

文章编号:1007-2780(2016)03-0249-09

聚合物稳定蓝相液晶用单体研究进展

李江伟, 别国军, 高媛媛, 杜渭松*, 安忠维, 高 潮, 李 建, 胡明刚

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 聚合物稳定蓝相液晶(PS-BPLC)由于其具有相对宽的温域, 亚毫秒的灰度响应速率, 并且无需取向层等特点在平面显示和光学方面引起越来越多的关注。本文简要回顾了目前应用在聚合稳定蓝相液晶方面的聚合物单体的发展情况, 主要从单体结构, 单体的浓度, 交联剂的使用这 3 个方面研究了这些因素对聚合物稳定蓝相的性能影响。其中对单体结构的影响进行了更为详细的讨论, 包括特殊基团如氟原子、手性中心的引入, 端烯的甲基化等因素对聚合物稳定蓝相液晶在驱动电压、迟滞效应和响应时间等性能的影响。并在此基础上, 对聚合物稳定蓝相液晶所用单体的结构设计提出新的构想。

关 键 词: 聚合物; 稳定; 蓝相液晶; 单体

中图分类号: O69 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20163103.0249

Advances on monomers used in polymer stabilized blue phase liquid crystal

LI Jiang-wei, BIE Guo-jun, GAO Ai-ai, DU Wei-song*,

AN Zhong-wei, GAO Chao, LI Jian, HU Ming-gang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Polymer stabilized blue phase liquid crystals (PS-BPLC) have attracted a considerable amount of attention because of their application to information display and photonic technology. PS-BPLC exhibit several attractive features, such as reasonably wide temperature range, sub-millisecond gray-to-gray response time, no need for alignment layer, and optically isotropic voltage-off state. After reviewing recent progress in monomers stabilizing blue phases, we describe their electro-optical performance. Molecular structure of monomers, the concentration of monomers, use of cross-linker and their influence on PS-BPLC were the main topics of this review. A more detailed discussion was emphasized on the influence of varied structure in the monomers including the introduction of fluorine atoms, chiral center and methylation of end-alkene. Furthermore, some advanced concepts in material design for PS-BPLC were presented.

Key words: polymer; stabilized; blue phase; monomer

收稿日期: 2015-07-21; **修订日期:** 2015-11-30.

基金项目: 2014 年西安市科技企业小巨人资助项目 (No. CX1416)

Supported by Little Giant Project for Science and Technology Enterprises of Xi'an (No. CX1416)

* 通信联系人, E-mail: duweisong@sina.com

1 引言

蓝相是液晶类物质所具有的一种特殊相态,由奥地利植物学家 Reinitzer^[1]于 1888 年首次发现,是介于胆甾相和各向同性相之间的一个狭窄温度区间相态,由于通常呈现蓝色,故称为蓝相。蓝相液晶具有许多特殊的性质,如具有光学各向同性、可见光范围的布拉格衍射、晶格参数易于变更等。特别地,由于蓝相液晶具有大的克尔效应,近年来在快速响应显示器件领域中掀起一股研究蓝相的热潮。蓝相液晶作为新一代显示技术具有以下优点^[2-6]:

- (1)蓝相液晶通过形变来改变光路,不像向列相液晶那样采用分子转动的方式,从而具有亚毫秒的响应速度;
- (2)蓝相液晶同向列相液晶相比不需要取向排列,即不再需要取向层,可以简化显示器制备工艺流程,降低工艺成本和材料成本;
- (3)同传统的向列相液晶相比,暗场时蓝相液晶在光学上是各向同性的,所以视角大,并且严格对称,可实现真正的宽视角;
- (4)在液晶盒的厚度大于一定值的情况下,其透明度对液晶盒的厚度不敏感,所以特别适于制作大尺寸显示屏。

为了解决蓝相温域过窄的问题,科研工作者们尝试了不同的努力,1993 年,Kitzerow 等^[7]利用可聚合的液晶单体得到固化的蓝相液晶,该体系的缺点是液晶不能偏动;2002 年日本的 Kikuchi 利用少量的预聚物的聚合,成功将蓝相温域从聚合前的约 1℃拓展到了约 60℃,基本覆盖了室温范围。Castles 等通过洗脱-再灌入的方法获得了温域为-125~125℃的蓝相液晶体系^[8],具体的做法就是将已聚合的蓝相液晶体系中的液晶洗脱后,再灌入非手性的液晶。聚合物稳定的方法基本解决了蓝相的温域问题,为蓝相液晶成为下一代的液晶显示(LCD)技术奠定了基础^[2-3]。

