

文章编号:1007-2780(2022)08-1052-18

基于液晶-聚合物复合材料的电控调光 器件研究进展

贺雅梅^{1,2#}, 靳晓宇^{1,3#}, 黎梓铭^{1,2}, 胡小文^{1*}, 李明³, 周国富¹

(1. 华南师范大学 华南先进光电子研究院, 广东 广州 510006;

2. 华南师范大学 物理与电信工程学院, 广东 广州 510006;

3. 云南师范大学 物理与电子信息学院, 云南 昆明 650000)

摘要:液晶是一种具有优良光学性能及外场响应特性的材料,在调光领域展现出巨大的发展潜力。近年来,随着建筑能耗的增长与人们环保意识的增强,能够对不同波段的太阳光线进行动态调控的液晶调光器件受到了人们的广泛关注。相较于传统的单一液晶材料,液晶-聚合物的复合材料可以通过调节液晶与聚合物网络间的相互作用实现对入射光的动态调控,并通过调节液晶螺距的大小来精准调控入射光的波段,拓展了液晶材料的光电性能,是制作调光器件的理想材料。另外,基于电响应液晶材料的调光器件具有易于控制、效果稳定、响应快速等特点,能够满足人们的即时需求,得到了研究人员的广泛关注。本文主要对近年基于聚合物分散液晶、聚合物稳定液晶、聚合物稳定胆甾相液晶的电响应调光器件的研究进展进行了系统总结,并对其未来的发展趋势做出了展望。

关键词:电控调光器件;聚合物分散液晶;聚合物稳定液晶;聚合物稳定胆甾相液晶

中图分类号:O753⁺.2 **文献标识码:** **doi:**10.37188/CJLCD.2022-0010

Research progress of electric controlled switchable glass based on liquid crystal-polymer composite

HE Ya-mei^{1,2#}, JIN Xiao-yu^{1,3#}, LI Zi-ming^{1,2}, HU Xiao-wen^{1*}, LI Ming³, ZHOU Guo-fu¹

(1. South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University,
Guangzhou 510006, China;

2. College of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University,
Guangzhou 510006, China;

3. College of Physics and Electronic Information, Yunnan Normal University, Kunming 650000, China)

Abstract: Liquid crystals, with external field induced tunability of optical properties, has great application advantages in switchable glass. Compared with traditional single liquid crystal materials, liquid crystal-

收稿日期:2022-01-09;**修订日期:**2022-02-14.

基金项目:广东省自然科学基金(No. 2021A1515010653, No. 2020A1515010724);云南省周国富专家工作站(No. 202005AF150028)

Supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province(No. 2021A1515010653, No. 2020A1515010724);
Yunnan Expert (ZHOU Guo-fu) Workstation (No. 202005AF150028)

[#]共同第一作者

^{*}通信联系人, E-mail: xwhu@m. scnu. edu. cn

polymer composites can achieve dynamic regulation of incident light by adjusting the interaction between liquid crystals and polymer networks. Therefore, the photoelectric properties of liquid crystal-polymer composites are more excellent. The electrical response switchable glass based on polymer liquid crystal material has the characteristics of easy control, stable effect, fast response, etc., which can meet people's immediate needs and has been widely concerned by researchers. In this paper, the research progress of electric controlled switchable glass based on polymer dispersed liquid crystals (PDLCs), polymer stabilized liquid crystals (PSLCs) and polymer stabilized cholesterol phase liquid crystals (PSCLCs) in recent years is reviewed and discussed, and the future development trend of these switchable glasses is forecasted.

Key words: electric controlled switchable glass; polymer-dispersed liquid crystal; polymer-stabilized liquid crystal; polymer-stabilized cholesteric liquid crystal

1 引言

随着经济的飞速发展和科技的不断进步,能源的消耗量在逐年快速地增加。建筑能耗已经达到了全社会总能耗的 $1/3$ ^[1],并且超过50%的建筑能耗来源于照明系统和控温系统,由此所引发的环境问题日益突出,必将成为未来人类面临的严峻挑战^[2-3]。我国已经将节能环保确立为基本国策,并于2007年颁布了《中华人民共和国节约能源法》。国务院颁布的《“十三五”节能减排综合工作方案的通知》^[4]及住房城乡建设部印发的《建筑节能与绿色建筑发展“十三五规划”》^[5]明确指出,推进建筑节能和绿色建筑发展具有重要的现实意义和深远的战略意义^[6]。随着实际需求及智能材料的迅猛发展,调光器件作为一类能够对太阳光波进行动态调控的智能材料引起了研究人员的兴趣。

研究发现,将调光器件作为一种新型智能窗使用,可以为节能减排事业做出一定的贡献。在白天,透明的玻璃窗允许太阳光进入室内,可见光区域能够为室内提供光亮,减少照明系统的能源消耗^[3,7]。由于太阳光波是一种能量波,在保障建筑物内部照明的同时也会带来大量的热量,增加了建筑控温系统的能源消耗^[8-9]。调光器件具有能够对不同区域的太阳光波进行动态调控的特性,当对可见光区域的入射光进行调控时,该调光器件能够实现视觉上透明与不透明状态的动态切换,当对携带有大量热量的近红外光区域的入射光进行调控时,该调光器件能够降低室内温度。调光器件的出现为新型智能窗的出现提供了无限可能,为建设节能低碳、绿色生态、集约

高效的绿色建筑提供选择,调光器件的研究具有深远意义^[10]。

液晶是一种凝聚态的软物质材料^[11],处于液态与固态之间的中间相态,其分子既具有液体的流动性又具有晶体的空间各向异性^[12-13]。液晶分子的排列可以在光、电、磁、热等外场条件下发生有序变化,其光学特性可以被外场调节。因此液晶材料在显示领域、光伏器件、刺激响应性智能调光器件等方面具有广泛的应用前景^[14-18]。相较于传统的单一液晶材料,液晶-聚合物的复合材料功能丰富,是制作调光器件的理想材料。基于液晶-聚合物材料制备的调光器件可以通过调节液晶与聚合物网络间的相互作用实现对入射光的动态调控^[19-21],优化了液晶材料的光电性能。除此之外,可以通过控制液晶的螺距大小改变调光器件的反射波段,进一步实现对可见光区域及近红外光区域光波的动态调控。并且电响应的调光器件具有易于控制、效果稳定、响应快速等特性,受到了研究人员的广泛关注。

本文综述了基于液晶材料的电响应调光器件的研究进展。根据聚合物含量及调控太阳光波段的不同主要对以下3种调光器件进行了介绍:聚合物分散液晶(Polymer dispersed liquid crystal, PDLC)调光器件、聚合物稳定液晶(Polymer stabilized liquid crystals, PSLC)调光器件和聚合物稳定胆甾相液晶(Polymer stabilized cholesteric liquid crystals, PSCLC)调光器件,并简要描述了这些调光器件的工作原理。最后,总结了基于液晶材料的电响应调光器件的发展面临的挑战与机遇。

2 基于液晶材料的电响应调光器件

2.1 聚合物分散液晶调光器件

1979年,日本九州大学 Kajiyama 等人首次提出聚合物分散液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC)的概念,即由液晶和聚合物组成的一种复合材料^[22-23]。通常采用聚合引发相分离法(Polymerization induced phase separation, PIPS)制备 PDLC^[24-25],将微米级的小分子液晶和可聚合单体按一定比例混合,通过加热^[26-27]或紫外光照射^[28]等方式诱导单体发生聚合反应形成聚合物网络,得到 PDLC。在 PDLC 的制备中,常采用环氧树脂(热固化法)或丙烯酸酯(紫外光固化法)作为可固化的单体材料^[29]。单体形成的聚合物网络的质量分数通常大于 40%^[30],低摩尔质量的小分子液晶不溶于聚合物网络,以液晶微滴的形式分散其中^[31]。当聚合物网络的质量分数低于 10% 时,不再是聚合物分散液晶,而是聚合物稳定液晶(Polymer stabilized liquid crystals, PSLC)。聚合物网络对液晶微滴有锚定作用,有效增强了液晶材料的稳定性,提高了其电光性能^[32-33]。

在适当的电场作用下,PDLC 调光器件可以在透明状态和不透明状态进行毫秒级的可逆切换,其工作原理如图 1(a)所示^[34-41]。将正性(正介电各向异性)的液晶混合液在毛细作用下填充到两个平行的透明导电基板之间。在没有电场的初始状态下,聚合物网络中的 LC 微滴随机分布且光轴取向不规则,PDLC 对入射光发生强烈的散射处于不透明状态。在电场作用下,两个基板之间形成垂直电场,微滴中的正性 LC 沿着与电场平行的方向重新定向排列,此时 LC 的折射率与聚合物网络的折射率相匹配允许入射光顺利通过,PDLC 处于透明状态,其实物图如图 1(b)所示^[33,42-45]。

目前,PDLC 已广泛应用于智能玻璃、光调制器、光开关、立体显示等领域^[46-49]。然而,PDLC 的工作电压较高,需要长时间通电维持透明状态^[50],不利于作为建筑和车辆智能窗的使用。针对这一问题,国内外许多专家学者对改善 PDLC 光电性能的方法进行了研究和报道,比如控制 PDLC 中液晶液滴的大小^[51]、优化聚合条

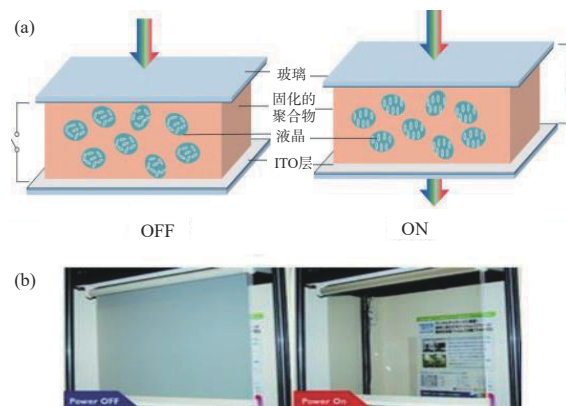


图 1 PDLC 的(a)工作原理及(b)实物图^[41]

