

文章编号: 1007-2780(2012)06-0724-06

温度梯度制备宽波反射液晶薄膜

李克轩¹, 曹 晖¹, 程紫辉¹, 张立培¹, 武晓娟¹, 杨 槐^{2*}, 沈卓身¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: likexuan1980@gmail.com;

2. 北京大学 工学院, 北京 100871)

摘 要: 合成了大螺旋扭曲力的手性化合物 4,4'-2(戊基-环己基)苯甲酸异山梨醇酯(ISBB)。对 60.0 μm 厚 ISBB/液晶性单体/向列相液晶/光引发剂复合体系的液晶层的上、下表面温度施加不同温度,液晶层中形成了温度梯度。由于高温区域的液晶溶解 ISBB 的能力强,低温区域的 ISBB 会向高温区域扩散,从而在液晶薄层中形成了 ISBB 的浓度梯度与螺距梯度。紫外光聚合复合体系中的光可聚合单体,单体间交联聚合形成网络固定住了液晶层内的螺距梯度,从而制备出反射可见光波段的右旋圆偏振光的宽波反射液晶薄膜。

关 键 词: 液晶; 手性; 宽波反射; 温度梯度

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20122706.0724

Broadband Reflection Liquid Crystalline Film Prepared by Temperature Gradient

LI Ke-xuan¹, CAO Hui¹, CHENG Zi-hui¹, ZHANG Li-peí¹,WU Xiao-juan¹, YANG Huai^{2*}, SHEN Zhuo-shen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing,

Beijing 100083, China, E-mail: likexuan1980@gmail.com;

2. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The chiral dopant ISBB with large helical twist power was synthesized. Temperature gradient across the liquid crystal layer was formed by imposing different temperature on 60.0 μm ISBB/photo-polymerizable liquid crystalline monomer/nematic liquid crystal/photo-initiator composite layer's upper and lower surfaces. Because high temperature region could dissolve more ISBB than low temperature region, ISBB would diffuse from low temperature region to high temperature region, then ISBB concentration gradient and pitch gradient was formed across the composite layer. After irradiating the layer with ultraviolet light, crosslinking between the photo-polymerizable monomers occurred and the pitch gradient was fixed. Finally, a broadband reflection liquid crystalline film which could reflect light circularly polarized visible light was prepared.

Key words: liquid crystal; chiral; broadband reflection; temperature gradient

收稿日期: 2012-05-20; 修订日期: 2012-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50973010); 国家杰出青年基金(No. E030701)

作者简介: 李克轩(1980—), 男, 辽宁瓦房店人, 博士研究生, 从事宽波反射液晶材料的研究。

* 通讯联系人, E-mail: yanghuai@coe.pku.edu.cn

1 引言

胆甾相液晶处于平面织构的状态时,其分子会排列成层,同一层内的液晶分子相互平行,而层与层之间的液晶分子则会偏转一定角度。由于其独特的超分子螺旋结构^[1-2],处于平面织构状态的胆甾相液晶具有圆二色性与选择性反射的性质。当一束自然光入射至处于平面织构的胆甾相液晶时,一定波长的自然光会被平均地分成左旋圆偏振光和右旋圆偏振光两部分,与胆甾相液晶旋向相同的圆偏振光被反射,而相反方向的圆偏振光则被透射,这就是胆甾相液晶的圆二色性与选择性反射。超出反射范围的部分自然光被完全透射。单一螺距的胆甾相的反射波长遵守 Bragg 反射定律,其最大反射波长为 $\lambda_{\max} = pn_e$,最小反射波长为 $\lambda_{\min} = pn_o$,这里 p 指代螺距,而 n_e 与 n_o 分别指代非寻常光折射率与寻常光折射率,而反射带宽 $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min} = (n_e - n_o)p = \Delta np$ 。通常液晶的双折射率 $\Delta n < 0.3$,因此在可见光范围内胆甾相液晶的反射带宽 $\Delta\lambda < 150 \text{ nm}$ 。