2 聚合物稳定蓝相液晶的显示原理

聚合物稳定蓝相显示器的工作原理是基于克尔效应,此效应指与电场强度平方成正比的电感应双折射现象。置于电场中的物质,由于其分子

受到电场的作用而发生取向(偏转),呈现各向异性,从而产生双折射的现象。向由一个蓝相液晶构成的克尔盒施加电压后,液晶分子定向排列(当线偏振光垂直于电场的方向通过蓝相液晶时,会分解为垂直电场方向和平行电场方向的两束偏振光,折射率分别为 n_o 和 n_e ,蓝相液晶的双折射率为:

$$\Delta n = n_e - n_o = \lambda K E^2, \tag{1}$$

其中: λ 为入射波长, K 是克尔常数, E 是电场强度;由于平面显示器的入射光是沿垂直于两平行透明电极板的方向入射的,平面显示器不能满足该条件,因此该公式不能直接用于蓝相液晶显示,场强与克尔系数的近似关系式为:

$$E_m = (2Kl)^{-1/2}, \tag{2}$$

其中: l 指光在液晶盒中透过的长度。

蓝相液晶是通过形变来控制光路转变的,而不是目前 LCD 普遍采用的分子转动方式,分子簇的形变速度为亚毫秒级,因而可以实现更快速的响应。蓝相液晶的工作原理是基于克尔效应,在电场的作用下蓝相液晶分子由光学各向同性转变为各向异性,从而控制光路,如图 1 所示。

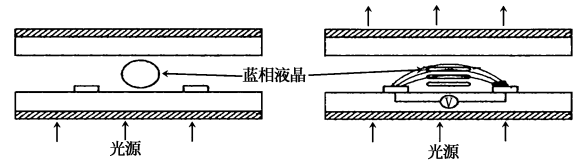


图 1 蓝相液晶的显示原理^[9]

Fig. 1 Display principle of blue-phase liquid crystals^[9]

3 聚合物单体对聚合物稳定蓝相光电性能的影响

Kikuchi 利用聚合物稳定的方法解决了蓝相液晶的温域问题,他所采用的单体结构如图 2 所示。其中, RM257 是目前应用最为广泛的聚合物单体^[3,10-17],其分子结构中包含有两个丙烯酸键,与只有单侧丙烯酸键的聚合物单体(如 C12A 等)相比, RM257 具有更强的聚合作用,有益于形成更加密集的聚合物网络,从而减少响应时间,降低迟滞效应^[18-19];单体 EHA 的使用能够显著拓宽蓝相的温域。聚合物稳定蓝相液晶的原理如下:蓝相液晶呈双螺旋结构,如图 3 所示,这些柱状液晶分子簇按照一定的晶体结构堆积。根据拓扑关

系理论,双螺旋结构柱之间存在的向错线保证了蓝相的热力学稳定^[20-21]。但由于向错线并不稳定,导致蓝相液晶存在的温度范围较窄,而聚合所形成的聚合物网络则可以稳定这些向错线。虽然聚合物网络拓宽了蓝相的温域,但同时也增加了蓝相对电场响应时的阻力,导致了驱动电压过高,迟滞效应较大(适用于显示用的蓝相液晶的驱动电压应低 10 V,迟滞应小于 5%^[22])等问题。在聚合物稳定蓝相液晶体系中主要存在聚合物网络和液晶两相,而构成聚合物网络的聚合物单体主要从改变聚合物网络的密度和聚合物网络的螯合

力这两个方面来影响其光电性能。密集的聚合物网络有助于降低迟滞效应、减小响应时间,但是会在一定程度上增大驱动电压^[23-24];低螯合力的聚合物网络则利于降低驱动电压并有效地改善迟滞效应^[21,25]。

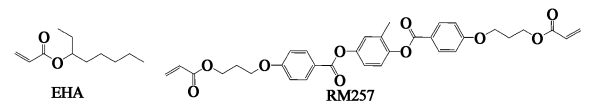


图 2 Kikuchi 稳定蓝相所用聚合物单体化学结构^[3]
Fig. 2 Chemical structure of monomers used in PS-BPLC by Kikuchi^[3]

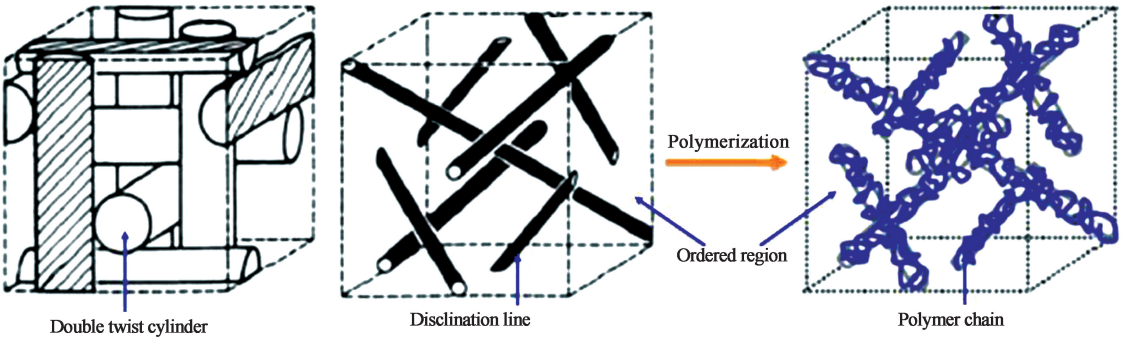


图 3 聚合物稳定蓝相结构示意图^[21]