Fig. 1 Schematic representation of (a) working principle and (b) images of PDLCs in their OFF/ON states^[41]

件、使用不同的 LC 单体等方法^[52-53]。Shim 等人^[54-55]发现向 PDLC 中掺杂表面活性剂可以改善 PDLC 的光电性能,表面活性剂可以降低聚合物和液晶微滴之间的锚定力,液晶分子更容易在电场作用下发生偏转,从而降低 PDLC 的阈值电压。高峰等人^[56]发现阻聚剂可以对单体的聚合反应起到延缓作用,有利于液晶小分子充分析出,形成较大体积的液晶微滴。较大体积的液晶微滴与聚合物之间的接触面积减少,降低了二者之间的锚定力,进而降低了 PDLC 的阈值电压。

Guo 等人^[57]利用一种新型聚合物分散和稳定胆甾相液晶(Polymer-dispersed and polymer-stabilized cholesteric liquid crystals, PD&SCh)体系(图 2),制备了一种低工作电压(比典型的 PDLC 的电压低 50% 以上)的电响应调光器件。与典型 PDLC 制备方式不同的是,在聚合过程中引入方波的交流电。电场的加入,使多孔腔内的液晶分子沿垂直于基板的方向重新排列,液晶分子周围未聚合的单体复刻了液晶分子的排列结构并在聚合后形成了垂直于基板的网络结构。通过扫描电镜 SEM 观察新体系的结构,发现在多孔聚合物基体的每个多孔腔内随机分布有垂直排列的网络结构。垂直网络与 LC 分子在垂直方向上的相互作用力,对液晶分子受到电响应重新排列行为起到了辅助作用,从而有效降低了工作电压。只需施加 20.0 V 的电压,就可以在不透明状态和透明状态之间进行可逆切换,既能满足隐私保护要求,又能满足视觉要求。

尽管研究人员对如何改善传统 PDLC 的光

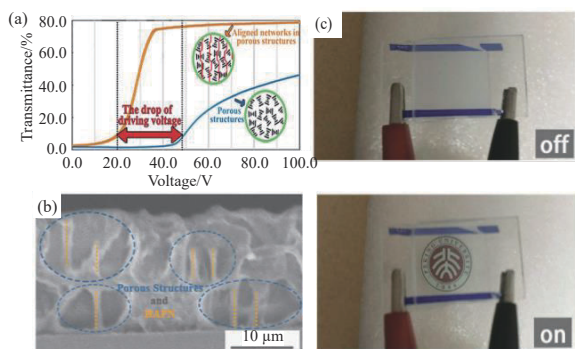


图2 基于PDLC与PD&SCh制备的调光器件的(a)透射率-电压图(插图:PDLC与PD&SCh多孔腔示意图), (b)聚合物网络结构示意图及(c)实物图^[57]。

Fig. 2 (a) Transmittance-voltage diagram (illustration: schematic diagram of porous cavity of PDLC and PD&SCh), (b) schematic diagram of polymer network structure, and (c) Physical diagram of dimming device based on PDLC and PD&SCh^[57].

电性能做出了几十年的努力,但是由于液晶的运动受到PDLCs多孔聚合物结构的极大限制,在降低驱动电压方面没有取得明显改善。高驱动电压的传统PDLC调光器件的使用不仅带来严重的安全问题,而且会导致巨大的能源消耗。如何降低驱动电压,依旧是PDLC调光器件需要解决的重点问题。

2.2 聚合物稳定液晶调光器件

1989年, Broer及荷兰飞利浦研究实验室创造性地提出PSLC的概念^[58-59]。与PDLC不同, PSLC中的聚合物的质量分数低于10%, 聚合物网络分散在连续相的液晶中^[60]。在电场作用下, PSLC调光器件可以在透明状态和不透明状态实现可逆切换, 并且由于聚合物含量的下降, PSLC具有更低的阈值电压^[61]。

以负性(负介电各向异性)向列相液晶的PSLC为例, 在垂直取向层^[62]的作用下, 单畴态的液晶分子和聚合物网络沿垂直于基板的方向排列。在不施加电场时, 由于液晶折射率与聚合物网络折射率相匹配, PSLC处于透明状态。当施加电场后, 负性的液晶分子在电场力的作用下沿着与电场垂直的方向发生偏转, 而聚合物网络的弹性力会阻碍液晶分子的这种定向偏转, 在双重作用下, 光轴不规则取向的多畴态液晶分子的折射率与聚合物网络的折射率不匹配, 入射光被强烈散射, 器件处于不透明状态^[60], 如图3所示。

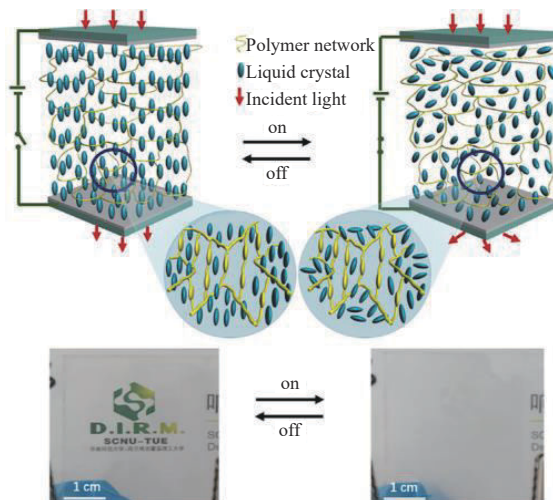


图3 PSLC的工作原理及实物图^[62]

Fig. 3 Schematic representation of the working principle and images of PSLCs in their OFF/ON states^[62]

尽管PSLC结合了液晶和聚合物各自的优点, 具有优良的电光性能^[63-64], 弥补了PDLC驱动电压高、视角差、对比度低等的不足, 但其性能仍需进一步优化, 包括阈值电压、响应时间和长期稳定性等^[65]。聚合物网络对液晶的锚定作用和弹性作用影响了器件的响应速度及阈值和饱和电压。

聚合条件影响聚合物网络形貌^[61, 66], 进而影响PSLC的光电性能。研究人员探索了聚合电场频率^[67]、聚合电场波形^[68]、聚合温度^[69]等聚合条件与聚合物网络形貌的关系。当聚合电场频率低或者聚合电场波形为方形波时, 单体扩散速度快, 形成的聚合物网络疏松且网孔较大。此时PSLC响应速度慢, 阈值和饱和电压小。当聚合电场频率高或者聚合电场波形为三角形波时, 单体扩散速度慢, 形成的聚合物网络致密且网孔较小, PSLC调光器件响应速度快, 阈值和饱和电压大。聚合温度越高, 单体扩散速度越快。聚合温度同样通过影响单体的扩散速度, 进而影响PSLC的光电性能。

Zhou等人^[70]研究了不同单体比对聚合物网络的形貌及PSLC电光性能的影响(图4)。在双丙烯酸酯单体中引入不同质量分数的单丙烯酸酯单体, 随着单丙烯酸酯单体质量分数从0增加到2.4%, PSLC中聚合物网络从致密逐渐变得疏松, 对液晶的锚定作用减弱。因此当施加电场时, 液晶分子更容易发生转动, 工作电压从

17.4 V 降低到 7.5 V (图 4(b))。虽然引入单丙烯酸酯单体可以降低工作电压,但是密度降低且软化的聚合物网络容易发生疲劳。长期通电的聚合物网络处于疲劳状态,网络的弹性力不能使液晶分子恢复初始的排列状态,致使器件的关态透过率降低,严重影响 PSLC 的长期稳定使用。

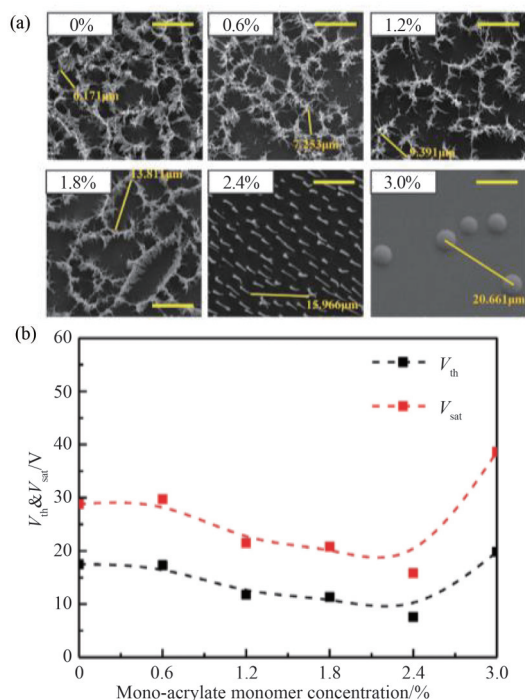


图 4 用不同比例的单丙烯酸酯单体制备的 PSLC。(a) 聚合物网络形态的 SEM 俯视图;(b)单丙烯酸酯单体比例-阈值电压、饱和电压的曲线图^[70]。

Fig. 4 PSLC under conditions of varying mono-acrylate monomer ratios. (a) Top-view of the SEM images of the morphology of the polymer network; (b) Threshold and saturation voltage for PSLC under different mono-acrylate monomer ratios.