由于胆甾相液晶的反射波段不能覆盖整个可见光波段,因此胆甾相液晶的应用受到了很多限制^[3]。在过去 20 年中,人们虽然提出了许多种能够拓宽胆甾相(手征向列相)液晶反射波宽的方法^[4],但都有各自的缺点。1995 年,Broer^[5]将双官能度手性液晶性单体、单官能度非手性液晶性单体、紫外吸收剂与光引发剂混合后制成液晶薄膜,并使用低强度的紫外光进行聚合。由于液晶中的紫外吸收剂与液晶都能吸收紫外光,因此在液晶层中靠近紫外灯的区域紫外强度高,而远离紫外灯区域的紫外强度低,在液晶层中形成了紫外强度梯度。紫外强度高的区域,消耗单体的速度比紫外强度低的区域快,双官能度的手性液晶性单体消耗速度大于单官能度单体,因此低紫外强度的双官能度手性液晶性单体会向高紫外强度区域扩散,使得高紫外强度区域累积更多的手性单体,从而得到较小的螺距,而紫外强度低的区域由于手性单体浓度低,有较大的螺距,由此可制备出能够反射可见光波段的高分子液晶宽波反射薄膜。Mitov 等人^[6]分别制备了两种不同螺距的高分子液晶薄膜,一种薄膜反射红光,另外一种薄膜反射蓝光,将这两种薄膜紧密接触并进行热处理后,两种高分子液晶薄膜中的分子会相互扩散,从

而得到宽波反射液晶薄膜。制备宽波反射液晶薄膜的方法有多种,电场、温度、光诱导等方法也被广泛得研究^[7-21]。

本文合成了异山梨醇类手性化合物 ISBB,并且 ISBB 在向列相液晶中的溶解度随温度升高而增大。通过液晶层上、下表面温度差诱导手性化合物 ISBB 在液晶层中的扩散从而制备出具有螺距梯度的宽波反射液晶薄膜。

2 实验

2.1 试剂和仪器

试剂:向列相液晶(SLC-1717, $n_e = 1.720$, $n_o = 1.519$,石家庄永生华清液晶材料有限公司),N,N-二环己基碳二亚胺(DCC,北京益利试剂有限公司),4-二甲氨基吡(DMAP,北京益利试剂有限公司),光引发剂 Irg651 (Merk),液晶性单体 C6M,其结构式如图 1 所示。

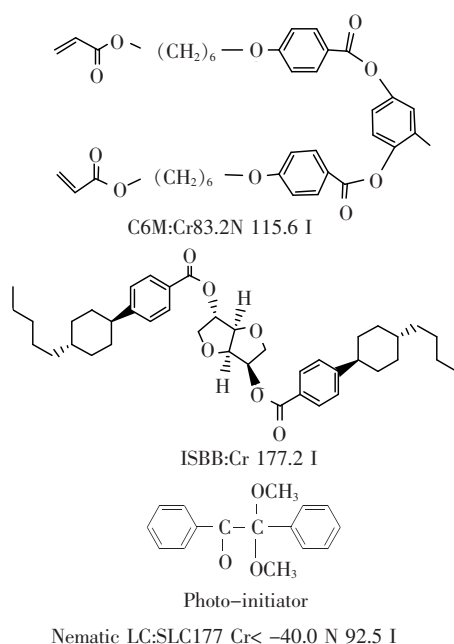


图 1 所用材料的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of materials used

仪器:紫外/可见/近红外分光光度计(JASCO V-570),偏光显微镜(POM,Olympus BX51),热台(精度为 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$,Linkam THMS-600),扫描电子显微镜(SEM,Cambridge S250)。

使样品的上下表面保持不同温度的装置如图 2 所示。样品的上表面是高温表面,使用线圈加热,通过热电偶控制温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$;样品的下表面

是低温表面,通过水泵泵入冷却水,控制温度在 35 ℃。通过升降台压紧样品,样品的上下表面涂布硅油,用来加强热传导。

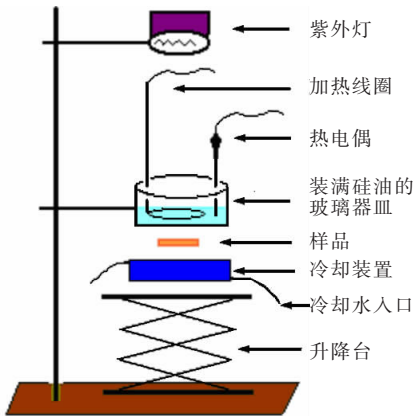


图 2 使样品上下表面保持不同温度的装置图
Fig. 2 Sketch of device keeping different temperature on the upper and lower surfaces of sample