Fig. 3 Illustration of the mechanism for polymer stabilization effect on blue phase^[21]

3.1 聚合物单体对聚合物网络密度的影响

聚合物单体所形成的聚合物网络,一方面拓宽了蓝相液晶的温域;另一方面也影响着蓝相液晶体系的性能。聚合物网络密度的增加可以改善迟滞效应、缩短响应时间,但是也会增大驱动电压。聚合物网络的密度主要受聚合物单体的结构,聚合物单体浓度等因素的影响。

3.1.1 甲基化的丙烯酸单体对聚合物网络密度的影响

丙烯酸类聚合物单体的甲基化通常会影响到聚合速度,进而影响到聚合物网络的规则度和密度。而丙烯基的甲基化对于介晶类单体和非介晶类的单体有着不同的影响。

Tatsuro Mizunuma^[23]等对比研究了非介晶结构的甲基丙烯酸类聚合物单体 C12A (如图 4 中所示)与非介晶结构的丙烯酸类聚合物单体 C12M (如图 4 中所示)对稳定蓝相液晶性能的影响。实验结果表明使用甲基丙烯酸类单体的聚合物稳定蓝相液晶驱动电压较高,迟滞效应较小。聚合物单体总浓度为 11%(质量分数)时,使用丙烯酸类

组合方式(C12A/RM257)的驱动电压峰值为 53V,而甲基丙烯酸类组合方式(C12M/RM257)的驱动电压峰值升高至 70V,而相应的迟滞效应则由 3.5%降低到<1%。

Gaby Nordendorf^[25]等的研究表明以非介晶结构的甲基丙烯酸类的聚合物单体 HDDMA(如图 4 中所示)替代非介晶结构的丙烯酸类单体 HDDA(如图 4 中所示)会降低克尔系数。在相同条件下,使用 HDDA 的聚合物稳定蓝相液晶体系在聚合后克尔系数为 $1.6 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-2}$,而使用单体 HDDMA 体系在聚合后的克尔系数则降为 $1.1 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-2}$ 。对比可知,使用甲基丙烯酸类的单体 HDDMA 的聚合物稳定蓝相液晶体系所需的驱动电压更高。

Takashi Iwata^[26]对甲基丙烯酸类与丙烯酸类聚合物单体稳定蓝相液晶聚合过程等进行了的动力学研究。分别研究了 C12A /dA(sample1), C12M /dA(sample2), C12A /dMA(sample3), C12M /dMA(sample4)这 4 种不同的组合方式对聚合结构的影响(其中 dA,dMA 为介晶结构单

体,而 C12A 和 C12M 为非介晶结构单体),研究结果表明在相同的聚合条件下 4 种样品完成聚合的时间快慢依次是 sample3(13 s),sample1(35 s),sample4(72 s),sample2(124 s)。计算结果显示,非结晶结构的单体中,丙烯酸类的单体(C12A)相较于甲基丙烯酸类的(C12M)聚合速率更高;介晶类的聚合物单体中,则是甲基丙烯酸类的单体(dMA)相较于丙烯酸类的单体(dA)聚合速率更高。介晶类单体的这一反常现象可能是由于其聚合过程中需要融化这一步骤,而甲基化的丙烯酸类单体熔点更低从而使得聚合速率变快。由于单体聚合后所形成的聚合物网络不再是溶解状态,而向错线附近的空间相对较大,那些可溶解的低聚物就会在此聚集进而聚合形成沿向错线分布的模具状的聚合物网络结构。当聚合过快时,

这些低聚物没有足够多的时间移动到向错线附近便完成了聚合,因此当组合方式为 C12A/dMA(sample3)时形成的聚合物网络结构不规则,密度较低;当组合方式为 C12M /dA(sample2)时,聚合物聚集在向错线附近,形成具有规则结构的高密度聚合物网络,且表现出了更大的弹性系数。

非介晶结构的单体中,甲基丙烯酸类单体相较于丙烯酸类单体具有较低的聚合速率,有利于形成沿向错线排列的更加完整的规则聚合物网络。而在介晶结构单体中,甲基丙烯酸类聚合物单体相较于丙烯酸类的单体则有较高的聚合速率,从而不利于形成更完整规则的聚合物网络。高密度的聚合物网络具有更强的弹性阻力,从而导致了驱动电压的升高,但同时改善了迟滞效应。

