

文章编号: 1003-501X(2006)04-0141-04

# 聚合物网络稳定液晶光栅的制备与特性研究

宋 静<sup>1,2</sup>, 马 骥<sup>1,2</sup>, 刘永刚<sup>1</sup>, 鲁兴海<sup>1</sup>, 宣 丽<sup>1</sup>

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 应用光学实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 将光敏预聚物单体与向列相液晶按一定比例混合, 注入液晶盒; 采用光掩模法, 在紫外灯照射下, 使混合物产生定域光聚合反应, 形成聚合物网络稳定液晶光栅。利用光学显微镜和 He-Ne 激光器进行测试, 实验检测结果表明, 该光栅具有周期性的栅结构, 且衍射效率具有先增大后减小电场调制特性, 并利用折射率调制机理对该现象进行分析。

**关键词:** 聚合物网络稳定液晶; 光栅; 相分离; 光聚合反应

中图分类号: TN15

文献标识码: A

## Preparation and electric-optical characteristic of polymer network stabilized liquid crystal grating

SONG Jing<sup>1,2</sup>, MA Ji<sup>1,2</sup>, LIU Yong-gang<sup>1</sup>, LU Xing-hai<sup>1</sup>, XUAN Li<sup>1</sup>

(1. *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, the Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*

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

**Abstract:** Photosensitive pre-polymer monomers are mixed together with nematic liquid crystal in certain ratio. Then the mixture is injected into cells. Phase separation between liquid crystal and pre-polymer monomers takes place when ultraviolet light is applied by the pattern photomask covering on the cells, which results in the formation of polymer network stabilized liquid crystal grating. The samples are checked up by optical microscope and He-Ne laser. The results indicate that the gratings have periodic grating structure and the diffraction efficiencies of grating increase first, then decrease along with electric field hoists. These results were analyzed based on theory of refractive index modulated.

**Key words:** Polymer network stabilized liquid crystal; Grating; Phase separation; Photopolymerization

## 引 言

液晶是一种具有光学各向异性和介电各向异性的材料, 在电、磁等外场的作用下, 对入射光具有调制作用。因此, 它被广泛应用到显示器件和光栅器件的制备当中<sup>[1,2]</sup>。

用于聚合物/液晶电光器件研究的复合物体系主要分为聚合物分散液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC)和聚合物网络稳定液晶(Polymer Network Stabilized Liquid Crystal, PNSLC)。前者聚合物含量一般在 30% 以上, 液晶以微滴形式分散在连续的聚合物介质中; 后者聚合物含量通常在 10% 以下, 液

收稿日期: 2005-03-21; 收到修改稿日期: 2005-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19974046, 59973020, 60277033, 50473046), 吉林省科委基金资助项目(20010579, 20020603), 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所青年基金资助项目(Q03M22Z)

作者简介: 宋 静(1977-), 女(汉族), 陕西宝鸡人, 博士生, 主要研究工作是聚合物分散液晶光栅器件与材料化学。

E-mail: songjing1202@sina.com.cn

晶为连续相，少量的聚合物织构分布在液晶中。其中，使用网络稳定液晶技术不仅可以显著地改善液晶显示的性能<sup>[3, 4]</sup>，而且还可以用来制作各种新型的光学器件，如聚合物/胆甾相液晶光阀<sup>[5]</sup>、聚合物网络液晶透镜<sup>[6]</sup>等。本文采用 PNSLC 技术，利用紫外光引发光聚合诱导相分离，通过光掩模法控制聚合物在液晶中的分布来制备液晶光栅。这种光栅制作工艺简单，衍射效率具有电场可调性，由于聚合物含量较少，因此驱动电压低，在衍射光学、光开关等许多领域具有潜在的应用前景。

### 1 实验部分

样品由预聚物单体 DPHPA(质量分数为 5%)和向列相液晶 TEB30A( $n_0=1.522, \Delta n=0.170$ , 石家庄实力克公司提供, 质量分数为 95%)组成, 另外添加了占二者总量质量分数分别为 0.05%、1% 的光敏剂 RB 和的共引发剂 NPG。在避光条件下混合后加热搅拌均匀, 注入液晶盒中形成样品。液晶盒的内表面镀有 ITO 电极, 盒厚控制为  $4\mu\text{m}$ 。在液晶盒的上表面贴一栅状掩模板, 如图 1 所示, 用紫外光照射样品, 使混合物中的预聚物在光照处发生光聚合反应生成高分子, 与液晶产生相分离。其中, 掩模板的缝宽为  $50\mu\text{m}$ , 缝与缝之间距离为  $50\mu\text{m}$ , 紫外光强为  $3\text{mW}/\text{cm}^2$ , 制备温度为  $20^\circ\text{C}$ 。

