文章编号： 1008-9357(2021)01-0049-17 DOI： 10.14133/j.cnki.1008-9357.20200713001

聚合物稳定液晶材料研究进展

张 洋[1]， 杨卫平[1]， 赵 威[2,3]， 李 明[1]， 周国富[2,3,4]

（1. 云南师范大学太阳能研究所，昆明 650500；2. 华南师范大学-荷兰埃因霍温理工大学响应型材料与器件集成国际联合实验室，国家绿色光电子国际联合研究中心，广州 510006；3. 华南师范大学，华南先进光电子研究院，广东省光信息材料与技术重点实验室&彩色动态电子纸显示技术研究所，广州 510006；4. 深圳市国华光电科技有限公司，广东 深圳 518110）

摘 要： 聚合物稳定液晶材料在显示传感、温度调控、智能材料等方面表现出优异性能，成为液晶材料领域的研究热点。针对向列相液晶、胆甾相液晶、铁电相液晶、蓝相液晶和其他相态液晶，分别介绍了聚合物网络在不同相态液晶中的作用，阐述了不同聚合物稳定液晶材料的特点及光学性能，综述了聚合物稳定液晶材料的研究进展，并指出了聚合物稳定液晶材料面临的机遇和挑战，旨在推进功能材料的发展及利用。

关键词： 聚合物稳定液晶；聚合物网络；液晶；光学性能

中图分类号： O753.2 **文献标志码：** A

Research Advance in Polymer Stabilized Liquid Crystals

ZHANG Yang[1], YANG Weiping[1], ZHAO Wei[2,3], LI Ming[1], ZHOU Guofu[2,3,4]

（1. Solar Energy Research Institute, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 2. SCNU-TUE Joint Research Lab of Device Integrated Responsive Materials (DIRM), National Center for International Research on Green Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Information Materials and Technology & Institute of Electronic Paper Displays, South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 4. Shenzhen Guohua Optoelectronics Tech. Co. Ltd., Shenzhen 518110, Guangdong, China）

Abstract: Polymer stabilized liquid crystals (PSLCs) can help stabilize a variety of microscopic liquid crystalline structures. Generally formed by polymerization in the liquid crystals (LCs), the polymer network can replicate the liquid crystalline order of the LCs. A rich selection of reactive monomers, of isotropic or anisotropic molecular shape, can be utilized for fabricating PSLCs. The presence of polymer networks can stabilize the disclination defects, broaden the temperature range of the LC phase, and improve the electro-optic properties of the devices. PSLCs present excellent performances in the applications such as display, sensing, temperature control, light modulator and smart windows. As a category of smart materials, PSLCs have demonstrated great potential for future smart life, therefore has attracted lots of attention in related research fields. This review introduces the PSLCs materials with different phases, including nematic, cholesteric, ferroelectric, blue phase, and

收稿日期： 2020-07-13

基金项目： 国家重点研发计划项目（2020YFE0100200）；广州市科技计划（2019050001）；广东省自然科学基金（2018A030313929）；国家“111”计划光信息创新引智基地；云南院士专家工作站（202005AF150028）

作者简介： 张 洋（1991—），男，博士生，主要研究方向为聚合物稳定液晶。E-mail: yangzhang1114@126.com

通信联系人： 赵 威，weizhao@m.scnu.edu.cn；李 明，lmllldy@126.com

引用格式： 张 洋，杨卫平，赵 威，等. 聚合物稳定液晶材料研究进展［J］. 功能高分子学报，2021，34（1）：49-65.

Citation: ZHANG Yang, YANG Weiping, ZHAO Wei, *et al*. Research Advance in Polymer Stabilized Liquid Crystals［J］. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(1): 49-65.

other LC phases. The characteristics and optical performances of PSLCs are described in detail, with the function of polymer networks in different PSLCs specially emphasized and explained. The research progress of in the field is reviewed, and the opportunities and challenges faced by PSLCs materials are pointed out, aiming to promote the development and utilization of polymeric functional materials.

Key words: polymer stabilized liquid crystal; polymer network; liquid crystal; optical performance

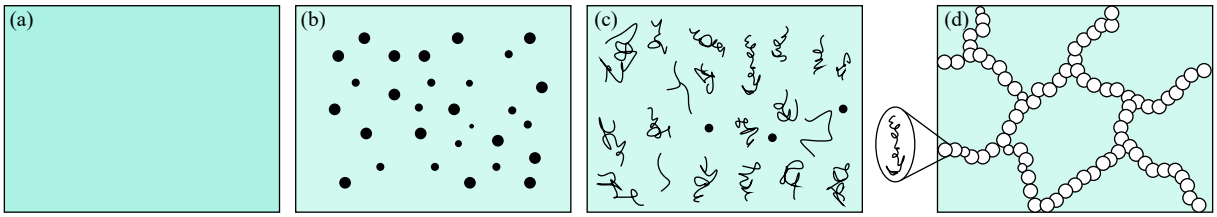
液晶是一类被人熟知的软物质材料[1, 2], 它是处于固态和液态之间的一种中间态, 既表现出晶体的各向异性, 又具有液体的流动性。根据分子的排列方式即液晶相态, 液晶可分为向列相液晶(NLC)、胆甾相液晶(CLC)、近晶相液晶(SLC)和蓝相液晶(BPLC)等[3]。各类液晶由于结构的不同, 表现出各自独特的光学性质[4-8]。同时液晶材料对各种外界条件(热、电、光、磁等)的变化非常敏感, 因此在显示领域、光电转换材料、生物膜和刺激响应性智能材料等方面都有重要应用[9-13]。

为了进一步提升液晶材料的功能性, 研究人员在液晶体系中引入了聚合物。聚合物/液晶体系主要分为两大类: 聚合物分散液晶和聚合物稳定液晶。聚合物分散液晶中聚合物质量分数通常大于 30%, 液晶形成微滴分散在连续的聚合物基体中。通常采用加热或紫外光照射的方式, 在由单体和液晶形成的均一初始混合物中引发单体聚合形成聚合物, 聚合物和液晶之间发生相分离, 由此得到聚合物分散液晶[14-19]。与之相对, 聚合物稳定液晶中液晶为主体, 聚合物网络对液晶起到锚定作用。由于聚合物含量低, 所形成的器件具有阈值电压低、响应速率快、可视角度大等优势, 广泛应用在显示、智能窗、温度传感器、光调制器和微透镜阵列等领域[20-23]。聚合物稳定液晶材料体系可以有效增加液晶材料的稳定性, 提升液晶材料的光电性能。本文围绕不同的液晶材料类别, 对聚合物稳定液晶进行相关介绍。

1 聚合物稳定液晶材料

聚合物稳定液晶材料体系的基本思想是利用聚合物稳定微观的液晶结构。通常液晶为连续相, 聚合物由单体聚合形成且质量分数小于 10%。聚合前, 液晶和单体通过取向层、外场或自身结构保持特定的取向。经紫外光聚合后, 单体形成聚合物网络的同时保持了特定液晶结构的形貌。由于液晶分子与聚合物网络之间存在弹性相互作用, 因此在撤去外场时可以获得更快的响应速率[24]。以 CLC 为例, CLC 在电场作用下由平面态转变为焦锥态, 撤销电场后, CLC 由焦锥态重新回到平面态需要几分钟、几个小时甚至是几天, 而利用聚合物稳定的 CLC 完成这个过程仅需要几毫秒。同时, 聚合物网络能够有效地稳定某些液晶相的缺陷, 拓宽液晶相存在的温度范围[25]。

在聚合物稳定液晶中, 常采用丙烯酸酯类单体形成聚合物网络, 其形成过程如图 1 所示。将少量的单体掺入液晶中形成均一分布的液晶混合物(图 1(a)), 采用加热或紫外光照射的方式诱导聚合反应发生, 单体聚合形成高分子, 反应进行到一定程度时, 高分子和液晶开始发生相分离(图 1(b))。随着聚合时间的增加, 高分子分子量持续增加(图 1(c)), 直至形成聚合物网络(图 1(d))。聚合反应终止后, 聚合物网络形貌得以保持, 由此得到聚合物稳定液晶。聚合物稳定液晶的光电特性与聚合物网络的形貌紧密相关, 而聚合物网络的形



a—Uniform distribution of monomers in liquid crystals (Blue background); b—Phase separation of polymers and liquid crystals; c—Polymer chains continue to grow; d—Polymer chains form polymer network

图 1 聚合物网络形成过程

Fig. 1 Formation process of polymer network

貌主要由单体的分子结构[26, 27]、单体的浓度[28]、不同种类单体的混配[29]、光引发剂的浓度[30]、紫外光线强度[31]以及聚合温度[32] 等因素决定。

2　聚合物稳定液晶材料的分类

随着液晶材料研究的不断发展, 人们对聚合物稳定液晶材料体系的研究更加深入。根据液晶种类的不同, 聚合物稳定液晶材料可分为: 聚合物稳定向列相液晶(PSNLC)、聚合物稳定胆甾相液晶(PSCLC)、聚合物稳定铁电相液晶(PSFLC)、聚合物稳定蓝相液晶(PSBPLC)及其他聚合物稳定液晶。

2.1　聚合物稳定向列相液晶

1989 年, Broer 及荷兰飞利浦研究实验室创造性地提出 PSNLC 的概念[33]。在 PSNLC 中, NLC 为主体, 其在取向层的作用下沿着同一个方向排列, 液晶单体与光引发剂经紫外光诱导形成聚合物网络。根据取向方向的不同, 可分为平行取向[34] 和垂直取向[28], 两种取向方式的 PSNLC 其工作原理基本相似。以垂直取向的 PSNLC 为例, 在不施加电场时, 液晶分子呈现单畴态, 光线可以顺利通过呈现透明状态的器件; 当施加电场后, 液晶分子在电场的作用下会发生偏转, 而聚合物网络会阻止液晶分子自由偏转, 在电场力和弹性力的作用下液晶分子以随机取向的方式分布在聚合物网络中, 呈现多畴态, 入射光被强烈散射, 器件表现为不透明状态, 如图 2 所示。

