

文章编号:1007-2780(2011)05-0573-04

紫外吸收染料诱导的具有宽波反射特性的胆甾相液晶聚合物薄膜

李发胜^{1,2}, 王磊¹, 齐琳², 刘晓晨², 毛卫民¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院 材料物理与化学系, 北京 100083, E-mail: lfs920@sohu.com;
2. 大连医科大学 化学教研室, 大连 116044)

摘 要: 利用紫外光吸收染料诱导胆甾相液晶体系形成螺距梯度, 制备了具有宽波反射特性的胆甾相液晶聚合物薄膜。研究表明, 由于紫外光吸收染料的存在, 在紫外光诱导聚合的过程中, 在复合材料中将形成紫外光强度梯度, 进而形成手性单体的浓度梯度, 最终制备了可反射可见光区红蓝绿三色光的胆甾相液晶聚合物薄膜。扫描电镜测试结果表明, 胆甾相液晶聚合物薄膜的断面形貌具有螺距的梯度分布。该类材料在可控光的智能玻璃和光学元器件等领域具有应用潜力。

关 键 词: 胆甾相液晶; 螺距梯度; 宽波反射; 紫外光吸收染料

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20112605.0573

Ultraviolet Dye Induced Broadband Reflection in Cholesteric Liquid Crystals Polymer Film

LI Fa-sheng^{1,2}, WANG Lei¹, QI Lin², LIU Xiao-chen², MAO Wei-min¹

(1. Department of Materials Physics and Chemistry, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China, E-mail: lfs920@sohu.com;
2. Department of Chemistry, Dalian Medical University, Dalian 116044, China)

Abstract: A cholesteric liquid crystals (Ch-LCs) polymer film with broadband reflection was fabricated induced by UV Absorbing Dye (UVAD). The results demonstrated that the gradient of UV light intensity forms cross the polymer film by adding the UV-absorbing dye to the Ch-LCs acrylate mixture, resulting that the pitch gradient forms in the Ch-LCs polymer film. After UV irradiation, a UVAD doped Ch-LC film can reflect incident light with the bandwidth over the visible light spectrum. The Ch-LCs polymer film with broadband reflection may be applied in at smart windows for the control of solar light and optical functional films.

Key words: cholesteric liquid crystals; pitch gradient; broadband reflection; UV absorbing dye

1 引 言

聚合物/液晶复合材料的光学性能研究一直是液晶领域的研究热点, 尤其是具有螺距非均匀

分布的聚合物/胆甾相液晶复合材料, 由于具有宽波反射特性, 在液晶显示功能膜、信息传输、光屏蔽等领域具有广阔的应用前景而倍受关注^[1-2]。胆甾相(Cholesteric, Ch)液晶作为一类重要的液

收稿日期: 2011-04-22; 修订日期: 2011-05-02
基金项目: 国家自然科学基金项目(20674005); 国家“863”计划平板显示重大专项(No. 2008AA03A318); 国家科技支撑计划(No. 2007BAE31B00)
作者简介: 李发胜(1967—), 男, 湖南桃源人, 博士, 教授, 研究方向为液晶材料及功能高分子材料。

晶材料,由于螺旋结构的存在,使其可选择性地反射某些波长的光。当入射光的传播方向与螺旋轴方向平行时,入射光波长 λ_0 与螺旋结构的螺距 P 的关系为 $\lambda_0 = n \cdot P \cos\theta$,其中 $n = (n_{\parallel} + n_{\perp})/2$ 表示平均折射率($n_{\parallel}$ 和 $n_{\perp}$ 分别为平行和垂直于入射光方向的折射率); θ 表示入射方向与螺旋轴之间的夹角。反射光的波宽由 $\Delta\lambda$ 表示, $\Delta\lambda = \Delta n \cdot P \cdot \cos\theta$, $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 。在反射波带以外,胆甾相液晶不会对光波的振幅和偏振状态产生影响。胆甾相液晶的宽波反射是指对一定波长范围内的光都可实现选择性反射。在较宽的反射波宽以内,入射非偏振光被分解成两个相反旋向的圆偏振光分量,与胆甾相液晶螺旋结构旋向相同的圆偏振光被反射,与胆甾相液晶螺旋结构旋向相反的圆偏振光被透射。由公式 $\lambda = n \cdot P$ 和 $\Delta\lambda = \Delta n \cdot P$ 可以看出,胆甾相液晶选择性反射的波长中心与反射波宽存在比例关系;胆甾液晶的反射波长越小,其反射波宽越窄。对于无色的液晶材料来说,其双折射率 Δn 一般不超过 0.3;相对应地,胆甾相液晶在可见光区域的反射波宽小于 100 nm^[3]。由于高双折射率的液晶材料存在合成复杂、黏度高、化学稳定性和热稳定性差等缺点,宽波反射一般通过制备特殊的具有多螺距分布的多层或者单层胆甾相液晶来实现^[4-9]。

