

分类号: TB34

密 级: 公开

单位代码: 10363

学 号: 2220620128

题 目 具有不均匀螺距梯度分布的聚合物稳定液
晶宽波反射薄膜制备及性能研究

题 目 Preparation and properties of polymer-
stabilized liquid crystal broad-wave reflective
films with inhomogeneous pitch gradient
distribution

学生姓名: 沈翔宇

指导教师: 苗宗成教授

专 业: 化学

研究方向: 功能高分子材料合成与应用

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 2025 年 5 月 9 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：

日期：2025 年 月 日

指导教师签名：

日期：2025 年 月 日

具有不均匀螺距梯度分布的聚合物 稳定液晶宽波反射薄膜制备及性能研究

摘 要

具有宽波反射特性的胆甾相液晶（CLC）薄膜在科学研究和实际产业化中具有广阔的研究前景，已经在染料敏化太阳能电池、红外屏蔽智能窗、激光防护膜等领域存在广泛的应用。CLC 薄膜的螺距作为调控反射带宽的重要因素一直受到研究学者的重点关注。常规的 CLC 由于其螺距单一固定而导致选择性反射的波宽较窄，实际应用受到很大限制。因此，构建不均匀分布的螺距梯度来获得具有宽波反射特性的 CLC 是一重要的研究课题。本文通过分别掺杂荧光染料、商用紫外吸收剂、巯基改性以及未改性的纳米 SiO_2 逐步制备出具有更加稳定且波宽更长的聚合物稳定胆甾相液晶（PSCLC）薄膜。

（1）将荧光染料引入到 CLC 薄膜宽波反射特性的研究中。利用荧光染料对紫外光的吸收特性，增强了紫外光在液晶盒厚度方向上产生的紫外线强度梯度。与此同时，聚合单体 DCM 在单侧紫外光辐照下发生自由基聚合反应，DCM 的液晶性同时诱导并锚定体系中的其他液晶分子，由此产生螺距分布的梯度差。通过控制客观条件，设计多组液晶-聚合单体-荧光染料的复合体系探究荧光染料对反射波宽的影响，成功制备出反射波宽可达 1122.4 nm 的 PSCLC 薄膜。同时，利用 PSCLC 宽波反射薄膜的红外屏蔽效应以及荧光效应分别做了红外屏蔽以及防伪应用。与空白玻璃样品相比，在红外灯照射 20 分钟后，最佳样品温度降低非常明显，表明其具有出色的红外温度控制能力，在节能减排方面前景广阔。此外，利用静电纺丝喷涂荧光染料聚合物分散体成功的制备出了具有在紫外下具备响应红色荧光图案和数字的 PSCLC 防伪薄膜，这为其在防伪领域的应用打下了良好的基础。

（2）将不同种类的商用紫外吸收剂引入到 CLC 薄膜宽波反射

特性的研究中。UV329 对紫外光有着更强的吸收度。利用 UV329 对紫外光的吸收特性，大大的增强了紫外光在液晶盒厚度方向上的产生的紫外线强度梯度。同样设计出不同的混合物体系，调控聚合条件等因素研究紫外吸收剂对反射波宽的影响，成功制备出了更宽的反射波宽可达 1452.3 nm 的 PSCLC 薄膜。利用 PSCLC 宽波反射薄膜的屏蔽红外能力效应做了智能控窗应用。与空白玻璃样品相比，在红外灯照射 20 分钟后，最佳样品具有出色降温能力，表明掺杂 UV329 的 PSCLC 具有出色的红外温度控制能力，在节能减排方面前景广阔。

（3）为了进一步得到反射波宽更宽的 PSCLC，在掺杂 UV329 的 PSCLC 体系的基础上掺杂了巯基改性与未改性的纳米 SiO_2 。利用 SiO_2 的纳米效应加速了 DCM 手性向近光侧的扩散，大大的增强了不均匀的螺距梯度分布。最终成功制备出了更宽的反射波宽可达 1698 nm 和 1641 nm 的 PSCLC 薄膜。

关键词：胆甾相液晶，宽波反射，荧光染料，紫外吸收剂，纳米 SiO_2

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYMER-STABILIZED LIQUID CRYSTAL BROAD-WAVE REFLECTIVE FILMS WITH INHOMOGENEOUS PITCH GRADIENT DISTRIBUTION

ABSTRACT

Cholesteric liquid crystal (CLC) films with broadband reflective properties have broad research prospects in scientific research and practical industrialisation, and have been widely used in the fields of dye-sensitised solar cells, infrared shielding smart windows, and laser protection films, etc. The pitch of the CLC films as an important factor in regulating the reflective bandwidth has always been the focus of attention of the researchers and scholars. Conventional CLC has a narrow selective reflective bandwidth due to its single fixed pitch, and its practical applications are greatly restricted. Therefore, it is an important research topic to construct an unevenly distributed pitch gradient to obtain CLCs with broadband reflection characteristics. In this paper, polymer-stabilised cholesteric phase liquid crystal (PSCLC) films with more stable and longer wavewidths were gradually prepared by doping fluorescent dyes, commercial UV absorbers, mercapto-modified and unmodified SiO₂ nanoparticles, respectively.

(1) Fluorescent dyes were introduced into the study of the broad-wave reflection properties of CLC films. The UV intensity gradient generated by UV light in the thickness direction of the liquid crystal cell was enhanced by using the absorption property of fluorescent dyes for UV light. At the same time, the polymerisation monomer DCM

undergoes a free radical polymerisation reaction under unilateral UV irradiation, and the liquid crystallinity of DCM induces and anchors other liquid crystal molecules in the system at the same time, resulting in the gradient difference of pitch distribution. By controlling the objective conditions and designing a multi-group liquid crystal-polymerisation monomer-fluorescent dye composite system to explore the effect of fluorescent dyes on the reflective wavewidth, PSCLC films with a reflective wavewidth of up to 1122.4 nm were successfully prepared. At the same time, the infrared shielding effect and the fluorescence effect of PSCLC broadband reflective films were used for infrared shielding and anti-counterfeiting applications, respectively. Compared with the blank glass samples, the temperature of the best samples was reduced very significantly after 20 minutes of irradiation by infrared light, indicating that they have excellent infrared temperature control ability and have a promising future in energy saving and emission reduction. In addition, PSCLC anti-counterfeiting films with responsive red fluorescent patterns and numbers under UV were successfully prepared by spraying fluorescent dye polymer dispersions using electrostatic spinning, which lays a good foundation for its application in the field of anti-counterfeiting.

(2) Different types of commercially available UV absorbers were introduced into the study of the broadband reflectance properties of CLC films. UV329 has a stronger absorption of UV light. The absorption of UV329 greatly enhances the UV intensity gradient in the thickness direction of the liquid crystal cell. Similarly, different mixture systems were designed, and factors such as polymerisation conditions were regulated to study the effect of the UV absorber on the reflective wavewidth, and wider reflective wavewidths of up to 1452.3 nm were successfully prepared for PSCLC films. The effect of shielding infrared ability of PSCLC broad wave reflective film was used to do the

intelligent window control application. Compared with the blank glass sample, the best sample has excellent cooling ability after 20 minutes of infrared light irradiation, which indicates that the UV329-doped PSCLC has excellent infrared temperature control ability, and has a promising future in energy saving and emission reduction.

(3) In order to further obtain PSCLC with wider reflective wavenumbers, the UV329-doped PSCLC system was doped with mercapto-modified and unmodified SiO_2 , which accelerated the diffusion of the DCM chirality to the near-light side by using the nano-effects of SiO_2 , and greatly enhanced the inhomogeneous pitch gradient distribution. The PSCLC films with wider reflectance wavenumbers up to 1698 nm and 1641 nm were finally successfully prepared.

KEY WORDS: cholesteric liquid crystals, broad wave reflection, fluorescent dyes, UV absorbers, SiO_2 nanoparticles

目录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 液晶材料	1
1.1.1 液晶概念	1
1.1.2 液晶的分类	2
1.2 胆甾相液晶材料简介	3
1.2.1 胆甾相液晶的光学织构	3
1.2.2 胆甾相液晶的选择性反射特性	4
1.3 宽波反射胆甾相液晶体系简介	5
1.3.1 宽波反射原理	5
1.3.2 胆甾相液晶宽波反射方法研究	6
1.4 荧光材料	20
1.5 有机紫外吸收剂	21
1.6 纳米 SiO ₂	22
1.7 课题的提出和研究意义	22
第 2 章 掺杂荧光染料制备液晶宽波反射薄膜	24
2.1 引言	24
2.2 实验材料和仪器	25
2.2.1 实验材料	25
2.2.2 实验仪器	26
2.3 表征方法	26
2.4 荧光染料掺杂的 PSCLC 薄膜样品的制备	27
2.5 实验结果与讨论	29
2.5.1 荧光粉的分析表征	29
2.5.2 液晶盒厚度对样品宽波反射的影响	31
2.5.3 荧光染料浓度对样品反射波宽的影响	32
2.5.4 紫外光强度对样品反射波宽的影响	34
2.5.5 聚合温度对样品反射波宽的影响	35

2.5.6 DCM 含量对样品反射波宽的影响	36
2.5.7 聚合时间对样品反射波宽的影响	38
2.5.8 空白样品与最佳条件下荧光染料掺杂的 PSCLC 样品对比	38
2.6 实验原理	39
2.7 应用	40
2.8 本章小结	43
第 3 章 掺杂有机紫外吸收剂制备液晶宽波反射薄膜	44
3.1 引言	44
3.2 实验材料和仪器	45
3.2.1 实验材料	45
3.2.2 实验仪器	45
3.3 表征方法	45
3.4 紫外吸收剂掺杂的 PSCLC 薄膜样品的制备	46
3.5 实验结果与讨论	48
3.5.1 不同浓度 UV329 浓度单面和双面旋涂样品对宽波反射的影响 ...	48
3.5.2 紫外吸收剂种类对样品反射波宽的影响	50
3.5.3 UV329 浓度对样品反射波宽的影响	51
3.5.4 紫外光强度对样品反射波宽的影响	53
3.5.5 DCM 质量分数对样品反射波宽的影响	54
3.5.6 聚合时间对样品反射波宽的影响	55
3.5.7 聚合温度对样品反射波宽的影响	56
3.5.8 空白样品与最佳条件下 UV329 掺杂的 PSCLC 样品对比	57
3.6 实验原理	58
3.7 应用	59
3.8 本章小结	60
第 4 章 掺杂纳米二氧化硅制备液晶宽波反射薄膜	62
4.1 引言	62
4.2 实验材料和仪器	64
4.2.1 实验材料	64
4.2.2 实验仪器	64

4.3 表征方法	64
4.4 纳米 SiO ₂ 掺杂以及巯基改性 SiO ₂ 掺杂的 PSCLC 薄膜样品的制备	64
4.5 实验结果与讨论	66
4.5.1 巯基改性 SiO ₂ 和未改性 SiO ₂ 的分析表征	66
4.5.2 纳米 SiO ₂ 和巯基改性纳米 SiO ₂ 浓度对样品反射波宽的影响	68
4.5.3 紫外光强度对样品反射波宽的影响	71
4.5.4 聚合温度对样品反射波宽的影响	73
4.5.5 空白样品与最佳条件下巯基改性 SiO ₂ 和未改性 SiO ₂ 掺杂的 PSCLC 样品对比	74
4.6 实验原理	75
4.7 本章小结	76
第 5 章 结论与展望	77
参考文献	79
攻读学位期间发表的学术论文目录	87
致谢	88

第 1 章 绪论

1.1 液晶材料

1.1.1 液晶概念

液晶在热力学上介于结晶固态和各向同性液态之间，是一种独特的物质状态，既具有晶体的各向异性，又具有普通液体的流动特性^[1]。这种处于中间相态的实体被称作介晶，又因其稳定的热力学态得名自然界的第四相态。液晶分子在微观上的取向有序是形成固态特征的基础，而流体特性则是因为分子存在最少一种方向的可移动特性。两种特性的同时存在使液晶可作为功能性软材料，在众多行业得到广泛应用。液晶作为电视、相机、手机、笔记本电脑和计算机屏幕等平面信息显示设备中的主动开关成分无处不在，这证明了它们具有快速响应和低功耗的特点^[2]。除了这些显示应用之外，液晶在材料科学、生物医学科学以及纳米科学等不同领域的应用也已得到证实^[3-5]。

从基础层面上讲，液晶是超分子系统的典型代表，因为它们涉及几乎所有的非共价次级相互作用（偶极和色散相互作用、氢键和卤素键、 π - π 和电荷转移相互作用以及金属配位），从而形成从简单到复杂模式的明确定义的自组装分级结构^[6]。这种微观分子的最佳空间占位和分子间作用力一起对液晶分子的特殊相态形成提供支持。由不等轴分子制成的有机材料中的液晶相形成可以简要概述如下，随着温度达到分子的熔点时，晶体的位置顺序将被分解，晶体取向依然存在，此时将会形成液晶相。持续升温后，各向异性液晶分子则会转变为无取向的液态分子（图 1）。

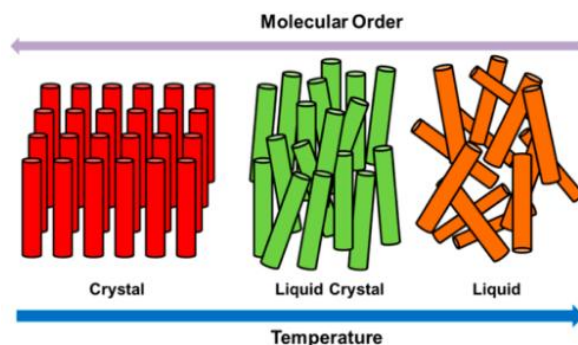


图 1-1 物质分子排列示意图^[7]

Figure 1-1 Schematic arrangement of molecules of a substance

1.1.2 液晶的分类

液晶材料分类方法较多，以分子量来区分的液晶可以分为小分子和高分子液晶；以液晶分子的相变可逆性区分被称作互变型和单变型液晶；以液晶形成条件不同可分为热致、溶致和双向性液晶。目前，液晶分子常以其取向的排列方式进行分类，分别是近晶相、向列相和胆甾相，三种液晶分子排列方式的示意图如图 1-2 所示^[8]。

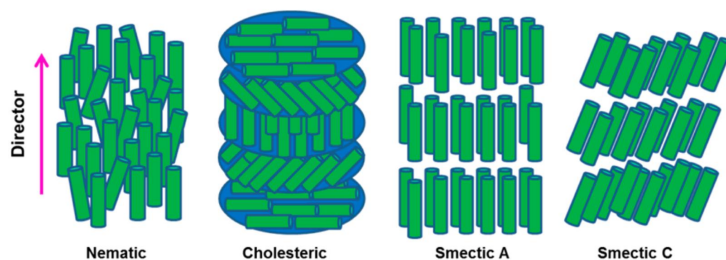


图 1-2 液晶分子排列示意图^[7]

Figure 1-2 Schematic diagram of liquid crystal molecule arrangement

(1) 向列相液晶 (Nematic)

向列相液晶分子沿其长轴排列有序，但分子质心则排列随机。由于质心不同而导致的分子长轴取向方向被称为指向矢，方向用单位矢量 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ 表示^[9]。向列相液晶的长轴有序排列不受分子两端基团的不同影响，因此矢量 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ 的正负并没有具体的物理意义。

(2) 胆甾相液晶 (Cholesteric)

与向列相类似，胆甾相液晶同样具有长程有序的特性，但它的指向矢则会周期性的在整个体系中发生变化。规定 X 轴作为周期原点，胆甾相液晶的指向矢会逐渐向 Y 轴方向扭转，最终再回到 X 轴，最终出现两组平行排列的分子平面。在垂直于 Y 轴的任何平面中，分子的长轴排列方式与向列相相同，但在周期性平行的平面中，指向矢任意旋转，如图 1-2 所示。胆甾相液晶分子的长轴所在平面完成一次 360° 旋转后所需的沿扭转轴方向的距离被称为螺距 P ，又因指向矢的正负没有实际意义，所以胆甾相分子的周期长度为 $P/2$ ^[10]。向列相液晶可以被看作是一种 P 值无限大的胆甾相，所以两者之间没有相变。如果将具有手性的两种向列相液晶分子混合，则可以形成胆甾相分子，且螺距长度可进行调控。

(3) 近晶相液晶 (Smectic A or C)

近晶相液晶与其他两种相态分子的重要区别在于其具有明显的位置有序。

近晶相分子可分层排列，层内分子可平行自由移动。若液晶分子长轴垂直层方向进行排列，则可形成近晶 A 相；若分子长轴与层方向具有一定角度平行排列，则可形成近晶 C 相^[11]。正常来说，随着温度的升高，分子的排列有序程度将会逐渐降低，因此近晶相比向列相具有更低相态温度。

1.2 胆甾相液晶材料简介

1.2.1 胆甾相液晶的光学织构

胆甾相液晶在光学显微镜下可以呈现出丰富多彩的光学织构。根据螺距和表面边界条件的不同，CLC 在偏光显微镜下表现出三种不同织构，分别是平面态织构 (Planarstate)、焦锥态织构 (Focalconicstate) 和指纹织构 (Fingerprint texture)^[12]。

(1) 平面态织构

平面态织构的液晶分子指向矢与基板平行，螺旋轴与基板垂直，其示意图和 POM 图像如图 1-3 所示。

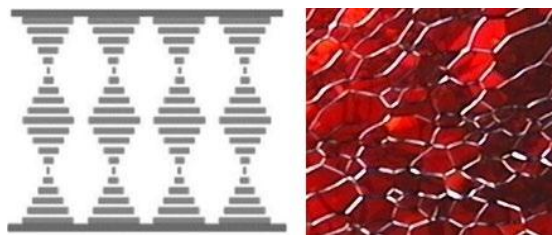


图 1-3 平面织构示意图及光学显微镜照片^[13]

