液晶与显示
Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays
ESCI/Scopus收录
中文核心期刊
主管：中国科学院
主办：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
京东方科技集团股份有限公司
中国物理学会液晶分会
中国光学光电子行业协会液晶分会
主编：郭海成

蓝相液晶网络聚合物及其应用进展

崔永丰, 王浩, 何万里, 张亚倩, 张磊, 杨洲, 曹晖, 王冬, 李宇展

引用本文:
崔永丰,王浩,何万里,张亚倩,张磊,杨洲,曹晖,王冬,李宇展. 蓝相液晶网络聚合物及其应用进展[J]. 液晶与显示, 2022, 37(2): 264-284.
CUI Yong-feng,WANG Hao,HE Wan-li,ZHANG Ya-qian,ZHANG Lei,YANG Zhou,CAO Hui,WANG Dong,LI Yu-zhan. Progress in blue phase liquid crystal network polymers and their applications[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 264-284.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0308

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

蓝相液晶晶体结构与结构色

Crystal structures and structural colors of blue phase liquid crystals

液晶与显示. 2020, 35(7): 685-696 https://doi.org/10.37188/YJYXS20203507.0685

光响应蓝相液晶的研究进展

Research progress of light-responsive blue phase liquid crystal

液晶与显示. 2021, 36(4): 493-503 https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0279

降低聚合物稳定蓝相液晶显示器驱动电压的一种方法

A method to reduce the operating voltage of polymerstabilized blue-phase liquid crystal displays

液晶与显示. 2017, 32(3): 163-168 https://doi.org/10.3788/YJYXS20173203.0163

聚合物稳定蓝相液晶器件的模拟计算模型

Simulation model of polymer stabilized blue-phase liquid crystal devices

液晶与显示. 2021, 36(12): 1614-1622 https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0235

蓝相液晶材料与光子学器件研究进展

Progresses on the researches of blue phase liquid crystal materials and photonic devices

液晶与显示. 2017, 32(5): 325-338 https://doi.org/10.3788/YJYXS20173205.0325

文章编号:1007-2780(2022)02-0264-21

蓝相液晶网络聚合物及其应用进展

崔永丰#,王 浩#,何万里*,张亚倩,张 磊,杨 洲,曹 晖,王 冬,李宇展
(北京科技大学 材料科学与工程学院,北京 100083)

摘要:蓝相是一种通常介于各向同性态和胆甾相态之间的高手性液晶相态,由于其具有独特的光学各向同性、快速电场响应以及选择性反射波长等光学性能,因而在液晶显示、光学器件以及在可调谐的三维光子晶体等方面均具有良好的发展前景。近年来,蓝相液晶材料引起了国内外研究者的广泛关注。本文综述了蓝相液晶的发展历程、蓝相液晶网络聚合物的研究进展及其应用现状,讨论了蓝相材料在显示和微电子领域的应用局限性,最后总结了蓝相液晶和蓝相网络聚合物在先进功能材料设计和器件应用中的机遇和挑战。

关 键 词:液晶;蓝相;聚合物;快速响应;克尔效应
中图分类号:O753^{+}.2 **文献标识码**:A **doi**:10.37188/CJLCD.2021-0308

Progress in blue phase liquid crystal network polymers and their applications

CUI Yong-feng#, WANG Hao#, HE Wan-li*, ZHANG Ya-qian, ZHANG Lei,
YANG Zhou, CAO Hui, WANG Dong, LI Yu-zhan

(*School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing* 100083, *China*)

Abstract: The blue phase is a highly chiral liquid crystal phase state that is usually between the isotropic state and the cholesteric phase. Because of its unique optical isotropy, fast electric field response and selective reflection wavelength and other optical properties, the blue phase liquid crystals have good development prospects in liquid crystal displays, optical devices, and tunable three-dimensional photonic crystals. Therefore, in recent years, blue-phase liquid crystal materials have attracted a lot of attention from researchers at home and abroad. This article reviews the development process of blue-phase liquid crystals, the research progress of blue-phase liquid crystal network polymers, and the current status of their applications in innovative applications. The application limitations of blue-phase materials in the fields of display and microelectronics are discussed, and the opportunities and challenges of blue-phase liquid crystal and blue-phase network polymers in the design of advanced functional

收稿日期:2021-11-26;**修订日期**:2021-12-08.
基金项目:科技部国家重点研发计划(No.2018YFB0703703);国家自然科学基金(No.61370048,No.51673023,No.51773017,No.51973017)
Supported bythe National Key R&D Program of China (No.2018YFB0703703); National Natural Science Foundation of China(No.61370048,No.51673023,No.51773017,No.51973017)
#共同第一作者;*通信联系人,E-mail:hewanli@mater.ustb.edu.cn

materials and device applications are summarized.

Key words: liquid crystal; blue phase; polymer; fast response; Kerr effect

1 引　　言

蓝相液晶是液晶领域最吸引人的光学软微纳结构之一。当液晶在 1888 年首次被发现时[1]，这个相态并没有引起人们的重视，直到后来才被确认为是一种液晶相态，由于其布拉格反射常呈现蓝色，因而被称为蓝相（Blue phase, BP）[2]。而事实上蓝相在可见光范围内也可以选择性反射其他颜色的圆偏振光，一般通过改变液晶体系的手性含量或者改变温度等，从而显示出不同的颜色[3]。

由于蓝相没有其他液晶相态所具备的双折射现象，在宏观上呈现的是热力学稳定的光学各向同性。基于这一原因，蓝相在外加电场作用下的响应速度特别快，从光学各向同性态转变为光学各向异性状态的响应时间不到 1 ms，比普通液晶的响应速度提高了一个数量级，可适用于场序驱动的液晶显示模式，而且还不需要彩色滤光片和取向层，具有节能、宽视角等优点[4]，因而蓝相液晶曾一度被誉为是最具革命性的下一代显示材料。然而，实现蓝相模式的液晶显示既是机遇，也是挑战。首当其冲的是蓝相常出现在高手性液晶体系中各向同性态和胆甾相态之间比较狭窄的温度区间（0.5～2 K），以及其处在远高于室温的温度区间等，这是蓝相材料在显示、激光、通讯以及微电子等领域应用的最主要障碍之一[5]。蓝相的另一问题出现在电场响应性能方面，主要是蓝相液晶的驱动电压较高，明显高于现有向列相液晶显示器件，因此不适合应用于便携式显示或者低能耗的液晶显示器件。目前蓝相还存在一定程度的电光迟滞、对比度低、聚合物单体残留等不稳定因素，这些均阻碍了蓝相液晶的广泛应用（特别是在显示领域），这也可能是蓝相显示概念自出现以来，至今还没有产业化的重要原因之一。因此拓宽蓝相温域范围、降低蓝相驱动电压或者改善蓝相电光性能，以及优化蓝相显示的电极器件[6-7]等，仍然是研究蓝相液晶的重要方向。

此外，蓝相在微观上呈现双扭曲结构，具有选择性反射，满足布拉格反射定律。由于蓝相晶格参数（200～300 nm）易受外界刺激条件（如光照、温度、电场以及取向条件）影响而发生变化，从而呈现出不同的光学特性[8]。基于蓝相的这一结构特点，可以通过调谐材料来实现选择性反射、晶格取向、晶体结构和双折射等物理参数的改变。因此蓝相也可以广泛应用于非显示领域，比如各种光子材料、电光器件和光学传感器等器件。

聚合物以及蓝相聚合物在蓝相液晶研究和发展过程中扮演着重要角色，特别是在蓝相微观结构表征、拓宽蓝相温域、改善蓝相电光性能以及探索蓝相液晶在非显示领域应用等方面，聚合物稳定蓝相及其网络结构均发挥了至关重要的作用，而且也越来越受到人们的广泛关注。为了增进对聚合物稳定蓝相的了解，有必要对聚合物稳定蓝相的研究进展以及应用现状作出详细的介绍。

2 聚合物用于表征蓝相结构

蓝相由于没有双折射现象而且温域很窄，因此一度被认为是介于各向同性态和液晶态之间的亚稳态而未引起人们的重视。随着研究的深入，人们对蓝相的微观结构有了进一步的认识。比如液丙烷（－170 ℃）淬火处理蓝相样品，可以采用电镜清晰拍摄到蓝相的微观结构[9]。Gilli 在含有手性胆固醇基元的硅氧烷齐聚物中，在室温就可淬火冻结 BP 立方结构[10]，很容易拍摄到电镜照片。由于体系黏度较大，在含手性基团的环硅氧烷共聚物中，也可采用淬火冻结蓝相微观结构，甚至降温到低温（－180 ℃），蓝相的偏光织构也会保持不变[10-12]。随着人们对蓝相微观结构有了进一步了解，才正式将蓝相定为一种热力学稳定的液晶相态，而且蓝相被观察出具有至少两维有序的周期对称性结构，而胆甾相只是一维周期性的有序结构。与普通液晶相态相比，在微观上蓝相液晶分子呈现双扭曲的柱状排列，如图 1 所示，即液晶分子在沿着 X 轴螺旋排列时，又沿着 Y 轴而螺旋排列，这在宏观上呈现柱状双扭曲单元（Double twist cylinder, DTC），再自组装形成宏观光学各向同性的三维空间结构，因此蓝相是一种典型的软物质材料，具有不同的晶体对称性。

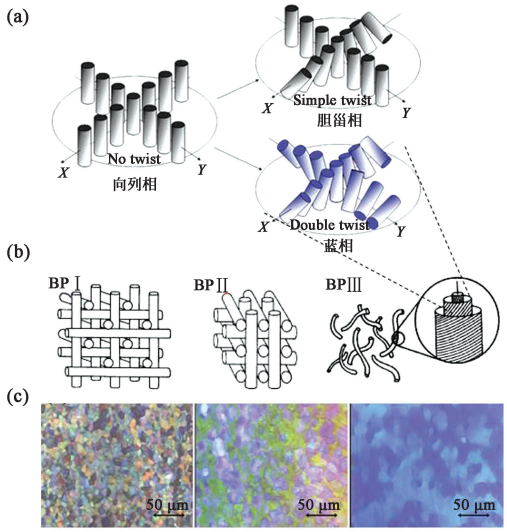


图 1 蓝相液晶的双扭曲排列结构(a)、3 种亚相示意图(b)和不同颜色的偏光织构(c)。

Fig.1 Double twisted arrangement structure of BPLC(a), schematic diagram of three subphase (b), and polarized texture with different colors (c) in BP.

当从各向同性态开始降温,将可能出现不同排布方式的 3 种子相态[13],依次为蓝相Ⅲ(BPⅢ)、蓝相Ⅱ(BPⅡ)、蓝相Ⅰ(BPⅠ)。其中 BPⅢ为非晶态,在偏光显微镜(POM)下一般观察不到具体的织构形貌,被称为“雾相”[14];BPⅡ为简单立方结构,具有 $O^2(P4_232)$对称性;BPⅠ为体心立方结构,具有 $O^8(I4_132)$对称性。然而 BPⅢ、BPⅡ和 BPⅠ之间的相变过程以及相变机理,仍然不被世人所知晓,因此王京霞等人基于前期研究基础[15],利用液晶性单体 C6M 和非液晶单体 TMPTA 以及蓝相液晶混合物制备出单畴的超稳定聚合物蓝相液晶膜(温域 −190～350 ℃)[16],结合透射电镜、同步辐射小角度 X 射线衍射(Syn-SAXS)、原位激光及偏光显微镜等详细研究了蓝相软超材料的非扩散相变过程,观察了蓝相 3 个子相实空间的微观尺度及其倒空间的动态变化过程,即从 BPⅢ非晶态到 BPⅠ简单立方和 BPⅠ体心立方结构,发现 BPⅠ和 BPⅡ的晶格是共格的,一个 DTC 可以同时存在于 BPⅠ和 BPⅡ的原胞中,证明 DTC 在相变过程中经历了一个非扩散的重新排列,如图 2 所示。由于一个 DTC 被观察到跨越 BPⅢ/BPⅠ或 BPⅢ/BPⅡ边界,证明 DTCs 在从 BPⅢ到 BPⅡ和 BPⅠ的相变过程中,没有扩散。BPⅢ/BPⅠ,BPⅢ/BPⅡ,BPⅢ/BPⅠ的界面清晰,没有过渡区域。基于倒空间的 syn-SAXS 图,BPⅠ和 BPⅡ的晶格取向关系是 BPⅠ//BPⅡ。从而证明蓝相液晶 BPⅢ↔BPⅡ和 BPⅢ↔BPⅠ是非扩散相变过程,BPⅡ↔BPⅠ之间是热弹性马氏体相变过程。

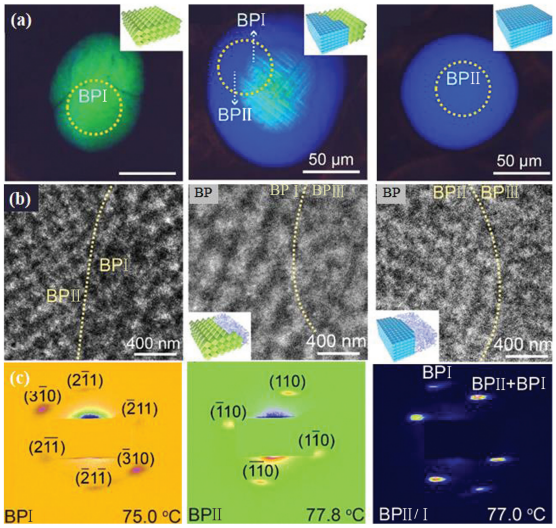


图 2 表征蓝相子相核壳结构晶界,插图内是蓝相子相边界的排列示意[15]。(a)偏光显微镜织构;(b)透射电镜照片;(c)扣除背景的 Syn-SAXS 图。

Fig.2 Characterize of the core-shell configurations of BP sub phases. The inserts are schematic illustrations of the arrangements of cubic cells at the interfaces of sub phases[15]. (a) Photos of polarizing microscope texture; (b) TEM images; (c) Syn-SAXS patterns with background subtracted.