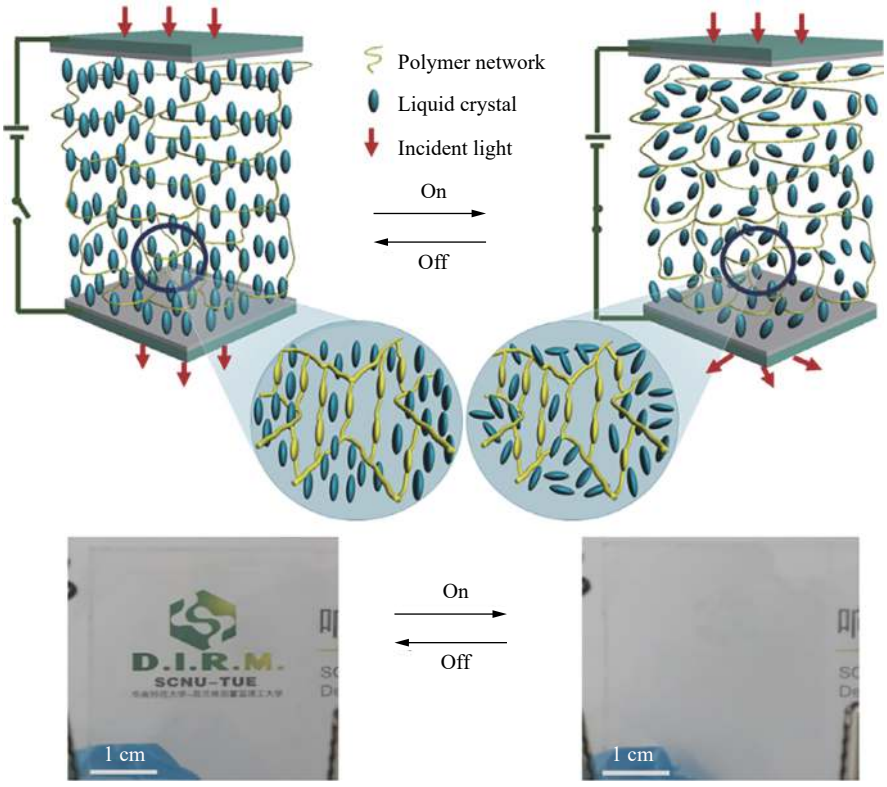
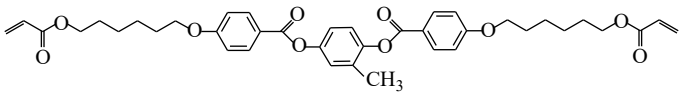


图 2　垂直取向的 PSNLC 工作原理示意图及实物图[28]

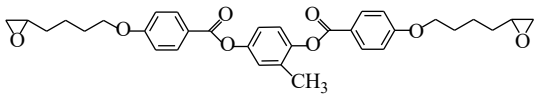
Fig. 2　Schematic of working principle and photos of PSNLC with homeotropic alignment[28]

在 PSNLC 中, 单体常常采用 1,4-双 [4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基]-2-甲基苯(RM82)(图 3(a))这类具有液晶性的双丙烯酸酯单体。单体中的介晶基元使每个单体分子与其周围 NLC 分子取向方向一致, 柔性烷基链使得相邻的介晶基元在聚合过程中可保持彼此平行对齐, 形成的聚合物网络复制了 NLC 在液晶盒中的取向结构[27], 如图 3(c)所示。双丙烯酸酯单体使得聚合物网络发生交联形成弹性网络结构, 一方面在施加电场时能够限制液晶分子的旋转; 另一方面在撤销电场后, 网络的弹性力能够使得 NLC 分子快速回到初始排列状态。在以往的研究中, 几乎所有的 PSNLC 的制备都是基于具有液晶性的双丙烯酸酯单体在 NLC 中的

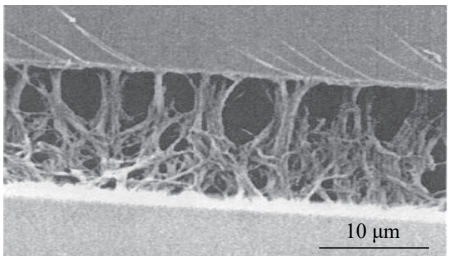
自由基聚合。然而，双丙烯酸酯单体在发生自由基聚合过程中具有较大的体积收缩率，并且容易受到氧气阻聚的作用。Shen 等[35, 36]通过环氧单体 E6M(图 3(b))实现了阳离子聚合，解决了上述问题，为制备 PSNLC 提供了新的途径。



(a) **RM82**



(b) **E6M**



(c) Polymer network

图 3 (a)RM82 的单体结构[28]；(b)E6M 的单体结构[35]；(c)PSNLC 中聚合物网络结构的扫描电镜图片(液晶已通过溶剂浸泡的方法被移去)[27]

Fig. 3 (a) Chemical structure of RM82[28]; (b) Chemical structure of E6M[35]; (c) Scanning electron micrograph of polymer network in PSNLC(the liquid crystal has been removed by solvent)[27]

聚合物网络是 PSNLC 中的一个重要组成部分。在紫外光诱导下，单体会逐渐形成聚合物纤维，当聚合物纤维到达一定浓度时会聚集起来形成聚合物纤维束，聚合物纤维束也会包含少量的 NLC 分子，如图 4(a)所示[37]。研究人员探索了单体结构、单体浓度、固化光强和固化温度等因素与聚合物网络之间的关系[27, 37, 38]，这些因素影响了聚合物纤维束的尺寸和聚合物纤维束与束之间的间距，而对聚合物纤维束的形貌并没有影响。当固化温度较高时，单体在液晶混合物中的扩散变快，在发生相分离过程中，更多的聚合物纤维聚集到一起形成更粗的聚合物纤维束，聚合物纤维束的直径(D_b)变大。当单体浓度较高时，聚合物纤维束形成了密集的聚合物网络，聚合物纤维束与束之间的间距(L_b)变小。在 PSNLC 中主要存在两种聚合物纤维

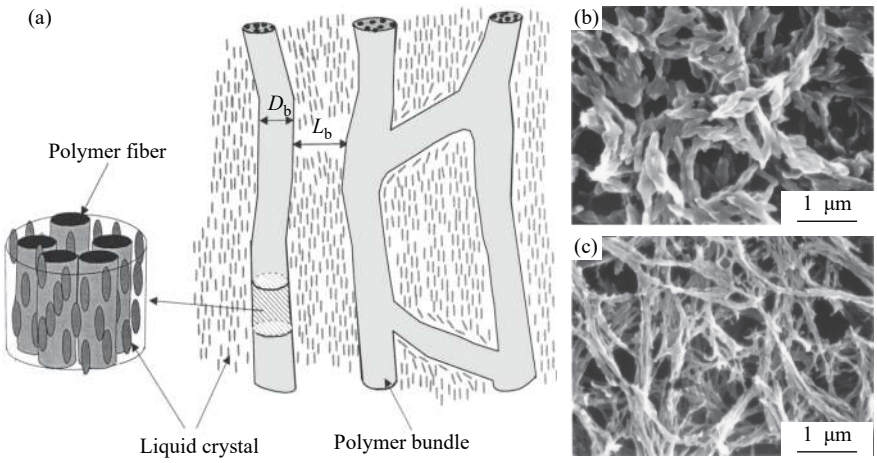


图 4 (a)PSNLC 中聚合物纤维束的模型示意图[37]；(b)米粒状和(c)光滑聚合物纤维束的扫描电镜图片[39]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of the polymer bundle model in PSNLC[37]; Scanning electron micrographs of (b) rice-grain-like polymer bundles and (c) smooth polymer bundles[39]

束的形貌, Dierking 等[39] 研究表明单体溶解度是影响聚合物纤维束形貌的主要因素。米粒状的聚合物纤维束是由难溶单体造成的, 这种聚合物纤维束的形成实际上是单体的沉淀聚合过程, 由于单体结构与聚合物结构相似, 未反应的单体分子更易溶在相分离的聚合物中, 这导致形成长圆形米粒状结构的聚合物纤维束(图 4(b)); 而易溶的单体长时间溶于 NLC 中, 形成连续的、平滑的聚合物纤维束形貌(图 4(c))。同时, 聚合物网络结构也提供了一定的力学强度, 周国富团队在此基础上对柔性 PSNLC 器件的制备方面进行了一些探索[40]。

阈值电压和响应时间是 PSNLC 器件的重要参数。为了定量分析聚合物网络对阈值电压及响应时间的影响, Yang 等[41] 用唯象模型推导出阈值电压和响应时间的表达式。阈值电压通过聚合物施加的校准场($\boldsymbol{E}_\mathrm{p}$)来表示, $\boldsymbol{E}_\mathrm{p}$ 与聚合物纤维束的半径(R)和聚合物网络的体积分数(c_p)有关。为了解释各向异性聚合物网络和 NLC 之间的相互作用, 在自由能(f)中引入一个附加项(f_p), 具体如式(1, 2)所示:

$$f = \frac{1}{2}\left[k\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 - \left(1+\frac{8}{\pi^2}\right)\varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2\right]\left(\frac{\theta_0}{2}\right)^2 \tag{1}$$

$$f_\mathrm{p} = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon(\boldsymbol{E}_\mathrm{p}\cdot\boldsymbol{n})^2 \tag{2}$$

其中: k 为弹性常数, L 为相邻聚合物纤维束的距离, ε_0为真空介电常数, $\Delta\varepsilon$为介电各向异性, E 为电场强度, θ_0 为对应电场下液晶分子转动的角度, $\boldsymbol{n}$为液晶指向矢。利用欧拉-拉格朗日方法对自由能表达式求导, 在边界条件下, 阈值电压(V_c)可以表示为:

$$V_\mathrm{c} \approx V_0\left(1+\frac{c_\mathrm{p}d^2}{2\pi R^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

式中: V_0是弗里德里克斯阈值电压, d是盒厚。式(3)表明, 当单体浓度增加时, 聚合物网络的体积分数也会增加, 器件的阈值电压将增加。同样, Yang 利用弗朗克弹性理论, 将聚合物网络视为有效场, 推导出响应时间(τ)的表达式:

$$\tau \approx \frac{\tau_0}{1+c_\mathrm{p}(d/R)^2/2\pi} \tag{4}$$

其中: τ_0表示无聚合物稳定的 NLC 的响应时间。由式(4)可知, 响应时间随着单体浓度的增加而减少。Yang 等建立的模型对 PSNLC 的光电性能起到了很好的预测作用, 为设计快速响应且具有可接受阈值电压的器件提供了方向。