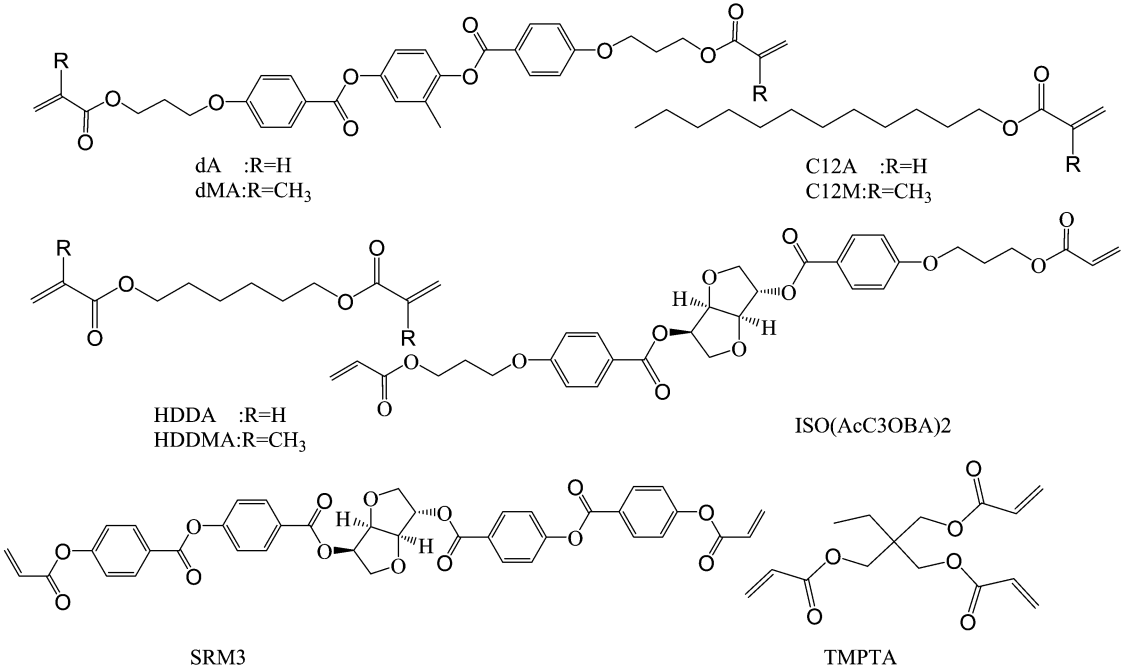


图 4 影响聚合物网络密度的单体化学结构

Fig. 4 Chemical structure of monomers that affect the intensity of polymer network in PS-BPLC

3. 1. 2 手性单体对聚合物网络密度的影响

目前,有关在聚合物稳定蓝相体系中使用手性单体的报道还比较少,但是手性单体的引入对聚合物稳定蓝相的性能改善值得进一步研究。Takashi Iwata^[27]等在聚合物稳定蓝相液晶体系中添加共聚物 ISO(AcC3OBA)2 来控制聚合结构,从而有效地提高了克尔系数。在相同的反射

波长条件下,添加 ISO(AcC3OBA)2 单体的聚合物稳定蓝相液晶体系的克尔系数由未添加时的 ISO(AcC3OBA)2 的 $0.07\text{ nm}\cdot\text{V}^{-2}$ 增加到 $0.095\text{ nm}\cdot\text{V}^{-2}$ 。Hye Ryung Park^[28-29]等利用手性聚合物单体 SRM3 作为形成聚合物网络的唯一单体有效减弱了迟滞效应,并且随聚合物浓度的增大,蓝相存在的温域也会随之扩大。

在文献[29]中通过在聚合物稳定蓝相液晶体系中添加质量分数为 1% 的 SRM3 可以将迟滞效应由 6% 降低至 0.5%, 而相应的驱动电压的峰值由 160 V 增加到了 200 V。根据 SEM 结果显示,使用手性单体的体系所形成的聚合物网络在稳定向错线的时候也稳定了蓝相液晶的双螺旋结构,即所形成的聚合物网络体系更加完善,密度更高。添加 ISO(AcC3OBA)2 的体系中虽然同样使聚合物网络体系密度增高,但聚合物网络替代了部分手性剂,即手性剂实际量减小,这使得蓝相液晶在对电场响应时受到来自手性剂的扭曲力减小,从而降低了驱动电压。手性聚合物单体的使用可以增加聚合物网络的密度,在稳定蓝相的向错线的时候也帮助维持了蓝相液晶的双螺旋结构。

3.1.3 交联剂的使用对聚合物网络密度的影响

聚合物稳定蓝相液晶的体系中经常需要加入一定量的交联剂,来增加聚合网络的密度,从而稳定蓝相液晶。其中,最常用的交联剂 TMPTA 具有三个烯键,交联作用很强,引入该单体能够帮助构建更高密度聚合物网络,使得撤去电场时液晶分子能够快速的恢复到原来位置,响应速度更快^[30-31]。利用 TMPTA 构建密度更高的的聚合物网络能够缩短响应时间,同时也能够显著降低迟滞效应。Yuan Chen 等添加 TMPTA 到 PS-BPLC 体系中,从而将衰减时间缩短到 1 ms 以下,迟滞效应降低到 0.68%^[32]。