Figure 1-3 Schematic diagram of planar weaving and optical microscope photographs

(2) 焦锥态织构

焦锥态织构的液晶分子在同一体系种取向各不相同，因此光线照射后发生散射，其示意图和 POM 图像如图 1-4 所示。若将基板进行取向处理，则可以使焦锥态液晶分子向平面织构转变。

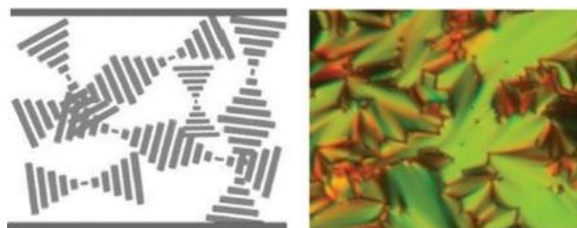


图 1-4 焦锥织构示意图及光学显微镜照片^[13]

Figure 1-4 Schematic diagram and optical microscope photograph of the focal cone organization

(3) 指纹结构

指纹结构的液晶分子指向矢垂直于基板，螺旋轴平行于基板平面，偏光显微镜下的图像类似于人体指纹，POM 及示意图如图 1-5 所示。

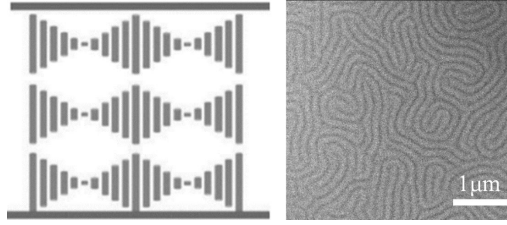


图 1-5 指纹结构示意图及光学显微镜照片^[13]

Figure 1-5 Schematic of fingerprint weave and optical microscope photo

1.2.2 胆甾相液晶的选择性反射特性

胆甾相液晶独特的周期性排列使其满足布拉格关系，可以选择性反射不同波长的光。当 P 改变引起分子结构变化，造成 CLC 分子对入射光的折射角度不同，从而选择性反射入射光。又由于 CLC 分子的圆二向色性，其可以选择性反射与 CLC 分子具有相同旋转方向的圆偏振光。因此，左、右旋 CLC 反射的入射光量最高为 50%。具有单一 P 的 CLC 可以反射波长在 $\lambda_{\min} = P_{n_o}$ 和 $\lambda_{\max} = P_{n_e}$ 之间的光。这里， n_o 和 n_e 分别是单一 P 液晶分子的寻常折射率和非寻常折射率。选择性反射谱的带宽 $\Delta\lambda$ 根据 $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min} = (n_e - n_o)P = \Delta n P$ 可得到。其中， $\Delta n = n_e - n_o$ 是双折射。可以发现，反射带宽 $\Delta\lambda$ 取决于 Δn 和 P 。在反射带宽内，具有左旋螺旋结构的双折射液晶允许右旋圆偏振光穿过并反射左旋圆偏振光，反之亦然（如图 1-6 所示）。在反射带宽之外，左手和右手圆偏振光都被透射。

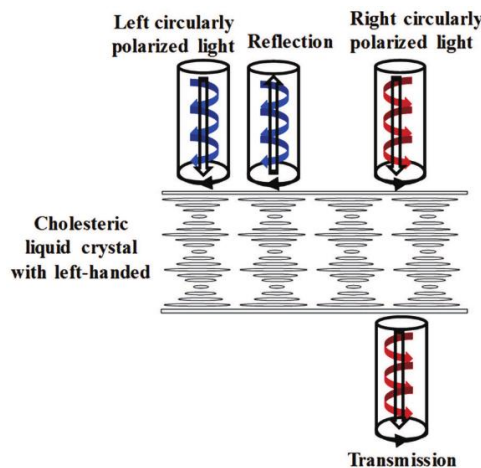


图 1-6 CLC 的圆偏振光选择性反射示意图^[14]

Figure 1-6 Schematic of selective reflection of circularly polarized light by CLC

1.3 宽波反射胆甾相液晶体系简介

1.3.1 宽波反射原理

从公式 $\Delta\lambda=(n_e-n_o)P=\Delta nP$ 可知, CLC 分子的 n 和 P 越小, 则 λ 越小。因此, 通过 UV 照射引起的节距长度的改变, 可以有效地调节反射波长。同时, 当双折射液晶的反射波长减小时, 它们的反射波宽度变窄, 而液晶的双折射通常被限制在 0.3, 导致具有小于 200 nm 的宽波的单节距双折射液晶^[15]。图 1-7 示出了 CLC 的代表性选择性光反射光谱由于合成复杂性、高粘度、差的化学稳定性和热稳定性以及具有高 Δn 的 CLC 材料的颜色缺陷^[16], 难以通过简单地增加 Δn 来调节 $\Delta\lambda$ 。

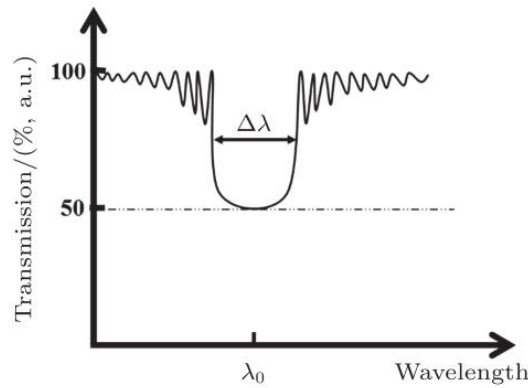


图 1-7 CLC 的代表性选择性光反射光谱^[14]

Figure 1-7 Representative selective light reflectance spectra of CLCs

在随后的研究中, 这些研究人员致力于开发具有非均匀螺距分布的材料。通过反射带宽的叠加, 可以实现 CLC 材料的宽波反射。图 1-8 给出了加宽 CLC 带宽的理论。因此, 反射波谱的加宽可以通过调制反射波内螺距的不均匀分布来实现液晶材料体系。

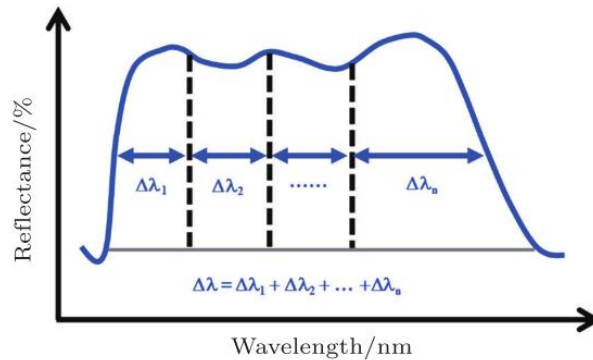


图 1-8 CLC 带宽展宽理论^[14]

Figure 1-8 CLC Bandwidth Spreading Theory

对于通过添加手性化合物形成的胆甾相液晶，手性化合物的浓度及其螺旋扭转力常数会影响螺距，方程显示了手性掺杂剂和手性液晶螺距之间的关系。式中， H_{TP} -所加入的手性掺杂剂的螺旋扭转力常数； X_c -液晶中手性掺杂剂的质量浓度。可以看出，螺旋扭转力受手性掺杂剂含量的影响而发生变化，其影响进而传递到螺距 P 上，因此，手性化合物的种类和含量对手性液晶的螺距具有决定性作用。通过使用特殊的手性化合物，可以实现在不同外场条件下手性螺旋扭转力的变化（热的、光的、电磁的），从而改变液晶的间距的大小，并实现材料系统的反射波长和光谱带宽的调节^[17]，其宽波反射率的机理如图 1-9 所示。

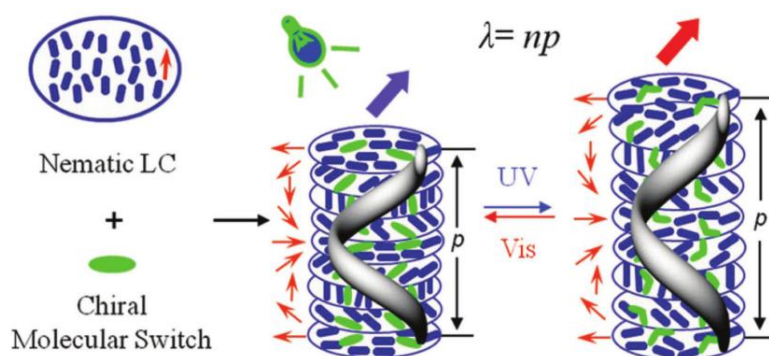


图 1-9 光响应下手性分子在双折射液晶中诱导选择反射的机理^[17]

Figure 1-9 Mechanism of selective reflection induced by photoresponsive underhanded molecules in birefringent liquid crystals

1.3.2 胆甾相液晶宽波反射方法研究

如上所述，单一间距的 CLC 的选择性光反射带宽较窄，难以满足彩色显示、增光膜等应用的需求，因此，许多研究者致力于通过在 CLC 薄膜中形成间距梯度分布或间距非均匀分布来拓宽反射带宽。

1.3.2.1 热扩散引起的宽波反射

Wang 等人提出了一种染料热诱导扩散制备宽带反射胆甾相液晶薄膜的方法。由于染料热扩散形成的紫外光强度梯度大大增强^[18]，在光诱导聚合和 CLC 单体扩散过程后，形成并固定了螺距梯度。利用该方法制备的 CLC 薄膜可以在 750-2400 nm 的宽波长范围内反射圆偏振光。利用扫描电子显微镜观察了 CLC 薄膜的螺距梯度。此外，系统研究了染料浓度、热扩散时间和热扩散温度对所得螺距梯度的影响。

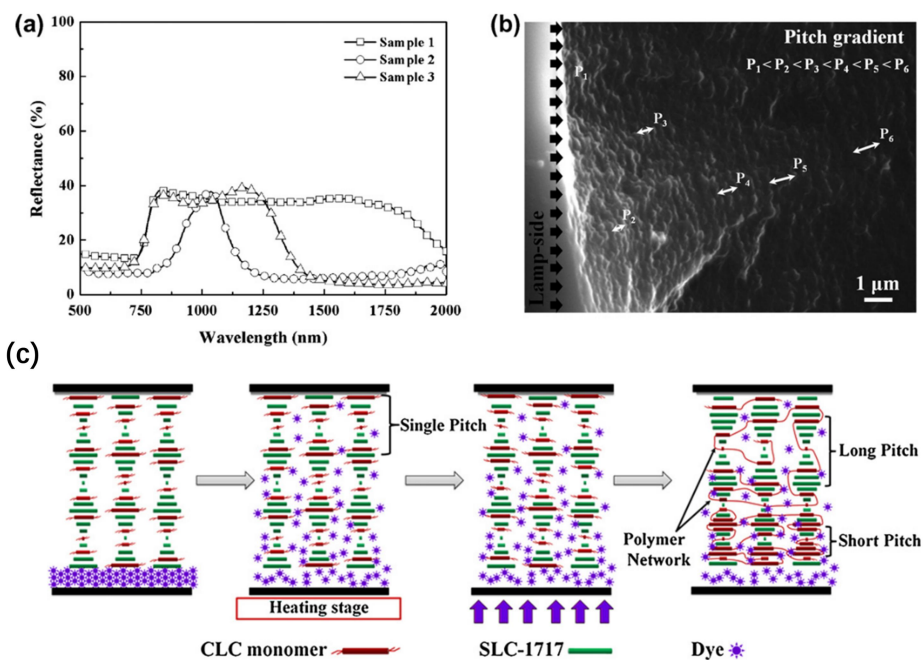


图 1-10 (a)样品 1、2 和 3 在 70℃下 UV 聚合后的反射光谱和 (b) 样品 1 的横截面的 SEM 照片。间距长度从灯侧到相对侧逐渐增加, $P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5 < P_6$ 。(c) 染料浓度梯度引起螺距梯度的机理示意图^[18]。

Figure 1-10 (a) Reflectance spectra of samples 1, 2 and 3 after UV polymerization at 70 °C and (b) SEM photograph of the cross section of sample 1. The pitch length increases gradually from the lamp side to the opposite side with $P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5 < P_6$. (c) Schematic diagram of the mechanism of the pitch gradient induced by the gradient of dye concentration.

通过在玻璃态 CLC 聚合物中使用简单的热扩散过程, Mitov 等制备了波长带宽大于 300 nm 的薄膜, 覆盖了整个可见光区域。阐明了薄膜微结构随处理时间的变化规律和扩散机制。结果表明, 适当的热处理工艺和处理时间对螺距的展宽有重要影响, 退火工艺的成功主要是由于初始界面的消失和渐进螺距过渡区的建立^[19] (见图 1-11)。

利用非线性侧链液晶聚合物 (ChSCLCP) 的选择性光反射特性, 通过堆叠具有不同反射波长的 EVA/ChSCLCP 复合膜粉末, Yang 等成功开发了一种用于夹层玻璃的新型软物质复合材料 (见图 1-12)。系统地研究了复合膜的制备方法和优化条件。UV/VIS/IR 测试结果表明, 所制备的宽波反射膜不仅保持了原有单一复合膜的反射特性, 而且出现了新的中心反射波长, 这可能与相邻两种不同粉末之间产生的新闻距长度相对应, 同时由于相邻复合粉末之间的热扩散, 反射带宽也显著展宽^[20]。

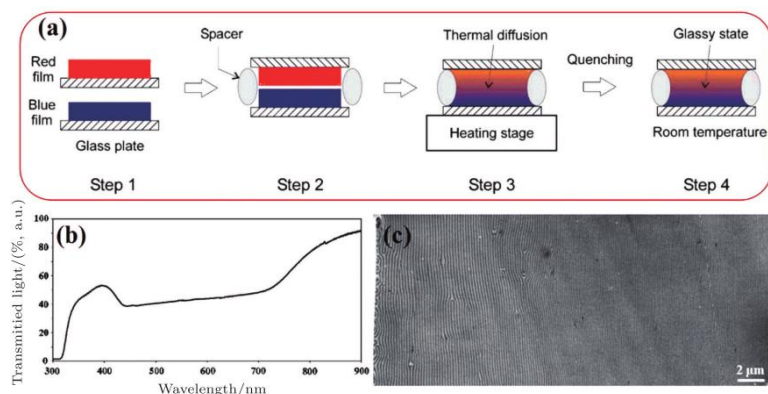


图 1-11 (a) 热扩散诱导间距梯度机制的示意图, (b) 退火后双层膜的透射光谱, 以及 (c) 双层膜的代表性 TEM 显微照片^[19]

Figure 1-11 (a) Schematic of the thermal diffusion-induced spacing gradient mechanism, (b) Transmission spectra of the bilayer after annealing, and (c) representative TEM micrographs of the bilayer

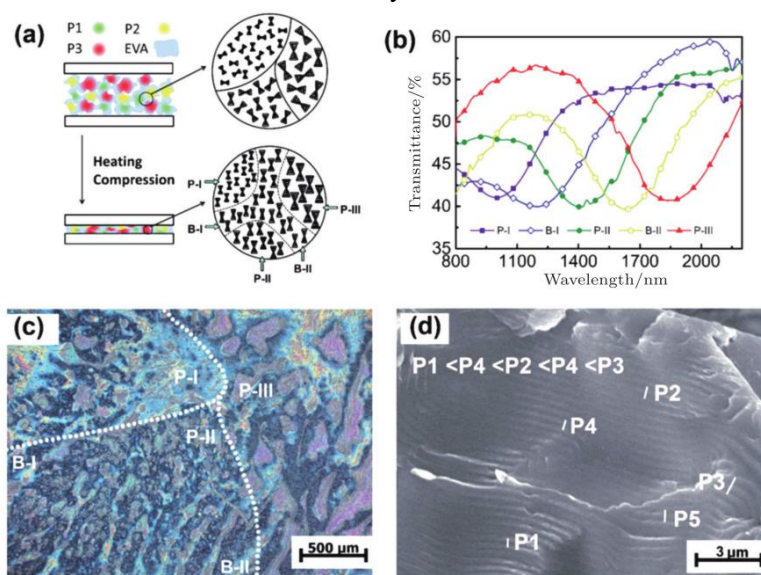


图 1-12 (a) 热扩散引起的间距梯度的机理的示意图, (b) IR 屏蔽膜在不同区域中的透射光谱, (c) 膜的偏光显微镜照片, 和 (d) 膜的横截面的代表性 SEM 显微照片^[20]

Figure 1-12 (a) Schematic representation of the mechanism of the spacing gradient due to thermal diffusion, (B) Transmission spectra of the IR shielding film in different regions, (c) Polarized photomicrographs of the film, and (d) Representative SEM micrographs of the cross-section of the film

1.3.2.2 手性化合物浓度差诱导的非均匀分布螺距

1995 年, Broer 首次通过双官能团手性液晶单体/单官能团液晶单体/紫外吸收体系在紫外光下的光聚合反应, 制备出覆盖整个可见光区的宽波反射液晶薄

膜^[21]。LC 分子的单、双官能团具有不同的反应速率，结合染料后促使螺距梯度的形成。聚合速率在膜的顶部（灯侧）快速，导致在相同位置处最具反应性的单体的快速消耗，该单体的消耗开始扩散过程。因此，薄膜顶部的间距相对较小，而底部的间距较大，形成了分布不均匀的髓，实现了宽波反射（见图 1-13）。