Hu 等人^[62]通过控制液晶混合液中可光聚合单体的含量及器件的厚度实现了 PSLC 调光器件的制备,该器件的透射率在电响应下可以实现从 98% 到 3.5% 的动态切换。该方法所制得的液晶器件电光性能及稳定性均较优异,均匀性亦佳,可制得 40 cm × 50 cm 大小的智能窗 (图 5(a)),经过一万次的开关测试后性能未发生明显变化 (图 5(b)),展现出较大的应用前景。

利用金属离子掺杂技术可以增大电场对液晶分子的作用力,降低 PSLC 的阈值和饱和电压,改

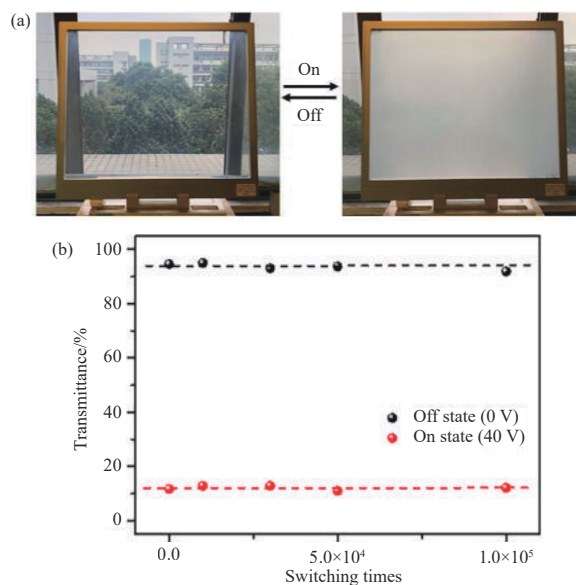


图 5 (a) G2.5 代产线制造的 PSLC 智能窗的实物图;(b) PSLC 在关闭和打开状态下的透射率-时间曲线图^[62]。

Fig. 5 (a) Prototype of a G2.5 size PSLC smart window in the OFF/ON state; (b) Transmittance recorded for a PSLC in the OFF and ON states as a function of switching times^[62].

善其电光性能。Yan 等人^[72]将银纳米线掺杂到 PSLC 中,发现当银纳米线的质量分数从 0 增加到 0.02% 时,阈值电压从 2.4 V 降低到 0.6 V,电光性能得到优化 (图 6)。这是因为掺杂银纳米线会显著降低液晶的离子杂质浓度,导致 PSLC 体系的电导率下降。从而当施加电场时,作用在液晶分子上的电场力增强,液晶分子更容易发生偏转。除此之外,将单层表面活性剂十二烷基硫酸钠 (Sodium dodecyl sulfate, SDS) 包覆的银纳米颗粒掺杂到 PSLC 中^[72],发现质量分数为 0.05% 的银纳米颗粒可以将阈值电压降低 39% (从 11.5 V 降至 7.1 V) (图 6(b))。液晶分子和 SDS 分子的柔性尾端可以发生定向耦合,随机分布的银纳米颗粒表面的 SDS 柔性链会使定向排列的液晶发生轻微偏转/局部变形 (图 6(a))。因此在外加电场的作用下,液晶分子很容易突破聚合物网络的束缚发生偏转,降低阈值电压。

近年来,柔性器件因重量轻、成本低、厚度薄且易于使用的特点受到了广泛的关注,基于柔性薄膜制备的液晶调光器件可以直接安装在原有的玻璃窗口上,避免了拆除窗户重新安装带来的

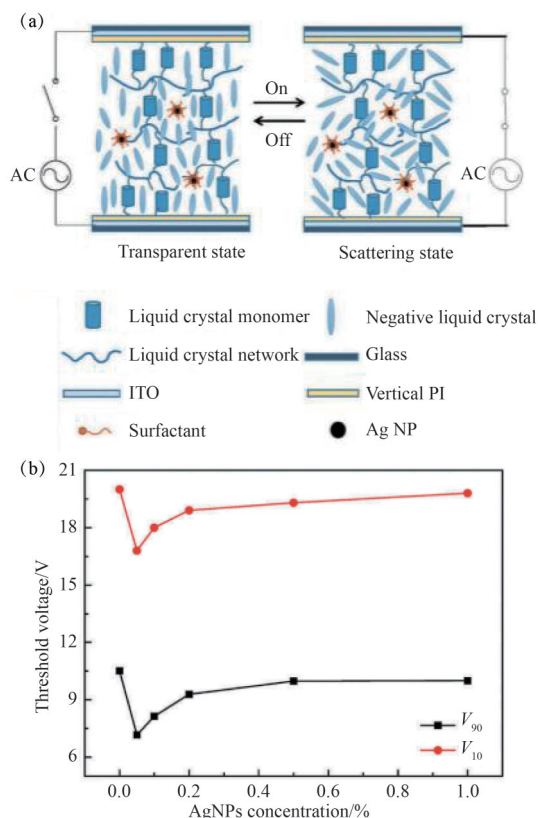


图6 (a)掺杂银纳米颗粒的PSLC工作原理示意图^[72]; (b)在透射率为10%与90%时,银纳米颗粒浓度-阈值电压曲线图^[72]。

Fig.6 (a) Schematic representation of the working principle of PSLC doped with Ag nanoparticles in the OFF/ON states^[72]; (b) Variations in the voltages for V_{10} and V_{90} under conditions of varying Ag nanoparticle concentrations^[72].

资源浪费^[73]。然而,柔性PSLC薄膜的制备还面临着许多棘手问题。首要问题就是如何在柔性基板上制备垂直取向层。PSLC的垂直取向层通常需要在200℃以上的高温条件加热聚酰胺酸(Polyamide acid, PAA)获得。如此高的温度会破坏柔性膜的结构,限制了PSLC的制备。Zhang等人^[74]发现,低温处理的PAA既不会影响对液晶分子的垂直取向效果,也不会对PSLC体系中的聚合物网络的结构造成影响,这一研究结果为柔性PSLC膜的开发奠定了坚实的基础。其次,对于如何增加聚合物网络和基底及取向层之间的粘附力的问题,Zhang等人^[75]进一步利用混合硅烷(长链硅烷和含有甲基丙烯酸酯官能团的硅烷)在聚合物网络和取向层之间引入化学键加以解决(图7)。初步结果表明,聚

合物网络和基底(包括取向层)之间的粘附程度得到提升。

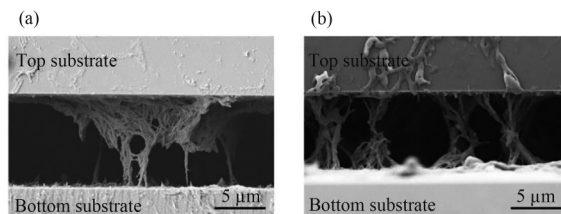


图7 使用(a)聚酰亚胺和(b)双功能硅烷制备取向层的PSLC的聚合物网络横截面SEM图^[75]

Fig.7 Cross-sectional SEM images of the polymer networks for PSLC with alignment layers fabricated using (a) polyimide and (b) bifunctional silanes^[75]

除上述问题之外,如何提高聚合物网络的网络强度,以防止柔性膜在弯曲过程中聚合物网络发生变形及断裂,同时保证PSLC的电光性能,也是研究人员需要关注的问题。相信柔性PSLC膜一旦成功开发,将会加速推动智能窗等相关领域的发展。

2.3 聚合物稳定胆甾相液晶调光器件

胆甾相液晶也称螺旋状液晶,它具有层状的分子排列结构,分子长轴平行于层平面^[76],层与层之间分子长轴取向一般相差15°,各层分子相互叠加形成螺旋结构^[77]。分子的取向在旋转360°后复原,两个取向相同的最小层间距称为螺距(Pitch, P)^[78]。CLC具有独特螺旋结构,能对入射光进行选择性的反射^[79-80]。通常将向列相液晶与手性掺杂剂均匀混合来获得胆甾相液晶^[81],胆甾相液晶反射与手性掺杂剂手性相同的圆偏振光。根据布拉格反射条件,CLC的反射中心波长 λ 为:

$$\lambda = P \times n_{\text{avg}} = P \times (n_e + n_o) / 2, \quad (1)$$

其中, n_{avg} 为平均折射率, n_o 为寻常光折射率, n_e 为非寻常光折射率。反射带宽 $\Delta\lambda$ 为:

$$\Delta\lambda = \Delta n \times P, \quad (2)$$

其中, Δn 为液晶的双折射率。胆甾相液晶的螺距由手性掺杂剂的螺旋扭曲力常数(Helical Twisting Power, HTP, μm^{-1})和质量分数决定:

$$P = \frac{1}{F_{\text{HTP}} \times C}. \quad (3)$$

当调整螺距使CLC的反射中心在可见光区域时,基于此制备的PSCLC调光器件无需掺杂

染料即可通过反射自然光实现彩色效果。利用 CLC 选择性反射的特性和织构的改变, PSCLC 实现了透明与不透明两种状态之间的可逆切换^[82-84]。在平行取向层的作用下, 胆甾相液晶处于平面态织构, 呈现反射带颜色; 在施加低电压时, 胆甾相液晶结构发生旋转处于焦锥织构, 强烈散射入射光, 呈现模糊效果^[85-86]。Mo 等人^[87]利用反射中心在 650 nm (蓝色) 的 CLC 体系和 PSCLC 体系, 开发了具有 4 种稳定光学状态的双层结构调光器件, 如图 8 所示。上层为平面态的 PSCLC, 下层为平面态的 CLC, 使两种体系在空间上进行叠加。在交流电作用下, 智能窗可以实现在彩色透明状态(反射状态)、彩色不透明状态(反射和散射共存状态)、无色不透明状态(仅散射状态)和无色透明状态(透明非反射状态)之间可逆切换。并且由于前 3 种状态的维持不需要持续施加电压, 因此该调光器件非常节能。

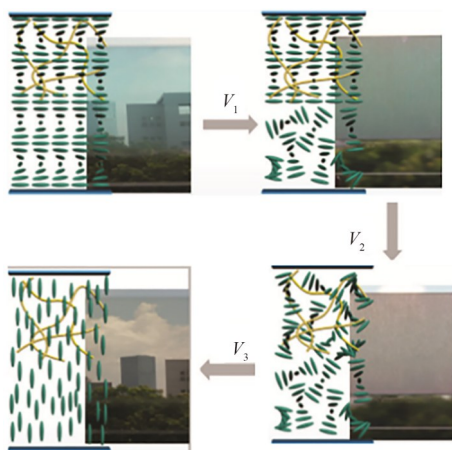


图 8 具有 4 种光学状态的多稳态智能窗的工作原理示意和实物图^[87]

Fig. 8 Schematic representation of the working principle and images of the multistable CLC windows with four optical states based on the bilayer structure consisting of a polymer-stabilized CLC layer and a non-polymer stabilized CLC layer^[87]

在太阳光谱中, 红外区域超过 75% 的热量来自波段为 780~1 100 nm 的近红外光。通过调整 CLC 螺距的大小, PSCLC 调光器件可以在不影响可见光入射的情况下实现对红外光波段的反射调控, 从而有效降低夏季室内温度, 减少制冷系统及照明系统的能耗^[1,88]。但是由于 CLC 原