荷兰 Philips 公司的 Hikmet R A M 等人^[5]在双官能团液晶性单体/单官能团液晶性单体/小分子液晶复合体系中,加入了激发态猝灭剂,经过紫外光照交联,制备了具有螺距非均匀分布的单层聚合物稳定胆甾相液晶薄膜,用于电控镜面宽波反射器件。利用在电场作用下的聚合物网络与小分子液晶的相互作用,反射整个可见光区域的薄膜可以实现反射态-透过态之间的可逆切换。不加电场时,胆甾相液晶为平面织构,反射可见光;施加电场后,胆甾相液晶产生退螺旋效应,形成致向列相,薄膜呈透明状态。法国 CEMES 研究中心的 Michel Mitov 等人^[6-7]将具有不同螺距的可反射红光、蓝光的胆甾相聚硅氧烷液晶高分子薄膜叠加在一起,通过热处理使分子间发生热扩散,手性化合物从高浓度区域向低浓度区域扩散,然后速冷却至玻璃化转变温度以下,固定胆甾相液晶螺距的梯度分布,获得了可反射整个可见光区域的单层聚合物胆甾相液晶薄膜。杨槐等人^[9]合成了螺旋扭曲能力随温度升高而增大的手

性化合物,通过紫外光聚合,使双官能团液晶单体(C6M)/向列相液晶/手性化合物复合体系中的可聚合单体发生聚合,制备了聚合物网络/向列相液晶/手性化合物的液晶器件。研究表明,离聚合物网络近的小分子胆甾相液晶受到的稳定作用更强,因此受温度影响较小,螺距变化也较小;离聚合物网络远的小分子胆甾相液晶受到的稳定作用较弱,因此受温度影响较大,螺距减小幅度较大,在薄膜内形成了螺距非均匀分布。温度变化的范围越大,螺距非均匀分布的程度也越大,相应地薄膜的反射波宽也越宽。该器件的反射波长范围为 800~2 400 nm。

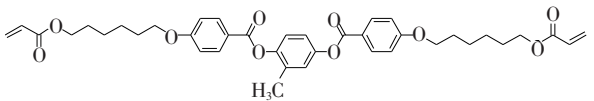
本文利用紫外光吸收染料(UV Absorbing Dye, UVAD)诱导胆甾相液晶体系形成螺距梯度,制备了具有宽波反射特性的胆甾相液晶聚合物薄膜。系统地研究了紫外光强度等因素对胆甾相液晶反射性能的影响,利用电子显微镜(SEM)测试研究了样品的螺距分布,并对胆甾相液晶聚合物薄膜的宽波反射的机理做出了解释。

2 实 验

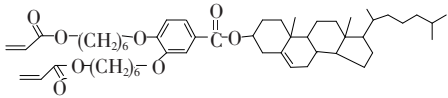
2.1 主要原料

本实验所用双丙烯酸酯向列相单体和双丙烯酸酯向列相单体液晶分别按文献^[10-11]的方法合成;UVAD 按专利文献^[12]的方法合成;光引发剂 IRG 651,纯度 $\geq 99.0\%$,购自 TCI 公司。所用材料的化学结构式如下所示。

双丙烯酸酯向列相液晶单体,C6M:



双丙烯酸酯手性单体,DCM:



2.2 样品的制备

利用上述材料配制了两种液晶混合物,两种液晶混合物均为左旋结构。样品 1 的组成为 C6M/DCM/Irgacure 651,质量分数分别为:38%、60%、2%;样品 2 的组成为 C6M/DCM/UVAD/Irgacure 651,质量分数分别为 36.5%、60%、1.5%、2%。胆甾相液晶的制备过程如下:首先将样品灌入液晶盒中,在 95 ℃下,利用不同 UV 光强的紫外光诱导聚合 (0.1~3 mW/cm², 365 nm),曝光 30 min。