2.2 手性化合物的选择与合成

本实验利用液晶层的上下表面温度差诱导手性化合物在液晶层中形成浓度差,因此手性化合物要符合下列要求:(a)有较高的螺旋扭曲力(HTP);(b)在液晶中的溶解度随温度升高有较大的变化。近几年高 HTP 值的手性掺杂剂发展较快。德国 Merck 公司^[22]、日本 Minolta Camera^[23]等分别以异山梨醇和联萘二酚为手性中心开发出

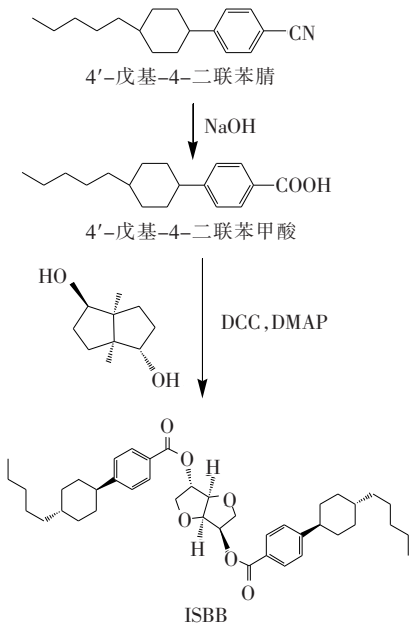


图 3 手性化合物 ISBB 的合成路线

高 HTP 值手性掺杂剂,其 HTP 值(T_{HTP})高达 $50\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以上。由于联萘二酚类手性化合物的螺旋扭曲力随温度升高而变小,所以异山梨醇类手性化合物更适合本实验。

手性化合物 ISBB 的合成路线如图 3 所示。

2.3 手征向列相液晶的配制

使用手性化合物 ISBB、液晶性单体 C6M、向列相液晶 SLC-1717 与光引发剂配制手征向列相液晶,其质量百分比含量为:

$$\text{C6M/ISBB/SLC-1717/Irg651} = 30.0\%/4.1\%/65.3\%/0.6\%.$$

其相转变温度为:

$$\text{Cr } 32.6\text{ }^\circ\text{N}^* 95.1\text{ }^\circ\text{I}$$

2.4 平行取向液晶盒的制备

将 2.0% PVA 水溶液旋涂在洁净的玻璃表面后,放入 85.0 ℃ 的烘箱内干燥 2.0 h。用绒布向一个方向摩擦玻璃表面的 PVA 层 5 次,然后将两片玻璃重叠放置,中间放置直径为 $60.0\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃微珠,PVA 层置于内侧,玻璃的边缘使用环氧胶固定住。

3 结果与讨论

3.1 ISBB 的螺距随温度变化的研究

将质量分数为 0.5% 的 ISBB 在向列相液晶 SLC-1717 中溶解后灌入 Cano 劈中,在 POM 下观察螺距随温度变化图,如图 4 所示,当温度从 30.0 ℃ 变化到 90.0 ℃ 时,螺距的变化很小,只有稍微增大。

根据斜劈盒的角度,可以计算出不同温度时 ISBB 在液晶中的螺距。不同温度时 ISBB 的螺距

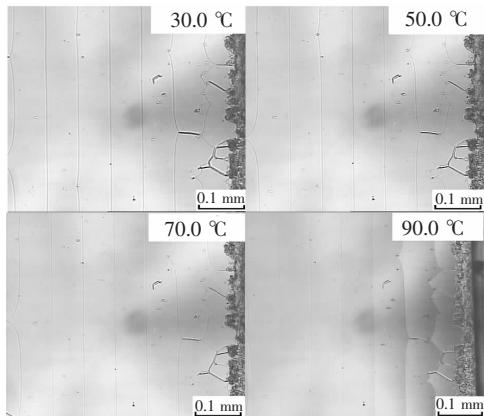


图 4 ISBB 在 Cano 劈中螺距随温度变化的偏光照片

Fig. 4 POM photograph of ISBB pitch varying with temperature in Cano wedge

如图 5 所示,当温度由 30.0 ℃ 增加到 80.0 ℃ 时,ISBB 的螺旋扭曲力由 $66.7\ \mu\text{m}^{-1}$ 增加到 $67.6\ \mu\text{m}^{-1}$,螺距随温度升高非常缓慢的增加,仅有很小的改变,因此 ISBB 的螺旋扭曲力随温度变化适合本实验对手性化合物的要求。