始反射带宽较窄, 仅 100 nm 左右^[89], 且在反射带处最大只有 50% 的反射率, 基于此制备的 PSCLC 调光器件远达不到控温器件的要求^[90-91]。如何使 PSCLC 在近红外区域具有宽的反射带, 以及如何突破 50% 的极限反射率实现超反射, 是 PSCLC 调光器件实现控温效果要解决的问题。

研究人员对如何拓宽 PSCLC 反射带宽展开了一系列研究, 发现叠加法是拓宽反射带宽最简单的方法: 直接将具有不同螺距的窄反射带宽的 PSCLC 器件进行叠加, 利用多层复合结构实现反射带的拓宽。其优点是制备工艺简单, 反射波长中心及反射带宽范围可调控。但是缺点非常明显: 多层玻璃结构会产生严重的光吸收效应, 并且增加调光器件的雾度^[92]。这从另一个角度证明了在 PSCLC 中螺距的非均匀分布或者形成螺距梯度是实现反射带拓宽的重要机制^[93-94]。

Hu 等人^[95]利用离子拖拽效应, 在单层 PSCLC 中形成了螺距梯度, 制备了具有 480 nm 反射带宽的红外反射调光器件。在紫外光照诱导单体缓慢聚合过程中, 引入直流电场辅助聚合, 可以使带有极性阳离子的低聚物在阳离子的拖拽效应下向直流电源的负极移动, 并在低聚物聚合形成长链的过程中对电源负极侧的螺距进行压缩, 对正极侧的螺距进行拉伸, 导致 PSCLC 内形成沿电场方向的螺距梯度。聚合完成并去除直流电压后, 可以观察到螺距的梯度特征被聚合物网络固定, 且不可恢复。并且, 随着辅助聚合直流电场强度从 0 增大到 3.2 V/ μm , 低聚物对螺距的压缩及拉伸程度更加剧烈, PSCLC 的反射带宽更宽, 如图 9 所示。该工作论证了在 PSCLC 中, 离子在外加电场的作用下带动低聚物/低聚物形成的聚合物网络的移动是引起 CLC 螺距变化的根本原因。

这种在近红外区域具有宽反射带的 PSCLC 器件在节能方面展现出巨大的潜力, 但是这种反射带宽被固定的 PSCLC 调光器件是静态且不可调节的, 实用性低, 在天气寒冷需要供暖的冬季并不适用, 因此制备可动态调控反射宽带的 PSCLC 是必要的。

Nemati 等人^[96]使用直流电源实现了对负性液晶的 PSCLC 反射带宽的动态调控(图 10), 探讨了反射带增宽的原理, 并通过实验论证了原理

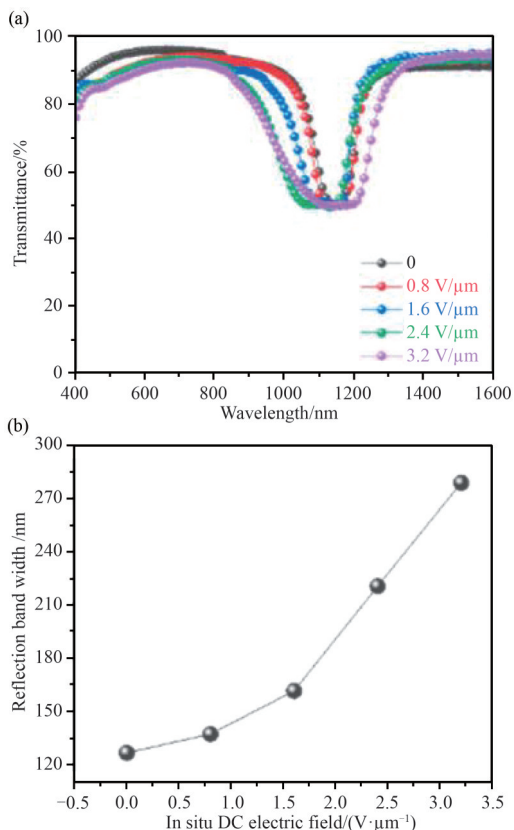


图 9 (a) PSCLC 经不同直流电场处理后的透射光谱图; (b) PSCLC 的反射带宽随聚合直流电场的变化^[95]。

Fig. 9 (a) Transmission spectra of polymer-stabilized cholesteric liquid crystal (PSCLC) cells treated with different in situ electric fields; (b) Reflection bandwidth of the PSCLC cells versus in situ direct current (DC) electric field^[95].

的可行性和正确性。对聚合后的 PSCLC 施加直流电,发现反射带宽有明显增加,且在临界电压范围内,反射带宽与所施加的直流电压电压值呈现正反馈增长。这是因为在直流电场下,聚合物网络因捕获极性阳离子而带电,在静电力的作用下阳离子带动聚合物网络向电源负极一侧的平移运动。聚合物网络的平移运动使得原本螺距均匀分布排列的 CLC 空间结构发生变化,负极一侧的 CLC 螺距被聚合物网络压缩变短,正极一侧的 CLC 螺距被聚合物网络拉伸变长,从而形成螺距梯度。

根据该原理,聚合物网络和离子密度是控制 PSCLC 反射带展宽效应的两个主要因素。Khandelwal 等人^[98]使用可光聚合单体和乙二醇

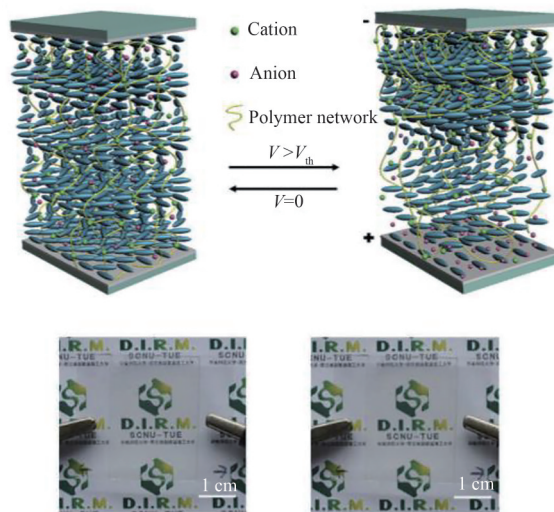


图 10 PSCLC 的工作原理及实物图^[97]

Fig. 10 Schematic representation of the working principle and images of PSCLCs in their OFF/ON states^[97]

双交联剂来制备 PSCLC 液晶混合液,经紫外光照射诱导单体聚合反应后,在交联剂的作用下,单体聚合形成的聚合物网络交联密度增大,可以捕获更多的阳离子。在直流电场作用下,聚合物网络的位移程度增大,PSCLC 的反射带展宽效应增强,最终使器件获得了 1 100 nm 的反射带。

Yu 等人^[99]系统地改变了单体的官能度(f_{av}),探索其对 PSCLC 反射带展宽效应的影响。单体官能度与单体 C=C 键的数目(f_i)、浓度(m_i)及分子量(M_i)有关,具体计算公式如下:

$$f_{av} = \left(\sum_{i=1}^2 f_i m_i / M_i \right) / \left(\sum_{i=1}^2 m_i / M_i \right). \quad (4)$$

通过调节单体 RM23($f_i = 1$)与单体 RM257($f_i = 2$)的质量分数,改变 PSCLC 的单体官能度。随着 RM23 质量分数从 0 增大到 10.8%,单体官能度从 2 降低至 1.25,通过扫描电镜 SEM 观察聚合物结构发现聚合物纤维的横向尺寸变大,如图 11(b)所示。当施加直流电场时,横向尺寸更大的聚合物网络可以在表面捕获更多的极性阳离子,从而在静电力作用下发生更大程度的位移,PSCLC 反射带宽随之增加。这一结果表明,单体官能度对聚合物网络的交联密度有重要影响。单体官能度高意味着反应位点多,单体的聚合反应速率加快,形成交联密度大的聚合物网络。当单体官能度过低时,聚合物网络交联密度小、弹性低,PSCLC 反射带宽减小。通过调整液

晶的材料配比,可以加剧聚合物网络的平移运动,进而增大电响应 PSCLC 的反射带宽。

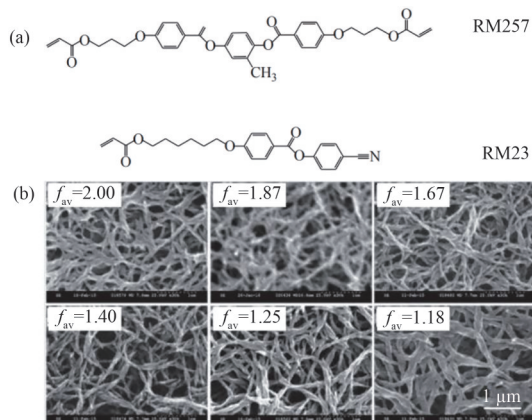


图 11 (a)RM257 与 RM23 单体的结构;(b)不同单体官能度下聚合物网络结构的扫描电镜图片^[99]。

Fig. 11 (a) Structure of RM257 and RM23 monomer; (b) SEM images of polymer network structure of different monomer functionality^[99].