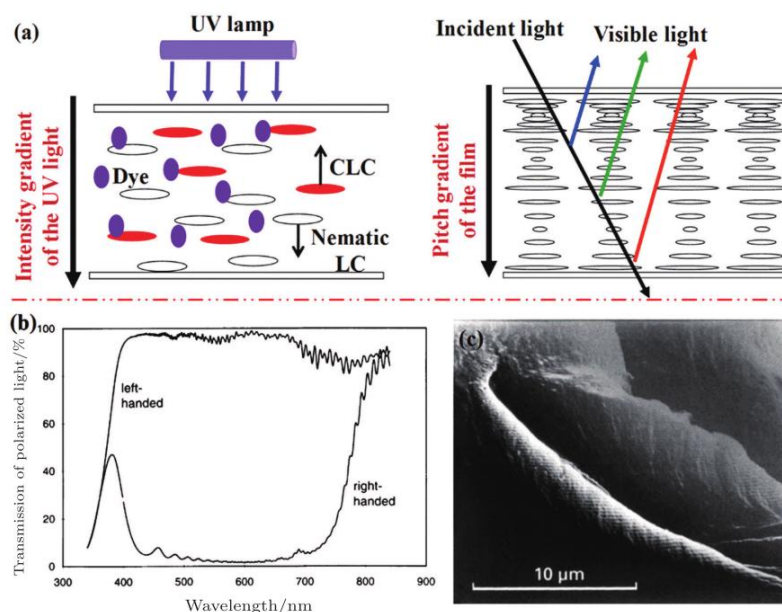


图 1-13 (a) 浓度差诱导的间距梯度的机制的示意图，(b) 15 μm 厚的纳米间距梯度网络膜的透射光谱，以及 (c) 网络断裂表面的 SEM 图像^[21]

Figure 1-13 (a) Schematic representation of the mechanism of concentration difference-induced spacing gradients, (b) transmission spectra of a 15 μm thick nano-spacing gradient network membrane, and (c) SEM image of a network fracture surface

Liu 等人提出了一种更简单的方法来制造具有超宽反射带宽的单层聚合物胆固醇薄膜^[22]。他们将具有相同旋转方向的可聚合手性化合物和非聚合手性化合物添加到液晶混合系统中。由于光引发剂和吸收紫外线染料的存在，当紫外光照射聚合时，可聚合的单体，包括可聚合的手性化合物，在近光侧迅速聚合，不可聚合的单体，包括不可聚合的手性化合物和部分单丙烯酸酯单体，向远光侧进行扩散运动，在聚合物网络的锚定作用之后，实现了小-大-小间距梯度分布的形成，从而产生了反射带宽为 1572 nm 宽带反射（见图 1-14）。

利用不同间距的光致聚合双相液晶分子在两相的扩散速度差异，Yang 等制备出不均匀 P 的双相液晶聚合物膜（见图 1-15）。研究了单体分子结构对薄膜微观结构和光学性能的影响，阐明了调节膜反射左旋（或右旋）圆偏振光带宽的方法^[23]。

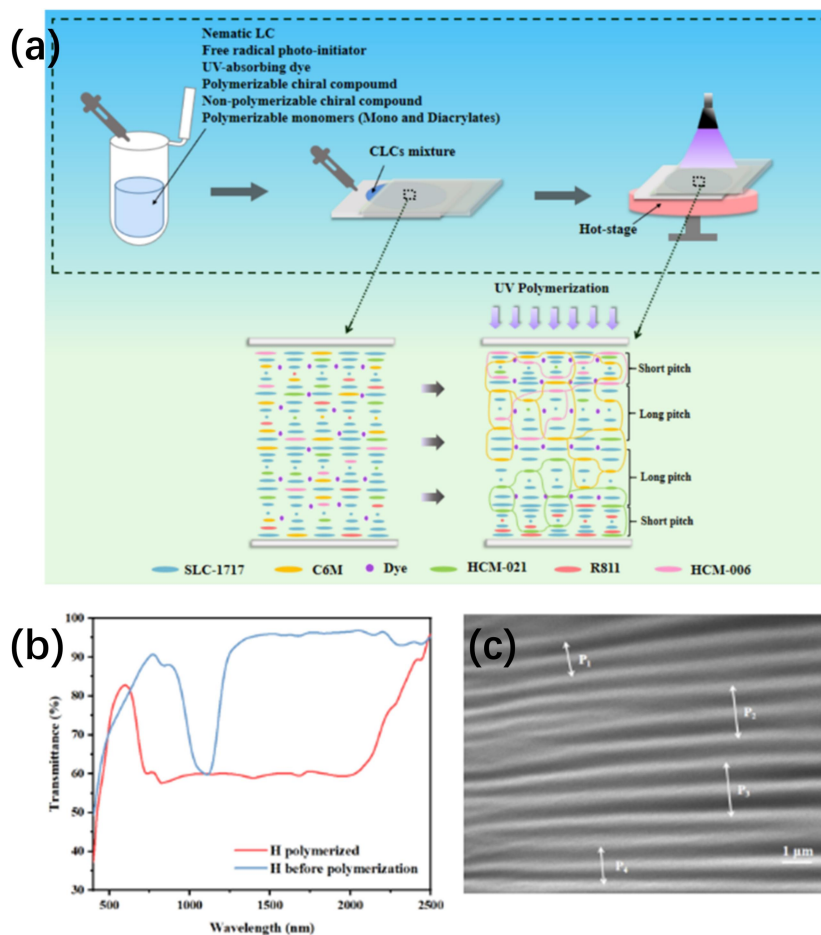


图 1-14 (a) 实验过程中各种手性化合物扩散展宽反射带宽的机理示意图及说明。聚合后的最佳样品 H 的透射光谱 (b) 和 SEM 图像 (c) (箭头表示螺距) [22]。

Figure 1-14 (a) Schematic and illustration of the mechanism of diffusion broadening reflection bandwidth of various chiral compounds during the experiment. Transmission spectra (b) and SEM images (c) of the best sample H after polymerization (arrows indicate the pitch).

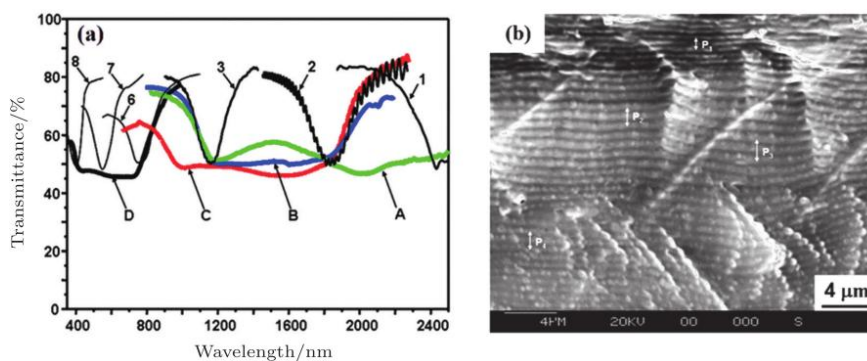


图 1-15 (a) 具有不均匀间距分布的 CLC 聚合物膜的透射光谱和 (b) 膜的断裂表面的 SEM 图像 [23]

Figure 1-15 (a) Transmission spectra of CLC polymer membranes with inhomogeneous spacing distribution and (b) SEM images of fractured surfaces of the membranes

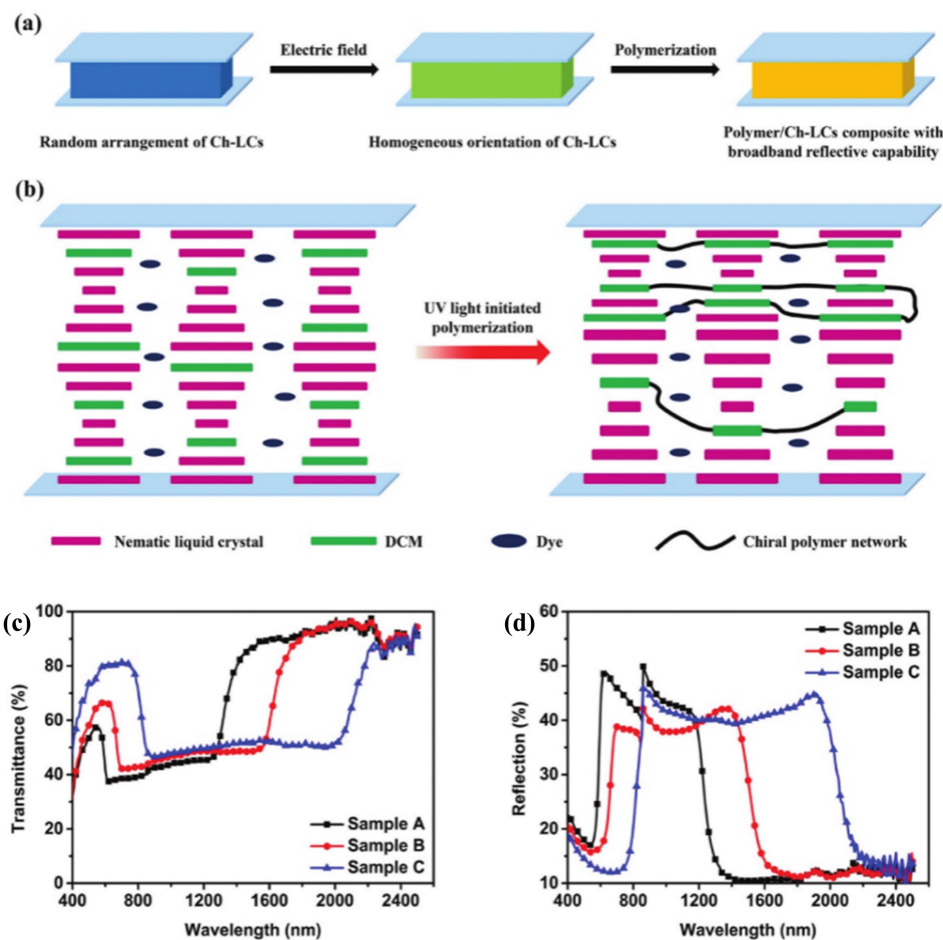


图 1-16 (a) 采用负介电各向异性液晶/手性掺杂剂/紫外吸收染料/光引发剂复合体系制备薄膜的过程示意图；(b) 复合体系在 UV 聚合前后的螺距尺寸变化；(c) 不同样品的透射光谱和 (d) 反射光谱（样品 A、B 和 C 分别代表浓度为 25 重量%、20 重量%和 18 重量%的手性单体 DCM 的级分）^[24]

Figure 1-16 (a) Schematic of the process of thin film preparation using negative dielectric anisotropic liquid crystal/chiral dopant/UV absorbing dye/photoinitiator composite system; (b) Pitch size change of the composite system before and after UV polymerization; (c) Transmission spectra and (d) reflectance spectra of the different samples (Samples A, B, and C represent the chiral concentration of 25 wt%, 20 wt%, and 18 wt%, respectively) grade fraction of monomer DCM, respectively)

对于 CLC，良好的反射特性和宽波反射率的关键先决条件是液晶分子的均匀取向。在以往报道中，正介电各向异性双相液晶常被用作制备聚合物稳定胆甾相液晶复合物的主要液晶，这使得系统中液晶分子的均匀取向过程比应用负介电各向异性双相液晶作为诱导螺旋结构的主要液晶更加复杂和困难。为此，

Zhang 等人采用负介电各向异性液晶/手性掺杂剂/紫外吸收染料/光引发剂复合体系，并施加高频交流（AC）电场使复合体系中的液晶分子均匀取向，获得更好的平面结构和更大的可见光透过率，通过调节手性液晶单体的数量和紫外光的强度，诱导手性分子扩散产生浓度梯度，从而可以制备可以从液晶表面反射高达 50% 的光的液晶。制备了一种聚合物/胆甾烷相液晶复合膜，其具有反射波长在 820 ~ 2100 nm 之间的光的能力，其制备过程和透射/反射光谱如图 1-16 所示，这为制作智能窗和管理建筑热条件提供了新的方法^[24]。

1.3.2.3 聚合诱导分子再分布

聚合物分散液晶（PDLC）和聚合物稳定胆甾相液晶（PSLC）是两种不同的液晶/聚合物复合材料。与 PDLC 不同，PSLC 中使用的聚合物单体是液晶可聚合单体，这种单体在聚合过程中被固定，造成单体分子取向被锚定，从而诱导其他液晶分子发生取向排序。从而可以将 PDLC 的良好机械性能与 PSLC 中液晶分子的快速响应性能相结合，得到两相复合体系。因此，将 PDLC 良好的力学性能与 PSLC 中液晶分子的快速响应特性相结合，得到了两相共存的复合体系。

Zhang 和 Li 提出了一种基于聚合物分散液晶（PDLC）和聚合物稳定液晶（PSLC）共存体系（PD&SLC）的分步光聚合方法来制备柔性薄膜，薄膜同时具有选择性反射近红外光的特性。这种 PD&SLC 共存的体系表现出新颖而独特的结构和性能是一个公认的事实。这些是通过故意改变聚合物液晶的微观结构来实现的^[25]。该系统采用了创新的逐步光固化的使用，以诱导材料的三维取向的微观结构差异。阳离子单体的聚合首先在 254 nm UV 照射下发生，以形成均匀多孔的 PDLC 膜微结构，这有效地阻碍了材料弯曲期间液晶的流动性。增强液晶分子的稳定性，保持 PSLC 的选择性反射特性。此外，它通过在膜内充当抗压缩剂来加强膜和基底之间的联系^[26]。随后，在 365 nm UV 照射下发生自由基单体聚合物聚合，导致在多孔聚合物基质（PD & SLC）内形成具有垂直排列的聚合物网络的共存结构。在渐进式光致聚合过程中，由于将两种 UV 吸收染料以合适的比例混合形成 UV 吸收染料来形成紫外强度梯度，从而引起间距梯度分散，在近红外区域中产生的反射光谱的加宽，其可以达到 1050 nm。这种制备方法在实现材料的柔性的同时，拓宽了反射带，这种方法在柔性智能窗和红外光屏蔽、传感器等应用中具有重要的应用前景。宽波反射机制和透射光谱

如图 1-17 所示。

此外，Li 等人通过以一种液晶性单体诱导其余多种非液晶性分子扩散的方式制备出可以反射 400~1000 nm 反射带宽的 LC 薄膜。实验不依靠多种聚合性 LC 单体和紫外染料分子的相互促进作用，仅通过光源引发聚合后的液晶分子沿着紫外光强度进行分散，如图 1-17 所示。最后，利用该技术制备了一种非线性间距分布的宽带偏振器^[27]。

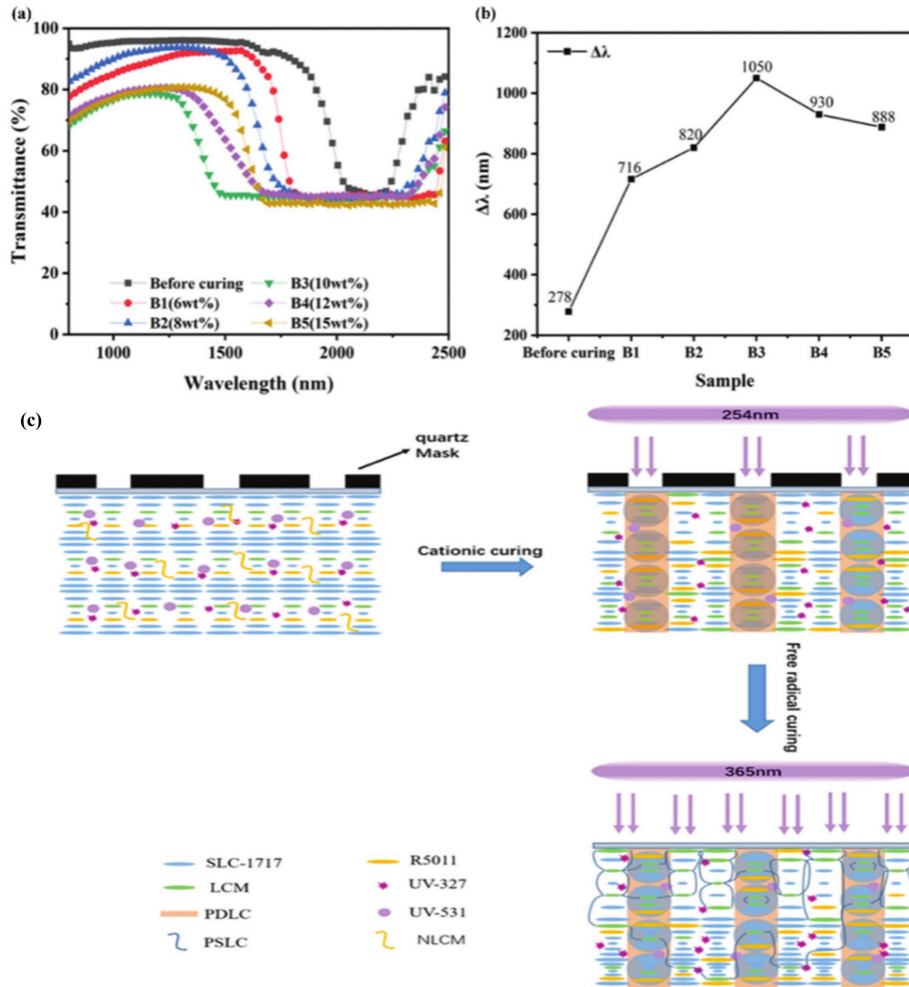


图 1-17 (a) 样品 B1-B5 的透射光谱 (b) 和 $\Delta\lambda$ (B1-B5 分别表示 C6 M 含量为 6wt%、8wt%、10wt%、12wt%、15wt% 的样品级分) (c) 宽波反射机制示意图^[26]