3 聚合物稳定蓝相温域

针对前面提到蓝相温域比较狭窄等问题,近年来国内外学者尝试了各种方法,做了大量的研究工作,也取得了一定的进展,主要有以下几种:聚合物稳定蓝相(Polymer stabilized blue phase, PSBP)型[17]、氢键液晶型[18-19]、弯曲分子掺杂型[20-21]、双液晶基元型[22-23]、无机材料掺杂型[24-25]以及刺激响应型[25]等。在小分子蓝相液晶体系中,胡威和杨槐等人利用含氟液晶与二聚体液晶分子之间的协同作用成功制备出一种超稳定的蓝相液晶[26],覆盖实用化器件的工作温度范围(−30～80 ℃),如图 3 所示,进而可通过组合

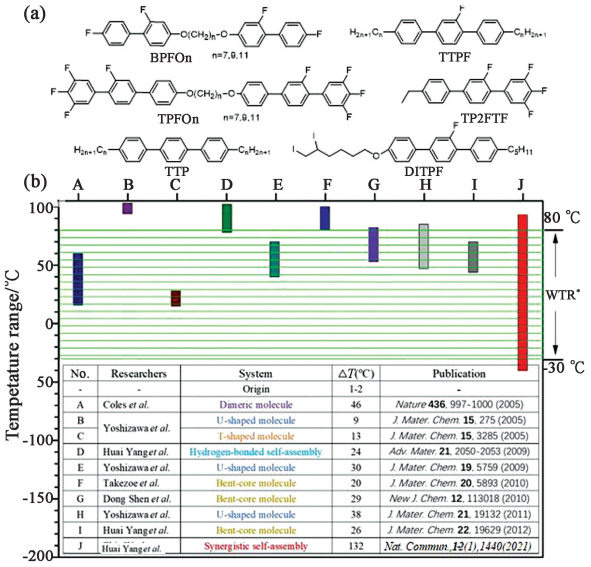


图 3　超稳定蓝相体系的分子结构(a)和小分子体系中拓宽蓝相温域的重要研究(b)[26]

Fig.3　Molecular structures of the materials in super stable BP system (a) and milestone research work to broaden the blue phase temperature range in small molecule system (b)[26]

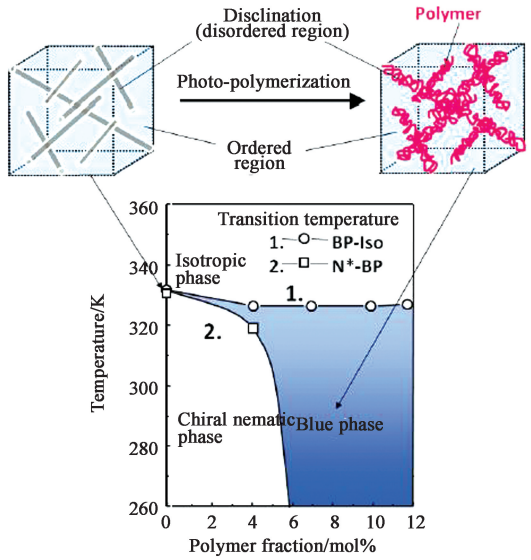


图 4　聚合物稳定蓝相的相图和聚合物聚集状态的示意图[17]

Fig.4　Phase diagram of polymer-stabilized blue phases and schematic illustration of aggregation state of polymers[17]

不同材料满足不同需求。

在聚合物体系中，关于稳定蓝相结构和拓宽蓝相温域的研究也很多。1993 年，Kitzerow 就将手性和非手性的丙烯酸酯类液晶性单体共聚而得到蓝相网络，当改变手性和非手性液晶性单体的比例时，能获得不同子相的蓝相网络结构[27]。由于该体系属于主链型液晶聚合物，其液晶基元完全被共聚网络缠结而没有响应外加电场的能力。随后 Kikuchi 等人把一定量的丙烯酸酯类单体添加到小分子 BPLC 中，然后在蓝相区间内使用紫外光引发原位聚合。当聚合物网络质量分数大于 5%时，蓝相温域得到大幅度的拓宽，从聚合前仅 1 ℃拓展到了 60 ℃左右[17]。该蓝相网络除了具有较宽的温度区间，如图 4 所示，而且还能够快速地响应外加电场也就是所谓的克尔效应，在 1 ms 左右的时间内从光学各向同性状态转变为各向异性的光学状态，这成为了蓝相液晶用于显示领域的理论基础[28-29]。

与体心立方蓝相(BPⅠ)相比，简单立方蓝相(BPⅡ)出现的温度范围相对更窄，因此聚合物稳定 BPⅡ就变得更加困难。Jo 等人在手性向列相液晶中添加光聚合单体[30]，利用过冷效应在较高的温度范围内形成了 BPⅡ，同时采用紫外照射引发聚合，得到温度范围宽达 50 ℃(包括室温)的聚合物稳定 BPⅡ。研究发现在聚合物稳定的 BPⅠ的情况下，由聚合物稳定的 7 个独立的向错线在单位晶格内不相互接触，而 BPⅡ的 4 条向错线在单位点阵的中心有一个交点[31]。聚合物网络呈现出宽度约为 80～100 nm 的紧密编织结构，在整个体系中相互连接，如图 5 所示。这些紧密编织的网络稳定了 BPⅡ的晶格结构，使其不易在外加电场时发生晶格变形。与聚合物稳定的 BPⅠ相比，聚合物稳定的 BPⅡ对晶格变形的稳定性更强，以及易于实现均匀对齐。

PSBP 的原理在于聚合网络填充了蓝相微观结构的向错区域，降低了液晶体系的自由能而使结构得到稳定，因而蓝相温域得以拓宽。在研究蓝相液晶材料过程中，发现具有双轴性的弯曲分子对蓝相温域有影响。Nakata 等人最早在不含蓝相的手性向列液晶中添加一定量非手性的香蕉形液晶(P8PIMB)时就意外地发现能够诱导出蓝相[33]。后来研究人员也在恶二唑[34]以及噻吩类[35]等弯曲分子中发现其具有稳定蓝相的作用。因此，郑致刚和胡伟等人分别制备出以烯丙基为端基[32]和以丙烯酸酯为端基[36]以恶二唑弯曲中

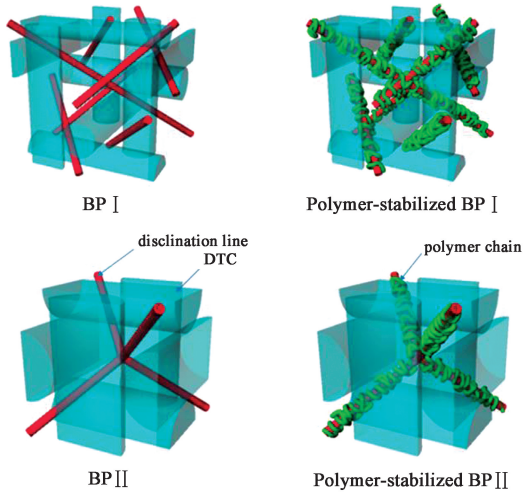


图 5 BPⅠ、BPⅡ、聚合物稳定的 BPⅠ和聚合物稳定的 BPⅡ的单位晶格[30]。

Fig.5 Unit lattices of BPⅠ, BPⅡ, polymer-stabilized BPⅠ, and polymer-stabilized BPⅡ[30].

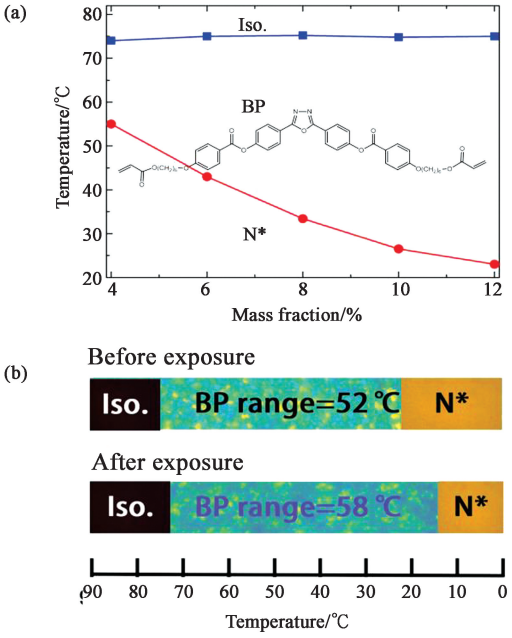


图 6 (a)含有不同量弯曲型掺杂剂的手性液晶混合物的相图;(b) 质量分数为 12%弯曲型单体的手性液晶混合物在光交联前后的相变行为[32]。

Fig.6 (a) Phase diagrams of chiral liquid crystal mixtures containing different amounts of bending dopants; (b) Phase transition behavior of chiral liquid crystal mixtures containing 12% bending dopants before and after photo-crosslinking[32].

心的可聚合单体,将其用于制备 PSBP 体系,发现该弯曲单体在聚合前就能诱导出较宽的蓝相温域(52 ℃),还能进一步通过紫外光引发固化而形成较稳定的蓝相网络,如图 6 所示。该体系在强外加电压的作用下还能表现出良好的稳定性、无迟滞性和亚毫秒的响应速度,而这对于大多数弯曲分子掺杂的蓝相体系来说是一个巨大的挑战。

4 单体及网络对 PSBP 性能的影响

在 PSBP 体系中,主要存在聚合物网络和蓝相液晶两相,锚定作用将出现在聚合物网络和液晶分子之间,尽管单体聚合形成的无定形聚合物网络填充蓝相结构的向错线区域,但是聚合物单体决定网络密度和聚合物锚定力,进而影响蓝相网络的光电性能。随着研究的不断深入,也证实了可聚合单体结构(液晶相或者非液晶相,棒状或者弯曲型)、单体的含量、交联剂、手性等因素均对 PSBP 体系的温域以及电光性能存在影响。

4.1 单体种类对 PSBP 的影响

目前 PSBP 常用的可聚合单体中,仅有少部分液晶性单体比如 C6M 和 RM257,而大部分都是非液晶性单体,其中也包括一些异山梨醇衍生物或者联萘二酚衍生物的手性可聚合单体,如图 7 所示。

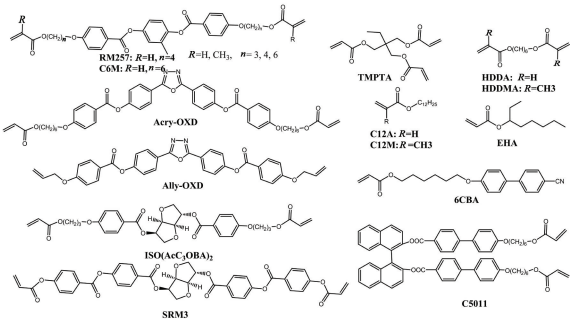


图 7 PSBP 常用的可聚合单体

Fig.7 Polymerizable monomers commonly used in polymer stabilized blue phase

这些单体以丙烯酸类聚合单体和甲基丙烯酸类聚合单体为主。Iwata 比较了丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体在液晶蓝相中通过交联共聚制备 PSBP 的动力学行为[37],发现非液晶性的甲基丙烯酸酯单体的聚合速率通常远低于非液晶性的丙