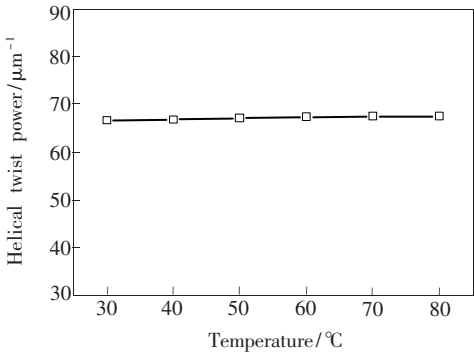


图 5 ISBB 的螺距随温度变化曲线

Fig. 5 Curve of ISBB pitch varying with temperature

3.2 ISBB 的溶解度随温度变化的研究

ISBB 在向列相液晶 SLC-1717 中的溶解度随温度升高而逐渐增大,如图 6 所示。在 30.0 ℃ 时,ISBB 的溶解度为 3.2%,而 80.0 ℃ 时,ISBB 的溶解度增加到 7.6%。ISBB 在液晶中的溶解度随温度变化较大,这利于温度梯度诱导手性化合物形成浓度梯度,从而形成螺距梯度。因此 ISBB 的溶解度随温度变化适合本实验对手性化合物的要求。

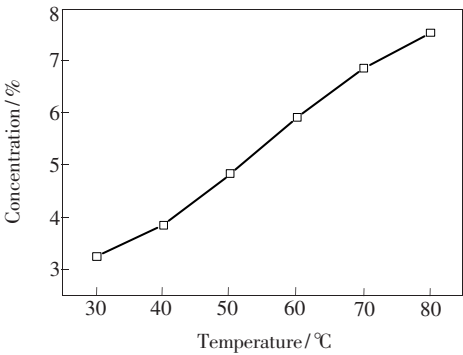


图 6 ISBB 的溶解度随温度变化曲线

Fig. 6 Curve of ISBB solubility varying with temperature

3.3 液晶层的表面温度对反射波宽的影响

使用图 2 所示装置,使液晶层的上表面温度保持在 80.0 ℃,下表面的温度保持在 35.0 ℃。经过不同的热交换时间后使用紫外光聚合样品,样品的反射波长如图 7 所示。

由图 7 可知,在没有液晶层上下表面的热交

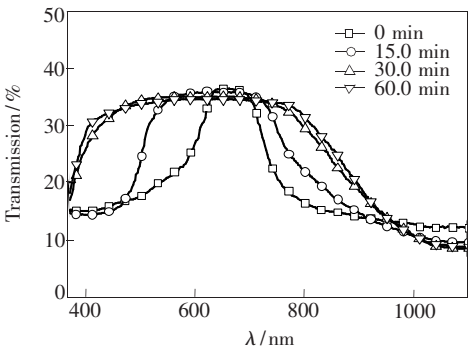


图 7 液晶层的反射带宽随表面的热交换时间变化曲线

Fig. 7 Reflective bandwidth of liquid crystal layer varying with heat transfer time

换时,聚合后的液晶薄膜反射带宽约为 90.0 nm,经过 15.0 min 热交换时,聚合后的液晶薄膜反射带宽被拓宽到 180.0 nm,而经过 30.0~60.0 min 的热交换,聚合后的液晶薄膜反射带宽被拓宽到 390.0 nm,并且热交换 30.0 min 后,反射带宽改变不大。这是由于样品中上表面附近区域温度较高,所以液晶溶解 ISBB 的能力较强,下表面附近区域温度较低,液晶溶解 ISBB 的能力较差,因此 ISBB 会向上表面方向扩散。当热交换时间足够长,扩散达到平衡时,高温区域溶解了较多的 ISBB,有较小的螺距,反射较短的波长。而样品的下表面区域附近溶解较少的 ISBB,具有较长的螺距,反射较长的波长。因此,在垂直液晶层的方向形成了 ISBB 的浓度梯度和螺距梯度,从而达到了拓宽液晶薄膜的反射波宽的目的。