Figure 1-17 (a) Transmission spectra (b) and $\Delta\lambda$ of samples B1-B5 (B1-B5 denote sample grades with C6 M content of 6 wt%, 8 wt%, 10 wt%, 12 wt%, and 15 wt%, respectively) (c) Schematic representation of the broadband reflection mechanism

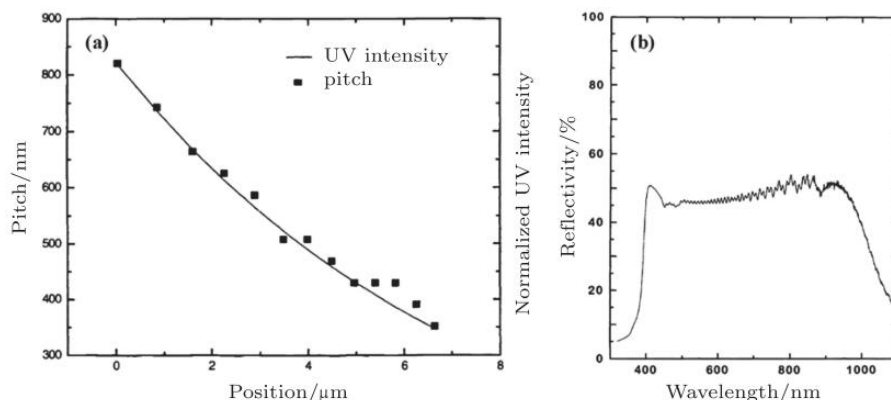


图 1-18 (a)薄膜的 CLC 间距和 UV 强度变化作为超宽带 CLC 偏振器的薄膜厚度上的位置的函数。(b)优化的 CLC 膜的反射光谱^[27]

Figure 1-18 (a) CLC spacing of the film and UV intensity variation as a function of the position on the film thickness of the ultra-wideband CLC polarizer. (b) Reflectance spectra of the optimized CLC film

1.3.2.4 手性掺杂诱导螺距梯度的光致异构化

螺旋结构可以通过将手性分子加入到向列相液晶中来形成。螺旋扭曲力 (HTP) 代表手性分子在向列相液晶中诱导形成螺旋排列结构的能力, 由公式 $HTP = (PX_c)^{-1}$ 可知, HTP 受 CLC 分子螺距 P 和手性分子浓度 X_c 的影响。因此, 手性分子在 CLC 的螺距中起决定性作用。响应性手性分子允许手性分子在不同外场 (光) 下的 HTP 变化, 这改变了 CLC 的间距, 并允许调整反射波长^[28]。

随着光响应手性化合物材料被学者发现, 利用入射光改变手性物质的 HTP, 再通过聚合反应实现螺距不均匀分布, 成为拓宽 CLC 薄膜反射带宽的一种重要手段。van de Witte 等人利用手性掺杂剂在紫外光照射下光致异构化所引起的螺旋扭曲力 (HTP) 的差异, 制备了一种具有螺距梯度分布的单层 CLC 薄膜, 该薄膜可以反射整个可见光区^[29]。图 1-19 示出了可光致异构化的 CLC 的化学结构和膜的圆偏振透射光谱。

如图 1-20 所示, Yang 首次报道了偶氮苯类手性化合物可以通过结合紫外吸收特性和改变手性偶氮苯类化合物的 HTP 来诱导螺距梯度分布^[30]。当光源从单侧进行照射时, 光强会沿着液晶盒基板的垂直方向发生梯度降低, 导致 CLC 分子的 P 也从光源处逐渐变大。最终, 实现 LC 薄膜的反射波宽扩大。该复合材料的反射波长可扩展到 1000-2400 nm。Lu 合成了一种新的环状手性偶氮苯化合物 Azo-o-Bi, 该化合物在有机溶剂和液晶中表现出高的 HTP 和光化学可逆的顺

反异构化^[31]。Azo-o-Bi 分子对紫外光敏感，能够大量吸收紫外光线，光化学可逆的顺式异构体在近紫外光区聚集，最终诱导 CLC 螺距梯度分布。

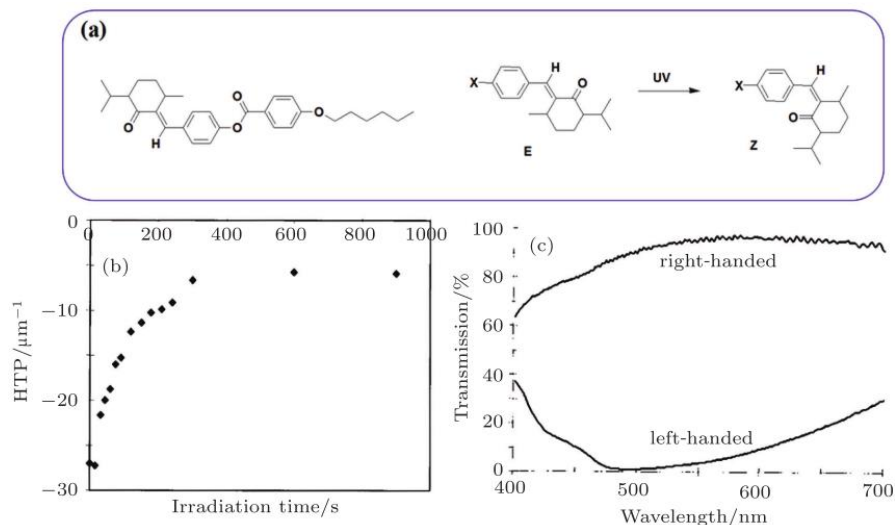


图 1-19 (a)手性化合物的化学结构和手性基团的光异构化过程，(b) 作为照射时间的函数的
手性化合物的螺旋扭曲力，和 (c) 所得膜的圆偏振透射光谱^[29]

Figure 1-19 (a) Chemical structure of chiral compounds and photoisomerization process of chiral groups, (b) Helical twisting force of chiral compounds as a function of irradiation time, and (c)

Circularly polarized transmission spectra of the resulting films

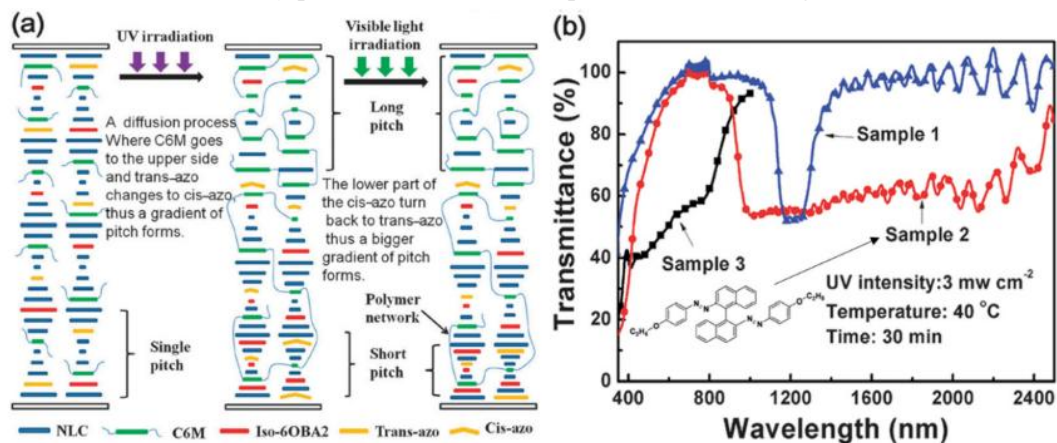


图 1-20 (a) 掺杂手性偶氮化合物的 PSCLC 制备过程及其宽波反射的可能机理。(b) 具有
(样品 2) 或不具有 (样品 1) 手性偶氮化合物的材料系统的透射光谱^[30]

Figure 1-20 (a) Preparation process of chiral azo compound-doped PSCLC and its possible mechanism of broadband reflection are investigated. (b) Transmission spectra of material systems with (Sample 2) or without (Sample 1) chiral azo compounds

1.3.2.5 热可控宽波反射

Ogiwara 等人提出了一种由具有不同温度依赖性的双折射液晶组成的热调

谐反射滤光片，在不损失室外视野和不增加附加膜的情况下，实现了对太阳光特定波段的有效调制^[32]。通过使用不同 HTP 大小和符号的手性掺杂剂的复合物制备 CLC 以控制选择性透射光谱的温度依赖性。随着液晶二丙烯酸酯单体（RM 257）加入量的增加，液晶层压板的选择性透射光谱带宽增大，太阳光透过率从 88% 增加到 47%，而光透过率保持在 55% 以上，从而保证了液晶层压板的透明性。

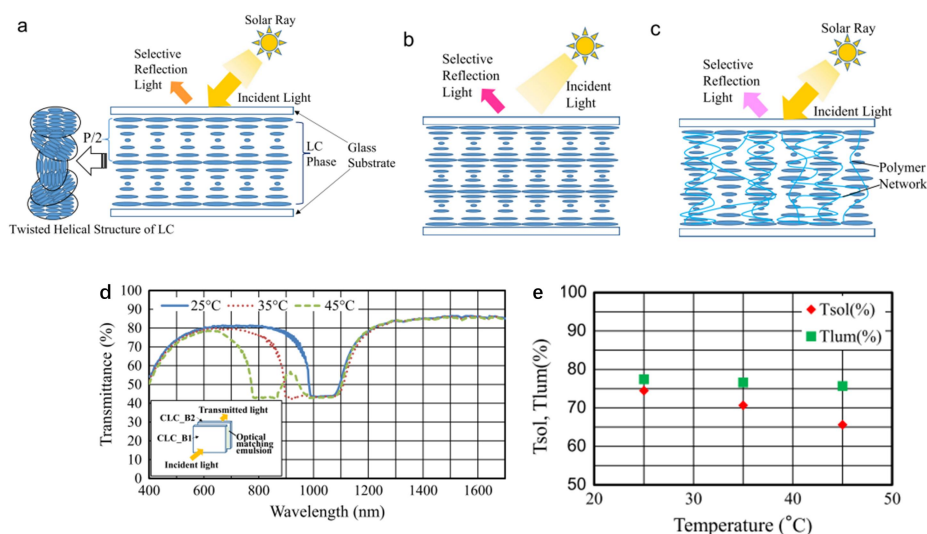


图 1-21 在不同的螺旋扭曲构型下，通过在液晶中具有半螺距螺旋的分子有序显示的扭曲螺旋结构的示意图：（a）具有长螺距螺旋的分子有序，（b）具有短螺距螺旋的分子有序和（c）通过聚合物网络稳定的分子有序。（d）不同温度下的透射光谱和（e）通过使用方程计算的太阳和发光透射率的温度依赖性^[32]。

Figure 1-21 Schematic representation of the twisted helical structure shown by molecular ordering in liquid crystals with half-pitch helices in different helical twisted configurations: (a) molecular ordering with long pitch helices, (b) molecular ordering with short pitch helices and (c) molecular ordering stabilized by a polymer network. (d) Transmission spectra at different temperatures and (e) temperature dependence of solar and luminescent transmittance calculated by using equations.

基于手性化合物的 HTP 温敏特性，Yang 设计合成了一系列以联萘衍生物为交联剂，胆固醇衍生物为介晶基团的侧链聚硅氧烷嵌段液晶弹性体（CLCE）^[33]。有趣的是，所有弹性体的 HTP 都表现出温度依赖性。将 CLCE/光致聚合液晶单体/光引发剂复合物在适当温度下进行紫外光聚合，得到了可见光和近红外宽波反射膜。图 1-22（b1）和（b2）呈现了具有不同相结构的 CLCE 的热可控宽波

反射的可能机制。对于具有短柔性间隔层的液晶显示器，在聚合前将复合混合物填充到均匀处理的单元中，得到均匀的短节距，然后在 UV 固化后将短节距固定在聚合物网络周围的局部区域。当冷却至低温时，由于 CLCE 的 HTP 的热敏性，远离聚合物网络区域的沥青变得更长，这导致沥青的不均匀分布。对于具有较长柔性间隔基的 LCE，其表现出近晶 A-Ch (SmA-Ch) 相结构，在略高于 SmA-Ch 相转变的温度下聚合后，该网络可以稳定该近晶 SmA-Ch 复合物的短节距。然后缓慢冷却至低温，由于 CLCE 相向 SmA 相转变的趋势，对于远离聚合物网络区域的 CLCE，沥青明显增加，这也导致了沥青在薄膜中的不均匀分布。通过 SEM 研究证实了宽波反射机制 (参见图 1-22 a 和 b)。

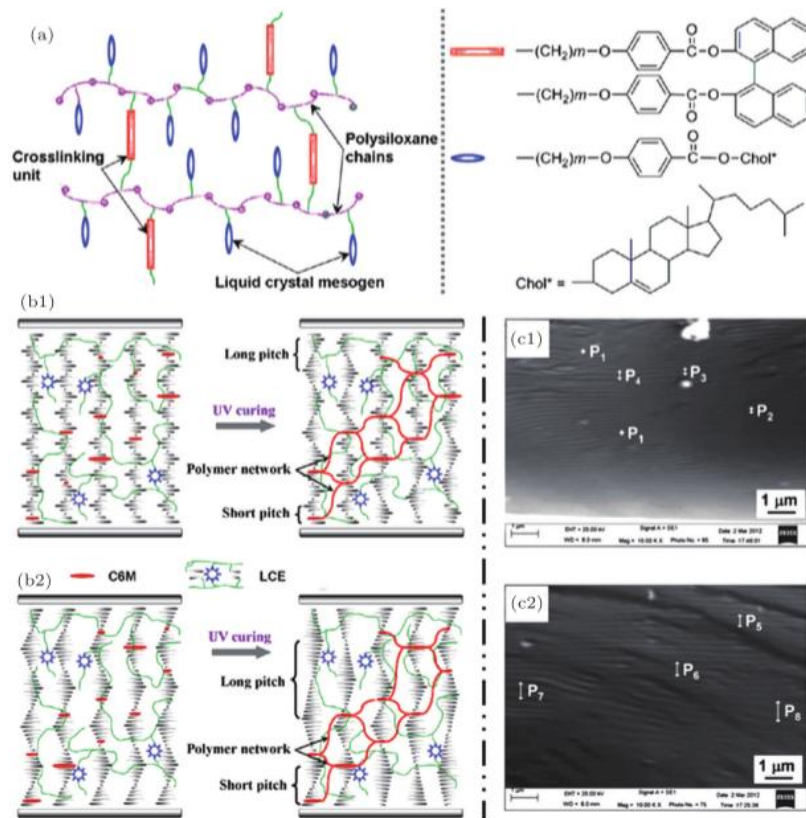


图 1-22 (a) 弹性体的示意图，具有较短间隔物 (b1) 和较长间隔物 (b2) 的 CLCE 的热可控宽波反射的可能机制，具有较短间隔物 (c1) 和较长间隔物 (c2) 的 CLCE 的断裂表面的相应 SEM 照片^[33]

Figure 1-22 (a) Schematic of an elastomer, possible mechanisms for thermally controllable broadband reflection of CLCEs with shorter spacers (b1) and longer spacers (b2), and corresponding SEM photographs of fracture surfaces of CLCEs with shorter spacers (c1) and longer spacers (c2)

1.3.2.6 电控宽波反射

由于液晶分子的自组织，周期性螺旋结构，它表现出选择性的反射特性，通过改变诸如电场、温度和光照射的外部因素而产生的变化，其也可以应用于反射式电子纸^[34]。最近的文献报道已经从这些初步的检查，并证明了大电调节的 PSCLC 的选择性反射的调整。因此，Yang 的团队研究了一种负向列相液晶/手性离子液体（CIL）复合材料，具有电可控反射特性，作用机制如图 1-23 所示^[35]。在 DC 电场下，捕获在聚合物网络骨架上或附近的离子引起网络的机械变形，这归因于聚合物网络与 CLC 介质之间的锚定而调节 CLC 相的节距。聚合物网络的变形可以在整个材料上空间分布间距长度。

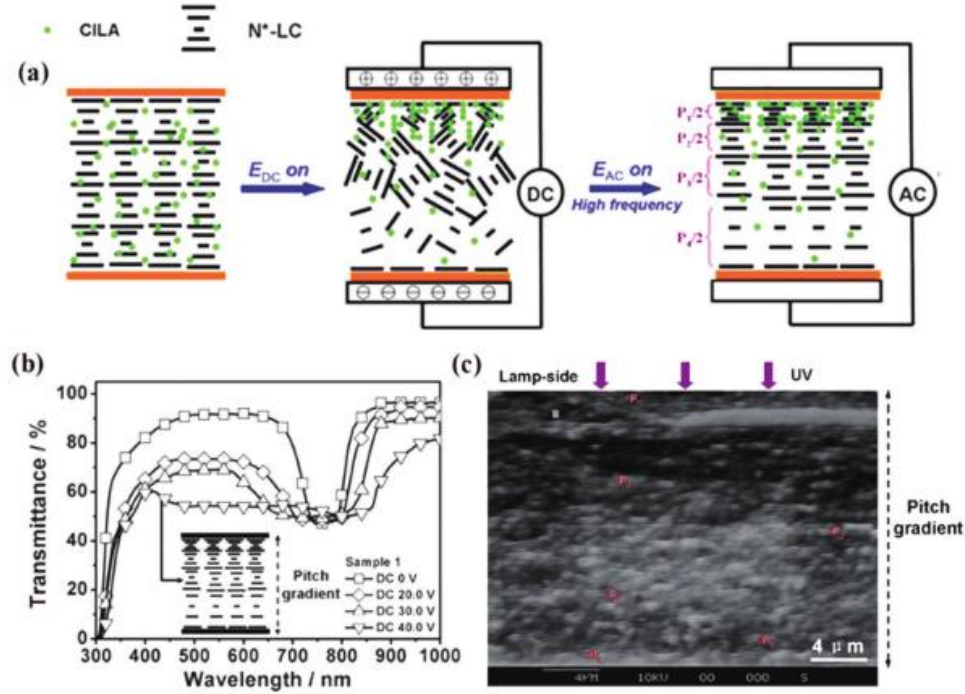


图 1-23 (a) 电池的电可控宽波反射机制的示意图；(b) 膜的透射光谱，和 (c) 膜的断裂表面的 SEM 图像^[35]

Figure 1-23 (a) Schematic of the electrically controllable broadband reflection mechanism of the cell; (b) Transmission spectra of the membrane, and (c) SEM images of the fractured surface of the membrane

Radka 等人展示了聚合物稳定网络在电场作用下发生形变而产生的一种新的电光现象，在这种现象中，CLC 相的选择性反射可分为两种不同的反射^[36]。增加电场强度可同时产生红移和蓝移反射。通过对材料化学性质进行微妙调整，使其包含相当数量的侧链介原单体，从而实现了这一现象。值得注意的是，这

种调整降低了诱导反射缺口分裂所需的场强，间接证实了该机制的机械性质。研究还展示了各种功能机会，包括对反射、透射和偏振进行动态调节的多层滤光器。

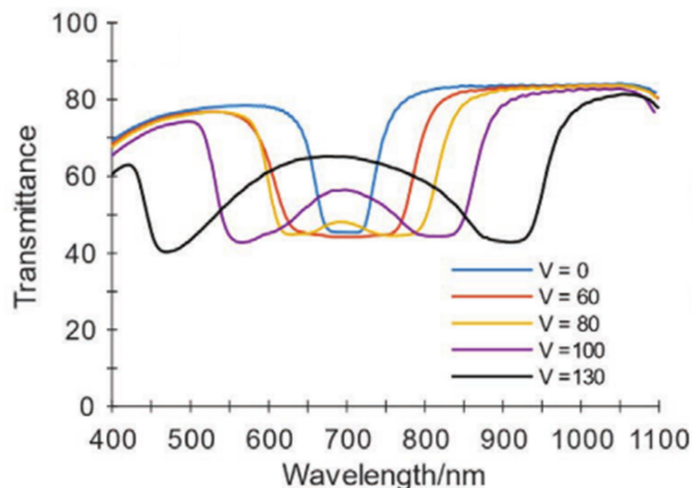


图 1-24 带宽分裂（7.5 重量%RM 82，5 重量%ST 03457）的透射光谱^[36]。

Figure 1-24 Transmission spectra of bandwidth splitting (7.5 wt% RM 82, 5 wt% ST 03457).