烯酸酯单体，然而在液晶性的聚合物单体中则呈现相反规律。液晶性甲基丙烯酸类的单体相较于液晶性的丙烯酸类的单体的聚合速率更高，这一反常现象的原因可能是由于甲基丙烯酸类液晶性单体具有更低的熔点，因而聚合速率变快。此外，当丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体通过交联共聚时，甲基丙烯酸酯交联剂会增强交联共聚，而丙烯酸酯交联剂则会抑制交联共聚。Thet Naing 等人[38]发现采用非液晶性的甲基丙烯酸类聚合物单体 C12A 与非液晶性的丙烯酸类聚合物单体 C12M 在稳定蓝相液晶时，使用甲基丙烯酸类单体的 PSBP 液晶驱动电压较高，迟滞效应较小。Nordendorf 等人也证实了这一点，使用非液晶性丙烯酸单体 HDDA 在聚合后体系的克尔系数要大于使用非液晶性甲基丙烯酸单体 HDDMA 在聚合后体系的克尔系数[39]，也就是说，在 PSBP 液晶体系中使用非液晶性甲基丙烯酸类单体所需的驱动电压更高。

4.2　单体结构刚柔性对 PSBP 的影响

单体的刚性或者柔性也对 PSBP 的电光性能产生影响。在前面提到 Kitzerow 使用全丙烯酸酯类液晶性单体共聚得到的蓝相网络[27]，属于主链型液晶聚合物范畴，液晶基元完全被网络缠结，没有响应外加电场的能力，如图 8(a)所示。而 Kizhakidathazhath 等人设计了两种具有苯环和柔性十二烷基尾链的非液晶性丙烯酸酯单体[40]，分别是无间隔基的 A0DA 和有间隔基的 A3DA，用于研究其与液晶性单体 RM257 共聚对蓝相稳定性的影响，如图 8(b)所示。A0DA 中苯环直接连接到丙烯酸酯单元而形成刚性聚合物，在聚合后畴边界变得模糊，出现手性向列相斑点，说明该单体刚性骨架对稳定蓝相效果有限。而在 A3DA 中，柔性丙基将苯环与丙烯酸酯隔开而允许主链迁移，在聚合前后蓝相织构无明显的变化，说明单体以及网络骨架的柔韧性也是诱导蓝相聚合物稳定的主要因素之一，但是其不影响电光特性。

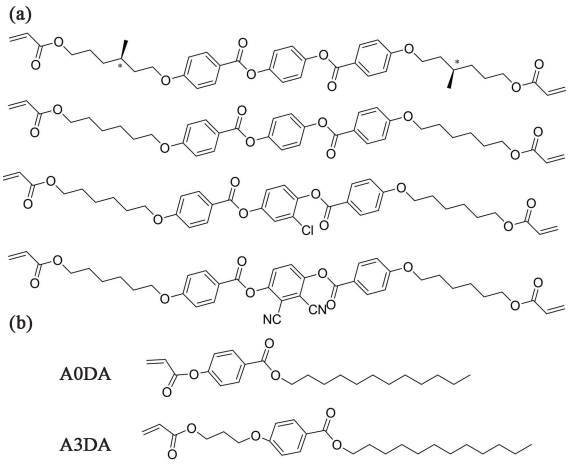


图 8　(a)液晶性单体；(b)非液晶性单体[40]。

Fig.8　(a) LC monomer; (b) non-mesogenic monomer[40].

4.3　单体官能度及含量对 PSBP 的影响

Kemiklioglu 等人发现 PSBP 液晶体系的稳定性以及力学性能可以通过掺杂不同官能团和单体含量来改变[41]。在分析单官能团、双官能团、三官能团单体的 PSBP 体系时，发现掺杂单官能团的单体，所得网络结构较弱，在应力作用下容易出现裂纹；掺杂双官能团的 HDDA 所形成的网络相对较强，应力附近的变形易消除；而掺杂三官能团单体 TMPTA 的体系所形成的网络更密集，所施加的应力变形能够消除，可提高蓝相网络的稳定性和力学性能。吴诗聪等人采用交联作用很强的三官能度单体来稳定蓝相[42-43]，可得到更高密度的蓝相网络，在撤去电场后能够快速恢复到初始状态，响应速度在 1 ms 以下，而迟滞效应会降低到 0.68%，甚至完全消除。增加聚合物单体的总含量(如 RM257 和 C12A)，当从 9% 增加到 12%、15%时，驱动电压从 80 V 增加到 100 V、120 V，如图 9 所示，衰减时间也由 0.68 ms 减为 0.54 ms、0.3 ms，也就是响应时间会随着网络的密度增强而减小。这是由于单体含量增加，有利于建立更致密的聚合物网络，增强体系的稳定性，

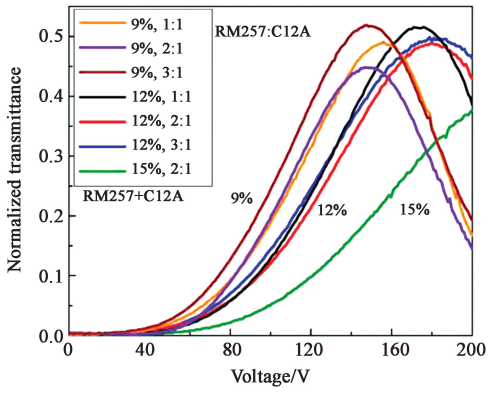


图 9　不同 RM257 和 C12A 含量的 *V-T* 曲线[43]

Fig.9　*V-T* curves of different contents of RM257 and C12A[43]

相应的克尔系数减小，驱动电压增大[39]。

4.4 单体手性对 PSBP 的影响

在 PSBP 体系中引入手性单体，也会影响蓝相体系的性能，如图 10 所示。Iwataa 等人将异山梨醇手性单元引入丙烯酸单体（ISO(C3AcOBA)2）中，与小分子手性化合物一起诱导蓝相，所得的 PSBP 液晶体系具有较高的克尔系数[44]。在提供手性诱导相同反射波长条件下，添加手性单体的克尔系数从未添加时的 0.07 nm/V^{2}提高到 0.095 nm/V^2。然而 Park 等人在 PSBP 中也添加异山梨醇衍生的手性聚合物单体 SRM3 造成了驱动电压的增加[45]，这可能是由于刚性基元较大以及没有柔性链段，增加了网络密度。而 Manda 等人[46]使用异山梨醇衍生的可聚合单体 SRM3，在无添加额外反应性单体的情况下制备 PSBP 体系，将光活性手性单体稳定在双扭曲结构上，而不是占据各向同性的向错线。通过这种方式，液晶分子与聚合物网络高度相互作用，同时保持低工作电压和无滞后，该创新方法有助于在 PSBP 的结构稳定性和高工作电压之间找到一个平衡点。杜渭松等人制备出联萘二酚衍生的手性单体 C5011 用于掺杂蓝相体系[47]，也发现该手性单体不仅可以让手性掺杂剂的实际含量降低，还能有效地增加克尔常数，从而降低 PSBPLC 系统的驱动电压。

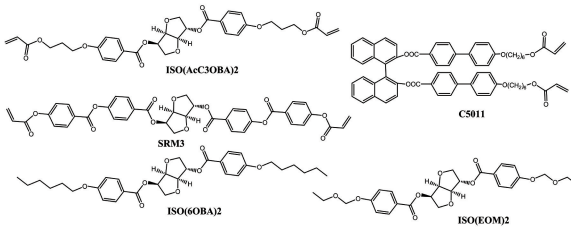


图 10 手性聚合单体以及极性手性掺杂剂

Fig.10 Chiral polymeric monomers and polar chiral dopants

液晶器件的电光性能取决于表面锚定效应，因为在强锚定的情况下，靠近表面区域的液晶会被强烈固定。而蓝相特殊的晶格结构造成液晶分子与沿向错线聚集的聚合物之间，也存在类似于锚定效应的强交互作用，如果能降低这个表面锚定作用，便能改善材料的电光性能[48]。

Yoshizawa 等人[49]设计出一种极性双亲的手性掺杂剂 ISO-(EOM)2，该手性掺杂剂类似于表面活性材料，可在液晶分子和聚合物之间产生极性-极性相互作用，而形成光滑界面，也就是降低界面表面的锚定作用，促使液晶分子呈现无序取向，从而有效地降低 PSBP 的工作电压，且工作电压随着聚合物上取代基数量的增加而降低，增强了 LC 对外加电场的响应，这为提高 PSBP 电光性能提供了新的材料设计方法。

4.5 界面锚定力对 PSBP 的影响

在单体或者网络中引入极性基团，比如氟取代基，由于其具有较低的表面张力，所以有助于提高网络与液晶的相容性，降低界面能，降低聚合物网络的锚定作用，如图 11 所示。Hsieh 等人将部分取代氟丙烯酸酯单体（nFMA，n＝3，4，5，6）用于 PSBP 液晶[50]。母体 BPLC 为向列相液晶（HTG130700-100，HCCH）和质量分数为 5.3%（ISO-(6OBA)2）的混合物。聚合单体为 RM257、TMPTA、nFMA 以及 2%的光引发剂 I-651，配比如表 1 所示。母体 BPLC 和单体的混合比例介于 88∶12 和 90∶10 之间。在紫外辐照前快速冷却和较短的退火时间内，均能观察到蓝相的血小板织构，由于聚合物和液晶之间的润滑作用，氟化 PSBPLC 的驱动电压显著降低了 9%～16%。而在含有 3FM-M1 蓝相网络中，迟滞被完全抑制。也就是说，与未加含氟单体的普通 PSBP 体系相比，氟丙烯酸酯作为中间相增强剂降低了界面锚定能，能改善其电光性能，有效降低蓝相液晶的驱动电压，以及降低迟滞效应。

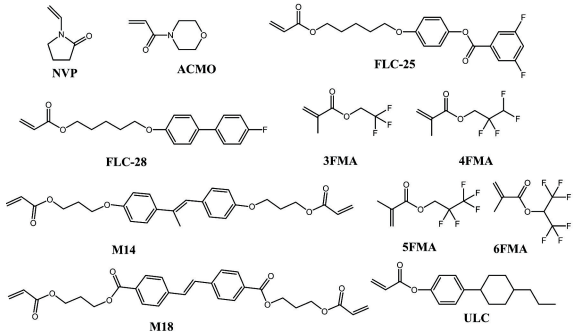


图 11 影响聚合物网络锚定能的单体化学结构

Fig.11 Monomer chemical structure affecting the anchoring energy of polymer network in PSBP

但是在同样含氟的非液晶性单体 FLC-25 和 FLC-28 对 PSBP 体系影响有限，对拓宽蓝相温域

贡献较小，对驱动电压的影响也较弱[51]。比较FMA 和 FLC 两类非液晶性含氟单体，差别在于FLC 类单体含有刚性环结构，分子链较长，而且含氟数量较少，说明在单体结构中引入氟原子时，需要单体中柔性链要短而且氟原子要达到一定数量，才能降低聚合物网络的锚定力。

表 1　聚合单体混合物的化学组成（质量分数）以及对应电光性能[50]

Tab.1　Chemical composition (mass fraction) and corresponding electro-optic properties of the monomer mixtures[50]

单体混合物名	RM257/%	TMPTA/%	*n*FMA/%	651/%	电压/V	迟滞/%
M1	49	49	—	2	68	3
3FM-M1	49	24.5	24.5	2	63	0
4FM-M1	49	24.5	24.5	2	57	0.8
5FM-M1	49	24.5	24.5	2	56	0.6
6FM-M1	49	24.5	24.5	2	56	0.5

