

文章编号:1007-2780(2018)10-0870-07

一种光学状态可由电场控制的液晶 复合材料的制备与表征

胡 望^{1,2*}, 宋 黎³

(1. 宁夏计量质量检验检测研究院, 宁夏 银川 750200; 2. 中国质量认证中心, 北京 100070;
3. 新兴际华集团有限公司, 北京 100020)

摘要:液晶材料对电、热、磁、光等外界物理量的变化具有不同的响应特性,向其中添加具有一定特性的化合物,可以得到具备一定响应特性的液晶复合材料。利用所制备的液晶复合材料对于电场变化具有响应特性的特点,制备出具有信息记录功能的复合材料。合成手性离子液体,按一定配比将其加入手征向列相液晶(N^* -LC)中,得到反射波段可电控的手征向列相液晶/手性离子液体复合材料。实验结果表明:材料初始状态为光透射状态;对材料施加直流电压 40 V 时,样品表现为光散射状态,透射率低于 10%;施加高频交流电压 40 V 时,样品表现为半透明镜面反射,反射范围覆盖 400~750 nm,透射率为 45%左右;撤去电场后,可恢复至初始状态,并且每种状态都具有一定的记忆效应。该种液晶复合材料制备简单,无需紫外辐射工艺,且具有电场响应特性,可以通过电场控制在可见光范围内表现出光透射、强烈光散射、半透明镜面反射 3 种不同状态,具有记忆效应,操作简单方便。

关键词:信息记录;液晶;反射

中图分类号:TP394.1;TH691.9 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20183310.0870

Preparation and characterization of liquid crystal composite material with electrically controlled optical states

HU Wang^{1,2*}, SONG Li²

(1. Ningxia Academy of Metrology & Quality Inspection, Yinchuan Ningxia 750200, China;
2. China Quality Certification Centre, Beijing 100070, China;
3. Xinxing Cathay International Group, Beijing 100020, China)

Abstract: Liquid crystal materials provide different responses to changes of external physical quantities, such as electric field, heat, magnetic field and light, and liquid crystal composites with certain response characteristics can be prepared by adding compounds with certain properties. Composite materials with information recording function can be prepared based on the prepared liquid crystal composites with responses to electric field changes. Chiral ionic liquid was synthesized. By proportionally adding the synthesized chiral ionic liquid into N^* -LC, an N^* -LC/chiral ionic liquid composite material was obtained, whose reflective wavelengths were electrically controlled. Experimental results indicate

收稿日期:2018-04-27;修订日期:2018-07-04.

基金项目:宁夏科技厅重点研发计划项目(No. 2015026);国家质检总局科技创新项目(2016QK087)

Supported by Key R & D Projects of Ningxia Science and Technology Department (No. 2015026);
Scientific-Technological Innovation Project of AQSIQ(No.2016QK087)

* 通信联系人, E-mail: kobe8hu@163.com

that the prepared N^* -LC/chiral ionic liquid composite material is in an original light-transmitting state. When a direct voltage of 40 V is applied, the material is switched to a light-scattering state with a light transmittance being less than 40%. When a high-frequency alternating voltage of 40 V is applied, the material is switched into a semitransparent mirror reflecting state with a reflecting range of 400~750 nm and a light transmittance being about 45%. When the electric field is removed, the material recovers to the original state, and all these states can be memorized for some time. The liquid crystal composite material can be prepared easily without UV radiation process. The liquid crystal composite material has response characteristics to electric field, and can be electrically switched among three different states of light transmission, strong light scattering and semitransparent mirror reflection within a visible-light wavelength range. The liquid crystal composite material also has memory effect, and the switching operation is easy and convenient.

Key words: information recording; liquid crystals; reflection

1 引 言

信息记录材料种类较多,电子纸作为其中一种,具有对信息的可重复擦写能力、对图形信息的记忆能力以及轻便、节能等特点。目前,电子纸张按照所使用材料分类,可大致分为非液晶型材料以及液晶型材料两大类。在非液晶型材料领域,较知名者为 E-ink 公司的电子墨水监视器,以及 Sony 的电解析型电子监视器,其主要贡献为麻省理工学院的 Barrett C 发明的黑白电子墨水^[1]。Chen Y 在此基础上,引入了 TFT 面板阵列,研制了电控黑白显示柔性电子纸张样品,现在已经产品化^[2]。Hayes R A 等人在此基础上,利用电浸润的原理电子纸张彩色化^[3]。而液晶型材料较上述非液晶材料,具有无需偏振片或者彩色滤光片、厚度小、加工简便、驱动方式多样、驱动电压低、成本低廉等诸多优点,这些均是非液晶型材料所无法比拟的。目前,利用液晶型材料制作电子纸作为信息记录材料引起了越来越多的研究者关注。