光引发剂在单体自由基引发的链聚合反应中起着关键作用。Yu 等人进一步改变光引发剂的浓度,研究其对 PSCLC 反射带展宽效应的影响。在 20 V 的直流电场下,当光引发剂质量分数从 0.5% 增加到 1.5% 时,PSCLC 的反射带宽逐渐增大。继续增大光引发剂质量分数到 3.0%,反射中心发生红移,反射带没有展宽。观察聚合物网络形态及纤维束的平均横向尺寸,发现没有显著差异。测量 PSCLC 的阻抗谱,发现阻抗随着光引发剂浓度的增大(从 0.5% 增加到 1.5%)而减小,离子密度增大,更多的阳离子被聚合物网络捕获。在相同的静电力下,聚合物网络产生更大的位移,从而加强 PSCLC 反射带的展宽效应。这一结果表明,光引发剂通过影响离子密度的大小来影响反射带的展宽。当进一步增大光引发剂浓度时,聚合物网络由于捕获了太多的阳离子,在静电力的作用下移动到电源负极侧并发生不可逆的形变。因此对于电响应 PSCLC 调光器件,可以通过掺杂技术调控离子密度,增大 PSCLC 的反射带宽。

除此之外, Lee 等人^[100-101]发现在 PSCLC 器件的制备中,选择合适的厚度可以在一定程度上增大反射带的展宽,改善其电光性能。施加直流电压,当器件厚度小于 10 μm 时,PSCLC 的反射

带红移;增大厚度,PSCLC 反射带红移并发生展宽;进一步增大厚度,反射带蓝移。

虽然这种在电响应下具有宽的红外反射带的 PSCLC 调光器件在节能方面展现出巨大的潜力,然而,需要长时间通电以维持红外反射状态的 PSCLC 调光器件是不适用于炎热地区的,这会带来大量的电力能耗。所以,在初始状态具有宽的红外反射带,并能够在电场调控下使反射带消失的 PSCLC 调光器件更能够满足炎热地区对红外光的调控需求,并节省控温系统的电力能源。基于此需求,研究人员采用正性液晶材料、光吸收剂、可光聚合单体、手性掺杂剂组成液晶混合液,在交流电场的驱动下使 PSCLC 调光器件反射带宽减小。

Khandelwal 等人^[102]制备了反射带宽从 620 nm 减少到 108 nm 的 PSCLC 调光器件,如图 12 所示。由于液晶混合液中存在光吸收剂,紫外光在两个平行电极之间形成光强梯度。靠近光源侧的上基板处光强较强,单体反应速率快,形成的聚合物网络密度较大。远离光源侧的下基板处光强较弱,单体反应速率慢,形成的聚合物网络密度较小。这种密集程度不同的聚合物网络导致螺距在空间上分布不均匀。在交流电场的作用下,正性的液晶分子发生转动沿平行于电场的方向重新定向排列,CLC 的选择性反射特性逐渐减弱,PSCLC 的反射带宽开始减小。当电场强度增大到 10.6 V/ μm 时,反射带宽从 620 nm 减小到仅有 108 nm。在此基础上,该团队进一步提出了一种可实现零反射^[103]的 PSCLC 调光器件。在交流电场的作用下,PSCLC 反射带宽从 700 nm 减少至 0 nm,CLC 从平面态切换为各向同性态,不具有螺旋结构,选择性反射特性消失。

拓宽 PSCLC 红外反射器件的反射带宽,可以将更大波长范围的热量反射出室内。提高 PSCLC 在红外反射带处的反射率,也可以将更多的热量反射出室外,降低室内温度。CLC 在反射带处的反射率最大仅有 50%,针对如何突破传统 CLC 的极限反射率实现超反射,研究人员开展了一系列的研究工作。

Khandelwal^[104]提出了一种实现超反射的简单方式:利用左、右旋向的 PSCLC 器件相互叠加,可以使红外反射带的反射率接近 95%。这一

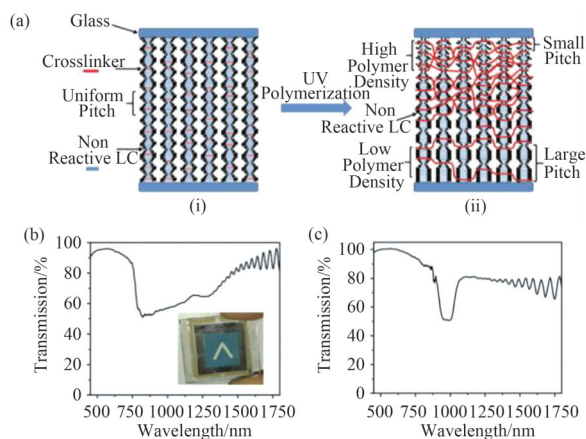


图 12 (a) 聚合时的螺距和交联密度的变化示意图^[102]; 对 PSCLC 器件施加交流电压 (b) 前 (插图: PSCLC 实物图)^[102] 和 (c) 后的透射光谱图^[102]。

Fig. 12 (a) Schematic variation of pitch and cross-linking density^[102]; (b) Before and (c) after applying PSCLC AC voltage to the PSCLC device^[102].

方式也证明了在 PSCLC 中形成两种不同旋向的 CLC 是实现超反射的重要机制^[105-107]。研究人员常利用聚合物网络的记忆效应来制备超反射器件。先将右旋 CLC 与可光聚合单体均匀混合, 单体分子在紫外光照下聚合形成复制了 CLC 右旋特性的聚合物网络。由于聚合物网络的记忆效应, 将右旋的小分子液晶用溶剂去除后, 聚合物网络仍旧保持聚合后的右旋结构^[108]。

Du 等人^[109]利用聚合物网络的记忆效应, 制备了在近红外波段具有超反射率的 PSCLC 调光器件, 其制备过程如图 13 所示。按照上述方式得到 10 μm 厚的右旋聚合物网络结构, 与空白电极基板重新组装成一个厚度为 20 μm 的液晶盒, 并填入左旋 CLC (该左旋 CLC 的反射中心与上述右旋 CLC 的反射中心相同)。由于聚合物网络的记忆效应以及对液晶分子的取向作用, 使得上层右旋聚合物网络结构在填入左旋的 CLC 后仍旧保持右旋特性。下层只有左旋的 CLC。整个 PSCLC 器件具有两种不同的旋向结构, 实现了超反射。但是该超反射器件的红外反射带宽只有 170 nm, 控温效果甚微, 并且制作过程繁琐, 不利于实际应用。

基于 PSCLC 制备的红外反射调光器件, 在建筑节能方面展示出巨大的应用前景。但是有限的反射带宽以及反射带宽处有限的反射率, 使得

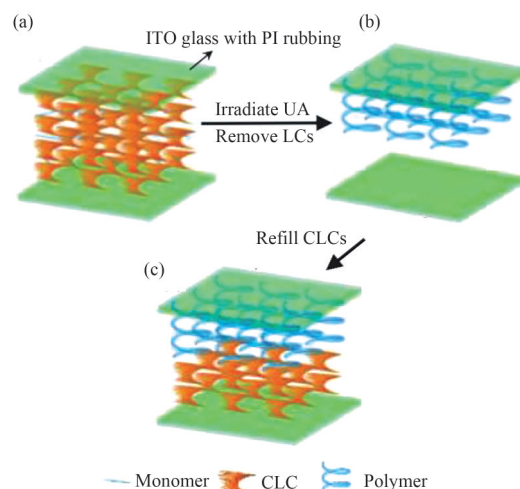


图 13 PSCLC 超反射器件制备过程。(a) 右旋 PSCLC; (b) 右旋聚合物网络结构; (c) 填入具有相反旋向的 CLC 得到的超反射器件^[109]。

Fig. 13 Schematic of fabrication process of super-reflection device. (a) Original CLC sample; (b) Right-handed polymer network structure; (c) Filled with CLC with opposite rotation^[109].

PSCLC 的控温效果无法满足节能需求。制备既具有宽反射带又具有超反射率的 PSCLC 红外反射器件, 既具有挑战性同时也具有实用价值和意义。

2.4 其他液晶材料调光器件

基于液晶材料制备的调光器件由于没有颜色所以对对比度较低。Sun 等人^[110]发现, 在液晶材料中掺杂非二色性染料可以获得彩色调光器件, 但由于非二色性染料与液晶的兼容性不高, 导致在开/关态时均呈现一定的颜色, 对比度较低。当掺杂具有取向吸收特性的二色性染料时, 二色性染料与液晶分子具有一定的协调性。在不施加电压时, 染料与液晶分子朝着同一个方向排列处于单畴状态, 呈现较浅的颜色; 施加电压后, 染料和液晶分子均处于多畴状态, 呈现较深的颜色, 有效地提升了 PSLC 器件的对比度。在此基础上, 将具有互补吸收特性的非二向色性染料和二向色性染料混合, 可以通过减色法消除 PSLC 在关态时的颜色, 进一步提升了器件的对比度。彩色的智能调光器件可以有效应用于各个领域, 特别是在建筑美学领域的智能窗, 表现出巨大的发展潜力。

胆甾相液晶可以反射与其旋向相同的圆偏振光, 以右旋胆甾相液晶为例, 若右旋圆偏振光

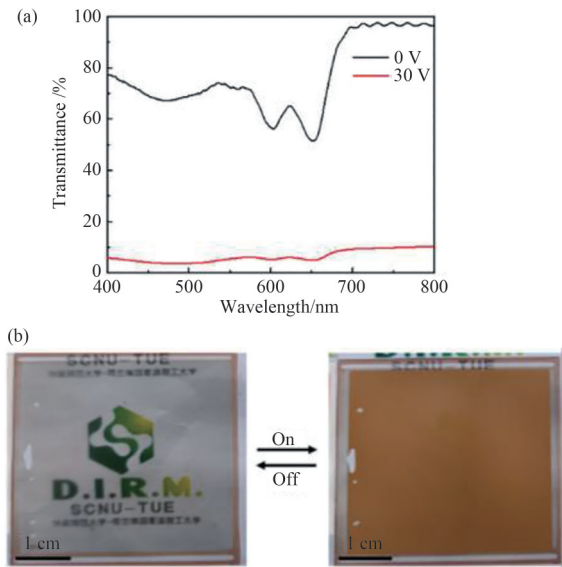


图 14 (a)掺杂混合染料的PSLC的透光率;(b)PSLC器件掺杂混合染料的实物图^[110]。

Fig. 14 (a) Image of a colored PSLC in the OFF/ON states; (b) Physical diagram of a PSLC doped with a PSLC device^[110].