注：母体 BPLC 为 HTG130700-100 和质量分数为 5.3% 的 ISO(6OBA)2

孙玉宝等人制备出一种介电常数大于 20 (F/M)的含侧氟基团的液晶性单体用于稳定蓝相液晶[52]。侧氟基团的高介电性，在聚合形成无定型聚合物网络后而表现出较大的介电常数，如图 12 所示。聚合物体系的介电常数也将随着该高介电聚合物浓度的增加而增大。聚合后的氟化聚合物产生的大偶极矩，有助于降低氟化聚合物网络和 BPLC 之间的界面锚定能，从而呈现降低 30% 的工作电压，增加近 70.6% 的克尔常数；当手性掺杂剂的介电常数与高介电聚合物相同时，工作电压还可以进一步降低 50%。此外，孙玉宝等人还研究了含氟苯乙炔 ETB 对刚性聚合物(RP)和柔性聚合物(SP)两个聚合物体系在稳定蓝相液晶方面的电光性能[53]。在刚性聚合物系统中，克尔常数可增加约 27.6%，但小于柔性聚合物的克尔常数；在 SP 和 RP 系统中都保持了亚毫秒级的响应速度，以及出现不同的滞后变化和残余双折射的降低，如图 13 所示。这是由于含氟苯乙炔在 BPLC 和聚合物网络中均发挥了作用，同时影响着体系锚定能和液晶粘度，含氟苯乙炔增加了单体官能团和减少了链长有助于构筑更牢固的聚合物网络，同时还兼具润滑网络和降低网络锚定能的作用，从而降低了工作电压。

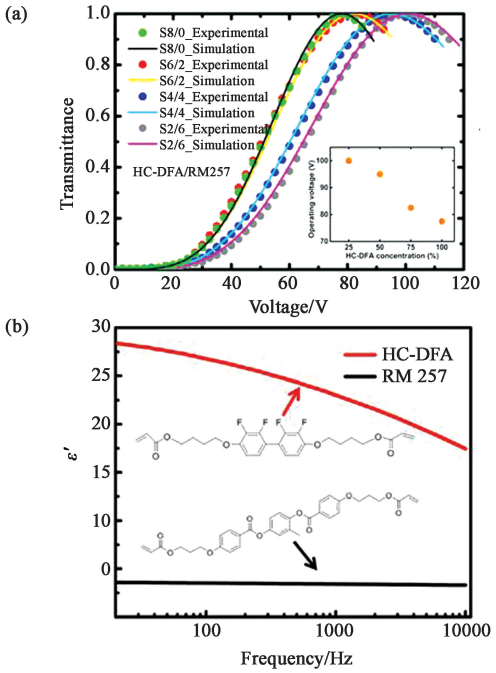


图 12　(a)样品的归一化后的 *V-T* 曲线；(b)单体的介电常数与频率的关系曲线[52]。

Fig.12　(a) Normalized voltage-dependent transmittance (*V-T*) curves; (b) Relationship between dielectric constant and frequency of monomers[52].

除了前述提到降低聚合物网络锚定力的方法外，在蓝相网络中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锚定能的效果。陆建刚等人[54]将低分子量单体(N-乙烯基吡咯烷酮，NVP)掺杂到由 BPLC、RM257 和 TMPTA 组成的 PSBP 体系中，与传统未加 NVP 相比，其克尔常数增加了 54%，响应时间缩减 23%。其原因在于 NVP 单体在聚合物网络之间形成活性稀释剂，有效降低了聚合物网络和 DTC 之间的界面能，从而增加了克尔常数，降低了材料的有效旋转黏度，进而缩短了材料的衰减时间。

郑致刚等人开发了一种稳定蓝相立方超结构的新方法，利用氢键自组装的液晶单体，成功构筑了 PSBP 的 BPⅡ体系[55]，其温度范围为 55.3～－40 ℃。介晶质子受体(羟基联苯腈，CBH)与接枝在聚合物网络上的可聚合质子供体(4-乙烯基吡啶，4VP)之间自组装形成氢键，不仅提高了

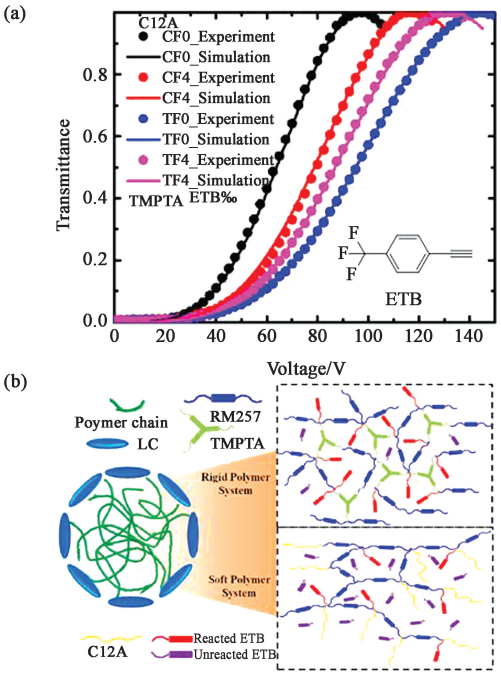


图 13 (a)归一化后的 V-T 曲线;(b)在不同聚合物体系中 ETB 分子作用机理示意图[53]。

Fig.13 (a) Normalized voltage-dependent transmittance curves;(b) Schematic diagrams of the mechanism of ETB in different polymer systems[53].

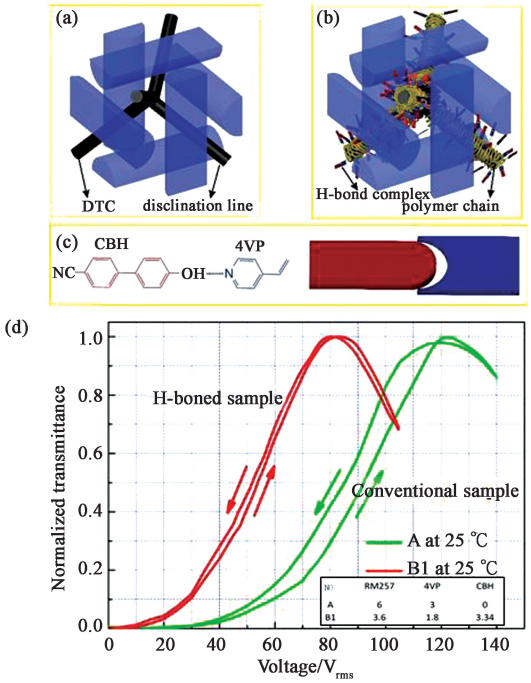


图 14 (a)带向错线的单元 BPⅡ晶格示意图;(b)通过氢键配合物功能化的 PSBP 的立方晶格;(c)氢键前驱体的化学结构及自组装示意图;(d)氢键的电压依赖透过率(V-T)曲线[55]。

Fig.14 (a) Schematic diagram of unit BPⅡ lattices with disclination lines; (b) Cubic latticesof polymer BPLC functionalized by H-bond complexes; (c) Chemical structure and schematic diagram of the H-bond precursors; (d) Voltage dependent transmittance (V-T) curves[55].

BP 立方体的稳定性,而且有利于分子间扭曲,这对稳定 BP 立方体起到了积极的作用,如图 14 所示。与传统材料相比,该氢键体系能够以较低的聚合物含量稳定蓝相立方超结构。当聚合物含量达到质量分数为 5.4%时,可以实现稳定的 BPLC,所需聚合物仅为普通 PSBPLC 中聚合物含量的 60%,从而导致驱动电压降低 30%以上。另外,由于介晶供体和质子受体修饰的聚合物网络之间的氢键相互作用,其电光滞后现象较弱,并保持了蓝相亚毫秒级响应速度。

4.6 纳米粒子对 PSBP 的影响

Yoshida 发现在小分子蓝相液晶中添加一定量的球形金纳米粒子(半径约 3.7 nm)对稳定蓝相有积极作用。添加金纳米粒子后的蓝相温域从添加前仅有 0.5 ℃拓宽到了 5 ℃[56],该机理可能与金纳米粒子填充蓝相向错区域时的自组装行为有关。王玲等人[57]将 $BaTiO_3$ 纳米粒子(~30 nm)和 ZnS 纳米粒子(~33 nm)用于 PSBP 体系。与普通聚合稳定蓝相体系相比,加入纳米粒子的蓝相网络,不仅有效地拓宽了蓝相温域,而且还降低了驱动电压。在掺杂纳米粒子后,液晶层中可以形成均匀分布的电场,提高蓝相网络中介电常数以及克尔常数,进而降低蓝相液晶复合材料的驱动电压,如图 15 所示。与此同时,纳米粒子由于具有较大的偶极矩以及纳米效应,可以对液晶分子产生较强锚定作用,从而在一定程度上消除蓝相在电场下的电光迟滞。王萌等人[58]发现将一维纳米材料多壁碳纳米管(MWNTs)掺杂到聚合物稳定蓝相(PSBP)液晶,也对蓝相的温度稳定性以及电场响应性能有一定的影响。在达到相同 PSBP 反射带宽度时,加入小尺寸 MWNTs 能够有效地降低电调谐的阈值电压,其中在 1.3 V/μm 电场下 MWNTs 掺杂 PSBP 的反射谱带宽度,从加电前的 20 nm 拓宽至 310 nm。

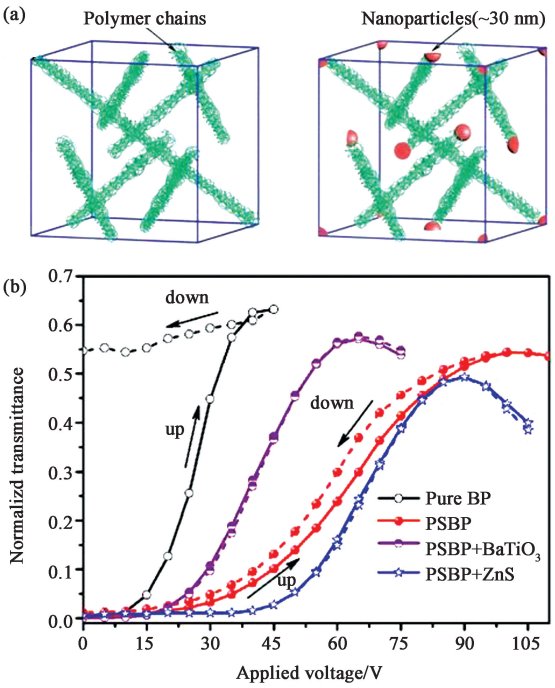


图 15　(a)PSBP 以及聚合物稳定纳米粒子掺杂蓝相的立方晶胞示意图；(b)掺杂蓝相样品的电压依赖透过率(*V*-*T*)曲线[57]。

Fig.15　(a) Schematic diagram of unit BPⅡ lattices in PSBP and polymer stabilized nano particle doped blue phase; (b) Voltage dependent transmittance (*V*-*T*) curves of the samples[57].

5　PSBP 反射式显示器

前面提到蓝相模式的液晶显示，其实是一种透射模式的需要正交偏振片和背光源的显示模式，而反射式显示器由于低功耗和良好的阳光下可读性，一直吸引着人们的研究兴趣。针对基于聚合物稳定蓝相的反射式显示器存在驱动电压高的问题，罗丹等人[59]将铁电纳米 $BaTiO_3$ 掺杂到 PSBP 体系，改善了蓝相液晶反射式显示器的显示性能。当添加质量分数为 0.4% $BaTiO_3$ 铁电纳米粒子时，PSBP 的垂直驱动电场从 6～7 V/μm 大幅降低到 1.8 V/μm，降低了 70%以上，这促进了 PSBP 反射式显示器发展。针对反射式显示的单层 BPLC 薄膜在可见光范围内的反射率低于 50%这一问题，罗丹等人开发了基于多层 BPLC 膜的超反射、电可切换、快速响应和彩色反射显示器[60]。该多层膜由两个旋向相反的单层 BPLC 膜组成，通过用非手性向列相液晶填充到多层 BPLC 模板中，可在红色、绿色和蓝色区域实现 89%、82%和 68%的高反射率，如图 16 所示。通过低电场(1 V/μm)的作用，该红色、绿色和蓝色区域中最高反射率能分别达到 94%、86%和 72%，与先前展示的 BPLC 膜相比，这种新开发的多层 BPLC 膜将整体反射效率提高了 3.6 倍，从而进一步地促进了连续彩色反射显示器以及可切换光电器件的发展。

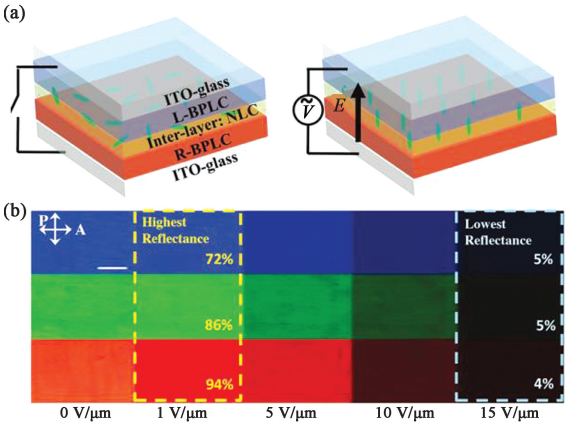


图 16　(a)多层 BPLC 膜在电场和无电场情况下的结构示意图；(b)外加电场(0～15 V/μm)下多层 BPLC 薄膜在蓝色、绿色和红色区域的 POM 图像[60]。

Fig.16　(a) Configurations of the BPLC film with and without an electric field; (b) POM images of the multi-layer BPLC film in blue, green, and red color regions under increasing electric field (0～15 V/μm)[60].