本文所研究的信息记录材料,涉及到了手征向列相液晶(N^* -LC)的宽波反射原理。将手征向列相液晶对于入射光的反射波段调整到可见光部分,利用宽波反射性质反射较宽波段的可见光,可改变其反射状态。近年来,各国研究者均通过调整螺距使胆甾相液晶形成线性分布的螺距梯度或非均匀螺距分布来调整反射带宽。1995 年, Broer D J 用紫外光照射双官能团手性液晶单体/单官能团液晶单体/紫外吸收色素/光引发剂复合体系,使混合物中可聚合单体分子间发生聚合反

应形成螺距梯度,得到宽波反射液晶显示器件^[4]; 1998 年, Hikmet R A M 等人在双官能团液晶单体/单官能团手性液晶单体/小分子向列相液晶/光引发剂复合体系中,加入了激发态淬灭剂,经过紫外光照交联,制作了电控镜面宽波反射器件^[5]。其主要利用了电场作用下的高分子网络和小分子液晶的相互作用,从而达到在镜面反射、透射两种状态下的切换;2003 年, Yang H 等人合成了螺旋扭曲力随温度升高而增大的手性化合物,通过紫外光聚合,双官能团液晶性单体(C6M)/向列相液晶/手性化合物复合体系中双官能团单体发生交联反应,制备了高分子网络/向列相液晶/手性化合物液晶器件^[6],由于手性化合物的螺旋扭曲力随温度升高而增大,液晶螺距随温度的升高而变小,从而可得到随温度变化的螺距梯度,形成宽波段反射;2007 年, Yang H 等人通过“粉末混合法”制备具有宽带反射特性的液晶性薄膜^[7]。将几种具有单一螺距的液晶粉末加热至液晶态,然后注入已经预热的液晶盒中,待形成平面结构后,进行紫外辐射交联。此外,还有其它一些方法也都可以很好地实现手征向列相液晶的宽波反射效果,如将不同螺距的液晶高分子薄膜叠加法^[8-10]、手性化合物紫外辐照光致异构法^[11]、多层覆膜法^[12-13]、粉末混合法^[14]等。

以上几种有代表性的研究结果均是通过紫外辐射、粉末混合、施加电场等手段形成螺距梯度从而控制反射波段与波宽。Broer D J、Yang H 的研究成果需要经过紫外辐射,且器件成型后反射波段无法调节,限制了材料的应用范围; Hikmet R A M 研究成果在材料制备时需要使用紫外辐

照工艺,且只能通过电场使器件在光透射与反射两种状态中切换。本文所制备的液晶显示器件,其先进之处在于制作工艺简单,只需将特定小分子材料按特定比例混配,制备过程中无需紫外辐射工艺,且制备出的复合材料其光学状态可由电场控制在光散射、光透射、镜面半反射 3 种状态中切换,每种状态均具备一定的记忆效应,可应用于电子信息记录材料、光增强膜等器件。

2 实验

2.1 实验材料

溴代 1-乙基-3-甲基咪唑,纯度 $\geq 99.5\%$,深圳市天旭东科技有限公司;

乳酸,纯度 $\geq 99.8\%$,上海申夏生物化工有限公司;

717 强碱性阴离子树脂,201 $\times$ 7,中国上海树脂厂;

乙腈,分析纯,北京化工厂;

甲醇,分析纯,北京化工厂;

盐酸,分析纯,北京化工厂;

氯化钠,分析纯,北京化工厂;

氢氧化钠,分析纯,北京化工厂;

二氯甲烷,分析纯,北京化工厂;

负性液晶 CLO-001,熔点 $T_m < -20.0\text{ }^\circ\text{C}$,清亮点 $T_{ni} = 98.0\text{ }^\circ\text{C}$,介电各向异性参数(25.0 $^\circ\text{C}$) $\Delta\epsilon = -3.8$,黏度(20.0 $^\circ\text{C}$) $V_s = 42.0\text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,平均折射率 $n = 1.60$,石家庄永生华清液晶有限公司;