将热交换 60.0 min 的样品置于液氮中淬冷后掰开,将样品表面导电处理后,使用 SEM 观察样品中的微观结构。由图 8 可知,P1 的螺距长度约为 $0.25\ \mu\text{m}$,其反射波长约为 430 nm,P2 的螺距长度约为 $0.27\ \mu\text{m}$,其反射波长约为 460 nm,

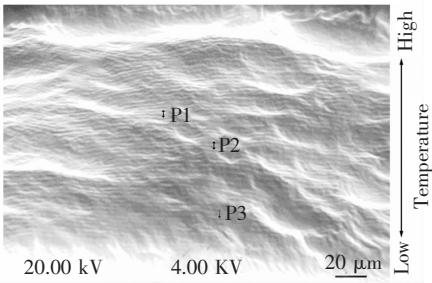


图 8 热交换 60.0 min 液晶样品断面的 SEM 照片
Fig. 8 SEM photograph of sample fractured surface of 60.0 min heat transfer

P3 的螺距长度约为 $0.34\text{ }\mu\text{m}$, 其反射波长约为 560 nm , 样品由下至上的螺距逐渐变小, 形成螺距梯度。

3.4 拓宽反射波宽的理论依据

由 Bragg 反射公式 $\lambda = \bar{n}p = \bar{n}/(T_{\text{HTP}} \cdot X_c)$ 可知, 手性化合物的螺旋扭曲力 T_{HTP} 、溶解度与液晶体系的平均折射率对反射波长都有较大的影响。体系中螺距 p 一致时, 反射带宽 $\Delta\lambda = p\Delta n$; 而体系中螺距 p 不一致时, 反射带宽还要由螺距决定: $\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}} = p_{\text{max}} n_e - p_{\text{min}} n_o$ 。

已知 SLC-1717 的 $n_e = 1.720$, $n_o = 1.52$, $\Delta n = n_e - n_o = 0.20$, 由图 5 可知, 手性掺杂剂 ISBB 的 T_{HTP} 约为 $67\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 。由图 6 可知, $30.0\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 手性掺杂剂 ISBB 的溶解度质量百分比为 3.2% , 因此体系的反射波长为 $\lambda = n_e/(T_{\text{HTP}} \cdot X_c) = 1.72/(67 \times 3.2\%) = 802\text{ nm}$; 而 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 手性掺杂剂 ISBB 的溶解度质量百分比为 7.6% , 因此 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时的反射带宽为 $\lambda = n_o/(T_{\text{HTP}} \cdot X_c) = 1.52/(67 \times 7.6\%) = 299\text{ nm}$ 。

由于本文中没有添加饱和浓度的手性掺杂剂, 因此最大反射波长与最小反射波长会有一些红移。

4 结 论

筛选出合适的手性化合物 ISBB, 这种化合物在向列相液晶 SLC-1717 中的溶解度随温度升高有较大的变化, 且其螺旋扭曲力随温度升高变化较小。通过对液晶层的上下表面施加不同的温度, 诱导 ISBB 向高温区域扩散, 从而使液晶层的高温区域能够溶解更多的 ISBB, 反射较短的波长, 使液晶层的低温区域反射较长的波长, 在垂直液晶层的方向形成 ISBB 的浓度梯度与螺距梯度。紫外固化液晶体系中的液晶性单体, 将液晶层中的螺距梯度固定, 从而制备出能够反射可见光范围的右旋圆偏振光的高分子液晶薄膜。通过此种方法制备的宽波反射液晶薄膜, 不需要复杂的合成, 手性化合物简单易得, 因此可以节约成本, 有利于生产。

参 考 文 献:

- [1] Gennes P G, Prost J. *The Physics of Liquid Crystals* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1993:264-271.
- [2] Elston S, Sambles R. *The Optics of Thermotropic Liquid Crystals* [M]. London: Taylor & Francis, 1998: 233-245.
- [3] 张天翼, 许军, 董佳垚. 胆甾型液晶显示技术和产业发展 [J]. 液晶与显示, 2011, 26(6):741-745.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [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]. *Eur. Phys. J. B*, 1999, 8(3):327-330.
- [7] 李发胜, 王磊, 齐琳, 等. 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 [J]. 液晶与显示, 2011, 26(5):573-576.
- [8] 何正红, 叶志成, 苏翼凯, 等. 胆甾型液晶彩色滤光片分析 [J]. 液晶与显示, 2010, 25(4):538-541.
- [9] Hu W, Zhao H, Song L, et al. Electrically controllable selective reflection of chiral nematic liquid crystal/chiral Ionic liquid composites [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(4):468-472.
- [10] Li L, Faris S M. Novel super broadband reflective polarizer [J]. *Proceedings of SPIE*, 1996, 2873(1):202-205.
- [11] Hikmet R A M, Kemperman H. Electrically switchable mirrors and optical components made from liquid-crystal gels [J]. *Nature*, 1998, 392(6675):476-479.
- [12] Lavernhe A, Mitov M, Binet C, et al. How to broaden the light reflection band in cholesteric liquid crystals? A new approach based on polymorphism [J]. *Liq. Cryst.*, 2001, 28(5):803-807.
- [13] 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.
- [14] Nouvet E, Mitov M. New optical memory effects in polymer-stabilized cholesteric liquid crystals due to pitch

changes during the uv-curing [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, 413(1):515-525.

[15] Witte P V D, Brehmer M, Lub J. LCD components obtained by patterning of chiral nematic polymer layers [J]. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9(9):2087-2094.

[16] Huang Y, Zhou Y, Wu S T. Broadband circular polarizer using stacked chiral polymer films [J]. *Opt. Express*, 2007, 15(10):6414-6419.

[17] Guillard H, Sixou P. Active broadband polymer stabilized liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.*, 2001, 28(6):933-944.

[18] 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]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(20):201908(1-3).

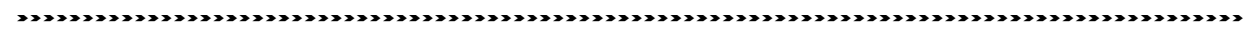
[19] Zografopoulos D C, Kriezis E E, Mitov M, *et al.* Theoretical and experimental optical studies of cholesteric liquid crystal films with thermally induced pitch gradients [J]. *Phys. Rev. E*, 2006, 73(6):061701(1-9).

[20] Binet C, Mitov M, Boudet A. Bragg reflections in cholesteric liquid crystals;from selectivity to broadening and reciprocally [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, 339(1):111-123.

[21] Dyer D J, Schroder U P, Chan K P, *et al.* Polymer-stabilized reflective cholesteric displays: effects of chiral polymer networks on reflectance properties [J]. *Chem. Mater.*, 1997, 9(7):1665-1669.

[22] Nolan P, Parri O, May A, *et al.* 手性掺加剂:中国,CN1223657[P]. 1999-07-21.

[23] Kobayashi N, Hashimoto K, Hatano T. Cholesteric liquid crystal element having composite layer:United States, US6015507[P]. 2000-01-18.



《发 光 学 报》

——EI 核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于 1980 年创刊,曾于 1992 年,1996 年,2000 年和 2004 年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于 2000 年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000 年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自 1999 年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自 2000 年;美国《剑桥科学文摘社网站》自 2002 年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自 2003 年已定期收录检索该刊论文;2008 年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010 年被美国“EI”确定为源期刊。2001 年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002 年获中国科学院 2001~2002 年度科学出版基金“择重”资助。2004 年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自 2011 年改为月刊,A4 开本,144 页,国内外公开发行。国内定价:40 元,全年 480 元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号	国内统一刊号:CN 22-1116/O4
《发光学报》编辑部	国际标准刊号:ISSN 1000-7032
邮 编:130033	国内邮发代号:12-312
电 话:(0431)86176862, 84613407	国外发行代号:4863BM
E-mail:fgxbt@126.com	http://www.fgxb.org