3.1.4 单体浓度对聚合物网络密度的影响

在一定的范围内增加聚合物单体的浓度,可以减小迟滞效应,缩短响应时间,但是也会相应的增大驱动电压^[23,33-34]。有文献报道增加聚合物单体的浓度有利于建立更密的聚合物网络,同时也利于增强体系的稳定性^[11]。

如图 5 所示当聚合物单体种类保持不变时,增加单体的浓度会使得驱动电压增大。单体相同的样品 MLC2 和 MLC1 的单体总浓度分别为 8% 和 11%,聚合后驱动电压的峰值分别为 49.7 V 和 51.4 V;类似地,样品 MLC4 和 MLC3 采取了另外一种单体,浓度分别为 8% 和 11%,驱动电压的峰值分别为由 50.1 V 和 73.4 V。这是由于增大聚合物单体浓度会使得聚合物网络的密度增

大,弹性阻力升高,相应的克尔系数降低^[25]。

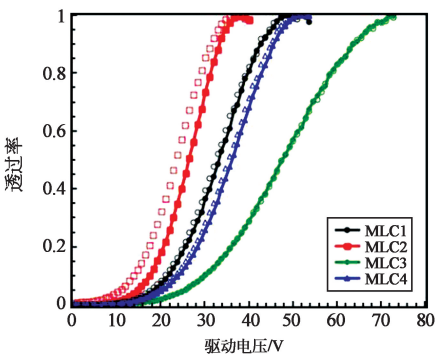


图 5 聚合物单体总浓度对驱动电压的影响
Fig. 5 Influence of monomer's concentration on the applied voltage

文献[23]中当聚合物浓度由 9% 增大到 12% 时,以 RM257:C12A = 1 : 1 为例滞后效应由 4.0% 降低到 3.5%。从衰减时间(decay time)上来看,不论何种比例的聚合物单体,衰减时间随着聚合物单体浓度的增加而减少。如表 1 所示 RM257:C12A 为 2:1 单体总浓度依次为 9%, 12%, 15% 时衰减时间也依次由 0.68 ms 减为 0.54 ms, 0.3 ms。可以认为响应时间会随着聚合物网络的密度增强而缩短。

表 1 聚合物单体总浓度增加对衰减时间的影响
Tab. 1 Influence of overall monomer concentration on decay time

单体总浓度/%	单体比例(RM257 : C12A)		
	1 : 1	2 : 1	3 : 1
9%	0.44 ms	0.68 ms	0.84 ms
12%	0.34 ms	0.54 ms	0.52 ms
15%	—	0.3 ms	—

3.2 聚合物单体对聚合物网络整合力的影响

蓝相液晶对电场响应时除了受聚合物网络的弹性阻力,还会受到聚合物网络整合力。减弱聚合物网络的整合力有助于降低驱动电压,并改善滞后效应^[21,24]。聚合物网络的整合力受到单体组分的影响,在聚合物单体的结构中引入极性基团(如-F, -CN)或共轭基团有利于降低聚合物网络的整合力。

3.2.1 极性基团的引入对聚合物网络螯合力的影响

由于液晶本身多存在极性基团,在单体中引入极性基团有助于提高其与液晶的相容性,降低表面能,使得聚合物网络的螯合力减小。

Pao-Ju Hsieh^[35]等通过添加含氟的聚合物单体降低了聚合物稳定蓝相体系驱动电压,其中包含有单体 3FMA 的体系可以将迟滞效应降低到几乎难以观察,其它几种单体也可以将迟滞效应减弱到较小范围内,具体如表 2 所示,其中 M1 为不含氟的单体。

表 2 不同含氟单体组合的光电性能和迟滞现象

Tab. 2 Electric optic properties and degree of hysteresis of PSBPLC samples, prepared from M1 and nFM-M1 series

单 体	M1	3FMA-M1	4FMA-M1	5FMA-M1	6FMA-M1
驱动电压/V	68	63	57	56	56
迟滞(ΔV)/V	3	0	0.8	0.6	0.5

含氟的聚合物单体具有较低的表面张力,将之应用在聚合物稳定蓝相液晶中能够降低对蓝相液晶的螯合作用,从而有效降低蓝相液晶的驱动电压,并且降低迟滞效应。具体的含氟聚合物单体分子结构,如图 6 所示。其中以 3FMA 的作用更强,迟滞效应几乎降低到 0%,作用较弱的 4FMA 的迟滞效应也由最初的 4%降低到 1.3%。而同样含氟的聚合物单体 FLC-25, FLC-28 对拓宽温域影响较小,对驱动电压的影响也有限,其引入对体系影响有限^[36]。通过 FMA 类与 FLC 类的单体比较,主要差别有:(1)FLC 类的单体分子链较长,分子量较大;(2)相较于 FMA 类的单体,FLC 类单体的含氟数量较少;(3)FLC 类的单体中含有刚性环结构而 FMA 类的单体则没有刚性