1.3.2.7 胆甾相和 SmA 相变共存体系拓宽宽波反射

常规 LC 分子受到平均折射率和螺旋结构的限制，显著阻碍了其在近、中、远红外波长的红外光屏蔽中的实用性。因此，Zhang 等人通过光扩散和光聚合丙烯酸酯单体混合物的介晶相结构转变来研究聚合物液晶膜，所述光聚合丙烯酸酯单体混合物表现出双晶（Ch）相和近晶（SmA）相之间的相变。该体系中的相转变归因于作为液晶的双丙烯酸酯浓度梯度的发展外壳从上到下逐渐减小。当固化温度低于 T_1 时，只有顶层表现出双相 CLC。此外，在 SmA 类短程有序（SSO）过程中，随着温度降低，节距长度经历快速增加，这主要是由于 SmA 层难以变形^[37]，温度降低，节距长度经历快速增加，导致形成以显著节距长度梯度为特征的 SSO 层，获得了 CLC 系统的顶部和 SSO 结构的底部共存的系统，提供了液晶复合膜的超宽带宽。实验结果表明，紫外吸收染料的存在和固化温度对非对称超宽沥青梯度分布的发展有显著影响。此外，通过调整配合比和固化温度，可以将 CLC 薄膜的反射波长和带宽调节至 $14\ \mu\text{m}$ ，这是迄今为止报道的 CH 相最宽带宽。这一发现在建筑节能和红外隐身领域具有重要的应用潜力。薄膜的制备过程、SmA-Ch 相变过程和透射光谱如图 1-25 所示^[38]。

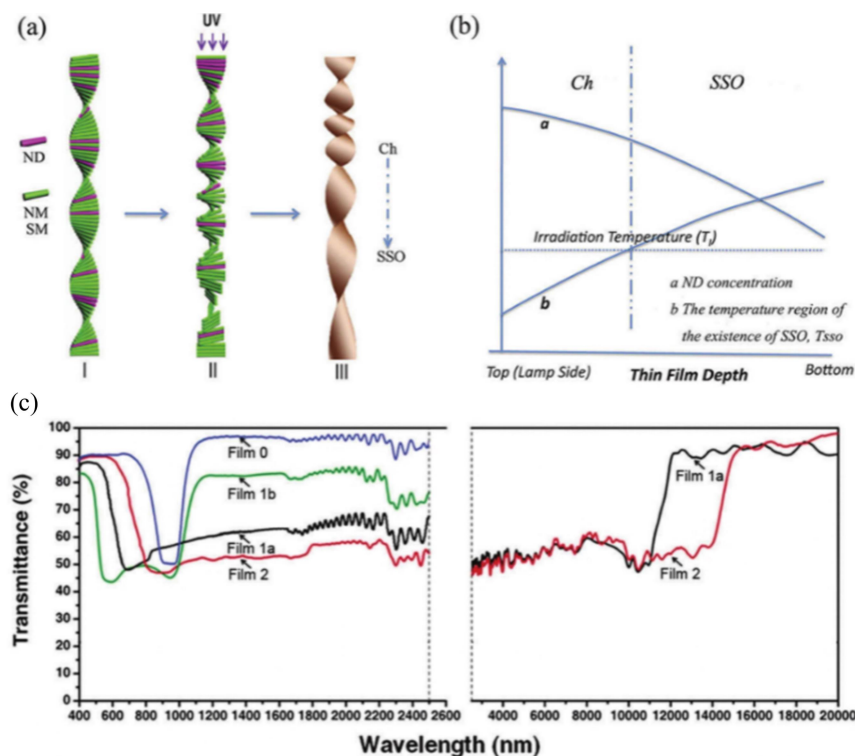


图 1-25 (a) 膜制备方法的示意图: (I) 通过混合 NM、ND、SM、染料和光引发剂产生均匀的 CLC 薄膜; (II) 使用 UV 辐射以形成手性掺杂剂 ND 的浓度梯度; 和 (III) 在聚合之后, 制备具有间距梯度的膜。(b) 示意图显示 ND 浓度 (a)、SSO 温度范围 (b) 和相对于膜深度的辐照温度。(c) 膜 0、1a、1b 和 2 的透射光谱。样品是由相同的混合物制成的膜, 参考是低于 2500 nm 的窄反射^[38]

Figure 1-25 (a) Schematic representation of the membrane preparation method: (I) Generation of homogeneous CLC films by mixing NM, ND, SM, dye, and photoinitiators; (II) use of UV radiation to form a concentration gradient of the chiral dopant ND; and (III) preparation of membranes with a spacing gradient after polymerization. (b) Schematic showing ND concentration (a), SSO temperature range (b) and irradiation temperature relative to membrane depth. (c) Transmission spectra of membranes 0, 1a, 1b and 2. The samples are membranes made from the same mixture, and the reference is a narrow reflection below 2500 nm

1.4 荧光材料

有机无机复合荧光材料通过化学键合或物理复合方式, 将有机荧光物质 (染料、聚合物等) 与无机基质 (金属氧化物、量子点等) 在纳米至微米尺度结合, 形成具有协同增强荧光性能的功能材料体系。有机-无机复合荧光材料通过结合有机和无机材料的优点, 实现了高效发光、可调颜色、高稳定性和良好加工性。其中有机部分通常为共轭分子 (如芳香族、聚合物) 或有机染料, 负

责发光和可调性。无机部分通常为纳米颗粒（如量子点、稀土掺杂材料）或无机基质，提供稳定性和高效发光^[39]。

有机无机复合材料的紫外吸收特性可从以下两方面进行解释：其中有机部分通过 $\pi-\pi^*$ 跃迁和 $n-\pi^*$ 跃迁吸收紫外光（200~400 nm）。无机部分通过带间吸收或掺杂离子跃迁吸收紫外光（200~350 nm）。有机无机荧光复合材料的紫外吸收峰通常介于有机和无机材料的吸收峰之间，具体位置取决于两者的比例和相互作用。

Zhong 等通过将荧光染料负载的 CLC 膜引入到材料基体中。通过吸收 UV 光，荧光染料产生了不均匀的 UV 强度梯度，导致 CLC 膜的反射带宽变宽^[40]。通过调节各组分的含量和聚合条件，精确调节反射带宽，从而影响 UV 可聚合单体的扩散速率。在优化条件下，CLC 薄膜的反射带宽从 270 nm 扩展到 458 nm，扩展了 188 nm。所制备的 CLC 膜在暴露于 980nm 近红外（NIR）光照射时表现出 16.1°C 的温度显著降低。这导致近红外屏蔽效率为 28.6%，突出了薄膜在管理热能方面的有效性。这些研究结果表明，宽波反射 CLC 薄膜的成功开发具有可调的温度特性，提供了有前途的应用领域，如光调节，热管理，和节能。宽波反射机制图如图 1-26 所示。

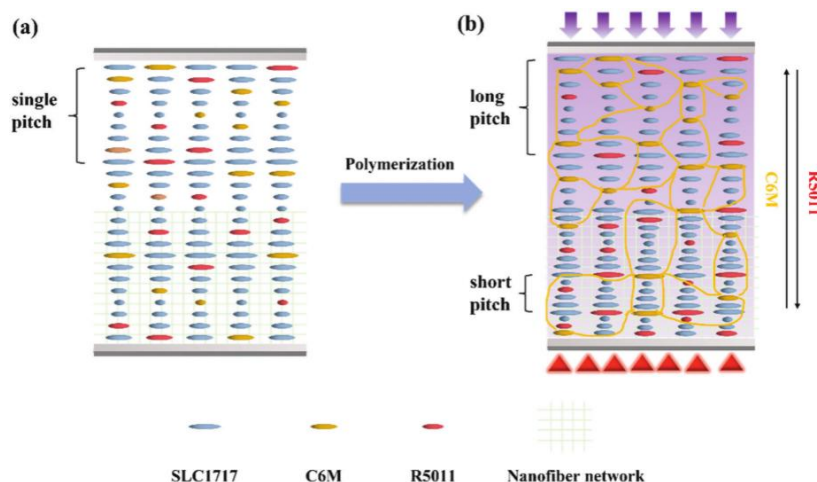


图 1-26 宽波反射机制示意图^[40]

Figure 1-26 Schematic diagram of the broadband reflection mechanism

1.5 有机紫外吸收剂

紫外线屏蔽剂通过吸收、散射或反射紫外线实现其屏蔽功能，从而增强高分子材料的防晒、耐候和抗老化性能，延长其使用寿命。因此，紫外线屏蔽剂除屏蔽紫外光线外，还可作为光稳定剂应用于其他领域。紫外线屏蔽剂一般分

为两种，紫外线吸收剂大多是有机化合物，紫外线散射剂则通常是无机氧化物。

紫外线吸收剂主要通过可吸收紫外光线的发色基团发挥作用，如 $-N=N-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C=O$ 、 $-N=O$ 等。作为光稳定剂，其主要通过以下途径实现紫外线屏蔽功能：(1)散射或反射紫外线光波，减少紫外线的透射作用；(2)强烈吸收高能量的紫外线，将其能量转化为无害的热能、化学能或长波光能等释放；(3)能迅速使已被紫外线激发的高分子激发态淬灭返回基态；(4)高效捕捉因紫外线引发高聚物产生的游离基，从而保护高分子材料免受紫外线的破坏^[41]。本文用的商用紫外吸收剂的主要成分均为苯丙三唑，苯并三唑类化合物的结构中存在分子内氢键螯合环(由羟基与三唑基上的氮所构成)，当吸收紫外线后，氢键断裂或形成光致互变异构体将有害的紫外线变为无害的热能而释放^[42](如图 1-27 所示)。

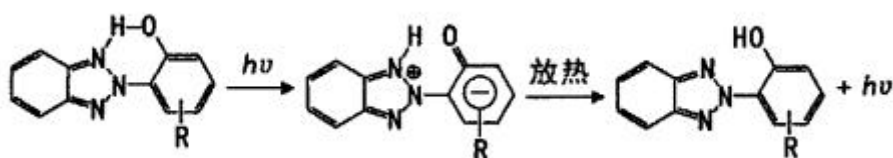


图 1-27 苯丙三唑衍生物的紫外线吸收机理^[42]

Figure 1-27 UV absorption mechanism of benzpropyltriazole derivatives

1.6 纳米 SiO₂

根据之前的报道，纳米 SiO₂ 是一种粒径为 20-80 nm 的无定形白色粉末，是一种无毒、无味、无污染的无机非金属纳米功能材料^[43]。由于其高硬度、高强度、耐磨性、耐腐蚀性和耐酸性等优异性能，它已成为应用最广泛的纳米材料之一，但纳米 SiO₂ 总是以聚集体的形式存在，它们很难均匀分散在基体中，很难发挥其纳米效应。为了提高 SiO₂ 与聚合物体系的相容性，通常使用硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 进行改性，以消除或减少颗粒表面的-OH 基团，使表面由亲水性变为疏水性。巯基改性后，纳米 SiO₂ 在有机溶剂和聚合物基质中的分散性显著改善，避免了团聚现象^[19]。改性后的纳米 SiO₂ 在功能化材料中表现出色，其分散性和多功能性为其在多个领域的应用提供了广阔前景。

1.7 课题的提出和研究意义

目前，建筑能耗占全社会能耗的 30% 以上，窗户是影响建筑能耗的关键环节。在现代建筑中，玻璃窗在使建筑环境更加舒适和可持续方面发挥着重要作

用^[44]。据报道，波长为 800-2000 nm 的红外辐射占整个太阳红外辐射能量的 50%以上^[45]。设计可有效调节红外光入射和反射的智能窗是实现智能建筑的一大重要课题。从理论上讲，如果所设计的 CLC 材料的反射带在近红外区，则可以用作红外屏蔽膜。当然，为了突破 50%从室外入射的红外光的屏蔽，需要将左手和右手 CLC 膜进行双折射。通过在 PET 基底上叠加具有不同自旋方向的 CLC 膜，制备的具有宽反射带的红外反射器在机械变形下具有足够的柔性，并且在可见光谱中具有高透明度^[46]。目前制备的 PSCLC 的红外反射带宽是固定的，不能调节，因此其实用性降低。

此外，激光已广泛应用于医疗、焊接切割、捆绑武器等领域，特别是在捆绑武器领域（主要是近红外波段），激光可使警察、军民航飞行员等人员瞬间致盲。当前市售的激光防护产品主要分为吸收型与反射型两类。然而，这两类产品的普遍不足之处在于其防护波长范围相对较窄，仅能针对特定波长的激光提供防护。在军事应用领域，理想的激光防护膜应具备更宽广的防护波长范围，尤其是在 750 nm 至 10000 nm 这一关键区间。对于医用及军用激光防护膜而言，红外线屏蔽波长范围越宽，其防护性能则越出色。倘若防护膜能够实现足够宽广的屏蔽波长范围，那么便无需再将不同屏蔽波长范围的薄膜进行多层堆叠以满足需求。

染料敏化太阳能电池是一种以低成本的纳米多孔半导体薄膜和光敏染料为主要原料制成的太阳能电池，近年来受到了广泛的关注^[47]。然而，染料敏化太阳能电池的功率转换效率与普通太阳能电池的功率转换效率相比相对较低。因此，现阶段的主要研究方向是改善功率转换。增加电池的吸收光谱范围已成为提高转换效率的一种方式^[48]。通过构建 CLC 系统的节距梯度或非均匀分布的自组织纳米结构，可以实现具有宽波反射特性的 CLC 薄膜。由于 CLCs 优异的性能，其已经在染料敏化太阳能电池、红外屏蔽智能窗、激光防护膜等方面有着广泛的应用市场。

综合上述背景，本研究分别将荧光染料、商用紫外吸收剂、巯基改性与未改性的纳米 SiO₂ 引入到 CLC 薄膜宽波反射特性的研究中。利用荧光染料、商用紫外吸收剂和巯基改性与未改性的纳米 SiO₂ 诱导不均匀的螺距梯度分布，通过探究多个液晶复合体系组分及聚合条件因素对反射波宽的影响，成功制备出反射波宽分别可达 1122.4 nm、1452.3 nm、1698 nm 和 1641 nm 的 PSCLC 薄膜。

第 2 章 掺杂荧光染料制备液晶宽波反射薄膜

2.1 引言

液晶（LC）是一种分子排列形态介于固态和液态之间的软物质^[7]。由于液晶能够对光照射、电场、温度和磁场等刺激做出反应，因此在信息显示、光伏设备、传感器和智能材料等领域有着广泛的应用^[2]。胆甾相液晶（CLC）具有自组织成周期为数十至数百纳米的螺旋结构的能力，从而产生与其周期 p 和双折射率 Δn 相关的反射带（ $\Delta\lambda = \Delta np$ ）^[49]。构成分子沿螺旋轴沿着旋转的空间周期性被称为螺距（ P ）。具有单个节距的 CLC 材料在反射光谱中表现出窄的带宽，将 CLC 的反射带宽限制到几十纳米。然而，诸如无偏振器反射显示器、宽带偏振器、光学数据存储介质、隐形技术和用于管理太阳光和热的智能可切换设备等应用需要超出这些限制的更宽的反射带宽^[46]。因此，拓宽 CLC 的反射特性意义重大。