2.3 测试方法

使用 JASCO V-570 型紫外/可见/近红外分光光度计对胆甾相液晶复合材料薄膜进行光谱特性测试。通过测量薄膜的透过率光谱获得反射中心、反射波宽等参数。使用扫描电镜对样品的表面形貌以及断面形貌进行观察。将胆甾相液晶复合材料薄膜试样放入液氮中 1 min 后低温淬断,经表面喷碳处理后,采用 Cambridge S250 型扫描电子显微镜观察薄膜淬断断面的微观形貌及胆甾相液晶螺距的分布情况。

3 结果与讨论

实现胆甾相液晶的宽波反射一直是研究的热点。对于没有添加紫外吸收染料的样品 1,研究不同的紫外曝光强度对反射波宽的影响。从图 1 可以看出,在 3.0 mW/cm² 的紫外曝光下,由样品 1 聚合后所制备的薄膜 A 的反射波宽约为 110 nm,随着紫外光强度的减弱,反射波宽有一定程度的拓宽,但拓宽的幅度很小;在 0.1 mW/cm² 的紫外曝光下,反射波宽拓宽到 150 nm 左右。对于添加 UVAD 的样品 2,同样研究了不同的曝

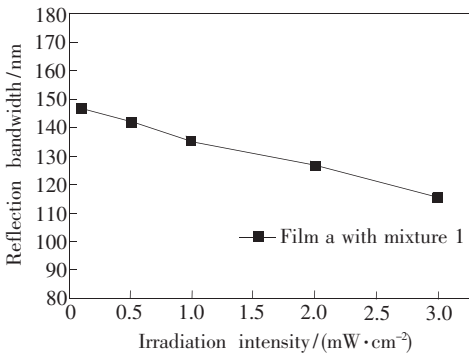


图 1 不同紫外曝光强度对薄膜 A 的反射波宽的影响
Fig. 1 Influence of irradiation intensity on the reflection bandwidth of film A

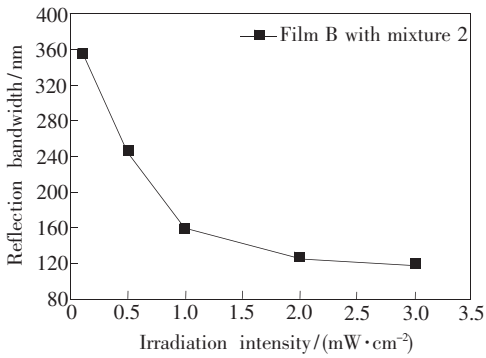


图 2 不同紫外曝光强度对薄膜 B 的反射波宽的影响
Fig. 2 Influence of irradiation intensity on the reflection bandwidth of film B

光强度对其反射性能的影响。由图 2 可知,由样品 2 聚合后所制备的薄膜 B 的变化趋势与薄膜 A 相似,即随着紫外光强度的减弱,反射波带拓宽;但是在低紫外光强下,反射波带的拓宽更为明显。由图 3 可知,在 3.0 mW/cm² 的紫外光强下聚合后,其反射波宽为 118 nm,而在 0.1 mW/cm² 的紫外光强下聚合后的反射波宽可达到 355 nm,可以包含整个可见光区的红绿蓝三色光。

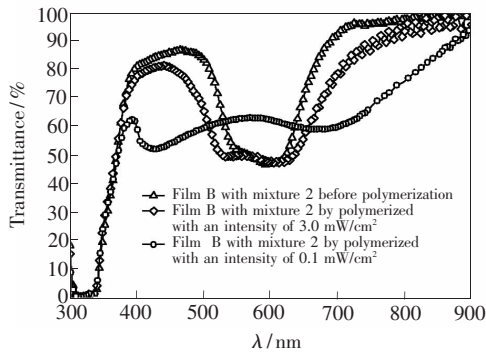


图 3 薄膜 B 聚合前和在 3.0 mW/cm²、0.1 mW/cm² 的紫外光强下聚合后的透射光谱图
Fig. 3 Transmission spectra of film B with mixture 2 before and after polymerizing at 3.0 mW/cm² and 0.1 mW/cm².