截至目前, 围绕 PSNLC 已有丰富的实验与理论系统研究, 较好地揭示了该体系的结构与性能关系。尽管作为智能调光器件应用 PSNLC 具有十分不错的潜力, 但如何进一步降低器件的阈值电压, 提升响应速率, 延长使用寿命, 都是有待解决的问题。

2.2　聚合物稳定胆甾相液晶

CLC 中每一层液晶分子与相邻层液晶分子的排列方向有轻微的扭曲, 一般相差 15°左右, 各层之间通过叠加形成螺旋状结构[42]。分子的取向在旋转 360°后复原, 两个取向方向相同的液晶分子层之间的最小距离称为螺距(P)。由于其独特的分子排列方式, CLC 具有非常多有趣的性质, 比如选择性反射、旋光效应、挠曲电效应及记忆效应[43, 44]。

CLC 通常是由 NLC 混合手性掺杂剂获得的, 螺距可以通过手性掺杂剂的摩尔浓度(c)改变(式(5))。

$$P = 1/(\mathrm{HTP}\times c) \tag{5}$$

其中: HTP 是螺旋扭曲力常数, 取决于手性掺杂剂的特性及其与 NLC 基体的相互作用。CLC 的一个重要特性是对圆偏振光的选择性反射。根据布拉格反射条件, CLC 反射的中心波长(λ_0)为:

$$\lambda_0 = n_\mathrm{avg}P \tag{6}$$

其中: n_avg是平均折射率, $n_\mathrm{avg} = (n_\mathrm{o}+n_\mathrm{e})/2$[45], n_o是寻常光折射率, n_e是非寻常光折射率。则反射带宽($\Delta\lambda$)为:

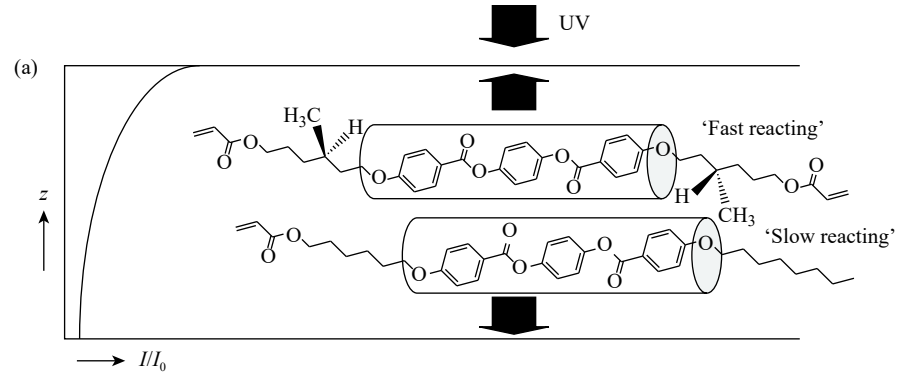
$$\Delta\lambda = (n_\mathrm{e}-n_\mathrm{o})P = \Delta nP \tag{7}$$

在 PSCLC 中, 常采用具有液晶性的单体, 单体形成的聚合物网络复制了 CLC 在空间中的螺旋结构, 起到了

稳定 CLC 的作用。根据 PSCLC 的功能可以将其分为两类: 基于 PSCLC 的宽带反射和基于 PSCLC 的超反射。

2.2.1 基于 PSCLC 的宽带反射 当入射光垂直入射时, 由式(7)可知, 反射带宽$\Delta\lambda$与双折射率Δn和螺距 P 有关。目前常采用的 CLC 材料其最大双折射率仅有 0.3, 反射带宽约为 100 nm, 远远达不到实际需求[45, 46]。然而, 具有高双折射率的 CLC 材料非常难合成, 且稳定性较差, 因此如何制备具有高反射带宽的 PSCLC 引起了研究人员的极大关注。研究人员对增加反射带宽做了大量的研究, 结果表明形成螺距梯度或者产生非均匀的螺距分布是 PSCLC 产生宽带反射的重要机制[47, 48]。

Broer 等[49, 50] 提出分子扩散法制备宽带 PSCLC 反射器件。在初始混合物中将双丙烯酸酯单体、单丙烯酸酯单体、光引发剂和紫外吸收剂混合在一起, 其中双丙烯酸酯单体含有手性基团。当使用紫外光诱导聚合时, 由于紫外吸收剂的存在, 在液晶盒中形成了紫外光强梯度, 顶层的聚合速率比底层快(图 5(a))。由于在体系中存在两种不同官能团数目的单体, 在聚合反应过程中, 双丙烯酸酯单体的聚合反应速率大约是单丙烯酸酯单体的 1 倍, 聚合速率不同诱发了化学势差并进而导致单体分子扩散, 从而在盒子内部形成了浓度梯度, 而双丙烯酸酯同时还起到手性掺杂剂的作用, 因此最终产生了螺距梯度, 使得反射带宽由 40 nm 增加到 350 nm, 实现了对整个可见光谱的反射。同时双丙烯酸酯和单丙烯酸酯反应单体的比例对 PSCLC 上基板的反射色产生影响[51]。基于此方法, Zhang 等[52] 采用含羧基的单丙烯酸酯单体(图 5(b)), 使单丙烯酸酯单体与手性掺杂剂之间具有氢键作用。单丙烯酸酯单体的羧基为质子供体, 手性掺杂剂为质子受体, 两者的浓度呈现正向相关性, 在单丙烯酸酯单体较多的区域, 手性掺杂剂浓度较高, 形成的 CLC 螺距较短。经紫外聚合后, 形成的聚合物网络结构复制了 CLC 的螺距梯度结构, 反射带宽由 200 nm 增加到 1 200 nm。



Intensity gradient of UV light and diffusion direction of monomers

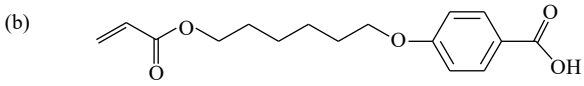


图 5 (a)单体分子扩散示意图[50]; (b)含羧基的单丙烯酸酯的化学结构式[52]

Fig. 5 (a) Schematic diagram showing diffusion direction of monomers[50]; (b) Chemical structure of monoacrylate monomer with carboxyl group[52]

此外, Kim 等[53] 还利用相似相溶原理来提升反射带宽(图 6)。他们在上基板取向层表面涂覆了一层液晶单体 UCL017, 并将与之具有相似化学结构和良好相溶性的非手性液晶单体 UCL001 与 CLC 混合。将样品置于低强度紫外光下时, 由于 UCL001 与 UCL017 的相溶性高于 UCL001 与 CLC 的, 因此 UCL001 从液晶混合物中扩散到上基板表面, 上基板处的 UCL001 浓度高于下基板处的, 可以在上基板附近形成更密集的聚合物网络, 从而形成螺距梯度, 由此增加至少 200 nm 的反射带宽。该实验也为增加反射带宽或实现分层结构提供了新的研究思路。

PSCLC 经紫外光聚合后, 反射带宽虽然有所增加, 但反射带宽被固定下来, 不具备调节的能力, 降低了实用性。近年来, 通过施加直流电压调控 PSCLC 反射带宽的方法成为了研究热点[54, 55]。在电控 PSCLC 体系中, 常采用 RM82 这类双丙烯酸酯液晶单体。当不施加电场时, CLC 的螺距在整个体系中是均匀分布的, 此时能够产生一个窄带反射。当施加直流电场时, 由于聚合物网络通过静电力捕捉极性阳离子而带电, 在电场中聚

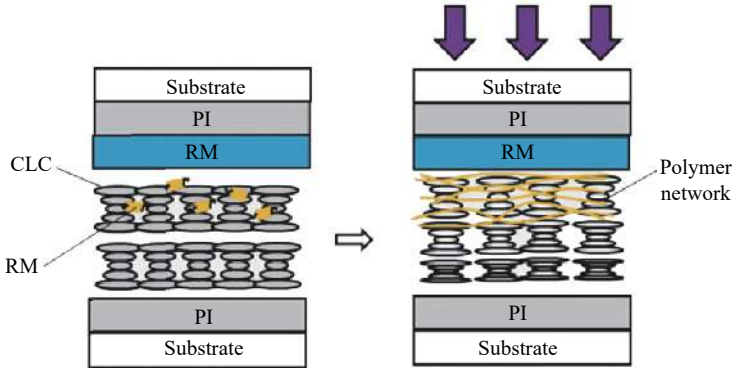


图 6　相似相溶原理产生螺距梯度示意图[53]

Fig. 6　Schematic diagram of pitch gradient induced by similar compatibility principle[53]

合物网络受静电力作用发生平移运动, 导致负极一侧的 CLC 的螺距被压缩, 另一侧的螺距被拉伸, 从而形成了螺距梯度[56], 如图 7 所示。

Yu 等[57] 调节了双丙烯酸酯单体 1,4-双-[4-(3-丙烯酰氧基丙氧基) 苯甲酰氧基]-2-甲基苯(RM257)和单丙烯酸酯单体 4-氰基苯基 4'-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酸酯(RM23)(图 8)的物质的量之比, 研究了单体官能度(f_{av})对反射带宽的影响。单体官能度由式(8)决定:

$$f_{av}=\left(\sum_{i=1}^{2} f_i c_i/M_i\right)\Big/\left(\sum_{i=1}^{2} c_i/M_i\right) \tag{8}$$

其中 f_i 是单体中 C═C 键的数目, 在 RM257 中, f_i = 2, 在 RM23 中, f_i = 1; c_i 是单体浓度; M_i 是单体的分子量。研究表明单体官能度是形成聚合物网络的关键因素, 官能度高的单体具有更多的反应位点, 可以加速聚合反应, 提升网络的交联密度。随着 RM23 浓度的不断增加(单体官能度降低), 通过 SEM 观察到形成的聚合物纤维横向尺寸变大, 如图 8(c)所示。聚合物纤维尺寸变大, 捕获离子的能力变强, 因此聚合物网络截留的离子更多。当施加直流电场时, 聚合物网络受到更大的作用力, 因而产生更大的位移形变, PSCLC 的反射带宽也会变大。当单体官能度太低(f_{av}<1.25)时, 体系中 RM23 占据主导, 形成的聚合物网络交联密度较低, 聚合物网络的位移形变变为非弹性, 反射带宽会减小。因此, 对于电控 PSCLC 体系, 可以通过材料混配和改变聚合条件尽量增大聚合物纤维的尺寸, 以利于提升聚合物网络截留离子的能力, 增加反射带宽。