环。可能正是这些差异使得 FMA 类的单体与 FLC 类的单体对体系的影响程度不同。利用单体结构中引入氟原子的方法降低聚合物网络的螯合力,需要单体中氟原子要达到一定数量,另外要求单体的柔性链要短,尽量不引入刚性环。

单体 6CBA 的应用也能够降低聚合物稳定蓝相液晶的驱动电压,通过添加 6CBA, SukWon Choi 等^[37]将驱动电压由 145 V 降低到了 109 V。而单体 ULC 的使用反而增大了驱动电压,使用 ULC 的样品驱动电压峰值由 145 V 增加到了 166 V^[38]。单体 6CBA 能够降低驱动电压原因具体如下:由于其分子结构中存在-CN 因而与液晶体系有更好的相容性;分子结构中较长的烷基链结构在聚合物网络与液晶之间发挥了很好的间隔

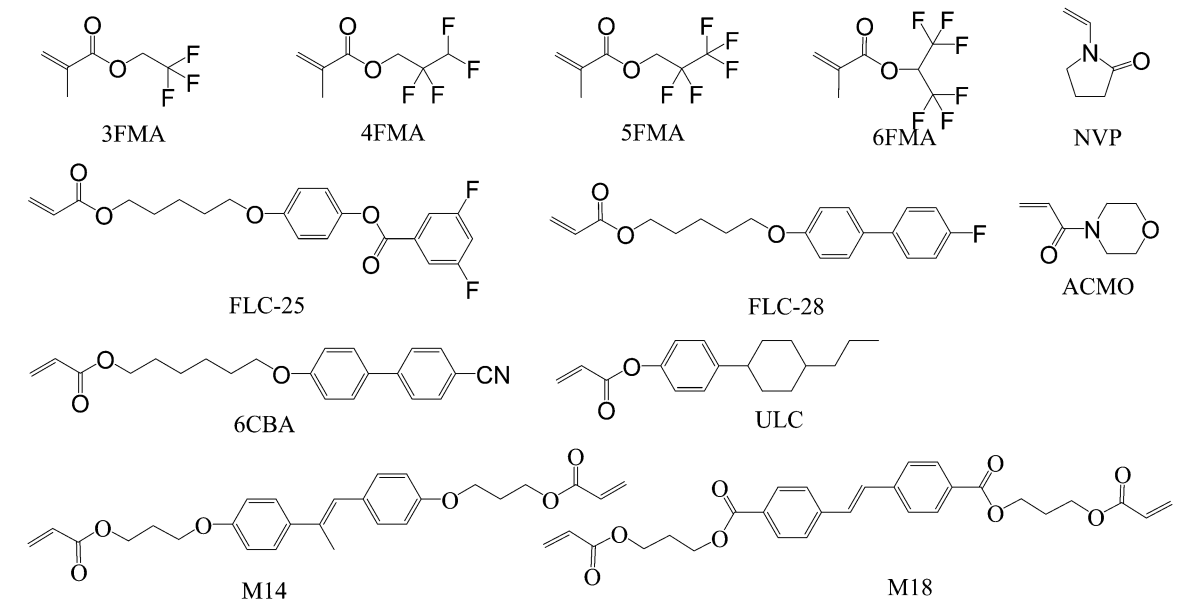


图 6 影响聚合物网络螯合能的单体化学结构

Fig. 6 Chemical structure of monomers that affect the chelating force of polymer network in PS-BPLC

作用。这种将极性基团和柔性链结合的分子结构在聚合后提高了聚合物网络与液晶的相容性,降低了螯合能使得驱动电压降低。

通过改变单体结构的分子结构,增加单体与液晶体系的相容性从而降低聚合物网络的螯合力可以有效降低聚合物稳定蓝相液晶的驱动电压。

3.2.2 含共轭基团单体对聚合物网络螯合力的影响

在聚合物单体中引入强的共轭基团也有助于降低聚合物网络的螯合力。Hussain 等使用单体 M18 将聚合物稳定蓝相体系的驱动电压由 137 V 降低到 92 V;而使用结构相似的单体 M14 则可以将驱动电压降低至 132 V。此现象与其分子结构中的均二苯代乙烯单元有关,该共轭结构与液晶分子相互作用从而改善了体系的性能^[36]。单体 M14 的作用弱于聚合物单体 M18,可能是由于与烯键相连的甲基单元弱化了共轭基团与液晶分子的相互作用。这种共轭基团的存在会使得生成的聚合物网络的螯合力降低,使得蓝相的驱动电压降低,性能改善。

3.2.3 具有稀释性单体对聚合物网络螯合力的影响

除了前述两种降低聚合物网络螯合力的方法,添加具有稀释剂性质的聚合物单体也能达到降低聚合物网络螯合力的效果。Jiangliu zhu 等^[39]通过将 NVP 添加到聚合物稳定蓝相液晶里将克尔系数提高了 54%,同时响应时间减少了 23%,其机理可能是 NVP 能够在体系中充当稀释剂,降低聚合物网络的螯合力从而提升克尔系数。另外由于其能够增加体系中各组分的相容性在一定程度上降低体系的粘度而使得响应时间减少。类似于 NVP,单体 ACMO 也能够发挥稀释剂的作用,降低聚合物网络的螯合力提高克尔系数,降低驱动电压并且降低迟滞效应,文献^[38]结果表明,在相同的条件下添加 NVP 的聚合物稳定蓝相可将驱动电压的峰值由 145 V 降低到 118 V,而添加 ACMO 则可以将驱动电压的峰值由