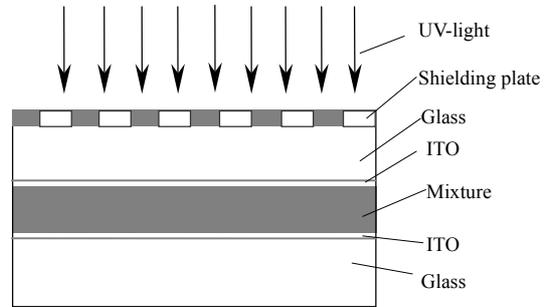


图 1 聚合物网络稳定液晶光栅的制备示意图

Fig.1 Fabrication of PNSLC grating

### 2 结果与讨论

聚合物网络稳定液晶光栅由可发生紫外光聚合反应的单体以低浓度混合在液晶中，经周期性分布的紫外光作用，发生光化学反应引发相分离而形成，预聚物单体在光照后以周期性的聚合物网络织构分布在液晶基质中。

实验首先考虑了光照时间对聚合物网络织构形成的影响。图 2 分别为在 10min、20min、40min 光照后形成的网络织构照片。由图 2 可以看出，随着光照时间的增加，聚合物形成的网络密度增大，在聚合物中的液晶微滴逐渐变小，当时间到达一定程度后，液晶中的单体聚合反应完全，聚合物网络的形貌不再发生变化。根据文献<sup>[7]</sup>报道，在外加电场的作用下，由于在液晶区和聚合物网络内的液晶微畴大小不同，大液晶畴中的液晶分子将率先沿电场方向排列，驱动电压较低；小液晶畴中的液晶由于受聚合物网络锚定作用的影响，驱动电压较高。

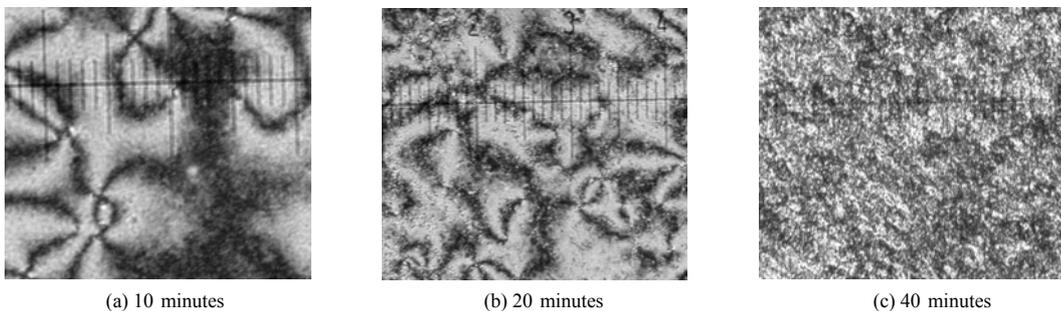


图 2 不同光照时间的聚合物网络偏光显微照片

Fig.2 Structure of polymer networks observed by polarizing microscope with different exposed time

图 3 给出了利用掩模板获得的 PNSLC 光栅在电场作用下的偏光显微镜照片。从图中可以看出，随着驱动电压的增高液晶区的分子在低电场下发生转动(图 3(b)) 聚合物网络则在较高电压下才被驱动(图 3(c))。利用 He-Ne 激光器观测在不同电压下的衍射级次，如图 4 所示。可以看到，在不加电压时，样品具有多个衍射级次，当给样品施加电压为 4V 时，光栅衍射图样发生变化，衍射级次有所增加，当电压继续升高至