人们普遍认为，CLC 的反射带宽（ $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$ ）由双折射（ $\Delta n = n_e - n_o$ ）和间距（ p ）决定，其中 $\Delta\lambda = p\Delta n$ 。然而，由于 CLC 材料的双折射 Δn 通常低于 0.4，因此通过调节 Δn 来调整带宽具有挑战性^[50]。因此，有必要通过调节 CLC 材料系统内的间距梯度或间距随机分布来拓宽反射带宽。实现非均匀沥青分布的方法有很多。其中，在 CLC 液晶系统中掺入紫外线吸收剂是获得间距梯度分布的有效方法。例如，Lu 等人使用含有 Fe_3O_4 纳米粒子的 PVA 纳米纤维制造出了具有宽波反射率的聚合物稳定胆甾相液晶（PSCLC）薄膜。利用 Fe_3O_4 纳米粒子的紫外线吸收特性，他们成功地将 PSCLC 薄膜的宽波反射范围从 300 纳米扩展到了 476 纳米^[51]。Gan 等通过将氧化锌纳米颗粒（ZnONP）热扩散到手性向列相液晶（ $\text{N}^*\text{-LC}$ ）中，获得了宽波反射膜^[52]。荧光染料是吸收某一波长光波后能发射出另一波长大于吸收光波的物质，一般具有共轭、苯环或其他杂环存在^[53]。为了提高稳定性，还可结合无机荧光染料一起使用。由于荧光染料具有灵敏度高，操作方便等优点已经广泛应用于荧光探针、荧光免疫及细胞染色等方面^[54]。尽管荧光染料用途广泛，但很少有研究探讨它的紫外线吸收特性及其在 CLC 系统中拓宽反射带宽的潜力。同时，具有宽波反射的 CLC 薄膜是单功能的。添加荧光染料不仅能补偿其紫外线吸收特性，还能增加在防伪领域中的应用。

本章采用紫外吸收光谱（UVAS）等表征技术来研究 ZIF-8 的紫外吸收特性。随后，将具有紫外线吸收特性的荧光染料直接引入 CLC 系统，以拓宽反射带宽。荧光染料的加入为 PSCLC 薄膜提供了有效的红外热控制和防伪功能。因此，这些薄膜有望用于智能窗户、涂料、节能建筑和激光防护。本研究通过在胆甾相液晶体系中引入荧光染料制备了一种集红外热控制和防伪于一体的多功能宽波反射膜，为其实际应用提供了宝贵的指导。

2.2 实验材料和仪器

2.2.1 实验材料

实验中主要使用到的材料信息如表 2-1 所示。

表 2-1 原料信息及生产厂家

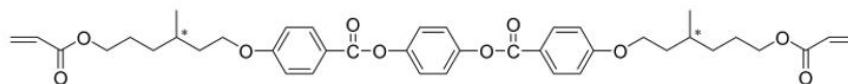
Table 2-1 Raw material information and manufacturers

化学物质	生产厂家	备注
		负性向列相液晶
3MV-8173	烟台显华科技集团股份有限公司	$n_e=1.686$, $\Delta n=0.18$ 清亮点 101°C
DCM	江苏和成显示科技有限公司	可聚合液晶性手性单体
IRG651	梯希爱（上海）化成工业发展有限公司	自由基光引发剂
荧光染料	深圳东方变色科技有限公司	

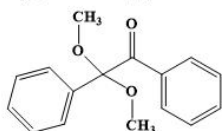
实验中主要使用到的材料的化学结构式如图 2-1 所示。

a) 混合LC: 3MV-8173

b) 紫外可聚合手性单体: DCM



c) 光引发剂: IRG651



d) 荧光染料: 有机无机复合荧光染料

图 2-1 主要实验材料化学结构式

Figure 2-1 Chemical structure formula of main experimental materials

2.2.2 实验仪器

实验中使用的主要仪器如表 2-2 所示。

表 2-2 主要实验仪器、型号及生产厂家

Table 2-2 Main experimental instruments, models and manufacturers		
仪器名称	型号	厂家
电子天平	ME104	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
超声波清洗器	KH3200B	昆山禾创超声仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	SFG-01B	黄石市恒丰医疗器械有限公司
漩涡混合器	VORTEX-5	海门市其林贝尔仪器制造有限公司
恒温加热台	JF-956	东莞市长安金锋电子工具厂
紫外辐照灯(365nm)	FUV-6BK	广州市邦沃电子科技有限公司
紫外光辐照计	UV-A	北京师范大学光电仪器厂
紫外-可见-近红外分光光度计	Perkin Elmer	美国 Perkin Elmer 公司
	Lambda 950	
偏光显微镜	Olympus BX51	日本 Olympus 公司
场发射扫描电子显微镜	JSM-6700F	日本 Jeol 公司
傅立叶交换红外光谱仪	Spectrum One	美国美国 Perkin Elmer 公司
稳态/瞬态荧光光谱仪	FLS1000	英国爱丁堡仪器公司
激光共聚焦显微镜	LEXT OLS5100	日本奥林巴斯公司
纳米静电纺丝机	TL OMNI BM	深圳市通力微纳科技有限公司

2.3 表征方法

(1) 光谱测试

使用紫外-可见-近红外 (UV-Vis-NIR) 分光光度计测试样品的透射光谱, 可分析得出样品的反射波宽、中心波长和透射率等, 也可以通过聚合前后样品透射光谱的对比看出反射波宽拓宽的效果。一般来说, $\Delta\lambda$ 被定义为透射光峰值的一半高度的带宽。使用稳态/瞬态荧光光谱仪 (FLS) 获得荧光染料的发射光谱。

（2）形貌表征

使用偏光显微镜（POM）观察样品的光学织构，确认 CLC 样品是否呈现出平面织构。使用扫描电子显微镜（SEM）观察掺杂荧光染料前后微观形貌，验证荧光染料是否分散均匀。用 EDS 半定量分析荧光染料的化学组成以及含量。利用激光共聚焦显微镜（CLSM）观察样品形貌、粗糙度以及薄膜样品的厚度。

2.4 荧光染料掺杂的 PSCLC 薄膜样品的制备

玻璃基片的切割和清洗：将整块氧化铟锡（ITO）导电膜玻璃放置在 2 cm × 3 cm 网格纸上，借助钢尺作为导向，利用玻璃刀沿网格线将其切割成小块。随后，将切割好的玻璃基片置于细网兜中，放入一个洁净的 500 mL 烧杯内。向烧杯中挤入适量洗洁精，并加入清水直至玻璃片完全浸没于液面之下。将烧杯置于超声波清洗器中，进行 30 分钟的超声处理，以有效去除玻璃片表面的玻璃碎屑、油污及其他杂质。清洗干净后向烧杯内更换去离子水，玻璃基片全部浸没水中，超声处理二次，单次 30 min。然后再次使用乙醇依照上述方法超声处理两次，同样单次 30 min。最后将洗好的玻璃基片倒入另一装有无水乙醇的玻璃罐中保存备用。使用时提前取出烘干 20 min。

样品制备：样品的制备流程图如图 2-2 所示。将两块相同的玻璃板重叠在一起，并用 20 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二酯（PET）薄膜将两块玻璃基板隔开，从而形成一个能够容纳液晶的空腔。液晶混合物的百分比组成以及 PSCLC 膜的制备条件详见表 2-3。最初，根据表 2-3 中规定的比例将这些混合物组合起来并分别贴上标签。随后，对混合样品进行振荡和超声处理，以确保均匀性，然后在干燥箱中加热 1 小时，以促进各成分与液晶的完全溶解。然后在室温下通过毛细作用将 CLC 混合物注入液晶盒。最后，用 365 纳米紫外线灯照射含有样品的液晶盒，光照强度、温度和持续时间根据表 2-2 中的参数进行设置。

荧光聚合物喷涂薄膜的制备：将 CH₂Cl₂/jt1000/荧光染料混合溶液在室温下摇晃 10 分钟，以充分溶解 jt1000，得到均匀的喷雾溶液。将 3MV-8173/DCM/IRG651/Spacer（20 μm）混合物在超声波发生器中超声处理 2 h，然后摇晃 30 min 以获得均匀的混合溶液。将喷涂的溶液均匀喷涂在具有导电 ITO 层的柔性基底上，形成负载了 jt1000 和红色荧光染料的聚合物分散体薄膜。将获得的液晶混合物滚入柔性基底，并在 30℃ 下以 6 mW/cm² 的 UV 光照射聚合 5 min，以获得 PSCLC 薄膜。

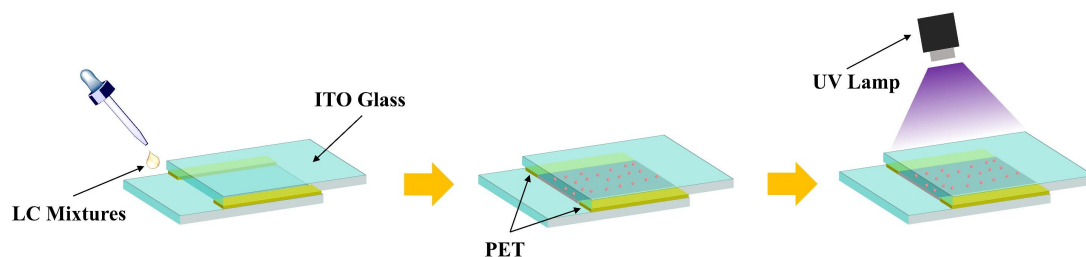


图 2-2 样品的制备流程图

Figure 2-2 Flow chart for sample preparation

表 2-3 样品组分配比和聚合条件

Table 2-3 Sample group distribution ratios and polymerization conditions

样品编号	3MV-8173/DCM/荧光染料/IRG651(wt%)	紫外光强 (mW/cm ²)	聚合时间(min)	聚合温度(°C)
A1	84.0/15.0/0.5/0.5	0.3	10	20
A2	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	20
A3	83.0/15.0/1.5/0.5	0.3	10	20
A4	82.5/15.0/2.0/0.5	0.3	10	20
A5	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	20
A6	81.5/15.0/3.0/0.5	0.3	10	20
A7	81.0/15.0/3.5/0.5	0.3	10	20
A8	80.5/15.0/4.0/0.5	0.3	10	20
A9	80.0/15.0/4.5/0.5	0.3	10	20
A10	79.5/15.0/5.0/0.5	0.3	10	20
B1	82.0/15.0/2.5/0.5	0.1	10	20
B2	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	20
B3	82.0/15.0/2.5/0.5	0.5	10	20
B4	82.0/15.0/2.5/0.5	0.7	10	20
B5	82.0/15.0/2.5/0.5	0.9	10	20
C1	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	20
C2	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	30
C3	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	40

(续表 2-3)

样品编号	3MV-8173/DCM/荧光 染料/IRG651(wt%)	紫外光强 (mW/cm ²)	聚合时间(min)	聚合温度(°C)
C4	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	50
C5	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	60
C6	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	70
C7	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	80
D1	88.0/9.0/2.5/0.5	0.3	10	70
D2	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	10	70
D3	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	70
D4	79.0/18.0/2.5/0.5	0.3	10	70
D5	76.0/21.0/2.5/0.5	0.3	10	70
E1	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	1	70
E2	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	2	70
E3	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	3	70
E4	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	4	70
E5	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	5	70
E6	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	6	70
E7	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	7	70
E8	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	8	70
E9	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	9	70
E10	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	10	70
M1	87.5/12.0/0.0/0.5	0.3	10	70
M2	85.0/12.0/2.5/0.5	0.3	10	70

2.5 实验结果与讨论

2.5.1 荧光粉的分析表征

为了研究荧光染料的形态、结构和成分，我们进行了以下表征分析。图 2-3 (a-b) 展示了荧光染料的扫描电镜图像。荧光粉由 2~12 μm 的颗粒组成，颗粒大小不一，边界清晰。图 2-3 (c-d) 分别展示了荧光粉的 EDS 能谱，元素的半

定量分析以及 mapping 元素分布图。从图中可以看出，荧光粉中含有 C、O、S、Eu 和 F 等元素，其中 C、O、S 含量较多，质量分数达到 80.35%，这可能是噻吩占其主要成分。Eu 的含量可达 11.95%，说明该荧光染料为一种有机与无机复合的荧光染料。

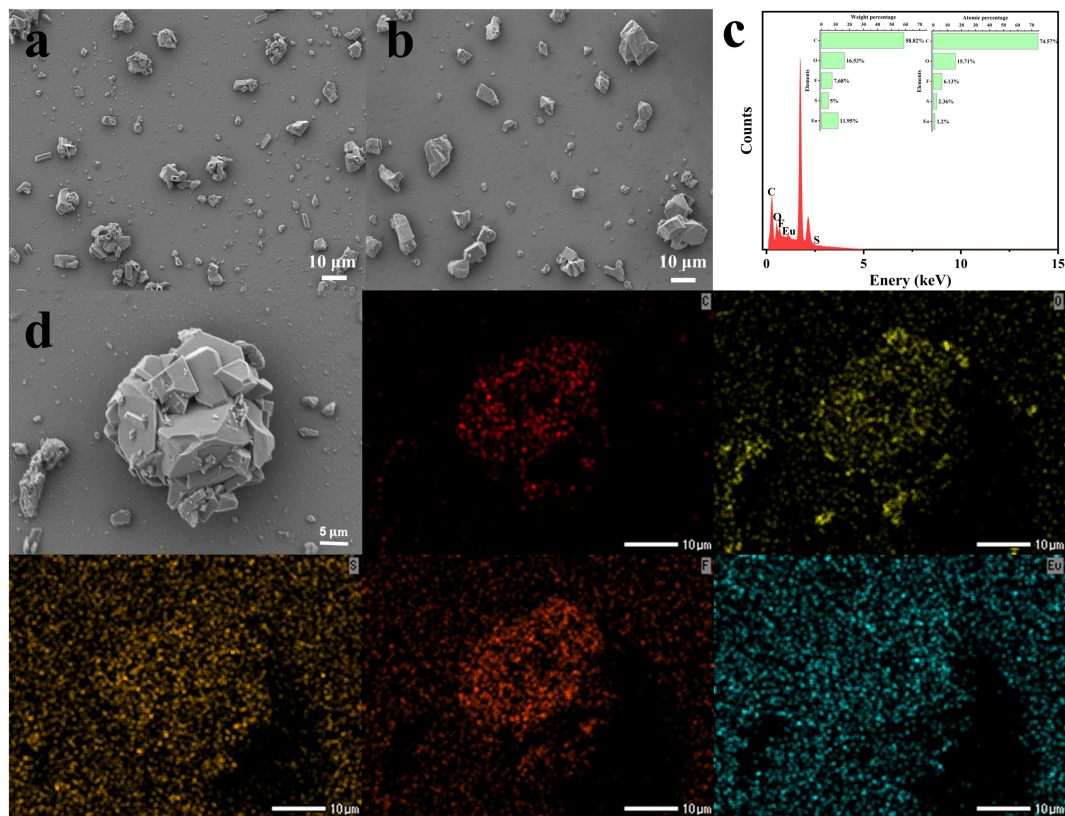


图 2-3 (a-b) 荧光染料的扫描电镜图像；(c) 荧光染料的 EDS 能谱及元素半定量分析；(d) 荧光染料的 mapping 元素分布图

Figure 2-3 (a-b) Scanning electron microscope images of fluorescent dyes; (c) EDS energy spectrum and elemental semi-quantitative analysis of fluorescent dyes; (d) mapping elemental distribution of fluorescent dyes

图 2-4 (a) 描绘了荧光染料的紫外吸收光谱。在 274~398 nm 范围内表现出对 365nm 紫外光的强吸收，其中中心波长位于 371 nm。这种吸收可归因于咪唑环中存在紫外线吸收发色基团导致一些紫外线吸收。图 2-4 (b) 显示了荧光染料掺杂在 365 nm 激发下的发射光谱。由此可见，发射光谱主要分布在红光区 (600~630 nm)。614 nm 处激发峰的发射强度达到最大值。因此该荧光染料表现出红色荧光。

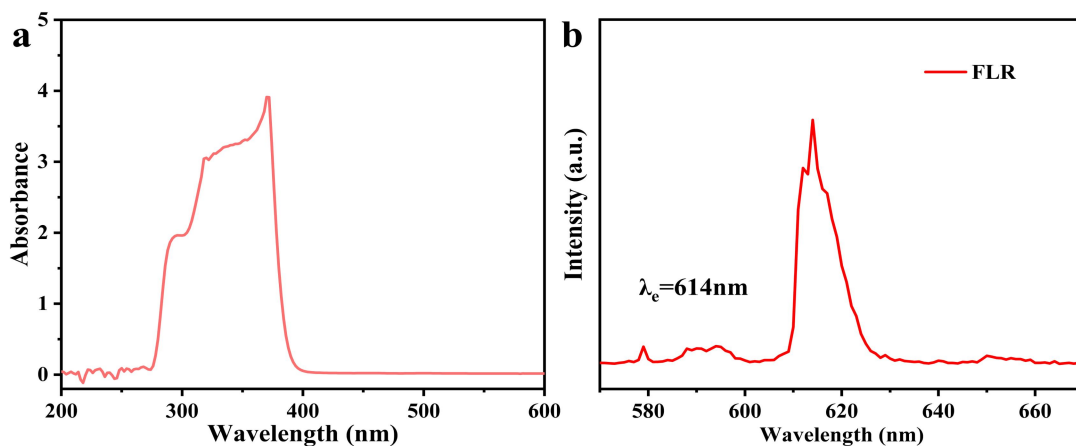


图 2-4 (a) 荧光染料的紫外吸收光谱; (b) 荧光染料的荧光发射光谱

Figure 2-4 (a) UV absorption spectrum of fluorescent dye; (b) fluorescence emission spectrum of fluorescent dye