手性化合物 ZLI-4572、R5011、R811,纯度 $\geq 99.0\%$,Merck 公司。

2.2 手性离子液体(CIL)的合成与表征

图 1 为手性离子液体 CIL 的合成路线。

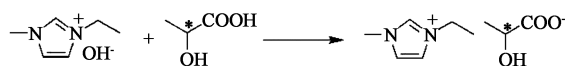


图 1 手性离子液体 CIL 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of chiral ionic liquids (CIL)

参考 Fukumoto K 提供的合成方法^[15],CIL 的制备方法如下:

A.将 201 $\times$ 7 强碱型阴离子交换树脂与水混合后一起倾入树脂柱中,借助水的浮力使树脂自然沉积,在柱内均匀堆积;

B.加样,将经去离子水稀释后的 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐加入到上述阴离子交换树脂柱中,控制一定流速,保留流出液,此时流出液为氢氧化 1-乙基-3-甲基咪唑水溶液;

C.将氢氧化 1-乙基-3-甲基咪唑水溶液置于单口烧瓶中,并加入略微过量的乳酸,冰浴条件下剧烈搅拌 12 h;

D.对产物升温至 70 $^\circ\text{C}$ 进行旋蒸,除去溶剂去离子水;

E.向产物中加入 90.0 mL 乙腈以及 10.0 mL 甲醇,剧烈搅拌后过滤,除去未反应的乳酸;

F.旋蒸滤液,将该产物放置于 80 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 2 天,得到最终产物。

图 2 为产物 CIL 的红外图谱,可以看到产物 CIL 的特征基团对应的红外吸收峰。

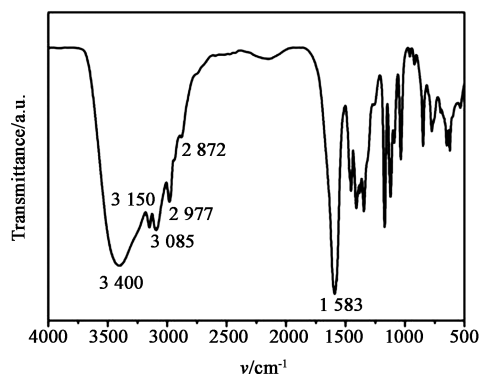


图 2 产物 CIL 的红外图谱

Fig.2 Infrared spectrum of product CIL

产率:75.0%。纯度:99.0%。如图 2 红外图谱所示,FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3400 (-OH stretching), 3150, 3085 (imidazole C-H), 2977, 2872 (-CH₂-, -CH₃ stretching), 1583, 1405 (-COO- stretching), 1453, 1345, 1173, 1120, 1090, 1032, 850, 768, 656, 621, 532. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 1.05 ~ 1.07 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$, 3H, -CHCH₃), 1.39 ~ 1.44 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 3H, -CH₂CH₃), 3.42 ~ 3.48 (m, 1H, CH₃CH-), 3.85 (s, 3H, N-CH₃), 4.17 ~ 4.23 (q, $J = 7.3\text{ Hz}$, 2H, -CH₂CH₃), 7.71 (s, 1H, -CH), 7.80 (s, 1H, -CH), 9.31 (s, 1H, -CH). 元素分析:计算理论值 C₉H₁₆O₃N₂: C 54.00%, H 8.00%, N 14.00%; 实际测量值: C 53.97%, H 7.96%, N 14.07%。

2.3 样品的制备

2.3.1 样品的制备与组分配比

本章中所用材料化学结构式如图 3 所示。其中,手性化合物均为右旋。手性离子液体也为右旋,经过测量,室温时,其螺距 $P(\mu\text{m})$ 与 CIL 浓度(质量分数) $C(\%)$ 的关系为: $PC = 0.21$ 。将手性化合物 ZLI-4572、R5011、R811、手性离子液体 CIL 混入 CLO-001 中得到手征向列相液晶,其配比为 CLO-001/ZLI-4572/R5011/R811/CIL = 85.7/2.8/0.5/1.4/9.6 (%)。

将配制好的样品溶于二氯甲烷中,加入磁子搅拌 2.0 h 至均匀,待溶剂完全挥发后,利用虹吸现象灌入厚度为 $(23.0 \pm 1.0) \mu\text{m}$ 的液晶盒中待用。