对聚合物网络结构的设计和调控是决定宽带 PSCLC 反射器件功能的关键因素, 除了上述静态和电控增宽的反射器件, 围绕其他刺激因素(如光、热)的动态调节体系也具有诱人的应用前景, 如何在聚合物网络中引入相应的功能将是未来研究的一个方向。

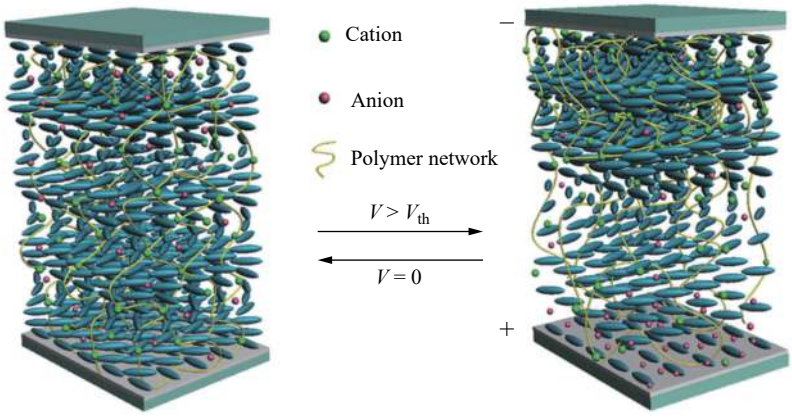


图 7　直流电压调控反射带宽示意图[56]

Fig. 7　Schematic diagram of reflection bandwidth broadening by applying DC voltage[56]

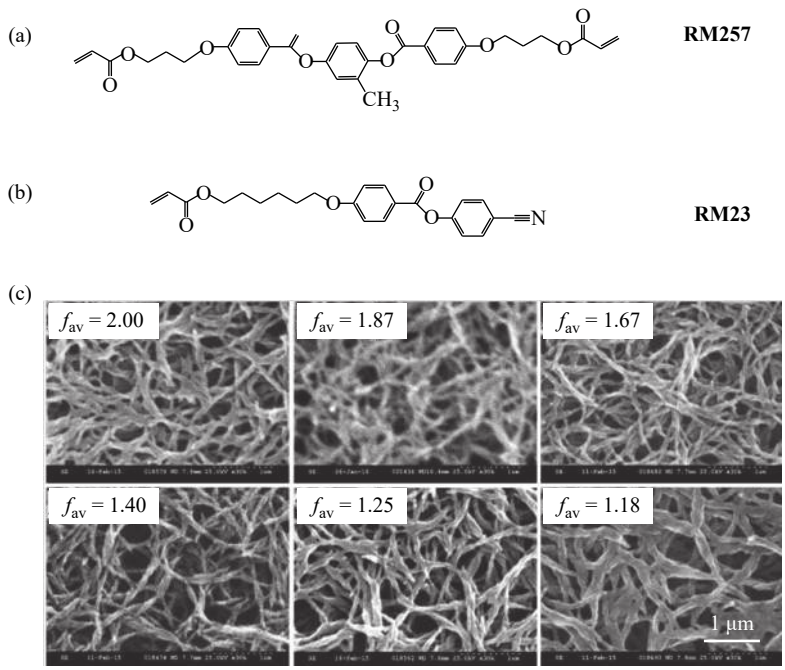


图 8 (a)RM257 与(b)RM23 单体的结构;(c)不同单体官能度下聚合物网络结构的扫描电镜图片[57]

Fig. 8 Chemical structures of (a) RM257 and (b) RM23; (c) SEM images of polymer network with various average monomer functionality [57]

2.2.2 基于 PSCLC 的超反射 在自然界中,甲壳类的昆虫具有丰富多彩的颜色,这是由于胆甾型的结构存在于许多甲壳类昆虫的有机角质中,胆甾型结构能够反射与其旋向相同的圆偏振光,而旋向相反的圆偏振光经过胆甾型结构时没有明显损耗。CLC 具有同样的性质,其对非偏振自然光的最大反射率仅有 50%,通常当 CLC 的反射率超过 50%,突破传统 CLC 的反射极限时,就认为发生了超反射现象[58]。要想提高反射率,就需要制备出两种不同旋向的 CLC[59-61],聚合物网络的记忆效应是最常被采用的策略。先将左旋/右旋 CLC 与双丙烯酸酯类液晶单体混合,经紫外光照射引发聚合固定了单体分子的空间取向,得到的聚合物网络复制了 CLC 的旋向,形成了左旋/右旋的聚合物网络结构。随后利用溶剂将小分子液晶洗出,聚合物网络由于记忆效应仍保持之前形成的左旋/右旋结构。最后填入光学黏合剂 NOA81,将含有不同螺旋结构的两层膜黏附到一起形成柔性 PSCLC 膜,如图 9 所示。此时柔性膜具备了两种不同旋向的螺旋结构,其反射率超过了 50%,实现了超反射[62]。

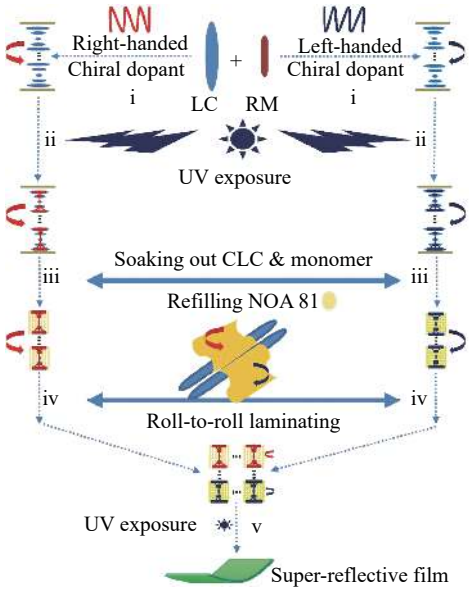


图 9 超反射 PSCLC 膜的制备过程[62]

Fig. 9 Fabrication process of super-reflective PSCLC film[62]

Du 等[63]将右旋 CLC 和液晶单体填入 20 μm 的盒子中,经紫外光照射后形成右旋的聚合物网络结构。将盒子掰开洗出 CLC 后,所得聚合物网络结构厚度约为 10 μm。此时将含有右旋聚合物网络结构的基板与空白基板组装成液晶盒,盒厚为 20 μm,最后填入左旋的双频胆甾相液晶(DFCLC)。聚合物网络对液晶分子有非常强的取向作用,虽然加入了左旋的液晶分子,但是聚合物网络仍然表现出强烈的右旋性,基板下层是左旋的液晶分子,因此表现出超反射特性。在不同频率的电场作用下,DFCLC 显示出双频特性,当施加低频电场时,由于液晶分子表现出正的介电各向异性,液晶分子由平面态转变为焦锥态,使入射光强烈散射;当施加高频电场时,液晶表现出负的介电各向异性,液晶分子由焦锥态切换到平面态,此时器件是透明的,如图 10 所示。该结构制成的器件在可见光波段可实现透明和模糊状态的切换,在红外波段具有超反射的特性,

在设计的红外波段, 中心波段的反射率从 70% 提高到了 99%。虽然上述方法均可以获得具有超反射的 PSCLC 器件, 但制作过程繁琐, 给实际应用带来了困难。因此, 如何采用新方法在 PSCLC 体系中直接构建出两种不同旋向的结构仍有待更多的研究。

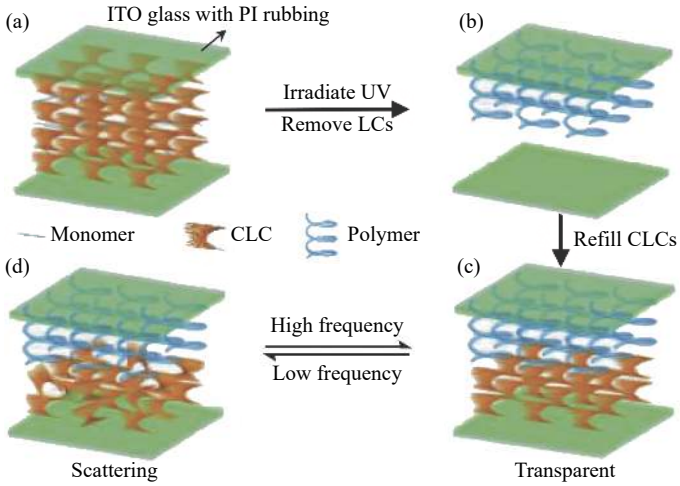


图 10　PSCLC 超反射器件制备过程: (a)右旋 PSCLC, (b)右旋聚合物网络结构; 填入具有相反旋向的 CLC 得到的超反射器件, 可在(c)透明态和(d)模糊态间切换[63]

Fig. 10　Fabrication process of super-reflective PSCLC device : (a) right-handed PSCLC, (b) right-handed polymer network; After refilling CLC of the opposite handedness, the super-reflective device can switch between (c) transparent state and (d) scattering state[63]

2.3　聚合物稳定铁电相液晶

铁电相液晶(FLC)也被称为手性近晶 C 相液晶, 液晶分子在分子层内的排列是无序的, 指向矢($\boldsymbol{n}$)偏离分子层的法线方向, 夹角为 θ。液晶分子可以在夹角为 θ 的锥体上任意转动, 如图 11 所示。FLC 失去了中心对称性, 因此具有自发极化的特征。由于手性分子的原因, 分子的方位角(φ)沿 z 轴均匀增加或减少, 表现出分子的固有螺旋性。FLC 的螺旋结构导致宏观的自发极化为零, 阻碍了 FLC 的应用[64]。直到表面稳定铁电相液晶(SSFLC)技术的出现, FLC 的螺旋特性才被表面锚定所抑制, 在宏观尺度显现出铁电性[65]。研究表明 FLC 具有响应速率快、对比度高和宽视角的特点, 使其一跃成为显示领域的研究热点[66]。

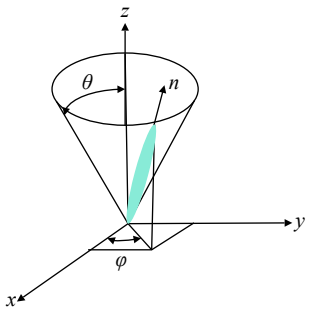
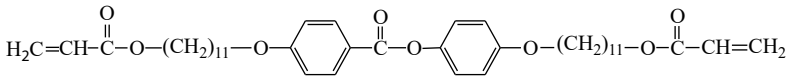