145 V 降低到 90 V,其相对应的克尔系数由未添加这两种交联剂的 1.5 nm/V 增大到 2.3 nm/V 和 3.9 nm/V。

4 结论与展望

在聚合物网络稳定蓝相液晶体系中,聚合物网络稳定了向错线,拓宽了蓝相存在的温域,解决了蓝相液晶显示的基础问题。但是,聚合物网络也增加了液晶在电场中响应时的阻力带来了高驱动电压、迟滞效应和增大响应时间等问题。虽然研究者们尝试了诸多方法来改善这些问题,但是聚合物稳定蓝相液晶的驱动电压较高的问题依然没有得到解决,成为制约蓝相液晶实用化的关键因素。聚合物单体对蓝相光电性能的影响,主要是通过改变所形成聚合物网络的密度和螯合能来实现。提高聚合物网络的密度有利于改善迟滞效应和缩短响应时间;减弱聚合物网络的螯合可以有效降低驱动电压,改善迟滞效应和响应时间。目前,利用甲基化的单体,添加手性单体,增大聚合物浓度和使用交联剂等方法可以有效增大聚合物网络的密度,值得注意的是添加手性聚合物单体虽然会增大聚合物网络的密度,但是驱动电压却明显下降,这可能是由于手性单体的使用减少了手性剂的相对用量,来自手性剂的扭曲力减少使得克尔系数增加。另外,通过使用带有极性基团或特殊共轭结构的单体能够显著降低聚合物网络的螯合能。将降低聚合物网络的螯合能和增加聚合物网络的密度结合起来可能会有助于聚合物稳定蓝相液晶取得更大的进步,具体来说将手性单体和含有氟原子基团的单体联合使用或者在手性单体中引入能够降低螯合能的因素对开发新的聚合物单体有着重要意义。随着科研工作者的努力,对于蓝相液晶的研究日趋加深,新的材料和器件设计也会日渐成熟,实现聚合物稳定蓝相液晶性能和驱动电压的平衡指日可待。

参 考 文 献:

- [1] REINITZER F. Contributions to the knowledge of cholesterol [J]. *Liquid Crystals*, 1989, 1(5): 7-18.
- [2] LU S Y, CHIEN L C. Electrically switched color with polymer-stabilized blue-phase liquid crystals [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(4): 562-564.
- [3] KIKUCHIH, YOKOTA M, HISAKADO Y, *et al.* Polymer-stabilized liquid crystal blue phases [J]. *Nature Ma-*

- terials, 2002, 1(1): 64-68.
- [4] GERBERP R. Electro-optical effects of a small-pitch blue-phase system [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985, 116(3/4): 197-206.
- [5] HEPPEKE G, KITZEROW H S, KRUMREY M. Electric field induced variation of the refractive index in cholesteric blue phases [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Letters*, 1985, 2(1/2): 59-65.
- [6] PORSCH F, STEGEMEYER H, HILTROP K. Electric field-induced birefringence in liquid-crystalline blue phases [J]. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1984, 39(5): 475-480.
- [7] KITZEROW H S, SCHMID H, RANFT A, *et al.* Observation of blue phases in chiral networks [J]. *Liquid Crystals*, 1993, 14(3): 911-916.
- [8] CASTLES F, DAY F V, MORRIS S M, *et al.* Blue-phase templated fabrication of three-dimensional nanostructures for photonic applications [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(7): 599-603.
- [9] 李宁, 郑成武, 张兴, 等. 稳定蓝相液晶的研究进展 [J]. *功能材料*, 2012, 43(S1): 33-38, 42.
LI N, ZHENG C W, ZHANG X, *et al.* Review on development of stabilized blue-phase liquid crystals [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(S1): 33-38, 42. (in Chinese)
- [10] YAN J, CHENG H C, GAUZA S, *et al.* Extended Kerr effect of polymer-stabilized blue-phase liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(7): 071105.
- [11] CHEN Y, WU S T. Electric field-induced monodomain blue phase liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(17): 171110.
- [12] CHEN Y, YAN J, SCHADT M, *et al.* Diluter effects on polymer-stabilized blue phase liquid crystals [J]. *Journal of Display Technology*, 2013, 9(7): 592-597.
- [13] CHOI H, HIGUCHI H, OGAWA Y, *et al.* Polymer-stabilized supercooled blue phase [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(13): 131904.
- [14] YAN J, WU S T, CHENG K L, *et al.* A full-color reflective display using polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(8): 081102.
- [15] YAN J, LUO Z Y, WU S T, *et al.* Low voltage and high contrast blue phase liquid crystal with red-shifted Bragg reflection [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(1): 011113.
- [16] YAN J, CHEN Y, WU S T, *et al.* Figure of merit of polymer-stabilized blue phase liquid crystals [J]. *Journal of Display Technology*, 2013, 1(9): 24-29.
- [17] CHEN H S, NI S Y, LIN Y H, *et al.* An experimental investigation of electrically induced-birefringence of Kerr effect in polymer-stabilized blue phase liquid crystals resulting from orientations of liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(9): 093501.
- [18] CHEN Y, YAN J, SUN J, *et al.* A microsecond-response polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(20): 201105.
- [19] SUN J, XIANYU H Q, CHEN Y, *et al.* Submillisecond-response polymer network liquid crystal phase modulators at 1.06- μm wavelength [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(2): 021106.
- [20] KIKUCHI H. *Liquid crystalline blue phases* [M]//KATO T. *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures*. Berlin Heidelberg: Springer, 2008, 128: 99-117.
- [21] CHEN Y, WU S T. Recent advances on polymer-stabilized blue phase liquid crystal materials and devices [J]. *Applied Polymer*, 2014, 131(13), doi: 10.1002/app.40556.
- [22] YAN J, RAO L H, JIAO M Z, *et al.* Polymer-stabilized optically isotropic liquid crystals for next-generation display and photonics applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(22): 7870-7877.
- [23] OO T N, MIZUNUMA T, NAGANO Y, *et al.* Effects of monomer/liquid crystal compositions on electro-optical properties of polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Optical Material Express*, 2011, 1(8): 1502-1510.
- [24] NORDENDORF G, HOISCHEN A, SCHMIDTKE J, *et al.* Polymer-stabilized blue phases: promising mesophases for a new generation of liquid crystal displays [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(11): 1195-1207.
- [25] NORDENDORF G, LORENZ A, HOISCHEN A, *et al.* Hysteresis and memory factor of the Kerr effect in blue