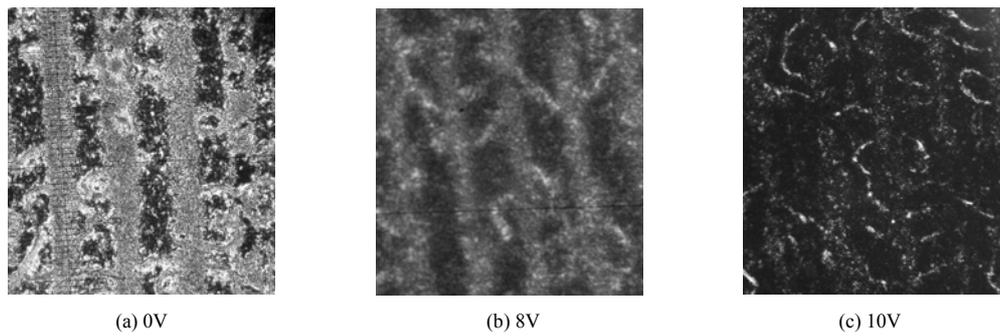


图3 PNSLC光栅在电场作用下的偏光显微镜照片

Fig.3 Images of PNSLC grating observed by polarizing microscope at different electric field

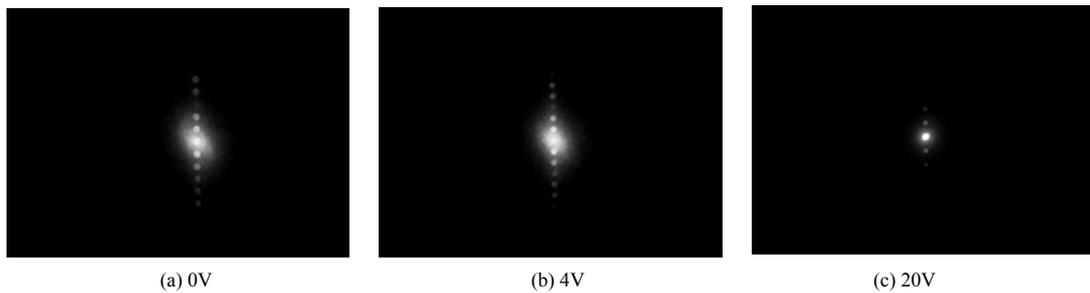


图4 样品在不同电场作用下的衍射图样

Fig.4 Diffraction patterns of sample at different electric field

7V 以上时，衍射级次开始减少。

利用光探测器测量光栅器件衍射光强与驱动电压的关系，如图5所示。从图中可以观测到光栅衍射效率先增加后降低的现象，本文对此现象的产生进行了如下的探讨，如图6所示。在未施加电压时，液晶基质中存在聚合物结构，聚合物结构在液晶中周期性排列，入射光经过样品时发生衍射，如图6(a)。当给样品施加一定的电场(0~7V)时，液晶区的液晶分子指向矢开始沿着电场的方向排列，而聚合物网络区的液晶微畴比较小，受到聚合物网络的锚定作用较强，在低电压下未能沿电场方向排列，液晶区域与聚合物网络区域的折射率差值增大而使光栅的衍射效率增加，如图6(b)。当外加电场超过7V时，随着驱动电压的进一步增加，样品中所有的液晶分子倾向于完全沿电场方向排列，由于所选用液晶的寻常折射率 $n_o$ 与聚合物