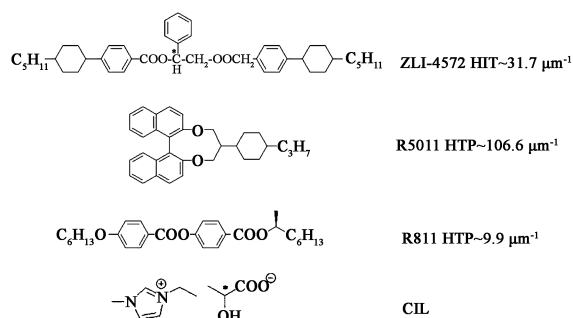


图 3 材料化学结构式

Fig.3 Material chemical structural formula

3 实验原理

图 4 为本章实验的实验原理示意图。其中, CILA 为手性离子液体的阴离子(由于手性离子液体的手性基团位于阴离子上,故为了简化,原理示意图上没有标注阳离子), N^* -LC 为手征向列相液晶,由负性向列相液晶 CLO-001 与右旋手性化合物 ZLI-4572、R5011、R811 组成。负性液晶的 $\Delta\epsilon < 0$,在电场的作用下,分子长轴垂直电场矢量方向取向排列。

在初始状态,手性离子液体在手征向列相液晶中均匀分散,由于液晶盒上下基板经过平面处理,在上下基板沟槽的锚定作用下,手征向列相液晶分子平行排列,手征向列相液晶复合体系呈平面织构,如图 4(a)所示。当有直流电场施加在液晶盒上下基板时,由于电场作用下的离子位移极化作用,复合材料中的手性离子液体的阴离子(CILA)向正电极移动,而阳离子向负电极移动。

这样,在垂直方向上,就形成了手性基团的浓度梯度分布,即手性化合物浓度从正电极向负电极逐渐减少,从而形成了螺距梯度分布^[4],并且外加电场越大,手性化合物浓度梯度越大,螺距梯度也就越明显。但是,由于负性液晶分子在直流电场以及离子运动的共同作用下取向会变得紊乱^[16],这样液晶复合体系的织构变为焦锥织构,宏观表现为光散射状态,如图 4(b)所示。若是撤去电场,在室温条件下,光散射状态得以维持很长时间(20 天左右),具有很好的记忆效应。此时,当高频($\geq 10.0 \text{ kHz}$)交流电场施加到液晶盒上下基板时,由于负性液晶分子在高频交流电场下表现为平面取向^[17-18],所以手征向列相液晶复合体系织构由之前的焦锥织构转变为平面织构。在手征向列相液晶分子平面取向状态下,由于高频交流电场频率很高,来不及使手性离子液体中的离子的位置发生改变,所以手性基团的浓度梯度分布以及螺距的梯度分布得以保持,这时手征向列相液晶复合体系即表现为宽波段反射状态,如图 4(c)所示。若是撤去电场,由于手征向列相液晶复合体系的黏度阻碍了手性离子液体的离子扩散均匀,所以宽波反射状态在室温下得以保持一段时间(7 d 左右),表现出较好的记忆效应。此后,若需要恢复到初始状态,有两种方法:(1)撤去电场,靠手性离子液体的正负离子的相互吸引作用扩散均匀恢复到初始状态;(2)反向施加直流电场(使离子向相反方向移动至分散均匀),然后再切换为高频交

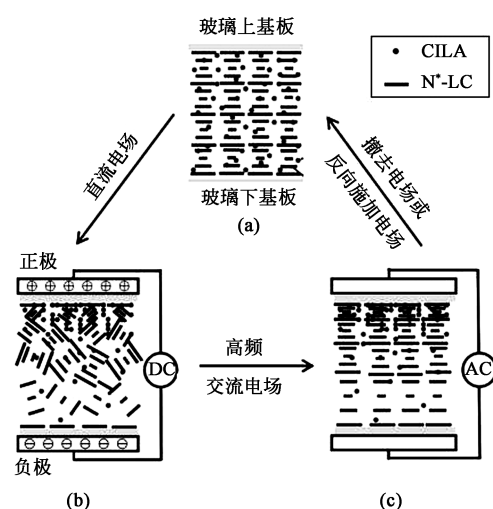


图 4 电控宽波反射原理示意图

Fig.4 Schematic diagram of electronic controlled wide wave reflection

流电场(使手征向列相液晶复合体系变为平面织构)使体系恢复至初始状态。

通过这种方法,即可使手征向列相液晶复合体系的反射波宽大小由外加电场控制调节,电场强度越大,反射波宽越宽;并且,手征向列相液晶复合体系的宏观光学状态也可在光透射、强烈光散射和宽波段反射状态间由不同类型电场控制切换,每种光学状态在撤去电场后都表现出较好的记忆效应。