2.5.2 液晶盒厚度对样品宽波反射的影响

在研究荧光染料对样品宽波反射影响之前, 探究了不同液晶盒厚度对样品宽波反射的影响, 具体样品组分及条件见表 2-4。图 2-5 (a-b) 显示了不同液晶盒厚度薄膜样品的透射光谱和样品的反射波宽。可以看出, 随着液晶盒的厚度增加, 固化后的样品反射波宽明显增强。当厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 时, 反射波宽较小仅有 $557.3\ \text{nm}$ 。主要原因是当厚度较小时, DCM 能扩散的范围有限, 形成的浓度梯度相对较小。当厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 时, $\Delta\lambda$ 增加到 $811.4\ \text{nm}$ 。当厚度较大时, 近光区的光强大于远光区光强, 造成聚合物网络分布差异明显, 容易形成大的梯度螺距分布。所以选择 $30\ \mu\text{m}$ 作为宽波反射样品的最佳液晶盒厚度继续探究。

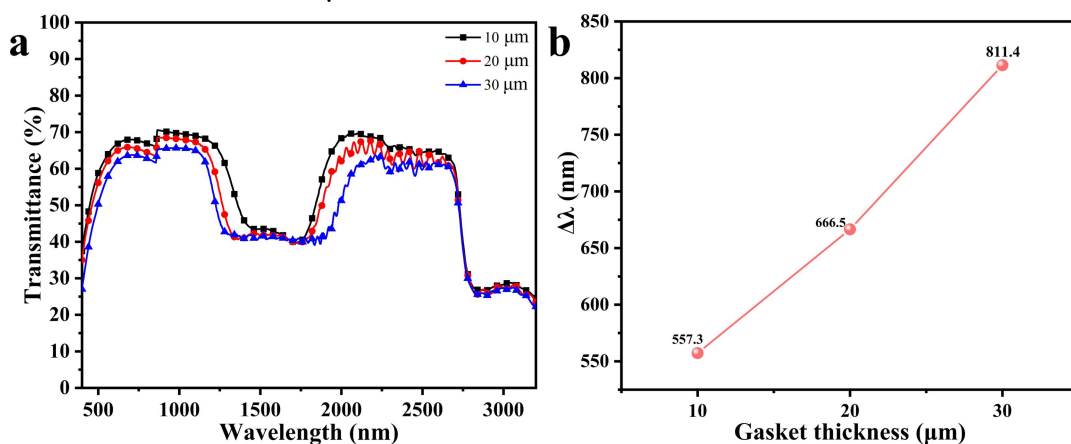


图 2-5 (a) 不同液晶盒厚度样品的透射光谱; (b) $\Delta\lambda$ 随液晶盒厚度变化趋势

Figure 2-5 (a) Transmission spectra of samples with different liquid crystal box thicknesses; (b) Trend of $\Delta\lambda$ with liquid crystal box thicknesses

表 2-4 液晶盒样品的组分配比

Table 2-4 Group Distribution Ratio of Liquid Crystal Box Samples

样品名称	3MV-8173/DCM/IRG651(wt%)	液晶盒厚度 (μm)
L1	84.5/15/0.5	10
L2	84.5/15/0.5	20
L3	84.5/15/0.5	30

2.5.3 荧光染料浓度对样品反射波宽的影响

对于 A 组样品, 控制 DCM 质量分数为 15 %, 20°C 聚合温度下 0.3 mW/cm^2 紫外光强下不同的荧光染料浓度下聚合 10 min, 得到样品分别命名为 A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9 和 A10。其对应的荧光染料的质量分数分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5% 和 5.0%。不同荧光染料浓度的样品 A1~A10 的透射光谱和反射波宽如图 2-6 (a-b) 所示。样品 A1-A10 的组成比示于表 2-3 中。从图中可以明显看出, 随着薄膜样品中的荧光染料浓度从 0.5% 逐渐增加到 2.5%, $\Delta\lambda$ 进一步从 508.5 nm 增加到 557.5 nm。然而, 当薄膜样品中的荧光染料浓度增加到 5% 时, $\Delta\lambda$ 又从 557.5 nm 下降到 485 nm。

这一现象可以通过考虑 DCM 的扩散和聚合的来阐明。DCM 单体的聚合速率与紫外线 (UV) 强度直接相关^[55]。加入荧光染料紫外线吸收剂后, 由于荧光染料对紫外线的吸收, 紫外线强度梯度会沿着液晶盒的厚度增加沿液晶盒的厚度逐渐增加, 紫外线强度梯度分布更加明显。在相同的聚合条件下, 荧光染料的浓度影响聚合物网络形成的速率, 从而影响 DCM 手性的扩散程度。随着薄膜中荧光染料的逐渐增加液晶盒内的 DCM 含量的梯度会变得更强。当荧光染料浓度低时, 聚合速率相对小, 并且聚合物网络不能及时锚定手性分子, 导致在近光侧的大浓度的手性化合物, 具有次优的间距梯度。当荧光染料浓度高时, DCM 迅速聚合, 因此其中手性化合物在进行扩散运动之前就被聚合物交联网络锚定, 使其均匀分布在膜中, 不形成完整的螺距梯度, 导致反射带宽减小。因此选择掺杂 2.5% 浓度作为最佳选择继续进行后续的实验。

图 2-7 显示了含有不同荧光染料的 PSCLC 样品的偏光显微镜图像。从图中可看到，0.5%~2.5%浓度的荧光染样品均在紫外光诱导聚合后表现出良好的平面织构。但是随着荧光染料从 2.5%逐渐增加到 5%，染料的高掺杂浓度可通过引起 CLC 中的相分离而破坏微观平面织构。

图 2-8 为含有不同荧光染料的 PSCLC 样品的扫描电镜图像。可以清晰的看到 PSCLC 样品中掺杂的荧光染料中的无机固体颗粒。其中有机部分已经溶解在液晶中。随着荧光染料浓度的进一步增加，PSCLC 样品中的固体颗粒越来越多。

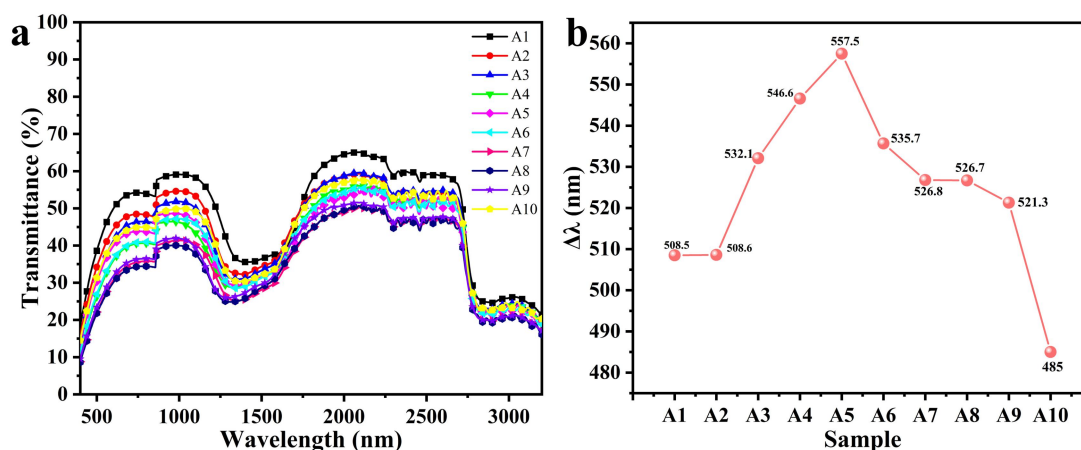


图 2-6 (a) 不同荧光染料浓度样品的透射光谱；(b) $\Delta\lambda$ 随荧光染料浓度变化趋势

Figure 2-6 (a) Transmission spectra of samples with different fluorescent dye concentrations; (b) Trend of $\Delta\lambda$ with fluorescent dye concentration

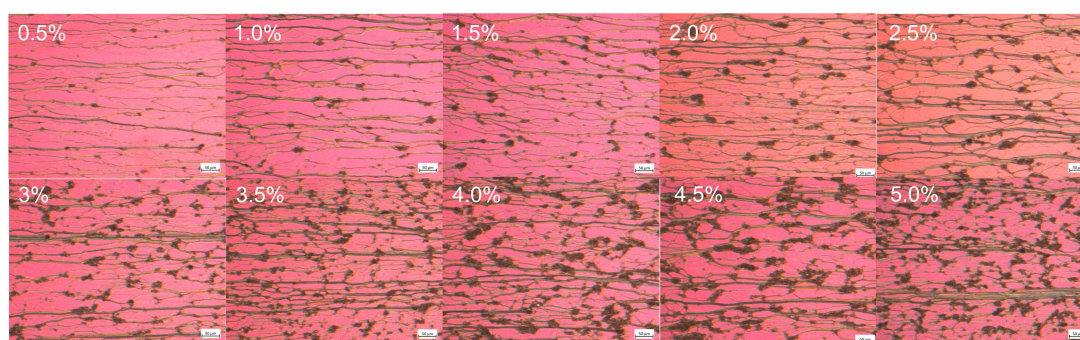


图 2-7 不同荧光染料浓度掺杂的 PSCLC 样品的偏光显微镜照片

Figure 2-7 Polarized light microscope photographs of PSCLC samples doped with different fluorescent dye concentrations

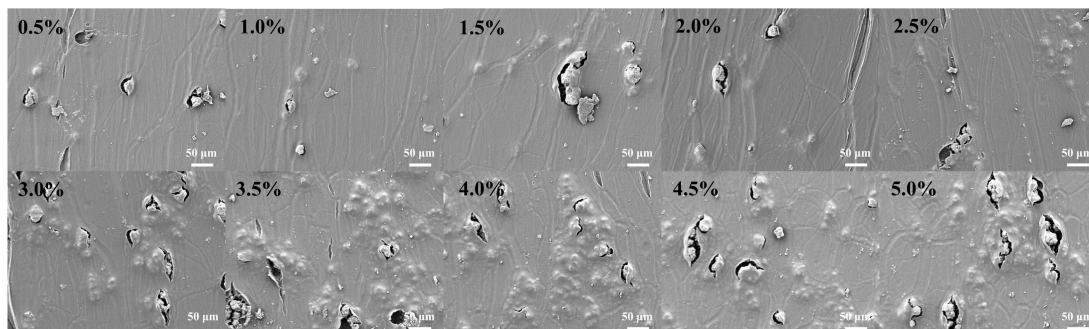


图 2-8 不同荧光染料浓度的 PSCLC 样品的扫描电镜照片

Figure 2-8 Scanning electron micrographs of PSCLC samples with different fluorescent dye concentrations

2.5.4 紫外光强度对样品反射波宽的影响

对于 B 组样品，控制 DCM 质量分数为 15%，荧光染料质量分数为 2.5%，20℃聚合温度下的不同辐射紫外光强下聚合 10 min，得到样品分别命名为 B1、B2、B3、B4 和 B5。其对应的辐射光强分别为 0.1 mW/cm²、0.3 mW/cm²、0.5 mW/cm²、0.7 mW/cm² 和 0.9 mW/cm²。紫外线照射强度对掺杂紫外线吸收剂的 PSCLC 的反射宽有很大影响。图 2-9 (a-b) 显示了不同 UV 照射强度样品的透射光谱和 $\Delta\lambda$ 随 UV 强度变化的趋势。样品 B1-B5 的组成比示于表 2-3 中可以看出，当紫外线强度从 0.1 mW/cm² 增加到 0.3 mW/cm² 时， $\Delta\lambda$ 值从 539.3 nm 上升到 628.1 nm。然而，在 0.3 mW/cm² 时达到 628.1 nm 的最大值后，随着紫外线强度进一步增加到 0.9 mW/cm²， $\Delta\lambda$ 值从 628.1 nm 下降到 434.4 nm。当 UV 光强度达到 0.3 mW/cm² 时，膜的 $\Delta\lambda$ 达到最大值 628.1 nm。这是因为 UV 光强度的大小控制 DCM 的聚合速率，决定聚合物网络的形成速率，并影响 DCM 手性分子的扩散程度。当 UV 强度小并且 DCM 的聚合速率小于其扩散速率时，聚合物网络形成太晚而不能锚定扩散的手性分子。当紫外光强度高时，聚合速率过快，聚合物网络形成快，DCM 手性分子没有时间扩散形成浓度梯度。这两种情况都不利于薄膜的宽波反射。只有增加适当的紫外强度才能获得具有最大反射宽带的 PSCLC 薄膜。此外，荧光染料 UV 吸收能力导致在薄膜样品中，UV 光在样品厚度方向的梯度分布增加。随着 UV 强度的增加，荧光染料在薄膜厚度方向的扩散被促进，从而产生更大的 UV 强度梯度。增加 UV 强度和增加荧光染料浓度会产生类似的效果。最初，UV 强度的增加增强了 UV 强度梯度，促使 DCM 手性扩散过程。因此，随着 UV 强度的增加，反射带宽变宽。然而，过高

的 UV 强度导致 DCM 的聚合速率超过其扩散速率，从而导致反射带宽的缩小。总之，只有适当的 UV 照射强度才能有效地扩展反射带宽。因此选择 0.3 mw/cm^2 光强进行后续的实验。

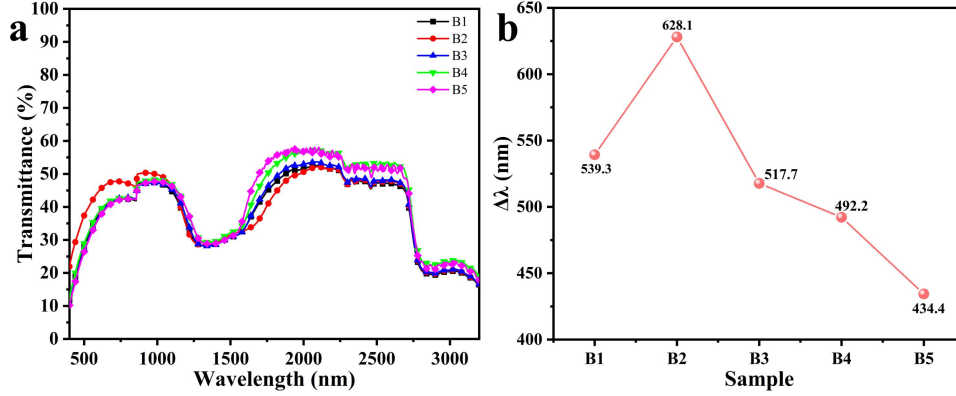


图 2-9 (a) 不同紫外光照射强度样品的透射光谱；(b) $\Delta\lambda$ 随紫外光照射强度变化趋势

Figure 2-9 (a) Transmission spectra of samples with different UV irradiation intensities; (b) Trend of $\Delta\lambda$ with UV irradiation intensity

2.5.5 聚合温度对样品反射波宽的影响

对于 C 组样品，控制 DCM 质量分数为 15%，荧光染料质量分数为 2.5%，紫外光强为 0.3 mW/cm^2 不同温度下聚合 10 min，得到样品分别命名为 C1、C2、C3、C4、C5、C6 和 C7。其对应的温度分别为 20°C、30°C、40°C、50°C、60°C、70°C 和 80°C。不同聚合温度样品的透射光谱和随温度变化的反射波宽如图 2-10 (a-b) 所示。众所周知，根据反应速率常数公式，可固化单体的聚合速率系数 (k) 以指数形式依赖于温度^[56, 57]：

$$k = A \exp(-E_{\text{act}}/RT) \quad (2-1)$$

其中 E_{act} 是活化能， R 是理想气体常数， A 是频率（碰撞）系数， T 是绝对温度。然而，根据 Arrhenius 方程，液晶的扩散率也随着固化温度的升高而增加：

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2-2)$$

其中 D 是扩散系数， D_0 是扩散系数常数， Q 是活化能， T 是绝对温度， R 是理想气体常数。对公式 2-1 和 2-2 的分析表明了下面列出的结论。

膜的反射带宽随着聚合温度的逐渐增加而从 557.4 nm 增加到 1090.2 nm，然后降低到 1015.4 nm。聚合过程中的温度主要影响扩散速率，此时膜的 $\Delta\lambda$ 的增加是聚合速率和扩散速率之间的竞争。当 UV 光强度固定时，如果温度过低，

则由于分子热运动效应，手性化合物 DCM 以较小的速率扩散，此时聚合物网络已逐渐锚定手性分子使其不会扩散到光的远侧，则螺距梯度不具有最优螺距梯度，薄膜的 $\Delta\lambda$ 没有达到最大值。如果温度太高，分子扩散速率增加并且远大于丙烯酸酯的聚合速率，DCM 手性分子快速地远光侧扩散，并且聚合物网络来不及固定 $\Delta\lambda$ 处于其最大值的时刻，从而导致反射波宽变窄。同时，随着聚合温度的升高，荧光染料在薄膜中的扩散速度加快，导致荧光染料在薄膜中形成梯度分布。荧光染料的梯度分布放大了紫外线强度梯度，从而促进了间距梯度分布的形成。因此，该组成比下的最佳聚合温度为 70°C 。