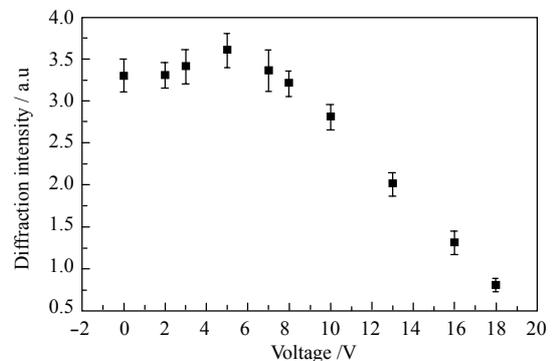


图5 光栅的衍射光强与驱动电压的关系

Fig.5 Relation between diffraction intensity and drive voltage

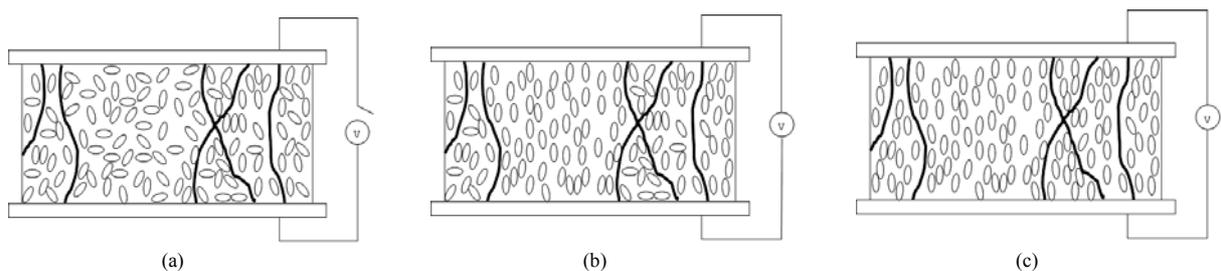


图6 液晶分子在电场作用下的取向

Fig.6 Orientation of liquid crystal molecules at different electric field

的折射率  $n_p$  互相匹配, 光栅作用减弱, 因此衍射效率出现降低的现象, 如图 6(c)。

### 3 结 论

聚合物网络稳定液晶光栅是聚合物网络结构周期性的分布在液晶基质中形成的。其聚合物网络的致密程度随着光照时间的增加而变化, 网络内的液晶微滴大小也发生变化。在电场作用下, 不同区域液晶分子驱动的顺序不同, 液晶区和聚合物网络区的液晶分子沿电场排列的顺序不同, 折射率差值产生变化, 实现了衍射特性先增加后减小的调制作用。该光栅制作方法简单, 驱动电压低, 在光通讯、衍射光学、光开关等领域有广泛的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] NICOLETTA F P, FILPO G De, LANZO J, et al. A method to produce reverse-mode polymer-dispersed liquid-crystal shutters [J]. **Appl. Phys. Lett**, 1999, **74**(26): 3945-3947.
- [2] 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.  
RUAN Sheng-ping, PENG Zeng-hui, YU Tao, et al. Preparation of holographic polymer dispersed liquid crystal grating [J]. **Chinese Journal of Liquid Crystal and Displays**, 2002, **17**(5): 331-334.
- [3] BOS P J, RAHAMN J A, DOANE J W. A low-threshold-voltage polymer network TN device [J]. **Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers**, 1993, **XXIV**: 877-880.
- [4] NOSE T, MASUDA S, SATO S. Effects of low polymer content in a liquid-crystal microlens[J]. **Opt.Lett**, 1977, **22**(6): 351-353.
- [5] YANG D K, CHIEN L C, DOANE J W. Cholesteric liquid crystal /polymer dispersion for haze-free light shutters [J]. **Appl. Phys. Lett**, 1992, **60**(25): 3102-3194.
- [6] Hong-wen REN, Yun-Hsing FAN, Shin-Tson WU. Polymer network liquid crystals for tunable microlens arrays [J]. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2004, **37**: 400-403.
- [7] Hong-wen REN, Shin-Tson WU. Tunable microlens lens using a gradient polymer network liquid crystal [J]. **Appl. Phys. Lett**, 2003, **82**(1): 22-24.

( 上接第 135 页 )

- [6] FLEURY L, SEGURA J. M, ZUMOFEN G, et al. Nonclassical photon statistics in single-molecule fluorescence at room temperature [J]. **Phys. Rev. Lett**, 2000, **84**: 1148-1151.
- [7] STRAUF S, MICHLER P, KLUDE M, et al. Quantum optical studies on individual acceptor bound excitons in a semiconductor [J]. **Phys. Rev. Lett**, 2002, **89**: 177403.
- [8] ZWILLER V, AICHELE T, BENSON O. Quantum optics with single quantum dot devices [J]. **New J. Phys**, 2004, **6**: 96-113.
- [9] MESSIN G, HERMIER J. P, GIACOBINO E, et al. Bunching and antibunching in the fluorescence of single nanocrystals [J]. **Opt. Lett**, 2001, **26**: 1891-1893.
- [10] LOUNIS B, ORRIT M. Single-photon sources [J]. **Rep. Prog. Phys**, 2005, **68**: 1129-1179.
- [11] XIAO L. T, ZHAO Y. T, HUANG T, et al. Effect of background noise on the photon statistics of triggered single molecules[J]. **Chin. Phys. Lett**, 2004, **21**: 489-492.
- [12] XIAO L. T, Y. JIANG, Q. ZHAO, et al. Photon statistics measurement by use of single photon detection [J]. **Chinese science bulletin**, 2004, **49**(9): 875-879.