Lin 等人将染料掺杂的 PSBP 体系用于制备反射式电光显示[61]。在电压关闭状态下，染料分子和液晶形成双扭柱结构，因此在任何方向偏振的光被染料吸收而处于暗状态。在电压开启状态下，液晶分子倾向于展开并重新垂直取向。因此，染料的吸收能力急剧下降，在反射模式下获得与偏振无关的亮态，通过改变电压，可以实现达到不同灰度级的反射率，工作原理如图 17 所示。与其他 PSBP 器件相比，衰减时间相对较长，但是由于不需要偏振器，对非偏振光具有较高的光学效率。该开关可用于三维显示器、电子纸、快门眼镜等。

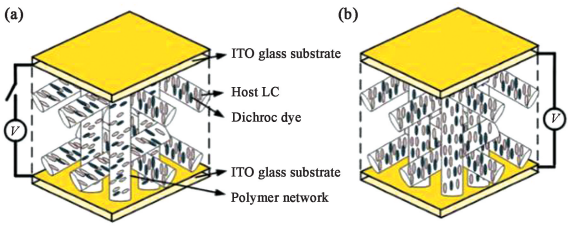


图 17 染料掺杂 PSBP 液晶开关在电压关断(a)和电压开启(b)状态下的结构和工作原理[61]

Fig.17 Structure and operation principle of the dye doped polymer-stabilized BPLC switch at voltage-off state (a) and voltage-on state (b)[61]

6 聚合物蓝相的其他应用

6.1 光子带隙可调谐薄膜

自支撑的蓝相液晶弹性材料将蓝相液晶的光学特性与橡胶的机械特性结合起来，能表现出在这两种材料中都无法单独观察到的性能。

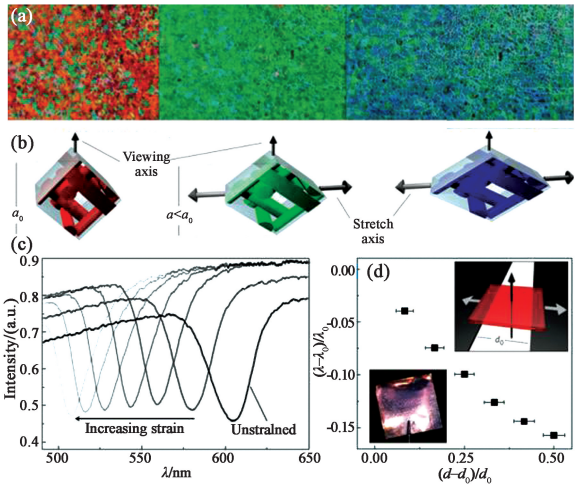


图 18 可拉伸蓝色相凝胶中的颜色变化。(a)偏光显微镜织构照片；(b)BPI晶胞单元的变形示意图；(c)薄膜拉伸前后的反射光谱；(d)最大反射波长变化率与薄膜拉伸率之间的关系。插图：实验装置结构的示意图以及薄膜实物照片[62]。

Fig.18 Color change in a stretchable blue phase gel. (a) POM photographs; (b) Schematic diagram of BPI cell unit during stretched; (c) Reflection spectrum during the film stretching; (d) Relationship between the change rate of λ_{max} and film stretching rate. The inserts are a schematic diagram of experimental device and photos of the film[62].

Castles 和 Coles 等人制备出一种可拉伸的 BP Ⅰ相凝胶薄膜[62]。该自支撑薄膜形成一种自组装的三维光子晶体，可在外加电压下保持电光可切换，并且其光学特性可以通过外加应变来控制，如图 18 所示。当对薄膜进行横向拉伸时，蓝相晶格尺寸发生变化，在厚度方向的晶格尺寸逐渐收缩，因而可以看出薄膜反射色逐渐蓝移。

杨佳佳和王京霞等人利用自组装技术制备出大面积单畴(横向尺寸约 230 μm)的蓝相液晶弹性体薄膜[15]。该蓝相网络结构不仅能够自支撑而且具有较高的反射率。当体系中非液晶性单体 TMPTA 的含量刚好能占满蓝相结构的缺陷时，蓝相织构的各个畴域容易生长成片，这可能是蓝相Ⅱ晶界消失而长成大畴域织构的主要原因。此外，该自支撑蓝相液晶聚合物膜还具有一定的形状记忆性能[63]。通过形状编程而存储设计形状，当聚合物网络产生局部变形时，可促使变形区域的蓝相晶格尺寸发生变化，从而产生变色的图案，如图 19 所示。当以不同压力作用于蓝相液晶聚合物膜时，可以获得不同的颜色。由于蓝相晶格结构被压缩，所得到的均是该原始薄膜光谱色蓝移后的颜色，然后加热到聚合物膜的玻璃化温度以上，图案消失并恢复到初始状态。由于蓝相聚合物具有一定形状记忆性，因而在光子晶体薄膜材料领域中有一定的应用前景。

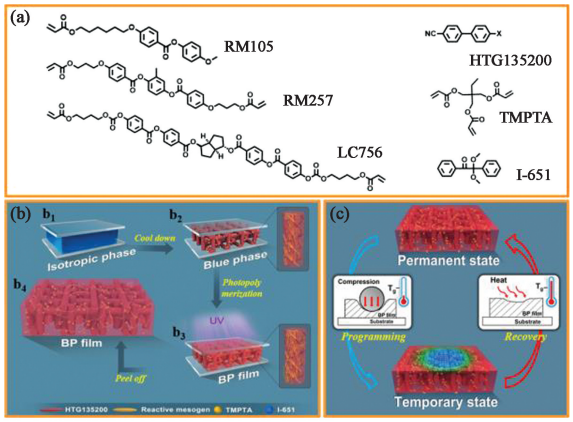


图 19 (a)液晶聚合物单体组成；(b)蓝相薄膜的制造过程示意图；(c)薄膜形状记忆及恢复转换示意图[63]。

Fig.19 (a) Composition of liquid crystal polymer monomer; (b) Schematic diagram of manufacturing process of blue phase film; (c) Schematic diagram of film shape memory and recovery conversion[63].

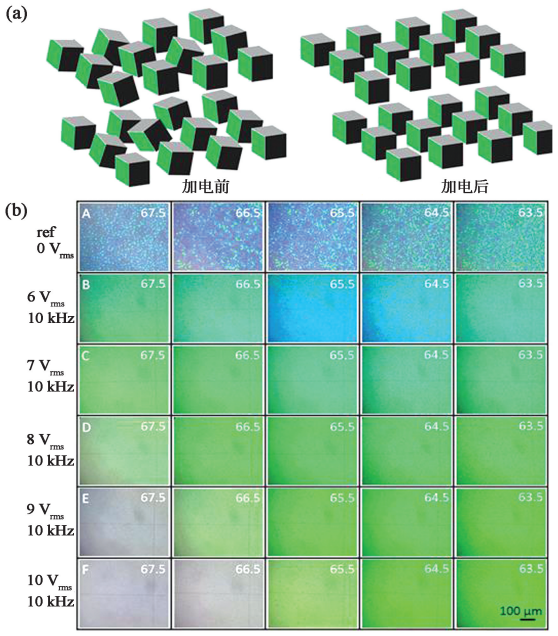


图 20　(a)电场诱导取向单畴蓝相的示意图[65]；(b)不同电场下 BPLC 的成核和生长形貌[65]。

Fig.20　(a) Schematic diagram of electric field-induced orientation to form the uniform domain blue phase[67]; (b) Morphologies of BPLCs nucleation and growth under different electric fields[65].

除了自组装的方法可以诱导单畴蓝相外，电场诱导也可以获得单畴域蓝相[64-65]。在适当的电场作用下，可以获得具有单一取向的均匀单畴 BPLC，而且相变过程是连续的。不过 BPLC 的温度范围会随着电场的增加而受影响，其中蓝相下限(BP-N*)相转变点会随着低频电压的增加而显著增大，但是随着高频电压的变化而几乎保持不变。采用电场诱导蓝相的成核和形貌受电场强度和频率的影响如图 20 所示。

蓝相是宏观光学各向同性状态，但微观状态下非均匀晶格平面和畴的散射光可能导致光泄露，从而导致低对比度[66]，而在聚合过程中施加电场可增强蓝相单畴的稳定性。Li 等人[67]发现利用电场诱导紫外聚合的方式来制备蓝相网络可以改善其电光特性。当在光聚合过程中施加的电场小于临界值时，热稳定性不会降低，但是可以增强蓝相液晶畴的均匀性。在电场作用下，液晶分子势能变化降低了聚合物网络的锚定能，从而使得对比度和克尔常数分别提高了 4.1 倍和 15%，迟滞降低了 10%，与此同时响应时间和残余双折射没有受影响。

White 等人利用二丙烯酸酯液晶性单体(非

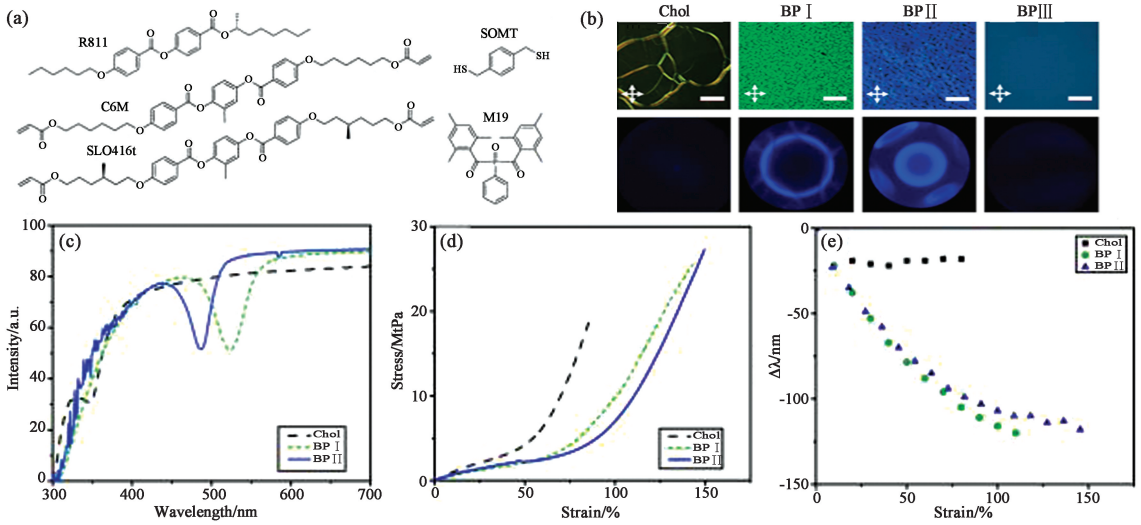


图 21　(a)液晶聚合物单体组成；(b)光聚合后，在室温下捕获图像及独立式弹性体的科塞尔图；(c)保留胆甾相、蓝相Ⅰ(BPⅠ)和蓝相Ⅱ(BPⅡ)的弹性体的透射光谱显示通过入射光测量到弹性体表面的选择性反射带；(d)胆甾型、蓝相Ⅰ和蓝相Ⅱ弹性体的应力应变行为；(e)保留胆甾相、蓝相Ⅰ(BPⅠ)和蓝相Ⅱ(BPⅡ)的弹性体的选择性反射随单轴应变的变化。

Fig.21　(a) Composition of liquid crystal polymer monomer; (b) Images captured at room temperature and Cossel plots of free-standing elastomers after photopolymerization; (c) Transmission spectra of elastomers retaining the cholesteric phase, blue phase Ⅰ (BPⅠ), and blue phase Ⅱ (BPⅡ) showing selective reflection bands as measured through incident light to the surface of the elastomer; (d) Stress-strain behavior of cholesteric, blue phase Ⅰ, and blue-phase Ⅱ elastomers; (e) Change in selective reflection of elastomers retaining the cholesteric phase, blue phase Ⅰ (BPⅠ) and blue phase Ⅱ (BPⅡ) as a function of uniaxial strain.