入射时,则产生光散射;若左旋圆偏振光入射时,则产生光透射。Baliyan 等人^[111]发现,在胆甾相液晶中掺杂二色性染料,平行于基板排列的染料分子可以吸收平面态胆甾相液晶的透射光,解决了胆甾相液晶智能窗在电压关闭状态下的透射问题。在此基础上制备了一种可以在无色透明状态、绿色不透明反射状态(电压缓慢关闭)和深灰色模糊散射状态(电压迅速关闭)之间可逆切换的智能窗,如图 15 所示。在 80 V 的电场下,二色性染料和液晶分子垂直于基板排列,此时染料的光吸收效应最弱,智能窗呈现良好的透明效果;当缓慢关闭外加电压时,二色性染料分子和平面态的胆甾相液晶平行于基板排列,二色性染料可以有效地吸收正向入射和反向入射的散射光及与胆甾相液晶螺旋结构相反的透射光,使智能窗呈现绿色不透明效果;当迅速关闭外加电压时,二色性染料分子和焦锥态的胆甾相液晶在基板内随机分布,可以散射正向入射和反向入射的光,智能窗呈现深灰色的模糊效果。

二色性染料掺杂液晶的智能窗在和隐私保护方面得到了广泛应用,掺杂二色性染料可以提高智能窗的对比度,也为通过掺杂混合染料来制作彩色智能窗提供了一种可行的方法。

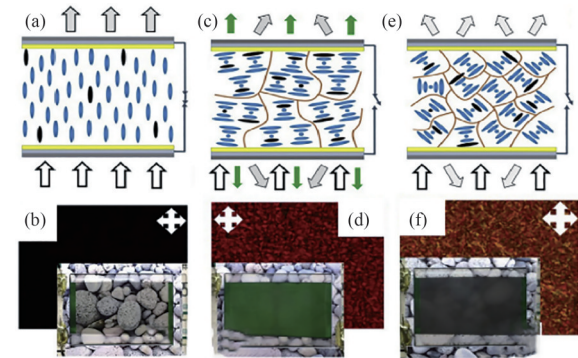


图 15 具有 3 种光学状态的二色性染料掺杂的智能窗在 (a)电压打开状态时、(c)电压缓慢关闭状态时、(e)电压迅速关闭状态时的原理图及其(b)、(d)、(f)POM 图(插图:实物图)^[111]。

Fig. 15 Dichroic dye with three optical states of (a) voltage on, (c) voltage off slowly, (e) voltage off quickly; and (b), (d), (f) POM diagram (illustration; physical diagram)^[111].

基于液晶-聚合物复合材料制备的调光器件的主要缺点是聚合物网络在长期使用过程中出现疲劳问题。因此研究人员将目光放在不含有聚合物材料体系的调光器件的研究上。20 世纪 60 年代,研究人员首次发现了基于小分子液晶体系的电流体动力学不稳定性(Electrohydrodynamic instability of liquid crystals, EHDI)材料体系^[112]。不施加电场时,液晶分子在取向层的作用下朝着同一个方向排列,呈现透明状态;当施加电场时,液晶分子受到电场的刺激会发生转动,负性液晶的分子会垂直于电场方向排列,正性液晶的分子会平行于电场方向排列。EHDI 材料体系只包含离子杂质和液晶分子,在电场的作用下会在液晶内部产生离子电流,导致液晶出现宏观的流动。在外加电压或者电场达到一定阈值时,液晶的流动会变得不稳定,入射光被强烈散射,呈现模糊状态^[113]。

虽然 EHDI 器件不存在聚合物长期通电的疲劳问题,提高了器件的稳定性,但在使用过程中,离子会在电极上发生聚集,致使器件离子浓度降低甚至引发短路问题,限制了 EHDI 的发展。为了解决这些问题,Zhan 等人^[114]提出用两性离子代替传统的阳离子型电解质作为离子掺杂剂。两性离子的正荷中心通常表现为碱性,而负电荷中心为酸性,这一特殊结构特征使它在溶液中既有失

去一个质子的能力,又有吸收一个质子的能力。由于两性离子在结构上的不可分离,将其替换阳离子型电解质十六烷基三甲溴化铵可以减少因为电极吸附而造成的离子损失,有利于减少离子在电极上的积聚,延长EHDI智能窗的寿命。

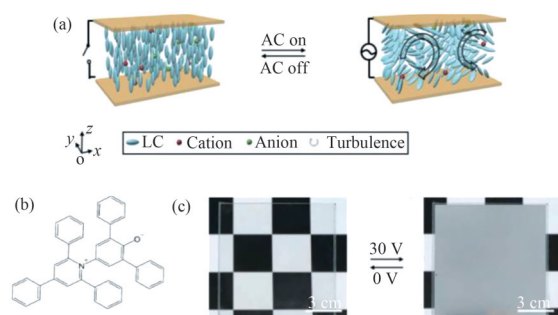


图16 (a)基于EHDI的智能窗的工作原理示意图;(b)两性离子Reichardt's dye的化学结构;(c)EHDI智能窗的实物图^[114]。

Fig. 16 (a) Schematic representation of the operating principle of the EHDI smart window in the OFF/ON state; (b) Chemical structure of the zwitterionic Reichardt's dye; (c) Image of the EHDI based on the zwitterion.

通过开关实验可知,EHDI调光器件可以在透明状态和光散射的不透明状态之间可逆切换数千次,而不影响其电光特性,具有良好的稳定性。然而,由于EHDI的工作原理是离子杂质的运动,这会在器件内部产生不可忽视的电流,并导致压降问题出现,所以仍需要更多的研究工作推进此类调光技术的发展。

3 总 结

基于液晶-聚合物复合材料制备的调光器

件近年来因响应灵活、适用范围广、光学性能优良等特点吸引了研究人员的关注。本文简要总结了基于液晶材料的电响应调光器件的最新进展,主要介绍了3种调光器件(PDLC,PSLC、PSCLC)及其工作原理等。PDLC的调光器件利用液晶折射率与聚合物网络折射率的是否匹配来实现对可见光区域的动态调控,有适用范围广、稳定性强等优势,但是需要加电变透明,并且由于聚合物的质量分数大于40%,存在工作电压高等缺点,限制了其使用领域。在此基础上,将聚合物的质量分数降低至10%以下制备出了PSLC。相较于PDLC,PSLC的调光器件具有优良的电光性能,其工作电压低,并朝着柔性膜的方向发展,这大大增加了PSLC调光器件的普适性。并且,应国家节能减排、环境保护的实际要求,PSLC调光器件的研究重心开始向调光控温等领域拓展。PSCLC可以通过控制胆甾相液晶螺距的大小来控制反射带所在的光波区域。当将胆甾相液晶的反射带从可见光区域调制到红外区域,实现对携带大量热量的红外光线的反射,可以有效降低室内温度,基于PSCLC的红外反射调光器件在建筑节能方面表现出巨大的潜力。EHDI调光器件由于不含有聚合物,所以在长期稳定使用方面胜过液晶-聚合物调光器件。为了丰富调光器件的功能性,可以通过掺杂混合染料来制作彩色器件,并进一步提高了对比度。但是,调光器件基板的耐久性、环境友好及稳定性等方面仍旧需要进一步的深入研究。调光器件的出现为新型智能窗的出现提供了无限可能,为建设节能低碳、绿色生态、集约高效的绿色建筑提供选择,相信在不久的将来,会有更多的研究工作推进调光器件的发展。

参 考 文 献:

- [1] NUNDY S, MESLOUB A, ALSOLAMI B M, *et al.* Electrically actuated visible and near-infrared regulating switchable smart window for energy positive building: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 301: 126854.
- [2] PÉREZ-LOMBARD L, ORTIZ J, POUT C. A review on buildings energy consumption information [J]. *Energy and Buildings*, 2008, 40(3): 394-398.
- [3] REZAEI S D, SHANNIGRAHI S, RAMAKRISHNA S. A review of conventional, advanced, and smart glazing technologies and materials for improving indoor environment [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 159: 26-51.

- [4] 国务院. 国务院关于印发“十三五”节能减排综合工作方案的通知[EB/OL]. (2016-12-20). http://www.gov.cn/zhengce/content/2017-01/05/content_5156789.htm.
The State Council. Circular of The State Council on printing and distributing the 13th Five-Year Comprehensive Work Plan for Energy Conservation and Emission Reduction [EB/OL]. (2016-12-20). http://www.gov.cn/zhengce/content/2017-01/05/content_5156789.htm. (in Chinese)
- [5] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 住房和城乡建设部关于印发建筑节能与绿色建筑发展“十三五”规划的通知[EB/OL]. (2017-03-01). https://www.mohurd.gov.cn/gongkai/fdzdgknr/tzgg/201703/20170314_230978.html.
Ministry of Housing and Urban Rural Development of the People's Republic of China. Circular of the Ministry of Housing and Urban-Rural Development on printing and distributing the 13th five-year plan for building energy conservation and green building development [EB/OL]. (2017-03-01). https://www.mohurd.gov.cn/gongkai/fdzdgknr/tzgg/201703/20170314_230978.html. (in Chinese)
- [6] 张洋. 基于柔性基底的聚合物稳定向列相液晶智能玻璃及其特性研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2021.
ZHANG Y. Research on polymer stabilized nematic liquid crystals smart windows and its characteristics based on flexible substrate [D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2021. (in Chinese)
- [7] EDLICH R F, WINTERS K L, COX M J, *et al.* Use of UV-protective windows and window films to aid in the prevention of skin cancer [J]. *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants*, 2004, 14(5): 415-430.
- [8] AL-OBAIDI K, ISMAIL M, RAHMAN A M A. A review of skylight glazing materials in architectural designs for a better Indoor environment [J]. *Modern Applied Science*, 2014, 8(1): 68.
- [9] PARK H K, KIM H. Acoustic insulation performance of improved airtight windows [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 93: 542-550.
- [10] MOHAMED A S Y. Smart materials innovative technologies in architecture; towards innovative design paradigm [J]. *Energy Procedia*, 2017, 115: 139-154.
- [11] ELSTON S, SAMBLES R. *The Optics of Thermotropic Liquid Crystals* [M]. London: Taylor & Francis, 1998.
- [12] KIM D Y, JEONG K U. Light responsive liquid crystal soft matters: structures, properties, and applications [J]. *Liquid Crystals Today*, 2019, 28(2): 34-45.
- [13] KIM Y K, NOH J, NAYANI K, *et al.* Soft matter from liquid crystals [J]. *Soft Matter*, 2019, 15(35): 6913-6929.
- [14] ZUO B, WANG M, LIN B P, *et al.* Visible and infrared three-wavelength modulated multi-directional actuators [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4539.
- [15] DUAN R, HAO X L, LI Y Z, *et al.* Detection of acetylcholinesterase and its inhibitors by liquid crystal biosensor based on whispering gallery mode [J]. *Sensors and Actuators: B Chemical*, 2020, 308: 127672.
- [16] 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.
- [17] 崔永杰, 钟佳鑫, 廖勋凡, 等. 液晶分子在有机太阳能电池中的应用研究进展[J]. *应用化学*, 2021, 38(10): 1326-1339.
CUI Y J, ZHONG J X, LIAO X F, *et al.* Research progress of liquid crystal molecules for application in organic solar cells [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1326-1339. (in Chinese)
- [18] 张帅, 杨洋, 吉岩, 等. 磁响应液晶弹性体材料研究进展[J]. *应用化学*, 2021, 38(10): 1299-1309.
ZHANG S, YANG Y, JI Y, *et al.* Research process on magneto-responsive liquid crystalline elastomers [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1299-1309. (in Chinese)
- [19] LI W B, CAO H, KASHIMA M, *et al.* Control of the microstructure of polymer network and effects of the microstructures on light scattering properties of UV-cured polymer-dispersed liquid crystal films [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, 46(19): 2090-2099.
- [20] LI W B, CAO Y B, CAO H, *et al.* Effects of the structures of polymerizable monomers on the electro-optical properties of UV cured polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, 46(13): 1369-1375.
- [21] 邹呈, 高延子, 于美娜, 等. 液晶/高分子复合材料及其在反式电控调光膜中的应用研究进展[J]. *应用化学*, 2021, 38(10): 1213-1225.