聚合物薄膜 B 反射波带拓宽的原因:使用紫外光照射添加了 UVAD 的可光聚合的双官能团向列相液晶单体、双官能团手性单体和光引发剂的混合物,引发了混合物中可聚合液晶单体的分子间发生交联反应。由于 UVAD 的存在,在复合薄膜中形成紫外光光强度梯度。由于双官能团向列相液晶单体的聚合速率较双官能团手性单体的聚合速率快(后者的分子体积较大),因此,在离紫外光源近的高

光强度区域内,双官能团向列相液晶单体消耗得更快,引起离紫外光源远的低光强度区域的双官能团向列相液晶单体向高光强度区域扩散,在薄膜厚度方向上聚合形成了胆甾相液晶分子的浓度梯度^[4];在复合薄膜中紫外光强度较高的一侧,液晶复合材料分子形成的螺旋排列的螺距较大,而在相对一侧分子螺旋排列的螺距较小。由于在复合材料中形成分子螺旋排列的螺距梯度,所以复合材料可以反射整个可见光波长范围内的红绿蓝左旋圆偏振入射光。而紫外光光强度对反射波带的影响可理解为,较弱的紫外光,更易使液晶单体在复合薄膜中充分扩散形成浓度梯度。对于未添加 UVAD 的聚合物薄膜 A,反射波带在聚合后也有一定程度的拓宽,主要的原因是液晶材料天然吸收紫外光的特性^[9],在复合薄膜中也可以形成紫外光光强度梯度,进而形成一定的螺距梯度,但这种梯度较之前的小,因而反射波带的拓宽不明显。

图 4 是薄膜 B 在 0.1 mW/cm^2 的紫外光强下聚合后的断面 SEM 照片,图中两条暗纹(或明纹)中心的距离即为胆甾相液晶螺距大小的一半。从 SEM 照片中可以看出,薄膜 B 聚合后的薄膜具有明显的螺距梯度分布,充分证明了上面的解释。

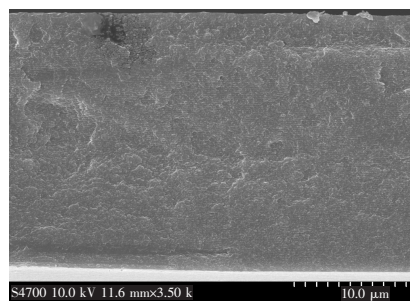


图 4 聚合物薄膜 B 断面的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM image of the cross-section of film B

4 结 论

利用紫外光吸收染料诱导胆甾相液晶体系形成螺距梯度,制备了具有宽波反射特性的胆甾相液晶聚合物薄膜。研究表明,在 UVAD 的存在下,弱紫外光利于形成紫外光光强度梯度,形成手性单体的浓度梯度,制备了可反射可见光区红蓝绿三色光的胆甾相液晶聚合物薄膜。SEM 测试表明,聚合物薄膜断面形成明显的螺距梯度分布。该类材料在可调控光的智能玻璃和光学元器件等领域具有应用潜力。

参 考 文 献:

- [1] Wu S T, Yang D K. *Reflective Liquid Crystal Display* [M]. Singapore: Wiley, 2001: 1-34.
- [2] 黄维, 边震宇, 肖久梅, 等. 具有宽波反射特性的手征向列相液晶的研究进展 [J]. 液晶与显示, 2009, 24(3): 322-332.
- [3] Kitzerow H S, Bahr C. *Chirality in Liquid Crystals* [M]. New York: Springer, 2001: 56.
- [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*, 1998, 392: 476-479.
- [6] Mitov M, Boudet A, Sopena 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.
- [7] 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.
- [8] Yang H, Mishima K, Matsuyama K, *et al.* Thermally bandwidth-controllable reflective polarizers from (polymer network/liquid crystal/chiral dopant) composites [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(15): 2407-2409.
- [9] Relaix S, Bourgerette C, Mitov M. Broadband reflective liquid crystalline gels due to the ultraviolet light screening made by the liquid crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(25): 251907(1-3).
- [10] Broer D J, Boven J, Mol G N. In-situ photopolymerization of oriented liquid-crystalline acrylates. Oriented polymer networks from a mesogenic diacrylate [J]. *Makromol. Chem.*, 1989, 90: 2255-2268.
- [11] Guo J B, Sun J, Li K X, *et al.* Reflectance properties of polymer-stabilised cholesteric liquid crystals cells with cholesteryl compounds of different functionality [J]. *Liq. Cryst.*, 2008, 35(1): 87-97.
- [12] Idenistu Kosam Co. Ltd. Ferroelectric liquid crystal polymer: USA, 4844835[P]. 1989-07-04.