4 结果与讨论

通过调节样品成分配比,样品的初始中心反射波长位置在 810.0 nm 处(图 5,曲线 1),由于液晶盒的内表面经过平面取向处理,所以手征向列相液晶复合体系为平面织构(图 6a),样品在可见光区域(400~750nm)的宏观表现为透射态,透射率达 90%左右。当外加电场为直流电场 40.0 V 时,手性离子液体的离子在体系内部开始迁移,手性化合物浓度梯度形成,螺距梯度形成,但是在外加直流电场和离子移动的共同作用下,手征向列相液晶分子排列取向混乱,复合体系从平面织构变为焦锥织构^[17](图 6b),样品的反射波宽变宽,透过率下降至低于 10%(图 5,曲线 2),样品的宏观表现为光散射状态,即为“毛玻璃”状态。此时,外加电场从直流电场切换到高频交流电场(100.0 kHz, 40.0 V)后,手征向列相液晶分子排列状态

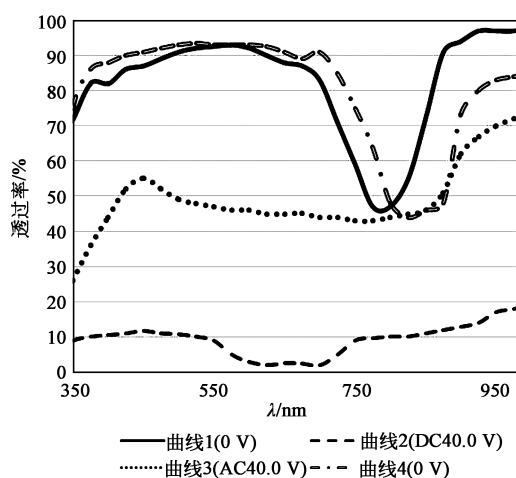


图 5 样品在不同电场下的透射光谱图

Fig.5 Transmission spectrogram of the sample at different electric fields

从无序状态变为平行排列状态^[17,18],液晶织构由焦锥织构变为平面织构(图 6c)。在平面织构状态下,样品的反射波宽较之前焦锥状态变化不明显,但是透过率提高到 45%左右,反射波段为 450.0~900.0 nm(图 5,曲线 3),基本覆盖可见光区域。此时样品宏观表现为半透射镜面反射状态,可反射可见光。撤去电场后,该状态可以保留 7 d 左右,表现出良好的记忆效应。7 d 后,由于手性离子液体的正负离子在静电吸引力的作用下逐渐扩散均匀,样品恢复到初始的在可见光区域的透射状态,样品选择反射波段在 850.0 nm 处(图 5,曲线 4),手征向列相液晶体系恢复为平面织构(图 6 d)。

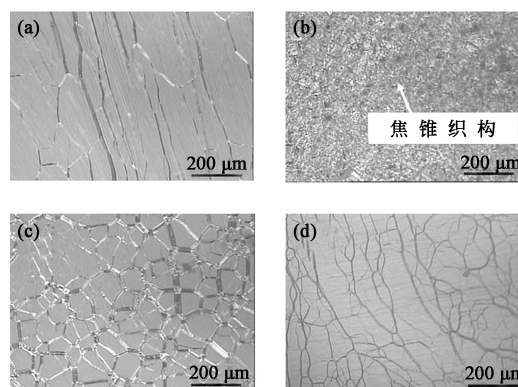


图 6 样品在不同电场下 POM 照片;(a)未加电场时;(b)施加直流电压 40.0 V;(c)施加高频交流电压(100.0 kHz, 40.0 V);(d)反向施加电压或者撤去电场一定时间后

Fig.6 POM photo of the sample at different electric fields. (a) No electric field; (b) DC (40.0 V) applied; (c) High-frequency AC (100.0 kHz, 40.0 V) applied; (d) Reverse voltage applied or electric field withdrawn for some time

由此可知,通过施加不同类型的电场,样品可以在光透射、强烈光散射、半透明镜面反射三种光学状态下控制切换,并且每种光学状态都不需要电场来维持,表现出了良好的记忆效应。

5 结 论

本文对可用于具有信息记录的一种液晶复合材料进行了研究,制备出具有电寻址特性的信息记录材料。合成了手性离子液体,并将其加入液晶材料中。通过对材料施加直流电场,诱导手性离子液

