级衍射, 具有振幅型余弦相位光栅的衍射特征.

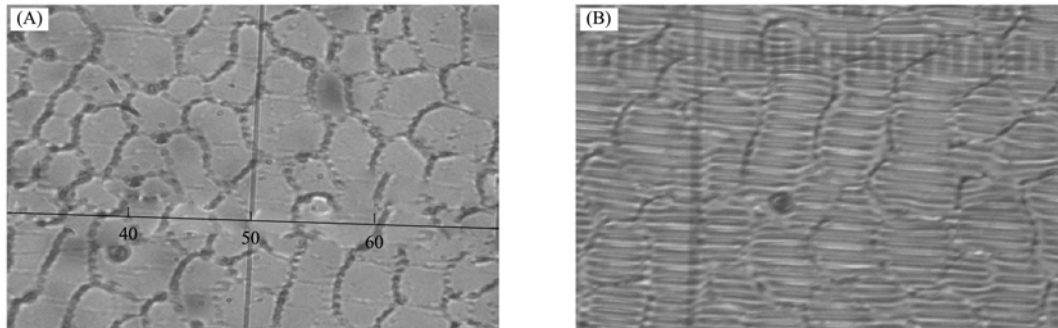


图 7 网格上刻写的光栅

Fig. 7 Grating on the grid

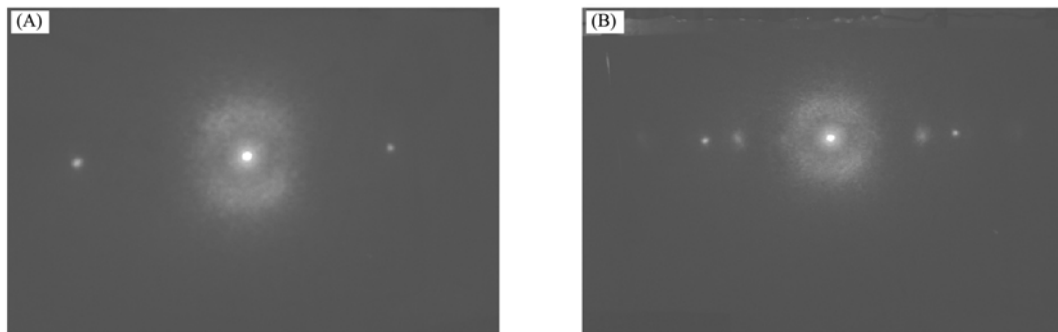


图 8 网格光栅衍射(A)与网格光栅和液晶相光栅的共同衍射(B)

Fig. 8 Diffraction pattern of grid lines grating (A) and grid lines grating with liquid crystal phase grating (B)

文献[14]研究了全息聚合物弥散液晶器件的电光特性, 在双光束干涉光场驱动下形成富聚合物区和富液晶区的交替周期排列, 产生折射率调制, 生成 Bragg 光栅, 其光栅的形成机理与本文光栅的

形成机理不同。

综上,本文研究了负性液晶 MBBA 在交变电压信号下形成 Williams 畴的特征,并在液晶中溶解聚合物,该聚合物自发进行相分离而形成网络结构,利用双光束干涉法在网络上记录光栅,结果表明,该网络结构提高了负性液晶 MBBA 形成 Williams 畴的信号频率和稳定性。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Nose T, Masuda S, Sato S, et al. Effects of Low Polymer Content in a Liquid-Crystal Microlens [J]. *Opt Lett*, 1997, 22(6): 351-353.
- [ 2 ] WANG Shou-lian, TANG Xiu-zhi, HE Jie, et al. The Effect of Polymer Structures on the Electro-Optical Properties of Polymer Network-Stabilized Liquid Crystal Films [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2008, 24(1): 63-66. (王守廉,唐秀之,何杰,等. 聚合物结构对聚合物网络稳定液晶薄膜电光性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(1): 63-66.)
- [ 3 ] Kim Byung Kyu, Kim Seon Hee, Song Jin Chool. Polymer Network Liquid Crystals from U. V. Curable Polyurethane Acrylate [J]. *Polymer*, 1998, 39(24): 5949-5959.
- [ 4 ] HUANG Zi-qiang, YANG Wen-jun, WANG Ji-min. Bragg Reflective Spectrum Broadened by Nano-particle Network in Chiral Liquid Crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2006, 21(1): 1-5. (黄子强,杨文君,王继岷. 纳米粒网络对于手性液晶反射光谱的展宽效应 [J]. *液晶与显示*, 2006, 21(1): 1-5.)
- [ 5 ] PANG Ji-ye, HUANG Zi-qiang. The Electrooptical Characteristics of Polymer Stabilized Bistable Cholesteric Liquid Crystal Display [J]. *Advanced Display*, 2006(4): 49-52. (庞继叶,黄子强. 聚合物稳定的双稳态胆甾液晶显示器的电光特性 [J]. *现代显示*, 2006(4): 49-52.)
- [ 6 ] YANG Wen-jun, HUANG Zi-qiang, XIA Du-ling. Morphology of the Polymer Network Prepared in the Nematic Liquid Crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2003, 18(2): 97-100. (杨文君,黄子强,夏都灵. 液晶中聚合物网络的形貌研究 [J]. *液晶与显示*, 2003, 18(2): 97-100.)
- [ 7 ] FAN Yun-hsing, LIN Yi-hsing, REN Hong-wen, et al. Fast-Response Polymer Network Liquid Crystals for Optical Communications [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2004, 35(1): 1526-1529.
- [ 8 ] MA Ji, LIU Yong-gang, SONG Jing, et al. The Prepare and Study of Polymer Network Stabilized Liquid Crystal Film [J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2004, 16(4): 374-378. (马骥,刘永刚,宋静,等. 聚合物网络稳定液晶膜的制备与研究 [J]. *光散射学报*, 2004, 16(4): 374-378.)
- [ 9 ] WANG Xiao-an, HE Jie, YAN Bin, et al. Improvement of Electro-Optical Properties of Polymer Network Liquid Crystal Films [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2007, 22(4): 372-377. (王晓安,何杰,阎斌,等. 聚合物网络液晶电光性能的研究 [J]. *液晶与显示*, 2007, 22(4): 372-377.)
- [ 10 ] REN Hong-wen, HUANG Xi-min, LING Zhi-hua. Influence of Liquid Crystal Content on Electro-Optical Properties of Polymer/Liquid Crystal Compound: Film Transition from Normal to Reverse Mode [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 1999, 14(1): 12-17. (任洪文,黄锡珉,凌志华. 液晶含量对聚合物/液晶复合膜电光特性的影响:从正型向反型显示模式的转变 [J]. *液晶与显示*, 1999, 14(1): 12-17.)
- [ 11 ] SONG Jing, MA Ji, LIU Yong-gang, et al. Preparation of New Type Polymer Network Stabilized Liquid Crystal Grating [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2005, 20(2): 119-122. (宋静,马骥,刘永刚,等. 新型聚合物网络稳定液晶光栅的制备 [J]. *液晶与显示*, 2005, 20(2): 119-122.)
- [ 12 ] Williams R. Williams Domains in the Liquid Crystal under the Action of the AC Voltage [J]. *Chem Phys*, 1963, V39(2): 384-385.
- [ 13 ] 王新久. 液晶光学和液晶显示 [M]. 北京:科学出版社,2006.
- [ 14 ] ZHANG Bin, LIU Yan-jun, XU Ke-shu. Electro-Optical Properties of Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal Devices [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(6): 1850-1855. (张斌,刘言军,徐克瑜. 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(6): 1850-1855.)