手性单体 C6M，手性单体 SLO4151）的混合物、二硫醇 BDMT 扩链剂（质量分数为 14.2%）、非反应性手性掺杂剂 R811（质量分数约为 15%）以及光引发剂 Omnirad 819，在强度为 50 mW/cm^2 的 365 nm 光照下光聚合 10 min 制备出具有一定支化程度的、轻度交联的蓝相聚合物网络[68]，而且能保留体心立方的 BPⅠ、简单立方的 BPⅡ 以及无定形的 BPⅢ 相关的三维晶体结构，具备对机械、热和化学刺激等的响应能力，表现为蓝相晶格常数和光学特性的变化，如图 21 所示。

无论是引起蓝相晶格的对称变形（热膨胀），还是不对称变形（机械力），所有变形都是可逆的。Lin 等人[69]基于两种 BP 单体混合物（分别具有低和高手性浓度）的反向扩散，通过 UV 固化开发了一种宽蓝相温度范围内几乎整个可见光区域的具有宽带空间可调谐性的光子带隙器件，可从蓝色（481.9 nm）到红色（646.9 nm）区域在 14 mm 范围内进行空间调谐。

胡威和杨槐等人[70]利用一个氢键介晶前驱体来制备 PSBP 薄膜，在碱性溶液中腐蚀后，该蓝相薄膜表现出可逆的湿度响应行为，如图 22 所示。由于这种独特的刺激响应行为源自可调谐的三维周期性的纳米结构，而其响应行为具有可重

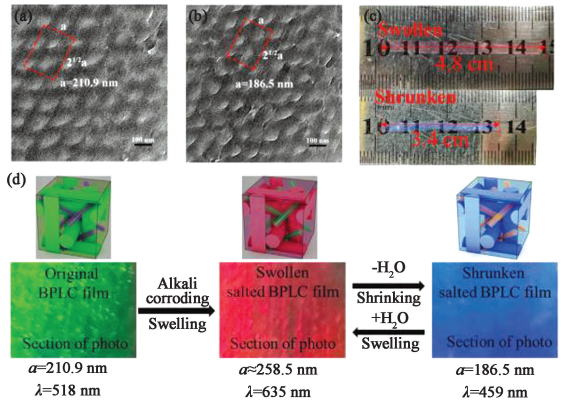


图 22 （a）原始薄膜和 TEM 图像；（b）干缩状态下盐处理后 BP 薄膜的 TEM 图像；（c）收缩和膨胀状态下盐处理后 BP 薄膜的宏观尺度；（d）蓝相薄膜湿度响应的示意图[70]。

Fig.22 (a) TEM images of the original film; (b) TEM images of Salt BP film at dry shrunken state; (c) Macro-scales of a strip of a K-salt BP film at the shrunken and the swollen states; (d) Schematic representation of the response of the BPLC film[70].

编程、可重构以及可视性，可用于检测或防伪等。

6.2 PSBP 激光

众所周知，液晶是一种流动的晶体材料，通过改变液晶分子的取向方式和有序参数，可以得到复杂多样的表面形貌，比如在偶氮苯可逆的反-顺-反异构化的动态过程中，会在光响应液晶聚合物中形成宏观的表面起伏微纳结构[71]。通过改变手性液晶分子的螺距等参数，进而可以调谐光子晶体带隙。可调谐光子晶体被视为下一代纳米光子技术中可广泛应用的智能材料，特别是通过电刺激转化为光响应比如电泵激光，被视为信号控制中最容易实现的方法之一[72]。

Palffy-Muhoray 首次在蓝相的三维光子带隙材料中观察到激光，即使在带隙较小且不完整的材料中，也能探测到低阈值三维激光[73-74]。与其他液晶相比，蓝相液晶由于其光学各向同性，与偏振无关，不需要表面对准层，因此在柔性和加工性方面均具有极大的优势。Yokoyama 等人也在含有激光染料的 PSBP 体系中测试了蓝相光子晶体的阻带效应引起的激光发射[75]，发现其脉冲激发产生的激光发射具有约 8.3 nJ 的低阈值激发能量和小于 0.1 nm 的窄谱线宽度，这可能是由于蓝相的光子带隙效应，因而具有较窄激光发射、低阈值响应等特点。

Chen 等人发现在蓝相中血小板织构之间的不连续晶界会引起多次散射，在 PS-BPLC 中聚合物和液晶之间的折射率不匹配也会导致额外的光散射，也就是在蓝相中会产生随机激光[76]。因为 BP 血小板织构是随机分布的，即使在相同的实验条件下，BPLC 的发射曲线一般由多个离散的激光组成而且是随机的，如图 23 所示。但是如果缓慢冷却形成较大的血小板织构，则会产生相对稳定和可重复的发射光谱。而在 PSBP 中，由于聚合物网络的锚定作用，如果重复冷却和加热，待血小板织构趋于稳定，则几乎每个脉冲的发射模式都相似。激光尖峰随机性的程度与闭环光路的数量和血小板的稳定性有关，可通过制备过程中的冷却速率或添加聚合物网络来控制。

直流场驱动通过捕获 PSBP 中的离子并提高晶格常数的方法[77]，可以显著改善其 PBG 的调谐范围，但是在响应时间和稳定性等方面存在的问题也引起了广泛关注。王萌和杨槐等人在掺杂 DCM 染料的 PSBP 的样品中观察到了随机激光

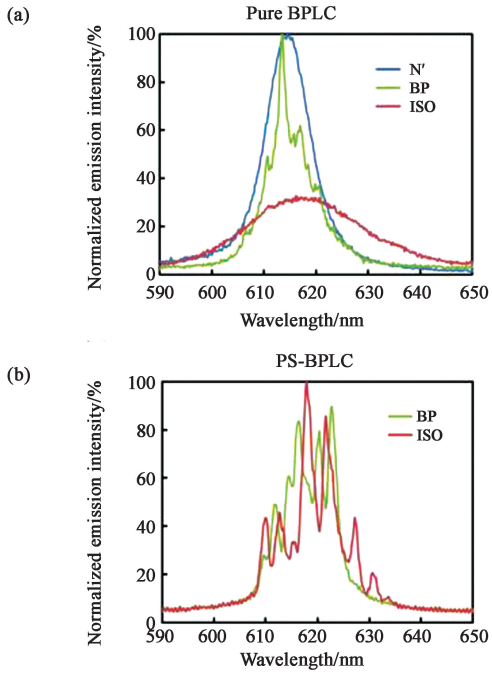


图 23　纯 BPLC(a)和 PS-BPLC(b)系统在不同相位的发射光谱[76]

Fig.23　Emission spectra of pure BPLC (a) and PS-BPLC (b) systems in different phases[76]

现象[78]，并研究了泵浦光偏振方向对随机激光发射波长和发射强度的影响。发现其光子带隙可在较大范围内电控移动，当施加直流偏压时，混合物中的离子杂质被拉到边界层，阳离子或阴离子分别迁移到负极或正极，如图 24 所示。在正偏压下可逆地调谐到原始位置的红移侧，而在负偏压下可逆地调谐到蓝移侧，这归因于施加定向电场时阳离子控制的聚合物纤维发生位移，从而引起的

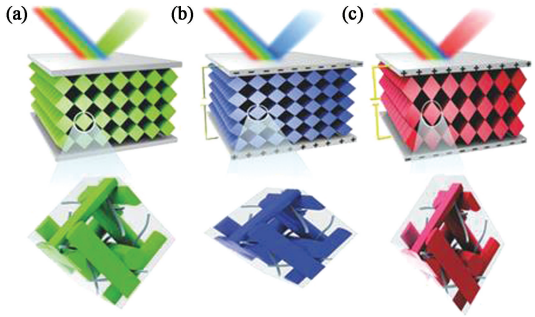


图 24　PSBP 样品在无电场(a)、负偏压(b)和正偏压(c)下的电压极性控制的选择性反射光[78]。

Fig.24　Selectively reflected light of PSBP sample under no electric field (a), negative bias (b) and positive bias (c) voltage polarity control[78].

立方纳米结构的空间晶格畸变，网络的非均匀密度分布有助于系统中的电诱导动态光学响应。

6.3　挥发性有机化合物的检测

由于液晶的光学特性能够将局部分子级变化放大为宏观有序跃迁，使这些跃迁很容易可视化。该液晶的属性引起了人们利用液晶检测外部刺激(包括剪应力、有害气体、生物分子)的研究。过去主要采用手性向列相液晶[79-80]、聚合物分散液晶[81]等用于检测挥发性有机化合物（VOC）。大多数 VOC 不具有反应性官能团。Yang 等人[82]研究了 PSBP 对甲苯蒸汽的结构和光学响应的影响，发现 PSBP 可以在很宽的甲苯蒸汽浓度范围((140±10)～(5 155±60)×10^{-6})和温度范围(25～45 ℃)作出响应。并验证了该响应确实是由甲苯引起的 PSBP 晶格间距的变化导致的布拉格反射强度的变化。通过比较聚合胆甾相和聚合向列相的甲苯诱导响应，可以发现 PSBP 的灵敏度比聚合物稳定胆甾相和聚合物稳定向列相薄膜高 6 倍，以及手性液晶聚合物的响应动力学是非手性液晶聚合物的 2 倍，即甲苯对 PSBP 的手性超分子结构(DTC 和晶格间距)的影响是其响应性的基础，如图 25 所示。此外，聚合物稳定 BP 可以视为将客

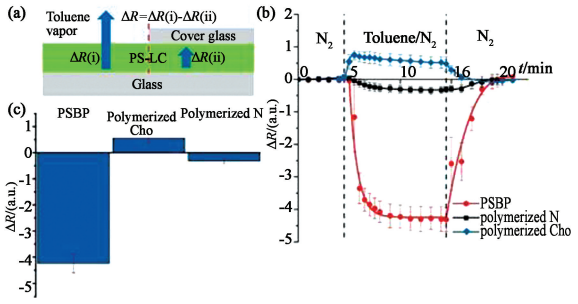


图 25　(a) 用于测量聚合液晶薄膜对甲苯蒸气的差分光学响应的样品示意图；(b)来自 PSBP、聚合后胆甾相和聚合后向列液晶薄膜的差分光信号随时间的变化曲线；(c) PSBP、聚合后胆甾醇和聚合后向列液晶薄膜的稳态微分光学响应比较[82]。

Fig.25　(a) Schematic diagram of a sample used to measure the differential optical response of a polymerized LC film to toluene vapor; (b) Differential optical signal from PSBP, PS-N* , and PSN LC film as a function of time; (c) Comparison of steady-state differential optical response of PSBP, PS-N* and PSN LC film[82].