图 11　FLC 分子在空间的坐标示意图

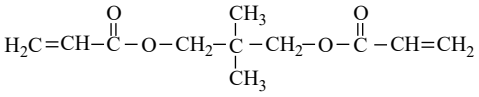
Fig. 11　Schematic diagram of the coordinates of FLC in space

由于 FLC 分子自身排列稳定性较差, 非常容易出现“zigzag”缺陷。即使采用 SSFLC 技术, 对盒厚的要求也较高, 同时, 当外界振动或者温度变化时, 液晶分子排列结构也会发生变化产生缺陷。为此荷兰 Hikmet 教授[67] 提出了 PSFLC 体系, 双丙烯酸酯单体 JL29(如图 12(a))在紫外光照射下形成聚合物网络, 使 FLC 分子由表面锚定转变为体内锚定, 稳定了 FLC 结构, PSFLC 由此得到了发展。为了形成和液晶取向相同的聚合物网络, 通常选择具备液晶性的单体, 将 FLC、液晶单体和光引发剂充分混合后填入液晶盒中。在未施加电场时, 紫外聚合发生在近晶 A 相下, 此时 FLC 为 Bookshelf 结构, 避免了 FLC 出现不同方向的畴。继续降温至工作温度时, FLC 分子排列受到聚合物网络的限制, 能有效阻止 Chevron 结构的出现, 由此形成了没有缺陷的 FLC 分子排列结构[68]。李静等[69] 利用非液晶性的柔性双官丙烯酸酯单体戊二醇双丙烯酸酯(NPGDA)(如图 12(b))代替液晶性单体, 形成的聚合物网络仍然是各向异性的, 与基板摩擦方向平行, 这说明非液晶性单体和液晶性单体形成的网络结构是一致的。在器件的光电性能中观察到可实现连续灰度的“V”字型光电效应, 且在正向电压和反向电压的驱动下透射率均发生了变化。撤销电场时, 因为聚合物网络具有一定的强度和锚定效应, FLC 分子重新回到初始排列状态。由于传统的单体是通过自由基自聚反应形成聚合物网络, 因

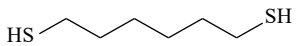
此碳碳双键的转化率不高。邹忠飞等[70]在 NPGDA 中加入少量的巯基化合物 1,6-己二硫醇(如图 12(c)),聚合机理由自由基自聚变为自由基共聚,碳碳双键的转化率从 30% 提升到 84%,降低了 PSFLC 中的单体残留,制备了响应速率在微秒级别,且稳定性好的 PSFLC 器件。用钢球以 0.5 m/s 的速率冲击后器件并未出现缺陷,同时冲击前后的光电性能无明显差异。由此说明聚合物网络能有效稳定 FLC 的结构,避免缺陷的产生,同时聚合物网络提供了一定的力学强度,提升了器件的抗冲击能力,使之变得更实用。



(a) JL29



(b) NPGDA



(c) 1,6-Hexanedithiol

图 12 制备 PSFLC 的单体的结构式:(a)JL29[67],(b)NPGDA[69],(c)1,6-己二硫醇[70]

Fig. 12 Chemical structures of monomers used to prepare PSFLC: (a) JL29[67]; (b) NPGDA[69]; (c) 1,6-Hexanedithiol[70]

反铁电相液晶(AFLC)在结构上与 FLC 有些区别,AFLC 任意两相邻分子层的液晶分子取向均是相反的,因此 AFLC 具有两个 FLC 的稳态和一个 AFLC 的稳态。AFLC 比 FLC 具有更大的光轴,可以有更快的开关速率、更高的对比度[71, 72]。弓形液晶分子自身具备反铁电性,Atorf 等[73]用弓形液晶分子和弓形液晶单体制备了聚合物稳定反铁电相液晶(PSAFLC)。聚合物网络的存在使得 AFLC 液晶相存在的温度区间增加了 10 ℃。在 AFLC 的温度范围内,PSAFLC 显示出比 AFLC 更快的响应速率。当温度大于 80 ℃ 时,PSAFLC 的开启时间低于 0.3 ms,关闭时间低于 0.5 ms,响应速率大大提升。虽然 PSFLC 和 PSAFLC 具备非常多的优点,但是目前如何制备出大尺寸、无缺陷、快响应的器件仍是亟待解决的问题。一方面应该改进工艺水平,寻求在 FLC 工作温度下直接制备的方法;另一方面应该围绕材料体系,在不影响响应速率的前提下提升聚合物网络的强度,稳定 FLC 结构,增强 PSFLC 器件的力学性能。

2.4 聚合物稳定蓝相液晶

BPLC 存在于各向同性相和手性向列相间一个非常窄的温度范围,呈现扭曲双螺旋圆柱结构。BPLC 存在 3 种结构类型:体心立方结构(BP I)、简单立方结构(BP II)和无定型结构(BP III)。在 BPLC 中,圆柱结构按照一定的晶体结构堆积,根据拓扑理论,在这样的结构中,液晶的指向矢不可能在每个地方都匹配,因此产生了向错。然而这些向错并不稳定,导致 BPLC 存在的温度范围非常窄,仅有 1 ～2 ℃[74]。为解决此问题,Kikuchi 等[75]提出使用 PSBPLC 的办法,将单官能团单体、双官能团单体和光引发剂加入到 BPLC 中。少量单体的加入并不会破坏体系形成 BP I相,如图 13(a)所示;此时体系存在大量向错,这些向错为 BPLC 提供了热力学稳定性,如图 13(b)所示。当使用紫外光照射时,聚合产生的高分子能够填充液晶分子双扭曲结构之间的向错区域,这是因为向错区域中的液晶分子指向矢畸变最强,单体倾向于聚集在畸变强的区域降低体系的自由能,聚合后在此区域形成了聚合物纤维束[76],如图 13(c)所示。聚合物网络结构达到了稳定向错的目

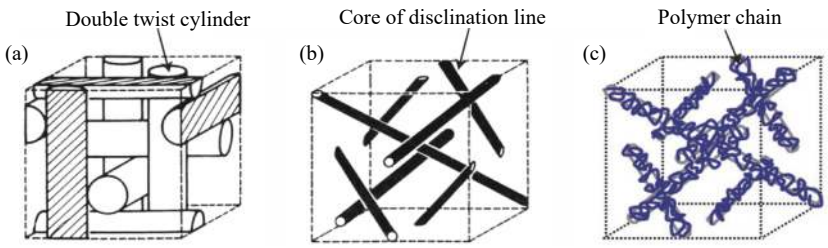


图 13 PSBPLC 的晶胞结构:(a)BP I 中的扭曲双螺旋结构;(b)向错线;(c)PSBPLC 中的聚合物纤维束[75]

Fig. 13 Models of unit cells in PSBPLC: (a) Double twist cylinder in BP I; (b) Disclination lines; (c) Polymer bundles in PSBPLC[75]

的, 从而增加了蓝相的温度范围, 由聚合前的 1 ℃ 扩展到了 60 ℃, 基本覆盖了整个室温。

在 BPLC 的晶体结构中, 局部折射率变化导致了选择性布拉格反射, 因此 BPLC 不一定是蓝色的。其最大布拉格反射波长(λ_B)由式(9)计算:

$$\lambda_B = \frac{2n_{avg}a}{\sqrt{h_m^{\ 2} + k_m^{\ 2} + l_m^{\ 2}}} \tag{9}$$

其中: n_{avg}是平均折射率, a是 BPLC 的晶体常数, h_m、k_m、l_m是晶面的米勒指数。在 BP I中, $a = P$; 在 BP II中, $a = P/2$。当螺距P逐渐减小时, 反射波长也由红色向蓝色移动。

BPLC 具有许多特殊的性质((1)亚毫秒级的响应速率; (2)自身的自组装特性, 不需要取向层; (3)在暗场下光学性能各向同性, 宽视角; (4)3D 晶格特性, 晶格参数易于调整), 使得 BPLC 在显示器件领域和可调式光子晶体领域具有非常大的发展潜力, 而且聚合物网络可以拓宽 BPLC 的温度范围, 在室温环境下蓝相可以稳定存在, 使得 BPLC 成为近 20 年研究的主要液晶材料[77-79]。

宏观上, PSBPLC 可以看做是克尔介质。在低电场条件下可以用克尔效应来表示电场致双折射率$\Delta n(E)$:

$$\Delta n(E) = \lambda K E^2 \tag{10}$$

其中: λ是波长, K是克尔常数, E是电场强度。为了更加准确地描述克尔效应。Yan 等[80] 提出了一个扩展的克尔模型,

$$\Delta n(E) = \Delta n_s[1 - \exp(-(E/E_s)^2)] \tag{11}$$

其中: Δn_s是饱和双折射率, E_s是饱和电场强度。

根据 Gerber 模型, 克尔常数由液晶的双折射率、介电各向异性、弹性常数和螺距决定,

$$K = \frac{\Delta n_s}{\lambda E_s^2} \approx \frac{\Delta n \Delta\varepsilon}{k} \cdot \frac{\varepsilon_0 P^2}{\lambda(2\pi)^2} \tag{12}$$