- phases [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(17): 173104.
- [26] IWATA T, SUZUKI K, AMAYA N, *et al.* Control of cross-linking polymerization kinetics and polymer aggregated structure in polymer-stabilized liquid crystalline blue phases [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 2002-2008.
- [27] IWATA T, SUZUKI K, HIGUCHI H, *et al.* A method for enlarging the Kerr constant of polymer-stabilised blue phases [J]. *Liquid Crystals*, 2009, 36(9): 947-951.
- [28] HUSSAIN Z, DANNER D, MASUTANI A, *et al.* Investigation of reactive acrylic monomers for their effect on the temperature range and operating voltage of polymer-stabilised optically isotropic liquid crystal blue phases [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(11): 1345-1357.
- [29] PARK N H, PARK H R, NAYEK P, *et al.* P. 73: withdrawn; P. 74: polymer stabilized double twist cylinders of blue phase liquid crystal for reduced hysteresis and operating voltage [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2013, 44(1): 1270-1272.
- [30] SUN J, XIANYU H Q, CHEN Y, *et al.* Submillisecond-response polymer network liquid crystal phase modulators at 1.06- μm wavelength [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(2): 021106.
- [31] SUN J, WU S T. Recent advances in polymer network liquid crystal spatial light modulators [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2014, 52(3), doi: 10.1002/polb.23391.
- [32] CHEN Y, YAN J, SUN J, *et al.* A microsecond-response polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(20): 201105.
- [33] YAN J, WU S T. Effect of polymer concentration and composition on blue phase liquid crystals [J]. *Journal of Display Technology*, 2011, 7(9): 490-493.
- [34] IWATA T, SUZUKI K, AMAYA N, *et al.* Control of cross-linking polymerization kinetics and polymer aggregated structure in polymer-stabilized liquid crystalline blue phases [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 2002-2008.
- [35] HSIEHP J, CHEN H M P. Hysteresis-free polymer-stabilised blue phase liquid crystals comprising low surface tension monomers [J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(2): 216-261.
- [36] HUSSAIN Z, DANNER D, MASUTANI A, *et al.* Investigation of reactive acrylic monomers for their effect on the temperature range and operating voltage of polymer-stabilised optically isotropic liquid crystal blue phases [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(11): 1345-1357.
- [37] CHOI S W, YAMAMOTO S I, HASEBA Y, *et al.* Optically isotropic-nanostructured liquid crystal composite with high Kerr constant [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(4): 043119.
- [38] ZHU J L, NI S B, CHEN C P, *et al.* The Influence of polymer system on polymer-stabilised blue phase liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2014, 41(6): 891-896.
- [39] ZHU J L, NI S B, SONG Y, *et al.* Improved Kerr constant and response time of polymer-stabilized blue phase liquid crystal with a reactive diluent [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(7): 071104.

作者简介:李江伟(1989—),男,河北邯郸人,硕士研究生,主要从事液晶材料合成方面的研究。E-mail:lijiangwei987@163.com