- ZOU C, GAO Y Z, YU M N, *et al.* Recent advances in liquid crystal/polymer composites and their applications in reverse-mode electrically switchable light-transmittance controllable films [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1213-1225. (in Chinese)
- [22] KAJIYAMA T, WASHIZU S, TAKAYANAGI M. Membrane structure and permeation properties of poly(vinyl chloride)/liquid crystal composite membrane [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 29(12): 3955-3964.
- [23] KAJIYAMA T, NAGATA Y, WASHIZU S, *et al.* Characterization and gas permeation of polycarbonate/liquid crystal composite membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 1982, 11(1): 39-52.
- [24] WU B G, WEST J L, DOANE J W. Angular discrimination of light transmission through polymer-dispersed liquid-crystal films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 62(9): 3925-3931.
- [25] FERGASON J L. Polymer encapsulated nematic liquid crystals for display and light control applications [J]. *SID International Symposium Digest of Technology*, 1985, 16: 68-70.
- [26] LACKNER A M, MARGERUM J D, RAMOS E, *et al.* Droplet size control In polymer dispersed liquid crystal films [C] // *Proceedings of SPIE 1080, Liquid Crystal Chemistry, Physics, and Applications*. Los Angeles, CA, United States: SPIE, 1989, 1080: 53-61.
- [27] DOANE J W, CHIDICHIMO G, VAZ N A P. Light modulating material comprising a liquid crystal dispersion in a plastic matrix; US Patents, 4688900 [P]. 1987-08-25.
- [28] VAZ N A, SMITH G W, MONTGOMERY G P JR. A light control film composed of liquid crystal droplets dispersed in a UV-Curable polymer [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1987, 146(1): 1-15.
- [29] 曹须,刘文菊,王杰,等. PDLC制备过程中聚合物和液晶的选择[J]. *液晶与显示*, 2006, 21(5): 414-417.
- CAO X, LIU W J, WANG J, *et al.* Matching between polymer and liquid crystal mixture in PDLC preparation [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2006, 21(5): 414-417. (in Chinese)
- [30] ZHANG C H, WANG D R, CAO H, *et al.* Preparation and electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films with relatively low liquid crystal content [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2013, 24(5): 453-459.
- [31] DOANE J W, GOLEMME A, WEST J L, *et al.* Polymer dispersed liquid crystals for display application [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 1988, 165(1): 511-532.
- [32] NOSE T, MASUDA S, SATO S, *et al.* Effects of low polymer content in a liquid-crystal microlens [J]. *Optics Letters*, 1997, 22(6): 351-353.
- [33] MUCHA M. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals [J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(5): 837-873.
- [34] SERBUTOVIEZ C, KLOOSTERBOER J G, BOOTS H M J, *et al.* Polymerization-induced phase separation. 2. morphology of polymer-dispersed liquid crystal thin films [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(24): 7690-7698.
- [35] ZHANG H L, DENG H, LI J J, *et al.* Integral imaging-based 2D/3D convertible display system by using holographic optical element and polymer dispersed liquid crystal [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(2): 387-390.
- [36] HEMAIDA A, GHOSH A, SUNDARAM S, *et al.* Evaluation of thermal performance for a smart switchable adaptive polymer dispersed liquid crystal (PDLC) glazing [J]. *Solar Energy*, 2020, 195: 185-193.
- [37] HU G, CHEN H X, LIU Z Q, *et al.* Tailoring structure and properties of polymer-dispersed liquid crystal by quenching process [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(11): 1582-1590.
- [38] JIANG Z P, ZHENG J H, LIU Y R, *et al.* Investigation of dielectric properties in polymer dispersed liquid crystal films doped with CuO nanorods [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 295: 111667.
- [39] SHAIK S, GORANTLA K, RAMANA M V, *et al.* Thermal and cost assessment of various polymer-dispersed liquid crystal film smart windows for energy efficient buildings [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 263: 120155.
- [40] HE Z Q, YIN K, HSIANG E L, *et al.* Volumetric light-shaping polymer-dispersed liquid crystal films for mini-LED backlights [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(10): 1458-1463.
- [41] HAKEMI H. Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) "industrial technology and development in Europe" [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2019, 684(1): 7-14.
- [42] BOUTEILLER L, BARNY P L. Polymer-dispersed liquid crystals: preparation, operation and application [J].

- Liquid Crystals*, 1996, 21(2): 157-174.
- [43] BRONNIKOV S, KOSTROMIN S, ZUEV V. Polymer-dispersed liquid crystals: progress in preparation, investigation, and application [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2013, 52(12): 1718-1735.
- [44] HAKEMI H. The effect of curing temperature and time on morphology and electro-optical properties of flexible thermoset polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2020, 703(1): 1-12.
- [45] HIGGINS D A. Probing the mesoscopic chemical and physical properties of polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(4): 251-264.
- [46] KIM M, PARK K J, SEOK S, *et al.* Fabrication of microcapsules for dye-doped polymer-dispersed liquid crystal-based smart windows [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32): 17904-17909.
- [47] CHENG Z X, WANG T J, LI X, *et al.* NIR-Vis-UV light-responsive actuator films of polymer-dispersed liquid crystal/graphene oxide nanocomposites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(49): 27494-27501.
- [48] EDWARDS R S, WARD J, ZHOU L Q, *et al.* The interaction of polymer dispersed liquid crystal sensors with ultrasound [J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(4): 044104.
- [49] LI C X, CHEN M, ZHANG L Y, *et al.* An electrically light-transmittance-switchable film with a low driving voltage based on liquid crystal/polymer composites [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(1): 106-113.
- [50] MACCHIONE M, CUPELLI D, DE FILIPO G, *et al.* Morphology and electro-optical properties of reverse mode polymer dispersed liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2000, 27(10): 1337-1341.
- [51] 邵磊山, 李静静, 杜鑫, 等. 大分子引发剂的分子量对聚合物分散液晶的微观形貌影响[J]. *液晶与显示*, 2012, 27(6): 736-741.
- SHAO L S, LI J J, DU X, *et al.* Effect of molecular weight of macroinitiator on morphology of polymer dispersed liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(6): 736-741. (in Chinese)
- [52] LIU F, CAO H, MAO Q, *et al.* Effects of monomer structure on the morphology of polymer networks and the electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal films [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(4): 419-424.
- [53] ZHANG H M, CAO H, CHEN M, *et al.* Effects of the fluorinated liquid crystal molecules on the electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(14/15): 2301-2310.
- [54] SHIM S S, WOO J Y, KIM K H, *et al.* Effects of surfactant and molecular weight of polyol on grating formation and switching of holographic PDLC [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(11): 1550-1557.
- [55] 张凯, 杜鑫, 李儒, 等. 表面活性剂对聚合物分散液晶光电性能的影响[J]. *液晶与显示*, 2010, 25(1): 49-52.
- ZHANG K, DU X, LI R, *et al.* Effect of surfactant on electro-optical property of polymer dispersed liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2010, 25(1): 49-52. (in Chinese)
- [56] 高峰, 钱俊, 刘慧慧, 等. 阻聚剂对聚合物分散液晶电光性能的影响[J]. *液晶与显示*, 2013, 28(4): 495-500.
- GAO F, QIAN J, LIU H H, *et al.* Effect of polymerization inhibitor on electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(4): 495-500. (in Chinese)
- [57] GUO S M, LIANG X, ZHANG H M, *et al.* An electrically light-transmittance-controllable film with a low-driving voltage from a coexistent system of polymer-dispersed and polymer-stabilised cholesteric liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(12): 1854-1860.
- [58] HIKMET R A M. Electrically induced light scattering from anisotropic gels [J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68(9): 4406-4412.
- [59] BROER D J, BOVEN J, MOL G N, *et al.* In-situ photopolymerization of oriented liquid-crystalline acrylates, 3. Oriented polymer networks from a mesogenic diacrylate [J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1989, 190(9): 2255-2268.
- [60] 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.
- ZHANG Y, YANG W P, ZHAO W, *et al.* Research advance in polymer stabilized liquid crystals [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2021, 34(1): 49-65. (in Chinese)
- [61] RAJARAM C V, HUDSON S D, CHIEN L C. Morphology of polymer-stabilized liquid crystals [J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(12): 2300-2308.