由克尔效应可知, 工作电压V_0与$1/\sqrt{K}$成正比。结合式(12), 克尔常数在 PSBPLC 中是一个非常重要的参数。要想获得一个相对低的工作电压就需要一个大的克尔常数, 可以通过使用具有较大Δn和$\Delta\varepsilon$的液晶、减小弹性常数和增加螺距来实现。在 PSBPLC 中, 由于聚合物网络的存在, 即使采用$\Delta\varepsilon$很大的液晶材料, 改变液晶的取向排列依然非常困难, 这无疑会增加驱动电压; 液晶材料的双折射率一般在 0.3 左右, 具有更大双折射率的液晶中通常存在不饱和键, 不够稳定; 增大 BPLC 的螺距会导致布拉格反射波长进入可见光区域。结合式(12)和式(13)可知, 通过减小弹性常数和增加螺距的方法增大克尔常数的同时也会增加 PSBPLC 的弛豫时间(τ_r)。

$$\tau_r = \frac{\gamma_1 P^2}{k(2\pi)^2} \tag{13}$$

其中: γ_1为 BPLC 的黏度。综上所述, 为实现低工作电压和快速响应, 需要综合考虑 PSBPLC 中的各种因素[81]。

制备 PSBPLC 常用的单体有丙烯酸异辛酯(EHA)、2-丙烯酸十二烷基酯(C12A)、RM257 和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)(图 14), 聚合单体的结构会影响聚合物网络的形貌[82]。在这些单体中, TMPTA 含有 3 个官能团, 能够形成强度较高的聚合物网络, 响应速率快, 但同时会增加驱动电压。采用 C12A 和 EHA 这类单官能团的单体虽然能有效降低驱动电压, 但是由于其聚合形成线性的柔性链, 导致聚合物网络强度较弱, 带来较大的磁滞效应及残留双折射问题, 因此 PSBPLC 通常选用不同官能团数目的单体混配来改善器件的性能。Zhu 等[83] 研究了单体(等质量的 C12A、*N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、*N*-丙烯酰吗啉(ACMO)和 TMPTA 与 RM257 混配)对 PSBPLC 的影响。从理论上说, 官能团数目越多, 网络强度越高; 含有环的结构比线性结构形成的聚合物网络刚性更高; 环上的杂元素越多, 聚合物强度越弱, 所以不同单体形成的聚合物网络的强度从强到弱依次为: TMPTA、NVP、ACMO、C12A。研究表明, 虽然采用了不同官能团的单体, 但是当单体浓度相同时, 4 个样品的蓝相稳定存在的温度范围并无差异。对 PSBPLC 的光电性能进行比较, PSBPLC 的驱动电

压 TMPTA>NVP>ACMO>C12A, 克尔常数 TMPTA<NVP<ACMO<C12A, 说明随着聚合物网络结构强度的增加, 聚合物网络和液晶之间存在非常大的锚定能, 液晶分子在网络的束缚下需要更高的电压发生转动, 增大了体系中的弹性常数, 降低了克尔常数, 增加了驱动电压, 提高了响应速率。同时聚合物网络的形变应力取决于其强度, TMPTA 形成的聚合物网络具有较强的韧性, 在高驱动电压下很难发生形变, 即使发生形变, 在撤去电场时, 聚合物网络也容易恢复到初始形貌, 从而抑制了磁滞效应; 而 C12A 样品网络强度最弱, 因此磁滞效应最强。Emine[84] 发现具有长柔性间隔基的单体能够增加蓝相的温度范围, 这是因为单体的柔性间隔基与液晶分子有较好的相溶性, 同时长柔性间隔基使得形成的聚合物网络刚性降低, 为 PSBPLC 的自组装提供了更大的构象自由度。

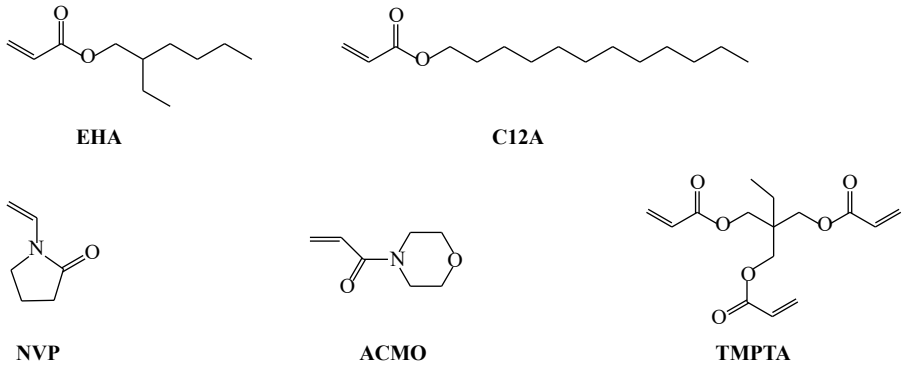


图 14 PSBPLC 常用单体化学结构式[82, 83]

Fig. 14 Chemical structures of monomers commonly used in PSBPLC[82, 83]

Li 等[85] 合成了一种新型手性单体 C5011, 其化学结构式如图 15(a)所示。在反射波长相同时, 含 C5011 的样品具有更大的克尔常数, 如图 15(b)所示。这主要是由于手性单体的引入会相对降低手性掺杂剂的含量, 使得有效弹性常数下降, 从而增大克尔常数, 降低工作电压, 但弹性常数的降低也导致了磁滞效应增大。Yang 等[86] 合成了一种弓形液晶单体, 如图 15(c)所示, 并将弓形液晶单体混入到 BPLC 中。经紫外光聚合后,

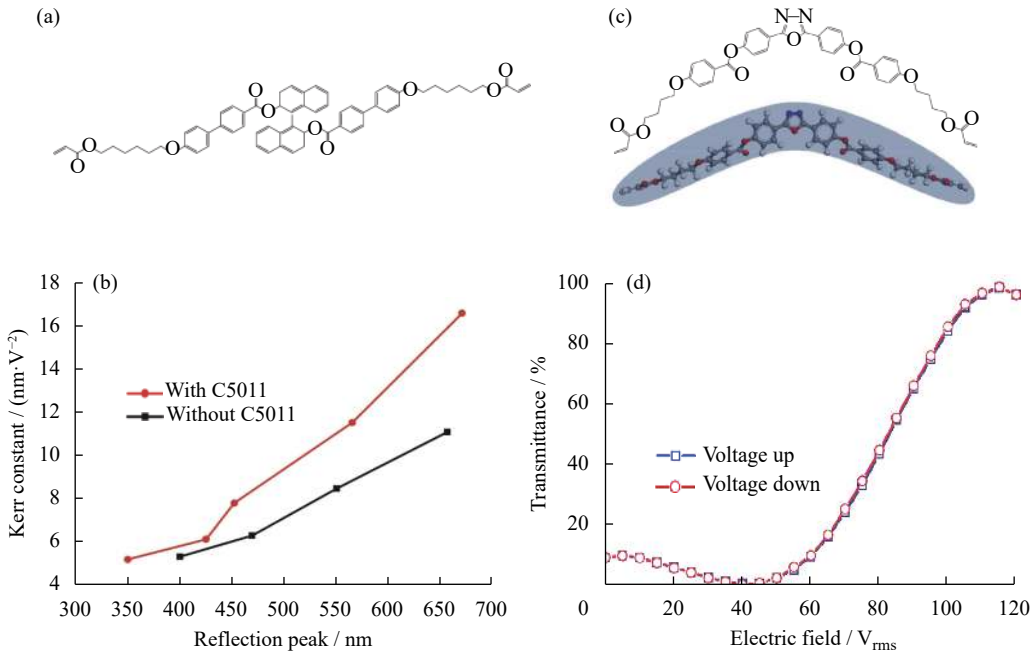


图 15 (a)手性单体 C5011 的结构式[85]; (b)含 C5011 和不含 C5011 样品的克尔常数[85]; (c)弓形液晶单体的结构式[86]; (d)不同电压下样品的透过率[86]

Fig. 15 (a) Chemical structure of chiral monomer C5011[85]; (b) Kerr constants of the samples with and without C5011[85]; (c) Chemical structure of bent-core liquid crystal monomer[86]; (d) Transmittance-voltage performance of the sample[86]

PSBPLC 温度为 14~72 ℃, 覆盖了室温范围。由于弓形液晶单体的交联密度较低, 弹性常数较小, 该体系的克尔常数仅为 1.71 nm/V^2, 工作电压较高。但是其响应时间仍为微秒级别且无磁滞现象, 如图 15(d)所示, 说明在强电压下 PSBPLC 仍然保持优异的立方堆积稳定性, 未发生晶格畸变。上述实验表明, 通过对单体材料的设计可进一步优化 PSBPLC 的光电性能。

Hsieh 等[87]用含氟的丙烯酸酯替代部分三官能团的丙烯酸酯单体。由于氟的强电负性, 使得含氟丙烯酸酯单体降低了 BPLC 与聚合物之间的界面张力, 形成的聚合物网络与 BPLC 的相互作用和阻碍作用减小, 在聚合物和 BPLC 中起到了一定的“润滑作用”, 从而降低了 PSBPLC 的驱动电压。PSBPLC 的自由能(F)为:

$$F = \alpha(T_{\mathrm{iso}} - T)\pi R^2 + 2\sigma\pi R - \pi k + \frac{1}{4}k\ln(r_{\max}/r) \tag{14}$$

其中: α为玻尔兹曼常数, T_{iso}为各向同性温度, T为温度, k为弹性常数, σ为表面张力, $r_{\max}$为向错线最大半径, r为向错线半径。由式(14)可知, 表面张力的降低使 PSBPLC 的自由能降低, 从而有利于晶格的稳定, 抑制晶格畸变, 极大减弱磁滞效应。由此可见, 含氟单体对于降低 PSBPLC 的驱动电压作用明显。

2.5　其他聚合物稳定液晶

除上述液晶材料采用聚合物稳定体系外, 还有一些聚合物稳定液晶材料表现出优越的特性。球相液晶(SPLC)是一种介于各向同性相与蓝相或各向同性相与手性向列相之间的液晶相, 它由三维扭曲球体和不稳定的向错组成。在三维球体中,双扭结构的尺寸在不断减少, 液晶分子的指向矢被扭曲, 最终形成点缺陷。由于存在不稳定的向错, SPLC 存在于一个非常窄的温度区间, 通常只有几度[88, 89]。基于 PSBPLC 的原理, 聚合物同样可以稳定 SPLC 中的向错, 温度区间可达到 80 ℃ 以上, 覆盖了室温范围。

扭曲晶界相(TGB)是由于螺旋度和近晶层之间的竞争形成的受挫相。聚合物稳定扭曲晶界相[90]是一个研究较少的领域, 这主要是由于 TGB 在光学性质上与 CLC 非常相似。不过, TGB 中的聚合物形成了一个离散的螺旋状聚合物网络, 而 CLC 中形成的是连续的螺旋状结构。此外, 在 TGB 中聚合物网络的作用与 PSBPLC 相似, 为缺陷区域提供稳定作用。

3　总结与展望

聚合物稳定液晶材料作为一种功能材料, 已经逐步走进人类的社会生活, 广泛应用于光学、显示、智能窗、传感器等领域。本文综述了各种聚合物稳定液晶材料的研究现状, 介绍了不同聚合物稳定液晶的特点, 详细地阐述了不同单体构成的聚合物网络结构对聚合物稳定液晶的影响。在聚合物稳定液晶材料中, 通过使用具有介晶基元的单体, 形成的聚合物网络能够复制液晶的微观结构, 尤其是液晶分子的特定取向。聚合物网络能够稳定多种结构的液晶相, 使得聚合物稳定液晶呈现出不同的光学特性, 液晶分子与聚合物网络之间的弹性相互作用也帮助提升了响应速率。此外, 聚合物网络的存在也为聚合物稳定液晶材料体系提供了一定的力学强度, 为柔性器件的制备提供了可能。

将聚合物稳定液晶作为电响应器件应用时, 往往无法兼顾对响应时间和驱动电压的优化, 如何寻求平衡成为了重点关注的问题。一方面可以通过在聚合物网络中引入石墨烯、碳纳米管和纤维素纳米晶等材料来增加网络强度, 提升响应速率; 另一方面亦可采用含氟单体来降低聚合物网络与液晶间的弹性力, 如何通过选取合适的材料来满足不同需求仍有待更多的研究。此外, 随着人们对智能材料提出更高的要求, 如何通过合理的材料设计, 简化制备工艺, 降低生产成本, 开发出可围绕不同外界刺激因素进行调控、可实现柔性大尺寸生产、以及性能优异的器件, 仍是聚合物稳定液晶材料未来发展过程中面临的巨大挑战。

参考文献:

[1] KIM D Y, JEONG K U. Light responsive liquid crystal soft matters: Structures, properties, and applications [J]. Liq Cryst Today, 2019, 28(2): 34-45.