体离子向相应电极方向移动,诱导手征向列液晶形成螺距梯度,液晶材料表现为焦锥织构,宏观表现为光散射状态;施加高频交流电场,液晶材料转变为平面织构,宏观表现为半透明镜面反射状态;撤去电场一段时间或者反向施加电场,材料即可恢

复至初始状态。这样,材料即可由电场控制在光透射、强烈光散射、半透明镜面反射(400~750nm)三态之间智能切换,并且每种状态都具有一定的记忆效应。该种材料可以用于信息记录材料,具有加工简单、成本低廉、操作方便等特点。

参 考 文 献:

- [1] COMISKEY B, ALBERT J D, YOSHIKAWA H, *et al.* An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays [J]. *Nature*, 1998, 394(6690): 253-255.
- [2] CHEN Y, AU J, KAZLAS P, *et al.* Electronic paper: Flexible active-matrix electronic ink display [J]. *Nature*, 2003, 423(6936): 136.
- [3] HAYES R A, FEENSTRA B J. Video-speed electronic paper based on electrowetting [J]. *Nature*, 2003, 425(6956): 383-385.
- [4] BROER D J, LUB J, MOL G N. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient [J]. *Nature*, 1995, 378(6556): 467-469.
- [5] HIKMET R A M, KEMPERMAN H. Electrically switchable mirrors and optical components made from liquid-crystal gels [J]. *Nature*, 1999, 392(6675): 476-479.
- [6] YANG H, MISHIMA K, MATSUYAMA K, *et al.* Thermally bandwidth-controllable reflective polarizers from (polymer network/liquid crystal/chiral dopant) composites [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(15): 2407-2409.
- [7] BIAN Z Y, LI K X, HUANG W, *et al.* Characteristics of selective reflection of chiral nematic liquid crystalline gels with a nonuniform pitch distribution [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(20): 201908.
- [8] MITOV M, BOUDET A, SOPÉÑA P. From selective to wide-band light reflection: a simple thermal diffusion in a glassy cholesteric liquid crystal [J]. *European Physics Journal B*, 1999, 8(3): 327-330.
- [9] BOUDET A, BINET C, MITOV M, *et al.* Microstructure of variable pitch cholesteric films and its relationship with the optical properties [J]. *European Physics Journal E*, 2000, 2(3): 247-253.
- [10] BINET C, MITOV M, BOUDET A. Bragg reflections in cholesteric liquid crystals: from selectivity to broadening and reciprocally [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*, 2000, 339(1): 111-123.
- [11] VAN DEWITTE P, BREHMER M, LUB J. LCD components obtained by patterning of chiral nematic polymer layers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9(9): 2087-2094.
- [12] 肖久梅,何万里,高瑾,等. 温度对玻璃态胆甾相环硅氧烷液晶中分子分布的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2006, 32(2): 160-164.
XIAO J M, HE W L, GAO J, *et al.* Effects of temperature on the molecular distribution of a glassy cholesteric siloxane cyclic side-chain liquid crystal [J]. *Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2006, 32(2): 160-164. (in Chinese)
- [13] XIAO J M, CAO H, HE W L, *et al.* Wide-band reflective polarizers from cholesteric liquid crystals with stable optical properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(5): 2973-2977.
- [14] XIAO J M, ZHAO D Y, CAO H, *et al.* New micro-structure designs of a wide band reflective polarizer with a pitch gradient [J]. *Liquid Crystals*, 2007, 34(4): 473-477.
- [15] FUKUMOTO K, YOSHIKAWA M, OHNO H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(8): 2398-2399.
- [16] HEILMEIER G H, ZANONI L A, BARTON L A. Dynamic scattering: a new electrooptic effect in certain classes of nematic liquid crystals [J]. *Proceedings of the IEEE*, 1968, 56(7): 1162-1171.
- [17] GRAY G W, HARRISON K J, NASH J A. New family of nematic liquid crystals for displays [J]. *Electronics Letters*, 1973, 9(6): 130-131.

-
- [18] SCHADT M, VON PLANTA C. Conductivity relaxation in positive dielectric liquid crystals [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1975, 63(10): 4379-4383.

作者简介:胡望(1984—),男,河北石家庄人,博士,2010 年于北京科技大学获得博士学位,现就职于中国质量认证中心,从事认证认可检验检测领域相关研究及科研管理工作。E-mail: kobe8hu@163.com