体(即聚合物)引入到 BP 的缺陷中,客体的存在不仅稳定了 BP,而且为探究目标分子种类(刺激物)和 LC 中客体组分相互作用的关系创造了机会,从而达到高水平的选择性。该研究使得基于聚合物液晶薄膜的光子器件具有化学响应功能成为可能。

6.4 PSBP 光栅

基于液晶的电可调谐衍射光栅以其重量轻、成本低、功耗低等优点在三维显示、光点控制等领域得到了广泛的应用[83]。2011 年,吴诗聪等人首次使用 IPS 面内电极单元开发了第一个基于 PSBP 的衍射效率高达 40%的可调相位光栅[84]。李燕等人[85]使用具有高相干性的可见激光作为固化光源,制备出一种新型全息 PSBP 液晶的可协调相位光栅,如图 26 所示。与全息聚合物模板 BPLC 装置相比[86],其制造方法更简单,光栅周期约为 4 μm,远小于使用图案化电极[87]或光掩模[88]制备的传统 PSBP 光栅。衍射光强度可以通过施加电压连续调节,一级衍射效率达到 19.7%。蓝相光栅具有稳定的蓝相结构,其中的

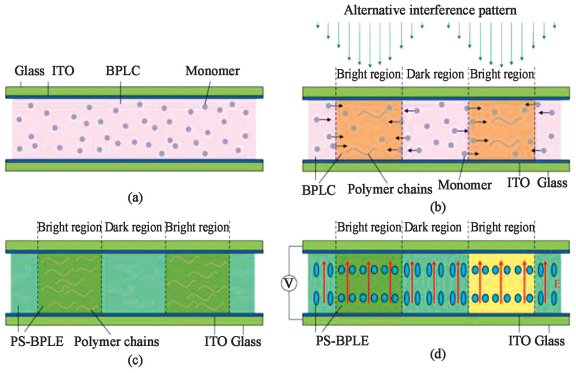


图 26 H-PSBP 光栅形成过程示意图. (a)均匀的 BPLC 前体;(b)全息干涉图下的液晶盒曝光和单体从暗区向亮区扩散;(c)曝光后聚合物链的周期性分布;(d)均匀垂直电场下的周期性双折射分布[85]。

Fig.26 Schematic diagram of the H-PSBP grating formation process. (a) Uniform BPLC precursor; (b) Cell exposure under holographic interference pattern and monomers diffusion from the dark regions to the bright regions; (c) Periodic distribution of polymer chains after exposure; (d) Periodic birefringence distribution under a uniform vertical electric field[85].

聚合物浓度具有周期性变化。通过施加均匀的垂直电场,可以引起周期性双折射,H-PSBP 具有偏振无关性、宽温度范围和亚毫秒响应等优点,且不需要图案化电极或光掩膜,制作简单,成本低廉,因此有可能在三维显示、光调制器和快速响应光开关等领域中得到应用。

BPLC 的单畴结构能以更均匀的方式影响蓝相液晶器件的取向。Manda 等人[89]为了制备高性能衍射光栅,在聚酰亚胺层上进行细致的摩擦处理,制备出单畴 PSBP 衍射光栅器件,如图 27 所示。与多畴 PSBP 衍射光栅器件对比,发现采用单畴结构可以明显改善 PSBP 衍射光栅的性能,衍射效率提高了 9%,阈值电压和工作电压均有所改善。通过 BPLC 的线偏振光被转换为圆偏振,这是多畴样品所不具备的,因此单畴 PSBP 可以用作高性能衍射光栅,具有作为偏振变换器或光束控制器件的巨大潜力。

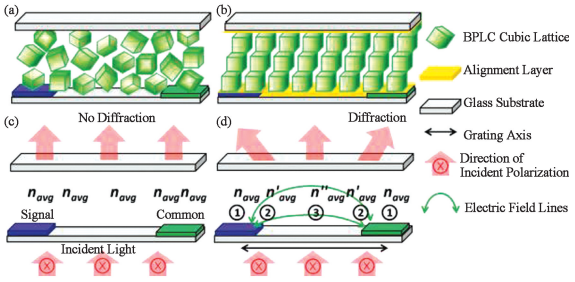


图 27 多畴(a)和单畴(b)BPLC 结构及其在电压关闭(c)和电压打开(d)时的衍射示意图[89]

Fig.27 Schematic representation of multidomain (a) and monodomain (b) BPLC structures and their diffraction at voltage-off (c) and voltage-on[89] (d)

此外,Manda 等人采用异山梨醇衍生的可聚合单体 SRM3,在无添加额外反应性单体的情况下,制备出了一种超快速切换的衍射光栅[90]。手性单体存在于双扭曲圆柱体中,而不是单独的向错线中,所以不会干扰立方晶格结构。该设备的响应时间在毫秒范围内(~0.5 ms),比传统的 PSBP 衍射光栅快 3 倍,且衍射效率更高、相位范围更宽,驱动电压更低。

6.5 PSBP 可变光衰减器

可变光衰减器(Variable Optical Attenuator, VOA)是一种实用的光纤器件,它可以在不同程度上降低光信号的功率。VOA 是电信、传感和集成

光学等各个领域的重要设备。胡伟和陆延青等人[91]提出了一种使用面内开关(IPS)PS-BPLC 单元的偏振无关反射型可变光衰减器，如图 28 所示。VOA 覆盖了整个电信 S 波段和部分 C 波段，在 37.5 V_{rms} 的较低工作电压下，可获得 29 dB 的动态调节范围。在不同衰减值下的所有上升和衰减时间数据均在亚微秒范围内[92]。该基于 PS-BPLC 的 VOA 具有超过 1 480～1 550 nm 的宽带，说明了基于 BPLC 的光纤器件是可行的。这将有助于 BPLC 推动到许多光子应用领域，从电信到传感，覆盖红外到太赫兹甚至微波区域。

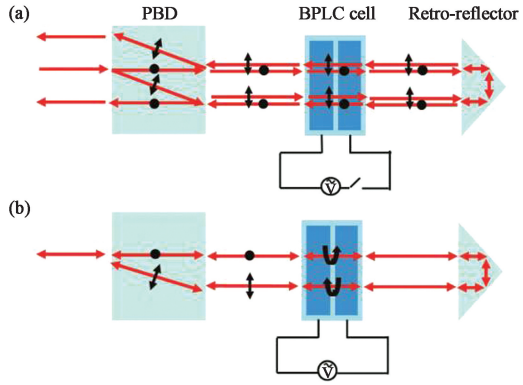


图 28　基于 PS-BPLC 的 VOA 电压关闭状态(a)和电压打开状态(b)的工作原理[91]

Fig. 28　Working principle of the PS-BPLC based VOA voltage-off state (a) and voltage-on state[91] (b)

7　总结与展望

本文介绍了蓝相液晶和蓝相聚合物的研究进展，从各个角度介绍了关于蓝相微观结构表征、拓宽蓝相温域、改善蓝相电光性能以及探索蓝相液晶在非显示领域应用等方面的研究，着重总结了液晶单体对蓝相电光性能方面的影响，包括单体种类、单体的刚柔性、单体官能度及浓度、手性单体、极性含氟单体以及纳米粒子等对 PSBP 电光性能的影响。在蓝相结构表征方面已经明确了蓝相 3 个子相的立方晶格结构，以及蓝相 3 个子相之间相转变是共格而不扩散的，其中 BPⅢ↔BPⅡ和 BPⅢ↔BPⅠ是非扩散相变过程，BPⅡ↔BPⅠ之间是热弹性马氏体相变过程。蓝相还是一种具有超高可调谐性的理想三维软光子晶体，可以通过响应外界刺激(光照、电场以及湿度等)来调谐 BP 立方晶格结构，从而实现选择性反射波长、晶格取向、晶体结构和双折射等物理参数的改变，因此蓝相液晶除了用于显示领域外，还可以广泛应用于各种光子材料、电光器件和光学传感器等非显示领域，目前已经在激光、自支撑薄膜、光线光栅以及有机气体检测等应用领域得到验证，从而拓宽了蓝相液晶的应用范围。尽管近年来 PSBP 已经取得了许多重大进展，解决了许多蓝相液晶在应用方面的难题，但是仍然存在很多问题，比如拓宽蓝相温域方面，目前有效的方法主要是聚合物稳定蓝相、掺杂弯曲分子以及涉及二聚体液晶基元的协同作用等，但是这些方法仍然存在一些局限性。

因为 PSBP 体系中聚合物网络和蓝相液晶两相之间必然存在锚定作用，尽管单体聚合形成的聚合物网络大都填充在蓝相立方结构的向错线区域，但是聚合物单体仍然是决定网络密度和聚合物锚定力的主要因素，在稳定蓝相结构的同时，必然会增加网络对蓝相液晶分子的锚定能，进而影响 PSBP 的光电性能。因此拓宽蓝相温域和降低 PSBP 驱动电压是一对相矛盾的指标，在保证蓝相网络结构稳定性的同时，如何降低蓝相网络界面对液晶的锚定作用，仍然是今后蓝相液晶的研究方向。展望未来，蓝相液晶及蓝相液晶聚合物虽然还存在一些局限性，但是蓝相液晶具有的独特光学性能以及亚毫秒级的响应速度等诸多优点，仍然是其应用于显示以及非显示领域的强大动力，而这些应用将极大地促进蓝相液晶及蓝相聚合物的蓬勃发展。

参　考　文　献：

[1] REINITZER F. Beiträge zur kenntniss des cholesterins [J]. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1888, 9(1): 421-441.

[2] COATES D, GRAY G W. Optical studies of the amorphous liquid-cholesteric liquid crystal transition: the “blue

phase" [J]. *Physics Letters* A, 1973, 45(2): 115-116.

[3] DIERKING I. *Textures of Liquid Crystals* [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003: 43-47.

[4] RAO L H, YAN J, WU S T. Prospects of emerging polymer-stabilized blue-phase liquid-crystal displays [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2010, 18(11): 954-959.

[5] ALEXANDER G P, YEOMANS J M. Stabilizing the blue phases [J]. *Physical Review* E, 2006, 74(6): 061706.

[6] CHI C Y, LIN G J, HU S S, *et al*. Effects of cell gap on the optoelectronic properties of pure blue-phase liquid crystal devices: estimating the Kerr constant [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(4): 1207-1214.

[7] GUO Y Q, FU M Z, REN Y X, *et al*. Low-voltage blue-phase liquid crystal display with single-penetration electrodes [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(14/15): 2321-2326.

[8] KIKUCHI H. Liquid crystalline blue phases [M]//KATO T. *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures*. Berlin Heidelberg: Springer, 2008: 99-117.

[9] COSTELLO M J, MEIBOOM S, SAMMON M. Electron microscopy of a cholesteric liquid crystal and its blue phase [J]. *Physical Review A*, 1984, 29(5): 2957-2959.

[10] GILLI J M, KAMAYÉ M, SIXOU P. Quenched blue phase, below the glass transition of a side chain polysiloxane: electron microscope studies [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1991, 199(1): 79-86.

[11] ZHANG B Y, MENG F B, HE X Z, *et al*. Synthesis and characterization of side chain liquid crystalline polymers exhibiting cholesteric and blue phases [J]. *Liquid Crystals*, 2005, 32(9): 1161-1167.

[12] ZHANG B Y, MENG F B, CONG Y H. Optical characterization of polymer liquid crystal cell exhibiting polymer blue phases [J]. *Optics Express*, 2007, 15(16): 10175-10181.

[13] MEMMER R. Computer simulation of chiral liquid crystal phases Ⅷ. Blue phases of the chiral Gay-Berne fluid [J]. *Liquid Crystals*, 2000, 27(4): 533-546.

[14] HENRICH O, STRATFORD K, CATES M E, *et al*. Structure of blue phase Ⅲ of cholesteric liquid crystals [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(10): 107801.

[15] YANG J J, LIU J, GUAN B, *et al*. Fabrication and photonic applications of large-domain blue phase films [J]. *Journal of Materials Chemistry* C, 2019, 7(31): 9460-9466.

[16] LIU J, LIU W Z, GUAN B, *et al*. Diffusionless transformation of soft cubic superstructure from amorphous to simple cubic and body-centered cubic phases [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3477.

[17] KIKUCHI H, YOKOTA M, HISAKADO Y, *et al*. Polymer-stabilized liquid crystal blue phases [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(1): 64-68.

[18] HE W L, PAN G H, YANG Z, *et al*. Wide blue phase range in a hydrogen-bonded self-assembled complex of chiral fluoro-substituted benzoic acid and pyridine derivative [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(20): 2050-2053.

[19] HE W L, WEI M J, YANG H, *et al*. Flexible H-bonded liquid-crystals with wide enantiotropic blue phases [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(12): 5622-5626.

[20] ZHENG Z G, SHEN D, HUANG P. The liquid crystal blue phase induced by bent-shaped molecules with different terminal chain lengths [J]. *New Journal of Physics*, 2011, 13(6): 063037.

[21] YU Y B, HE W L, JIANG Z M, *et al*. The effects of azo-oxadiazole-based bent-shaped molecules on the temperature range and the light-responsive performance of blue phase liquid crystal [J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(7): 1024-1034.

[22] COLES H J, PIVNENKO M N. Liquid crystal 'blue phases' with a wide temperature range [J]. *Nature*, 2005, 436(7053): 997-1000.

[23] YAMAMOTO J, NISHIYAMA I, INOUE M, *et al*. Optical isotropy and iridescence in a smectic 'blue phase' [J]. *Nature*, 2005, 437(7058): 525-528.