[2] KIMY K, NOH J H, NAYANI K, *et al*. Soft matter from liquid crystals [J]. Soft Matter, 2019, 15(35): 6913-6929.

[3] DIERKING I. Chiral liquid crystals: Structures, phases, effects [J]. Symmetry, 2014, 6: 444-472.

[4] WEI W, XIA Y, ETTINGER S, *et al*. Molecular heterogeneity drives reconfigurable nematic liquid crystal drops [J]. Nature, 2019, 576(7787): 433-436.

[5] PANDEY F P, RASTOGI A, MANOHAR R, *et al*. Dielectric and electro-optical properties of zinc ferrite nanoparticles dispersed nematic liquid crystal 4'-heptyl-4-biphenylcarbonnitrile [J]. Liq Cryst, 2019, 47(7): 1025-1040.

[6] YIP W C, WELCH C, MEHL G H, *et al*. A cholesteric liquid crystal device having stable uniform lying helix structure [J]. J Mol Liq, 2020, 299: 112141.

[7] RYZHKOVA A V, PRATIBHA R, NIKKHOU M, *et al*. Tuneable ferroelectric liquid crystal microlaser [J]. Liq Cryst, 2020, 47(7): 994-1003.

[8] CHEN H Y, HSU K C. Electrically tunable and reversible selective reflection due to the transition between simple cubic and tetragonal blue-phase liquid crystals [J]. Liq Cryst, 2020, 47(9): 1330-1337.

[9] LEE K W, ARAKI T, YAMAMOTO J. Dynamics control of an in-plane-switching liquid crystal cell using heterogeneous substrates [J]. Soft Matter, 2020, 16(2): 348-356.

[10] ZUO B, WANG M, LIN B P, *et al*. Visible and infrared three-wavelength modulated multi-directional actuators [J]. Nat Commun, 2019, 10: 4539.

[11] DUAN R, HAO X, LI Y, *et al*. Detection of acetylcholinesterase and its inhibitors by liquid crystal biosensor based on whispering gallery mode [J]. Sensors Actuators B Chem, 2020, 308: 127672.

[12] 罗丙红, 周长忍, 鲁路, 等. 液晶种类对聚氨酯-液晶复合膜血液相容性的影响 [J]. 功能高分子学报, 2009, 22(2): 119-123.
LUO B H, ZHOU C R, LU L, *et al*. Effect of different kinds of liquid crystals on the blood compatibility of pcu-liquid crystal composite membranes [J]. Journal of Functional Polymers, 2009, 22(2): 119-123.

[13] XIE M, HISANO K, ZHU M, *et al*. Flexible multifunctional sensors for wearable and robotic applications [J]. Adv Mater Technol, 2019, 4(3): 1800626.

[14] HEMAIDA A, GHOSH A, SUNDARAM S, *et al*. Evaluation of thermal performance for a smart switchable adaptive polymer dispersed liquid crystal (PDLC) glazing [J]. Sol Energy, 2020, 195: 185-193.

[15] OH M, LEE C, PARK J, *et al*. Evaluation of energy and daylight performance of old office buildings in South Korea with curtain walls remodeled using polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films [J]. Energies, 2019, 12(19): 3679.

[16] 倪名立, 彭海炎, 解孝林. 全息聚合物分散液晶的结构调控与性能 [J]. 高分子学报, 2017(10): 1557-1573.
NI M L, PENG H Y, XIE X L. Structure regulation and performance of holographic polymer dispersed liquid crystals [J]. Acta Polymerica Sinica, 2017(10): 1557-1573.

[17] PENG H, BI S, NI M, *et al*. Monochromatic visible light "photoinitibitor": Janus-faced initiation and inhibition for storage of colored 3D images [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(25): 8855-8858.

[18] XIA Y, LIANG X, JIANG Y, *et al*. High-efficiency and reliable smart photovoltaic windows enabled by multiresponsive liquid crystal composite films and semi-transparent perovskite solar cells [J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(23): 1900720.

[19] ZHAO Y, ZHAO X, LI M, *et al*. Crosstalk-free patterning of cooperative-thermoresponse images by the synergy of the AIEgen with the liquid crystal [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 10066-10072.

[20] HU W, CHEN M, ZHANG L, *et al*. Broadband reflection in polymer-stabilized cholesteric liquid crystals via thiol-acrylate chemistry [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(20): 6698-6702.

[21] ZHOU Y, YOU Y, LIAO X, *et al*. Effect of polymer network topology on the electro-optical performance of polymer stabilized liquid crystal (PSLC) devices [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2020, 221: 2000185.

[22] SUN H, XIE Z, JU C, *et al*. Dye-doped electrically smart windows based on polymer-stabilized liquid crystal [J]. Polymers, 2019, 11(4): 694.

[23] SUN J, WU S T. Recent advances in polymer network liquid crystal spatial light modulators [J]. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2014, 52(3): 183-192.

[24] DIERKING I. Polymer-modified Liquid Crystals [M]. University of Manchester, UK: Royal Society of Chemistry, 2019.

[25] KIKUCHI H, IZENA S, HIGUCHI H, *et al*. A giant polymer lattice in a polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. Soft Matter, 2015, 11(23): 4572-4575.

[26] ZHANG D, CAO H, DUAN M, *et al*. Effect of monomer composition on the performance of polymer-stabilized liquid crystals with two-step photopolymerization [J]. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2019, 57(17): 1126-1132.

[27] FUNG Y K, YANG D K, YING S, *et al*. Polymer networks formed in liquid crystals [J]. Liq Cryst, 1995, 19(6): 797-801.

[28] HU X, ZHANG X, YANG W, *et al*. Stable and scalable smart window based on polymer stabilized liquid crystals [J]. J Appl Polym Sci，2020：48917.

[29] FURUE F, HASEGAWA A, SHUKUOKA M, *et al*. Control of characteristics in polymer-stabilized ferroelectric liquid crystals by using binary mixture system of monomers [J]. J Photopolym Sci Technol，2015，28(3)：325-328.

[30] LEE K M, TONDGLIA V P, GODMAN N P, *et al*. Blue-shifting tuning of the selective reflection of polymer stabilized cholesteric liquid crystals [J]. Soft Matter，2017，13(35)：5842-5848.

[31] HSU C J, GU Z H, WU C C, *et al*. Morphology, electro-optical and dielectric properties of polymer network liquid crystals in visible wavelengths [J]. Liq Cryst，2019，46(4)：560-569.

[32] JEON B G, CHOI T H, DO S M, *et al*. Effects of curing temperature on switching between transparent and translucent states in a polymer-stabilized liquid-crystal cell [J]. IEEE Trans Electron Devices，2018，65(10)：4387-4393.

[33] BROER D J, BOVEN J, MOL G, *et al*. *In-situ* photopolymerization of oriented liquid-crystalline acrylates: III. Oriented polymer networks from a mesogenic diacrylate [J]. Die Makromol Chemie，1989，190(9)：2255-2268.

[34] MADBURI P, HIREMATH U, YELAMAGGAD C, *et al*. Influence of virtual surfaces on Frank elastic constants in a polymer-stabilized bent-core nematic liquid crystal [J]. Physical Review E，2016，93(4)：042706.

[35] SHEN W, WANG L, GAO Y, *et al*. Cationic photopolymerization of liquid crystalline epoxide in mesogenic solvents and its application in polymer-stabilized liquid crystals [J]. Polymer，2019，172：231-238.

[36] SHEN W, CAO Y, ZHANG C, *et al*. Network morphology and electro-optical characterisations of epoxy-based polymer stabilised liquid crystals [J]. Liq Cryst，2020，47(4)：481-488.

[37] MA R Q, YANG D K. Freedericksz transition in polymer-stabilized nematic liquid crystals [J]. Phys Rev E，2000，61(2)：1567-1573.

[38] RAJARAM C V, HUDSON S D, CHIEN L C. Morphology of polymer-stabilized liquid crystals [J]. Chem Mater，1995，7(12)：2300-2308.

[39] DIERKING I, KOSBAR L L, AFZALI-ARDAKANI A, *et al*. Network morphology of polymer stabilized liquid crystals [J]. Appl Phys Lett，1997，71(17)：2454-2456.

[40] ZHANG Y, WANG C, ZHAO W, *et al*. Polymer stabilized liquid crystal smart window with flexible substrates based on low-temperature treatment of polyamide acid technology [J]. J Polymers，2019，11(11)：1869.

[41] YANG D K, CUI Y, NEMATI H, *et al*. Modeling aligning effect of polymer network in polymer stabilized nematic liquid crystals [J]. J Appl Phys，2013，114：243515.

[42] 李庆祥, 梁鸿宇, 陆学民, 等. 诱导手性圆偏振发光材料的研究进展 [J]. 功能高分子学报，2019，32(6)：671-682.
LI Q X, LIANG H Y, LU X M, *et al*. Recent progress in chiral materials with induced circularly polarized luminescence [J]. Journal of Functional Polymers，2019，32(6)：671-682.