- [62] HU X W, ZHANG X M, YANG W M, *et al.* Stable and scalable smart window based on polymer stabilized liquid crystals [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(30): 48917.
- [63] LIANG H H, WU C C, WANG P H, *et al.* Electro-thermal switchable bistable reverse mode polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Optical Materials*, 2011, 33(8): 1195-1202.
- [64] LIANG H H, WANG P H, WU C C, *et al.* Polymer network morphology and electro-optical properties of electro-thermal switchable bistable polymer-stabilized cholesteric texture light shutters with various chiral dopant concentrations [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2012, 552(1): 111-122.
- [65] 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.
- [66] MA R Q, YANG D K. Fréedericksz transition in polymer-stabilized nematic liquid crystals [J]. *Physical Review E*, 2000, 61(2): 1567-1573.
- [67] 牛红林, 华懿魁, 史高飞, 等. 聚合电场频率对聚合物稳定胆甾相液晶光电性能的影响[J]. *液晶与显示*, 2012, 27(1): 21-25.
- NIU H L, HUA Y K, SHI G F, *et al.* Effects of curing electric field frequency on electro-optic property of polymer-stabilized cholesteric texture [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(1): 21-25. (in Chinese)
- [68] 宋志刚, 张俊, 胡金良, 等. 聚合电场波形对聚合物稳定胆甾相液晶光电性能的影响[J]. *液晶与显示*, 2014, 29(3): 339-344.
- SONG Z G, ZHANG J, HU J L, *et al.* Effect of curing electric field waveform on electro-optic properties of polymer-stabilized cholesteric texture [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(3): 339-344. (in Chinese)
- [69] FUNG Y K, YANG D K, YING S, *et al.* Polymer networks formed in liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 1995, 19(6): 797-801.
- [70] ZHOU Y, YOU Y X, LIAO X L, *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(18): 2000185.
- [71] YAN X D, LIU W, ZHOU Y, *et al.* Improvement of electro-optical properties of PSLC devices by silver nanowire doping [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(1): 145.
- [72] YAN X D, ZHOU Y, LIU W, *et al.* Effects of silver nanoparticle doping on the electro-optical properties of polymer stabilized liquid crystal devices [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(8): 1131-1138.
- [73] SIVARANJINI B, MANGAIYARKARASI R, GANESH V, *et al.* Vertical alignment of liquid crystals over a functionalized flexible substrate [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 8891.
- [74] ZHANG Y, WANG C R, ZHAO W, *et al.* Polymer stabilized liquid crystal smart window with flexible substrates based on low-temperature treatment of polyamide acid technology [J]. *Polymers*, 2019, 11(11): 1869.
- [75] ZHANG Y, YANG W P, GU M Z, *et al.* Versatile homeotropic liquid crystal alignment with tunable functionality prepared by one-step method [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2290-2297.
- [76] SLUCKIN T J, DUNMUR D A, STEGEMEYER H. *Crystals That Flow* [M]. London: Taylor & Francis, 2004.
- [77] 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. (in Chinese)
- [78] 李昌立, 孙晶, 蔡红星, 等. 胆甾相液晶的光学特性[J]. *液晶与显示*, 2002, 17(3): 193-198.
- LI C L, SUN J, CAI H X, *et al.* Optical properties of cholesteric liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2002, 17(3): 193-198. (in Chinese)
- [79] COATES D. Development and applications of cholesteric liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(5/6): 653-665.
- [80] OU J J, CHEN S H. Simulation of circular dichroism by chromophores coupled with selective reflection by cholesteric stacks [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(4): 679-683.

- [81] KITZEROW H S, BAHR C. *Chirality in Liquid Crystals* [M]. New York: Springer, 2001: 307-318.
- [82] NEMATI H, LIU S Y, MOHEGHI A, *et al.* Enhanced reflection band broadening in polymer stabilized cholesteric liquid crystals with negative dielectric anisotropy [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 267: 120-126.
- [83] LEE K M, TONDI GLIA V P, LEE T, *et al.* Large range electrically-induced reflection notch tuning in polymer stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(34): 8788-8793.
- [84] TONDI GLIA V P, NATARAJAN L V, BAILEY C A, *et al.* Bandwidth broadening induced by ionic interactions in polymer stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *Optical Materials Express*, 2014, 4(7): 1465-1472.
- [85] YANG D K, CHIEN L C, DOANE J W. Cholesteric liquid crystal/polymer dispersion for haze-free light shutters [J]. *Applied Physics Letters*, 1992, 60(25): 3102-3104.
- [86] YANG D K, WEST J L, CHIEN L C, *et al.* Control of reflectivity and bistability in displays using cholesteric liquid crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76(2): 1331-1333.
- [87] MO L Y, SUN H T, LIANG A H, *et al.* Multi-stable cholesteric liquid crystal windows with four optical states [J]. *Liquid Crystals*, 2022, 49(3): 289-296.
- [88] ASIF M, MUNEEER T. Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies [J]. *Renew Sust Energ Rev.*, 2007, 11(7): 1388-1413.
- [89] ARAKAWA Y, KUWAHARA H, SAKAJIRI K, *et al.* Highly birefringent polymer films from the photo-crosslinking polymerisation of bistolane-based methacrylate monomers [J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(10): 1419-1427.
- [90] KHANDELWAL H, ROBERZ F, LOONEN R C G M, *et al.* Infrared reflector based on liquid crystal polymers and its impact on thermal comfort conditions in buildings [C] // *Proceedings of SPIE 9182, Liquid Crystals XVIII*. San Diego, California, United States: SPIE, 2014: 201-213.
- [91] KWON H K, LEE K T, HUR K, *et al.* Optically switchable smart windows with integrated photovoltaic devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(3): 1401347.
- [92] HUANG Y H, ZHOU Y, WU S T. Broadband circular polarizer using stacked chiral polymer films [J]. *Optics Express*, 2007, 15(10): 6414-6419.
- [93] TONDI GLIA V T, NATARAJAN L V, BAILEY C A, *et al.* Electrically induced bandwidth broadening in polymer stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(5): 053109.
- [94] BROER D J, MOL G N, VAN HAAREN J A M M, *et al.* Photo-induced diffusion in polymerizing chiral-nematic media [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(7): 573-578.
- [95] HU X W, ZENG W J, ZHANG X M, *et al.* Pitch gradation by ion-dragging effect in polymer-stabilized cholesteric liquid crystal reflector device [J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 96.
- [96] NEMATI H, LIU S Y, 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.
- [97] HU X W, ZENG W J, YANG W M, *et al.* Effective electrically tunable infrared reflectors based on polymer stabilised cholesteric liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(2): 185-192.
- [98] KHANDELWAL H, DEBIJE M G, WHITE T J, *et al.* Electrically tunable infrared reflector with adjustable bandwidth broadening up to 1100 nm [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(16): 6064-6069.
- [99] YU M N, WANG L, NEMATI H, *et al.* Effects of polymer network on electrically induced reflection band broadening of cholesteric liquid crystals [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2017, 55(11): 835-846.
- [100] HU X W, DE HAAN L T, KHANDELWAL H, *et al.* Cell thickness dependence of electrically tunable infrared reflectors based on polymer stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(5): 745-751.
- [101] LEE K M, CRENSHAW E P, RUMI M, *et al.* Effect of cell thickness on the electro-optic response of polymer stabilized cholesteric liquid crystals with negative dielectric anisotropy [J]. *Materials*, 2020, 13(3): 746.
- [102] KHANDELWAL H, TIMMERMAN S G H, DEBIJE M G, *et al.* Dual electrically and thermally responsive broadband reflectors based on polymer network stabilized chiral nematic liquid crystals: the role of crosslink density

- [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(66): 10109-10112.
- [103] KHANDELWAL H, LOONEN R C G M, HENSEN J L M, *et al.* Electrically switchable polymer stabilised broadband infrared reflectors and their potential as smart windows for energy saving in buildings [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 11773.
- [104] KHANDELWAL H, LOONEN R C G M, HENSEN J L M, *et al.* Application of broadband infrared reflector based on cholesteric liquid crystal polymer bilayer film to windows and its impact on reducing the energy consumption in buildings [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(35): 14622-14627.
- [105] AGEZ G, MITOV M. Cholesteric liquid crystalline materials with a dual circularly polarized light reflection band fixed at room temperature [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(20): 6421-6426.
- [106] 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]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(22): 1800957.
- [107] ZHAO Y Z, ZHANG L Y, HE Z M, *et al.* Photoinduced polymer-stabilised chiral nematic liquid crystal films reflecting both right-and left-circularly polarised light [J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(8): 1120-1123.
- [108] 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]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(41): 10828-10833.
- [109] DU X X, LI Y, LIU Y J, *et al.* Electrically switchable bistable dual frequency liquid crystal light shutter with hyper-reflection in near infrared [J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(11): 1727-1733.
- [110] SUN H T, XIE Z P, JU C, *et al.* Dye-doped electrically smart windows based on polymer-stabilized liquid crystal [J]. *Polymers*, 2019, 11(4): 694.
- [111] BALIYAN V K, JEONG K U, KANG S W. Dichroic-dye-doped short pitch cholesteric liquid crystals for the application of electrically switchable smart windows [J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 166: 403-409.
- [112] WILLIAMS R. Domains in liquid crystals [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1963, 39(2): 384-388.
- [113] ZHANG Y, YANG X L, ZHAN Y Y, *et al.* Electroconvection in zwitterion-doped nematic liquid crystals and application as smart windows [J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(3): 2001465.
- [114] ZHAN Y Y, LU H, JIN M L, *et al.* Electrohydrodynamic instabilities for smart window applications [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(7): 977-983.

作者简介:



贺雅梅(2003—),女,广东揭阳人,大学本科,主要从事(学习)液晶调光器件的研究。E-mail:20203231029@m. scnu. edu. cn



胡小文(1987—),男,湖北黄冈人,博士,副研究员,2014年于华南理工大学获得博士学位,主要从事液晶及光电高分子材料与器件领域的基础和应用研究工作。E-mail: xwhu@m. scnu. edu. cn



靳晓宇(1997—),女,河北石家庄人,硕士研究生,2019年于福建师范大学获得学士学位,主要从事聚合物稳定胆甾相液晶调光器件方面的研究。E-mail: xiaoyujin715@163. com