[24] WANG L, HE W L, XIAO X, *et al*. Hysteresis-free blue phase liquid-crystal-stabilized by ZnS nanoparticles [J]. *Small*, 2012, 8(14): 2189-2193.

[25] HE W L, ZHANG W K, XU H, *et al*. Preparation and optical properties of Fe_3O_4 nanoparticles-doped blue phase liquid crystal [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(42): 29028-29032.

[26] HU W, WANG L, WANG M, *et al*. Ultrastable liquid crystalline blue phase from molecular synergistic self-assembly [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1440.

[27] KITZEROW H S, SCHMID H, RANFT A, *et al*. Observation of blue phases in chiral networks [J]. *Liquid Crystals*, 1993, 14(3): 911-916.

[28] GE Z B, GAUZA S, JIAO M Z, *et al*. Electro-optics of polymer-stabilized blue phase liquid crystal displays [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(10): 101104.

[29] CHEN K M, GAUZA S, XIANYU H Q, *et al*. Submillisecond gray-level response time of a polymer-stabilized blue-phase liquid crystal [J]. *Journal of Display Technology*, 2010, 6(2): 49-51.

[30] JO S Y, JEON S W, KIM B C, *et al*. Polymer stabilization of liquid-crystal blue phase II toward photonic crystals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 8941-8947.

[31] CHOI H, HIGUCHI H, KIKUCHI H. Fast electro-optic switching in liquid crystal blue phase II [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(13): 131905.

[32] ZHU G, LIN X W, HU W, *et al*. Liquid crystal blue phase induced by bent-shaped molecules with allylic end groups [J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(8): 1478-1483.

[33] NAKATA M, TAKANISHI Y, WATANABE J, *et al*. Blue phases induced by doping chiral nematic liquid crystals with nonchiral molecules [J]. *Physical Review* E, 2003, 68(4): 041710.

[34] WANG L, HE W L, WANG M, *et al*. Effects of symmetrically 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles on the temperature range of liquid crystalline blue phases: a systematic study [J]. *Liquid Crystals*, 2013, 40(3): 354-367.

[35] WANG L, HE W L, XIAO X, *et al*. Wide blue phase range and electro-optical performances of liquid crystalline composites doped with thiophene-based mesogens [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(6): 2383-2386.

[36] YANG W Q, CAI G Q, LIU Z, *et al*. Room temperature stable helical blue phase enabled by a photo-polymerizable bent-shaped material [J]. *Journal of Materials Chemistry* C, 2017, 5(3): 690-696.

[37] 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.

[38] 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 Materials Express*, 2011, 1(8): 1502-1510.

[39] 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.

[40] KIZHAKIDATHAZHATH R, HIGUCHI H, OKUMURA Y, *et al*. Effect of polymer backbone flexibility on blue phase liquid crystal stabilization [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 262: 175-179.

[41] KEMIKLIOGLU E, ATIK E. The effect of the monomer functionality on the mechanical performance and polymer morphology of polymer stabilized blue phases [J]. *Composites Part* B: *Engineering*, 2019, 165: 96-101.

[42] 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.

[43] 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.

[44] 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.

[45] PARK N H, PARK H R, NAYEK P, *et al*. 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.

[46] MANDA R, KIM M S, JEONG SHIN E, *et al*. Phase stabilisation of blue-phase liquid crystals using a polymerisable chiral additive [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(6): 1059-1068.

[47] LI J W, DU W S, GAO A A, *et al*. Enlarging the Kerr constant of polymer-stabilised blue phases with a novel chiral monomer [J]. *Liquid Crystals*, 2016, 43(7): 937-943.

[48] BRYAN-BROWN G P, WOOD E L, SAGE I C. Weak surface anchoring of liquid crystals [J]. *Nature*, 1999, 399(6734): 338-340.

[49] YOSHIZAWA D, OKUMURA Y, YAMAMOTO J, *et al*. Decreasing the operating voltage of a polymer-stabilized blue phase based on intermolecular affinity [J]. *Polymer Journal*, 2019, 51(7): 667-673.

[50] HSIEH P J, CHEN H M P. Hysteresis-free polymer-stabilised blue phase liquid crystals comprising low surface tension monomers [J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(2): 216-221.

[51] 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.

[52] GAO L, LI X, DU X W, *et al*. High dielectric polymer and its application on electro-optical Kerr effect of blue phase liquid crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(22): 221907.

[53] GAO L, WANG K M, ZHAO R, *et al*. Effect of a dual functional polymer on the electro-optical properties of blue phase liquid crystals [J]. *Polymers*, 2019, 11(7): 1128.

[54] 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.

[55] LI H Q, HUANG W B, MO Q Y, *et al*. Stable soft cubic superstructure enabled by hydrogen-bond complex functionalized polymer/liquid crystal system [J]. *Journal of Materials Chemistry* C, 2019, 7(13): 3952-3957.

[56] YOSHIDA H, TANAKA Y, KAWAMOTO K, *et al*. Nanoparticle-stabilized cholesteric blue phases [J]. *Applied Physics Express*, 2009, 2(12): 121501.

[57] WANG L, HE W L, WANG Q, *et al*. Polymer-stabilized nanoparticle-enriched blue phase liquid crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry* C, 2013, 1(40): 6526-6531.

[58] 王萌,杨槐.碳纳米管掺杂聚合物稳定蓝相液晶的电场响应性能[J].应用化学,2018,35(8):969-971.
WANG M, YANG H. Electrically responsive properties of carbon nanotube-doped polymer-stabilized blue phase [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2018, 35(8): 969-971. (in Chinese).

[59] XU X W, ZHANG X W, LUO D, *et al*. Low voltage polymer-stabilized blue phase liquid crystal reflective display by doping ferroelectric nanoparticles [J]. *Optics Express*, 2015, 23(25): 32267-32273.

[60] XU X W, LIU Z, LIU Y J, *et al*. Electrically switchable, hyper-reflective blue phase liquid crystals films [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(3): 1700891.

[61] LIN Y H, CHEN H S, CHIANG T H, *et al*. A reflective polarizer-free electro-optical switch using dye-doped polymer-stabilized blue phase liquid crystals [J]. *Optics Express*, 2011, 19(3): 2556-2561.

[62] CASTLES F, MORRIS S M, HUNG J M C, *et al*. Stretchable liquid-crystal blue-phase gels [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(8): 817-821.

[63] YANG J J, ZHAO W D, YANG Z, *et al*. Photonic shape memory polymer based on liquid crystalline blue phase films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(49): 46124-46131.

[64] CHEN Y, WU S T. Electric field-induced monodomain blue phase liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(17): 171110.

[65] YAN J, LIN J B, LI Q, *et al*. Influence of long-lasting electric field on the formation of monodomain polymer stabilized blue phase liquid crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125(2): 024501.

[66] NAYEK P, JEONG H, PARK H R, *et al*. Tailoring monodomain in blue phase liquid crystal by surface pinning effect [J]. *Applied Physics Express*, 2012, 5(5): 051701.

[67] LI W H, HU D C, LI Y, *et al*. Fringing field-induced monodomain of a polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(24): 241105.

[68] SCHLAFMANN K R, WHITE T J. Retention and deformation of the blue phases in liquid crystalline elastomers

[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4916.

[69] LIN J D, WANG T Y, MO T S, *et al*. Wide-band spatially tunable photonic bandgap in visible spectral range and laser based on a polymer stabilized blue phase [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 30407.

[70] HU W, SUN J, WANG Q, *et al*. Humidity-responsive blue phase liquid-crystalline film with reconfigurable and tailored visual signals [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(43): 2004610.

[71] 纪宇帆，蔡锋，于海峰.液晶聚合物的表面形貌光调控研究进展[J].应用化学，2021，38(10)：1226-1237.
JI Y F, CAI F, YU H F. Research progress on photoswitchable surface topography of liquid crystalline polymer [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1226-1237. (in Chinese).

[72] GE J P, YIN Y D. Responsive photonic crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(7): 1492-1522.

[73] HUR S T, LEE B R, GIM M J, *et al*. Liquid-crystalline blue phase laser with widely tunable wavelength [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(21): 3002-3006.

[74] CAO W Y, MUÑOZ A, PALFFY-MUHORAY P, *et al*. Lasing in a three-dimensional photonic crystal of the liquid crystal blue phase II [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 111-113.

[75] YOKOYAMA S, MASHIKO S, KIKUCHI H, *et al*. Laser emission from a polymer-stabilized liquid-crystalline blue phase [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(1): 48-51.

[76] CHEN C W, JAU H C, WANG C T, *et al*. Random lasing in blue phase liquid crystals [J]. *Optics Express*, 2012, 20(21): 23978-23984.

[77] CHEN C W, LI C C, JAU H C, *et al*. Electric field-driven shifting and expansion of photonic band gaps in 3D liquid photonic crystals [J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(11): 1524-1531.

[78] WANG M, ZOU C, SUN J, *et al*. Asymmetric tunable photonic bandgaps in self-organized 3D nanostructure of polymer-stabilized blue phase I modulated by voltage polarity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(46): 1702261.

[79] BEDOLLA PANTOJA M A, ABBOTT N L. Surface-controlled orientational transitions in elastically strained films of liquid crystal that are triggered by vapors of toluene [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(20): 13114-13122.

[80] MULDER D J, SCHENNING A P H J, BASTIAANSEN C W M. Chiral-nematic liquid crystals as one dimensional photonic materials in optical sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry* C, 2014, 2(33): 6695-6705.

[81] LAI Y T, KUO J C, YANG Y J. A novel gas sensor using polymer-dispersed liquid crystal doped with carbon nanotubes [J]. *Sensors and Actuators* A: *Physical*, 2014, 215: 83-88.

[82] YANG Y, KIM Y K, WANG X, *et al*. Structural and optical response of polymer-stabilized blue phase liquid crystal films to volatile organic compounds [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(37): 42099-42108.

[83] GU L L, CHEN X N, JIANG W, *et al*. Fringing-field minimization in liquid-crystal-based high-resolution switchable gratings [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(20): 201106.

[84] YAN J, LI Y, WU S T. High-efficiency and fast-response tunable phase grating using a blue phase liquid crystal [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(8): 1404-1406.

[85] YUAN Y C, LI Y, CHEN C P, *et al*. Polymer-stabilized blue-phase liquid crystal grating cured with interfered visible light [J]. *Optics Express*, 2015, 23(15): 20007-20013.

[86] HE Z H, CHEN C P, ZHU J L, *et al*. Electrically tunable holographic polymer templated blue phase liquid crystal grating [J]. *Chinese Physics* B, 2015, 24(6): 064203.

[87] ZHU J L, LU J G, QIANG J, *et al*. 1D/2D switchable grating based on field-induced polymer stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(3): 033101.

[88] LIN Y T, JAU H C, LIN T H. Polarization-independent rapidly responding phase grating based on hybrid blue phase liquid crystal [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(6): 063103.

[89] MANDA R, PAGIDI S, HEO Y J, *et al*. Polymer-stabilized monodomain blue phase diffraction grating [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(9): 1901923.

[90] MANDA R, PAGIDI S, BHATTACHARYA S S, *et al*. Ultra-fast switching blue phase liquid crystals diffraction grating stabilized by chiral monomer [J]. *Journal of Physics* D: *Applied Physics*, 2018, 51(18): 185103.

[91] WU Y H, LIN Y H, LU Y Q, *et al*. Submillisecond response variable optical attenuator based on sheared polymer network liquid crystal [J]. *Optics Express*, 2004, 12(25): 6382-6389.

[92] ZHU G, WEI B Y, SHI L Y, *et al*. A fast response variable optical attenuator based on blue phase liquid crystal [J]. *Optics Express*, 2013, 21(5): 53.

作者简介：



崔永丰(1995—)，男，甘肃天水人，硕士研究生，2017 年于南昌大学获得学士学位，主要从事液晶材料，高通量制备及高通量检测等的相关研究。E-mail: 2485953184@qq.com



何万里(1980—)，男，四川宜宾人，博士，副教授，2009 年于北京科技大学获得博士学位，主要从事功能高分子材料、液晶材料与光学器件、蓝相液晶复合材料等领域的研究。E-mail: hewanli@mater.ustb.edu.cn



王　浩(1997—)，男，安徽六安人，硕士研究生，2018 年于安徽工业大学获得学士学位主要从事液晶材料，聚合物稳定蓝相液晶材料及其光学薄膜的相关研究。E-mail: WHAISD1314 @ 163.com