[43] OU J J, CHEN S H. Simulation of circular dichroism by chromophores coupled with selective reflection by cholesteric stacks [J]. J Phys Chem B，2020，124(4)：679-683.

[44] COATES D. Development and applications of cholesteric liquid crystals [J]. Liq Cryst，2015，42(5)：653-665.

[45] MITOV M. Cholesteric liquid crystals with a broad light reflection band [J]. Adv Mater，2012，24(47)：6260-6276.

[46] XIAO L, CAO H, SUN J, *et al*. Double UV polymerisation with variable temperature-controllable selective reflection of polymer-stabilised liquid crystal (PSLC) composites [J]. Liq Cryst，2016，43(10)：1299-1306.

[47] BROER D J, MOL G N, van HAAREN J A M M, *et al*. Photo-induced diffusion in polymerizing chiral-nematic media [J]. Adv Mater，1999，11(7)：573-578.

[48] TONDIGLIA V T, NATARAJAN L V, BAILEY C A, *et al*. Electrically induced bandwidth broadening in polymer stabilized cholesteric liquid crystals [J]. J Appl Phys，2011，110(5)：053109.

[49] BROER D J, LUB J, MOL G N. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient [J]. Nature，1995，378：667-668.

[50] LUB J, BROER D J, WEGH R T, *et al*. Formation of optical films by photo-polymerisation of liquid crystalline acrylates and application of these films in liquid crystal display technology [J]. Mol Cryst Liq Cryst，2005，429：77-99.

[51] KIM H, KIM J, KIM S, *et al*. Effect of the ratio between monoacrylate and diacrylate reactive mesogen on the transmission spectrum of polymer-stabilized cholesteric liquid crystal [J]. Opt Mater Express，2018，8(1)：97-104.

[52] ZHANG L P, HE W L, YUAN, X T, *et al*. Broadband reflection characteristic of polymer-stabilised cholesteric liquid crystal with

pitch gradient induced by a hydrogen bond [J]. Liq Cryst, 2010, 37(10): 1275-1280.

[53] KIM J, KIM H, KIM S, *et al*. Broadening the reflection bandwidth of polymer-stabilized cholesteric liquid crystal via a reactive surface coating layer [J]. Appl Opt, 2017, 56(20): 5731-5735.

[54] NEMATI H, LIU S, ZOLA R S, *et al*. Mechanism of electrically induced photonic band gap broadening in polymer stabilized cholesteric liquid crystals with negative dielectric anisotropies [J]. Soft Matter, 2015, 11(6): 1208-1213.

[55] HU X, ZENG W, ZHANG X, *et al*. Pitch gradation by ion-dragging effect in polymer-stabilized cholesteric liquid crystal reflector device [J]. Polymers, 2020, 12(1): 1-10.

[56] HU X, ZENG W, YANG W, *et al*. Effective electrically tunable infrared reflectors based on polymer stabilised cholesteric liquid crystals [J]. Liq Cryst, 2019, 46(2): 185-192.

[57] YU M, WANG L, NEMATI H, *et al*. Effects of polymer network on electrically induced reflection band broadening of cholesteric liquid crystals [J]. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2017, 55(11): 835-846.

[58] MITOV M, DESSAUD N. Going beyond the reflectance limit of cholesteric liquid crystals [J]. Nature Materials, 2006, 5(5): 361-364.

[59] AGEZ G, MITOV M. Cholesteric liquid crystalline materials with a dual circularly polarized light reflection band fixed at room temperature [J]. J Phys Chem B, 2011, 115(20): 6421-6426.

[60] TONDIGLIA V P, RUMI M, IDEHENRE I U, *et al*. Electrical control of unpolarized reflectivity in polymer-stabilized cholesteric liquid crystals at oblique incidence [J]. Adv Opt Mater, 2018, 6(22): 1-11.

[61] ZHAO Y, ZHANG L, HE Z, *et al*. Photoinduced polymer-stabilised chiral nematic liquid crystal films reflecting both right- and left-circularly polarised light [J]. Liq Cryst, 2015, 42(8): 1120-1123.

[62] LI Y, LIU Y J, DAI H T, *et al*. Flexible cholesteric films with super-reflectivity and high stability based on a multi-layer helical structure [J]. J Mater Chem C, 2017, 5(41): 10828-10833.

[63] DU X, LI Y, LIU Y, *et al*. Electrically switchable bistable dual frequency liquid crystal light shutter with hyper-reflection in near infrared [J]. Liq Cryst, 2019, 46(11): 1727-1733.

[64] GUO Q, YAN K, CHIGRINOV V, *et al*. Ferroelectric liquid crystals: Physics and applications [J]. Crystals, 2019, 9(9): 470.

[65] SHOARINEJAD S, SADEGHISAHEBZAD A. Threshold properties of nanodoped surface stabilized ferroelectric liquid crystals under electric and magnetic fields [J]. J Mol Liq, 2016, 220: 1033-1041.

[66] SREENILAYAM S P, BRABAZON D, PANARIN Y P. Fast ferroelectric liquid crystal based optical switch: Simulation and experiments [J]. Crystals, 2019, 9(8): 1-10.

[67] HIKMET M, MICHIELSEN M. Anisotropic network stabilized ferroelectric gels [J]. Adv Mater, 1995, 7(3): 300-304.

[68] FURUE H, AMANO M, SHIME T, *et al*. Influence of fabrication conditions on monostability of polymer-stabilized ferroelectric liquid crystals switching [J]. Japanese J Appl Physics, 2013, 52(9): 09KE03.

[69] 李静, 邹忠飞, 乌日娜, 等. 柔性双官能团聚合物制备网络稳定铁电液晶器件 [J]. 液晶与显示, 2007, 22(1): 6-10.
LI J, ZOU Z F, WU R N, *et al*. Polymer stabilized ferroelectric liquid crystal display with flexible photosensitive monomer dimethacrylate [J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2007, 22(1): 6-10.

[70] 邹忠飞, 唐先柱, 季新建, 等. 琉醇/丙烯酸脂聚合物稳定的铁电液晶显示器件 [J]. 液晶与显示, 2009, 24(1): 57-60.
ZOU Z F, TANG X Z, JI X J, *et al*. Thiol-acrylate polymer stabilized ferroelectric liquid crystal device [J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2009, 24(1): 57-60.

[71] DIERKING I. A review of polymer-stabilized ferroelectric liquid crystals [J]. Materials, 2014, 7(5): 3568-3587.

[72] MADHURI P L, PRASAD S K, NAIR G G. Influence of polymer stabilization on the dielectric relaxations of an antiferroelectric liquid crystal [J]. RSC Adv, 2014, 4(7): 3121-3130.

[73] ATORF B, HOISCHEN A, ROS M B, *et al*. Switching performance of a polymer-stabilized antiferroelectric liquid crystal based on bent-core molecules [J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(22): 223301.

[74] YANG J, ZHAO W, HE W, *et al*. Liquid crystalline blue phase materials with three-dimensional nanostructures [J]. J Mater Chem C, 2019, 7(43): 13352-13366.

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

[76] VOLOSCHENKO D, PISHNYAK O P, SHIYANOVSKII S V, *et al*. Effect of director distortions on morphologies of phase separation in liquid crystals [J]. Phys Rev E, 2002, 65(6): 060701.

[77] HUANG B, HUANG S, CHUANG C, *et al*. Electrically-tunable blue phase liquid crystal microlens array based on a photoconductive film [J]. Polymers，2020，12(65)：1-7.

[78] CHOI H J, BAE J H, BAE S, *et al*. Development of a liquid crystal laser using a simple cubic liquid crystalline blue phase platform [J]. RSC Adv，2019，9(56)：32922-32927.

[79] ZHUO G Y, HUANG S W, LIN S H. Wide-angle lasing from photonic crystal nanostructures of a liquid-crystalline blue phase [J]. J Mater Chem C，2019，7(21)：6433-6439.

[80] YAN J, CHENG H C, GAUZA S, *et al*. Extended Kerr effect of polymer-stabilized blue-phase liquid crystals [J]. Appl Phys Lett，2010，96(7)：071105.

[81] 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.

[82] CHEN H Y, WU C K, CHEN F C, *et al*. Investigation on morphology of polymer structure in polymer-stabilized blue phase [J]. Liq Cryst，2016，43(10)：1351-1358.

[83] ZHU J L, NI S, CHEN C, *et al*. The influence of polymer system on polymer-stabilised blue phase liquid crystals [J]. Liq Cryst，2014，41(6)：891-896.

[84] KEMIKLIOGLU E. The effects of the long flexible chain reactive monomers on blue phase liquid crystals [J]. Polymer，2018，148：278-283.

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

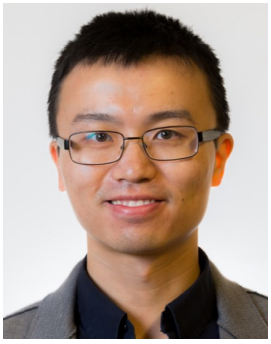
[86] YANG W Q, CAI G Q, LIU Z, *et al*. Room temperature stable helical blue phase enabled by a photo-polymerizable bent-shaped material [J]. J Mater Chem C，2017，5(3)：690-696.

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

[88] ZHU J L, NI S, CHEN C, *et al*. Chiral-induced self-assembly sphere phase liquid crystal with fast switching time [J]. Appl Phys Lett，2014，104(9)：091116.

[89] LI X, DU X, GUO P, *et al*. Fast switchable dual-model grating by using polymer-stabilized sphere phase liquid crystal [J]. Polymers，2018，10(8)：884.

[90] ARCHER P, DIERKING I. Polymer stabilisation of twisted smectic liquid crystal defect states [J]. Soft Matter，2009，5(4)：835-841.



赵威，博士，副教授，华南师范大学引进高层次青年拔尖人才。主要从事聚合物及其复合材料相关的研究，涉及领域包括液晶聚合物、手性嵌段共聚物、弹性体复合材料、3D 打印材料等，涵盖基础研究及材料应用，积累了丰富的前沿科学研究和技术产业转化经验。迄今在 *Phys Rev Lett*，*ACS Nano*，*Macromolecules*，*Adv Eng Mater* 等期刊发表论文 30 余篇，累计引用 1 000 余次。申请中外专利超过 20 件，已授权 7 件。主持及参与了包括广东省自然科学基金、国家重点研发计划政府间重点专项、广东省引进创新科研团队等一系列国家、省部级科研项目。担任《功能高分子学报》青年编委。