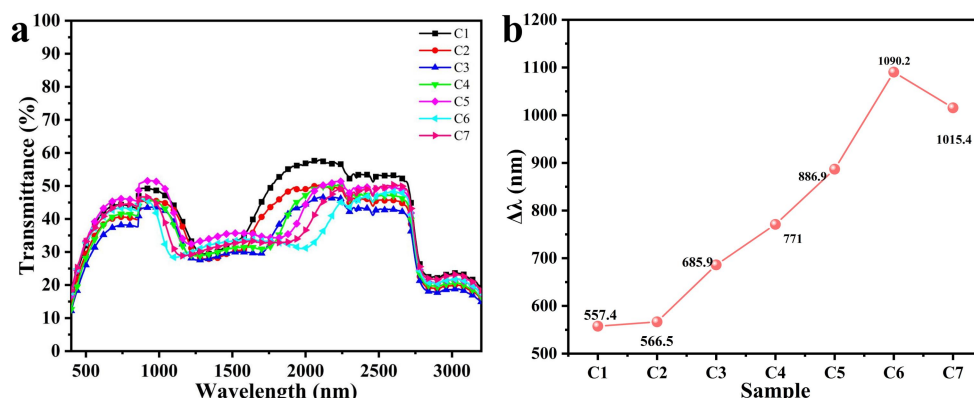


图 2-10 (a) 不同聚合温度样品的透射光谱; (b) $\Delta\lambda$ 随聚合温度变化趋势

Figure 2-10 (a) Transmission spectra of samples with different polymerization temperatures; (b)

Trend of $\Delta\lambda$ with polymerization temperature

2.5.6 DCM 含量对样品反射波宽的影响

对于 D 组样品，控制荧光染料质量分数为 2.5%，紫外光强为 $0.3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、聚合温度 20°C 、聚合时间 10 min，不同 DCM 质量分数，得到样品分别命名为 D1、D2、D3、D4 和 D5。其对应的质量分数分别为 9%、12%、15%、18%和 21%。图 2-11 (a-b) 示出了不同浓度 DCM 样品的透射光谱及随着 DCM 浓度反射波宽变化的影响的趋势。可以看出，随着手性化合物的浓度增加，双折射液晶膜的 $\Delta\lambda$ 显示出减小的趋势。 $\Delta\lambda$ 的最大值为 1122.4 nm。D 组样品的膜的中心波长 (λ) 逐渐减小，产生 12 wt% 的最佳手性化合物浓度。因为 D1 样品薄膜的 λ 在中红外区，而 D3-D5 逐渐接近可见光区，这对于我们的研究目的来说不是优选的，而 D2 更接近近红外区。此外，DCM 作为可聚合手性单体，随着液晶混合物中 DCM 浓度的逐渐增加，薄膜的反射带宽从 1122.4 nm 减小到 674.1 nm。这是因为单体的浓度直接影响聚合物网络的密度、单体的聚合速率以及对小分

子扩散的阻碍。当可聚合单体的浓度过多时，形成的聚合物网络的交联度过大，会阻碍小分子的扩散运动，使薄膜内部不能形成既定的螺距梯度分布状态，导致薄膜的反射带宽较小。因此，在本组实验的体系中，当 DCM 的浓度为 12wt% 时，获得最佳的增宽效果。

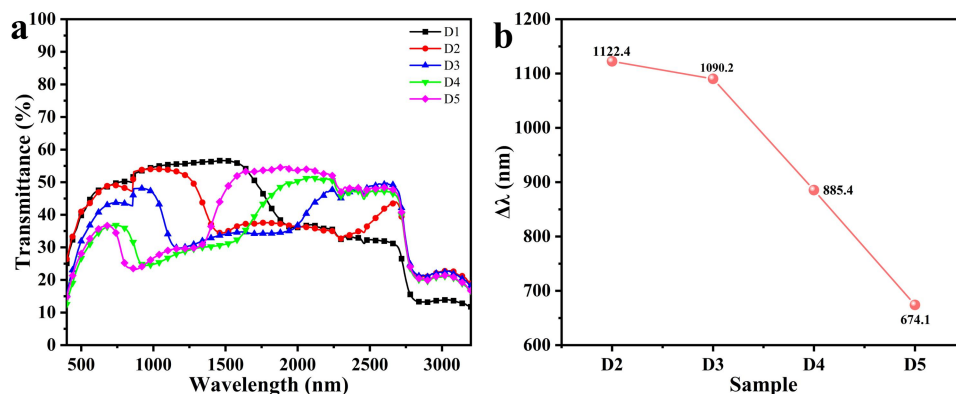


图 2-11 (a) 不同 DCM 浓度样品的透射光谱；(b) $\Delta\lambda$ 随 DCM 浓度变化趋势

Figure 2-11 (a) Transmission spectra of samples with different DCM concentrations; (b) Trend of $\Delta\lambda$ with DCM concentration

将 PSCLC 样品 D1~D5 在环己烷中浸泡 2 天，以浸出液晶。然后，在浸泡过的样品上喷金，进行扫描电镜观察。图 2-12 (a-e) 示出了含有不同浓度 DCM 的 PSCLC 样品的扫描电子显微镜图像。可以看出随着 DCM 浓度的逐渐增加聚合物网络越来越密。这也与上述 DCM 浓度对 PSCLC 样品反射波宽影响的规律一致，即 DCM 浓度越大，聚合的速度越快，聚合的网络越密，从而导致反射波宽降低。

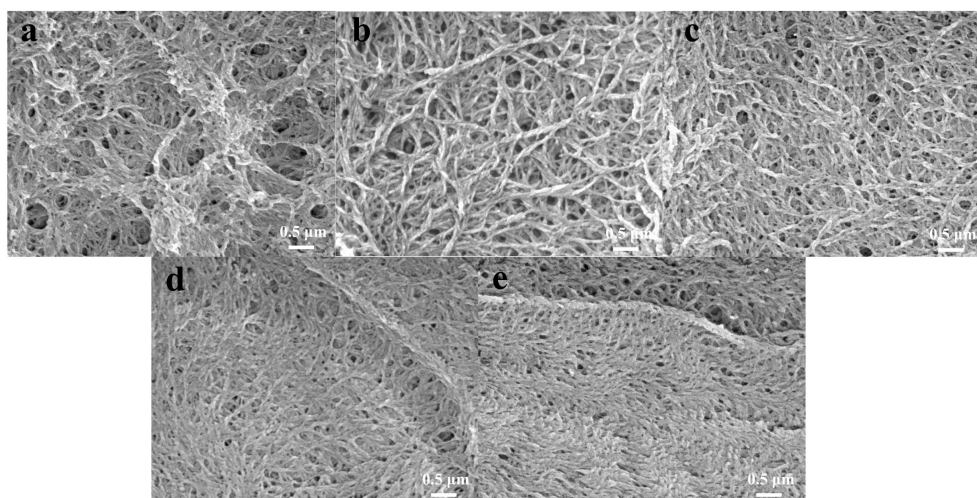


图 2-12 (a-e) D1-D5 样品的扫描电子显微镜图像

Figure 2-12 (a-e) Scanning electron microscope images of samples D1-D5

2.5.7 聚合时间对样品反射波宽的影响

对于 E 组样品, 控制 DCM 质量分数 12%, 荧光染料质量分数为 2.5%, 紫外光强为 0.3 mW/cm^2 、聚合温度 20°C 、不同聚合时间, 得到样品分别命名为 E1、E2、E3、E4、E5、E6、E7、E8、E9 和 E10。图 2-13 (a-b) 分别展示了不同聚合时间样品的透射光谱和反射波宽随聚合时间变化的趋势。随着 UV 照射时间从 1 分钟增加到 7 min, $\Delta\lambda$ 值从 328.1 nm 上升至 1121.7 nm。然而, 当照射时间进一步增加时, $\Delta\lambda$ 趋于稳定并保持不变。由于 PSCLC 聚合过程是由 UV 光引发的, UV 光使光引发剂产生自由基, 从而促进 DCM 的聚合, 因此聚合程度与 UV 照射时间成正比。因此, 随着 UV 照射时间的增加, 薄膜样品的聚合程度也随之增加。最初, 随着聚合时间的增加和荧光染料的扩散, 薄膜中荧光染料的存在导致 UV 强度出现梯度分布。这促使 DCM 向扩散。随着 UV 照射时间的延长, 反射带宽变宽。然而, 当 UV 照射时间超过完全聚合所需的时间时, 样品中的可聚合单体 C6M 将完全聚合。因此, 即使进一步延长 UV 照射时间, 样品中的间距梯度分布也不会继续增加。结果, 反射带宽趋于稳定并保持不变。

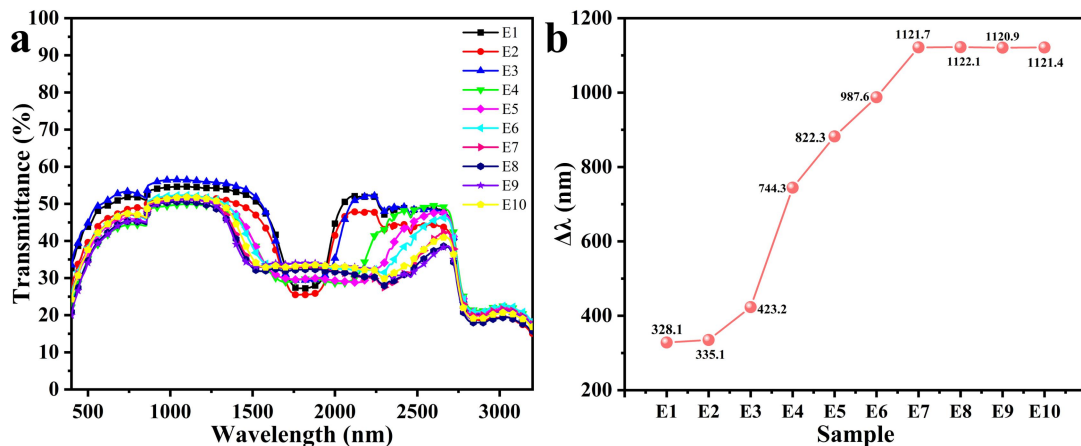


图 2-13 (a) 不同聚合时间的样品的透射光谱; (b) $\Delta\lambda$ 随聚合时间变化趋势

Figure 2-13 (a) Transmission spectra of samples with different polymerization times; (b) Trend of $\Delta\lambda$ with polymerization time

2.5.8 空白样品与最佳条件下荧光染料掺杂的 PSCLC 样品对比

图 2-14 (a) 显示了空白样品 M1 和最佳样品 M2 的透射光谱。通过探索各种聚合条件, 确定了样品 M2 的最佳宽波反射条件。在荧光染料质量分数为 2.5%、DCM 质量分数为 12%、光照强度为 0.3 mW/cm^2 、聚合温度为 70°C 和聚合时间为 10 分钟的条件, $\Delta\lambda$ 值从 948.4 nm 上升到 1122.4 nm。这表明在

PSCLC 中掺入荧光染料紫外线吸收剂可以很好地拓宽 PSCLC 的反射带宽。在 PSCLC 中掺入荧光染料不仅拓展了荧光染料的应用领域，也拓展了液晶的应用领域，为该薄膜的后续应用奠定了基础。

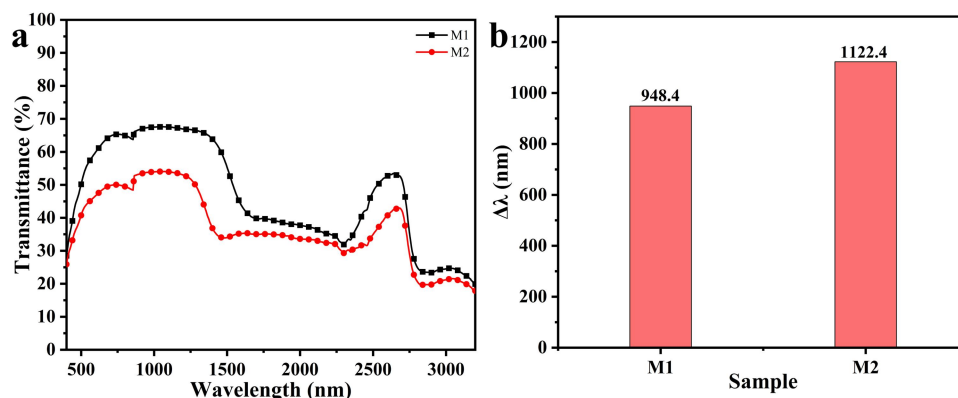


图 2-14 (a) 不加荧光染料样品 M1 与掺杂荧光染料最佳条件下的聚合样品 M2 的透射光谱；
(b) 样品 M1 和 M2 的 $\Delta\lambda$

Figure 2-14 (a) Transmission spectra of sample M1 without fluorescent dye and polymerized sample M2 under optimal conditions of doped fluorescent dye; (b) $\Delta\lambda$ of samples M1 and M2

2.6 实验原理

经过对上述薄膜制备条件的探讨，推测出了掺杂荧光染料的 PSCLC 薄膜的宽波反射机理，如图 2-15 所示。在聚合 PSCLC 薄膜之前，体系中不存在荧光染料的浓度梯度，间距分布均匀。然而，随着紫外线强度的增加，紫外线吸收剂的扩散得到了促进，从而在液晶盒的厚度方向上形成了较大的紫外线强度梯度。因此，在开始聚合时，薄膜中的荧光染料会在整个液晶盒的厚度方向上形成浓度梯度。当紫外线照射液晶盒时，在液晶盒的厚度方向上会产生紫外线强度梯度。在紫外线照射下，荧光染料会吸收紫外线并将其转化为热量，从而加速聚合单体 DCM 的聚合。这种加速意味着近光侧比远光侧消耗 DCM 的速度更快，从而使系统中未聚合的 DCM 向近光侧扩散。从而导致 DCM 手性分子在液晶盒厚度方向上的浓度梯度。根据公式“ $\Delta\lambda = \Delta n \times P$ ”和“ $P = 1/HTP \times C$ ”（其中 P 是 CLC 的间距， n 是 CLC 的双折射， λ 是样品的反射带宽，HTP 是螺旋扭曲力常数， C 是手性添加剂的含量），可以看出 DCM 手性分子的浓度越大，间距就越小。因此，近光侧的螺距较短，而远光侧的螺距较长。这就产生了具有梯度间距分布的 PSCLC 薄膜。

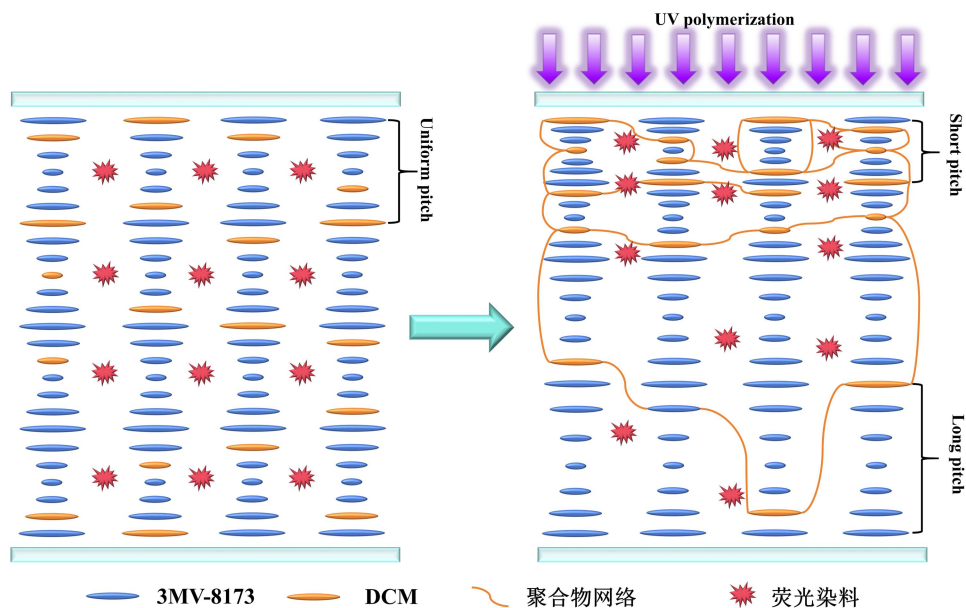


图 2-15 PSCLC 薄膜宽波反射机理图

Figure 2-15 PSCLC film broadband reflection mechanism diagram

2.7 应用

自然界中的阳光由三部分组成：紫外线（280~400 nm）、可见光（400~800 nm）和近红外线（800~2500 nm）。其中，近红外线的能量含量相对较高，可产生热效应。然而，过量的红外线吸收会使建筑物内部温度升高，从而需要增加冷却设备的使用，造成能源损失。因此，实施红外线屏蔽具有重要的科学和商业意义。掺杂荧光染料的 PSCLC 薄膜的反射带位于红外区域，因此具有红外反射效果。因此，我们进行了红外线屏蔽实验。如图 2-16（a）和（b）所示，与空白玻璃样品相比，随着时间的逐渐增加，最佳样品 M2 温度一直低于空白液晶盒样品。在红外灯照射 22 min 后，相比于空白液晶盒样品温度降低了 12.6℃。这一结果表明，掺杂荧光染料的 PSCLC 具有出色的红外温度控制能力，在节能减排方面前景广阔。

为了进一步拓宽荧光染料掺杂的 PSCLC 样品的应用领域，利用静电纺丝掩膜喷涂荧光聚合物分散体于带有 ITO 面的 PET 薄膜上，然后灌入 PSCLC 样品可得到具有紫外响应的防伪膜。喷涂样品的组分列于表 2-5 中。利用二氯甲烷作为溶剂，封框胶 jt1000 作为荧光染料负载载体。将喷涂后的薄膜用共聚焦显微镜进行表面形貌分析。

喷涂后样品的共聚焦显微镜图像如图 2-17（a）所示。可以看到均匀的小液滴分布在带有 ITO 的 PET 薄膜上。图 2-17（b）显示了丝网印刷与玻璃基底之

间的高度差信息。表 2-6 和图 2-17 (c) 显示喷涂样品的平均厚度约为 $0.547\ \mu\text{m}$ 。

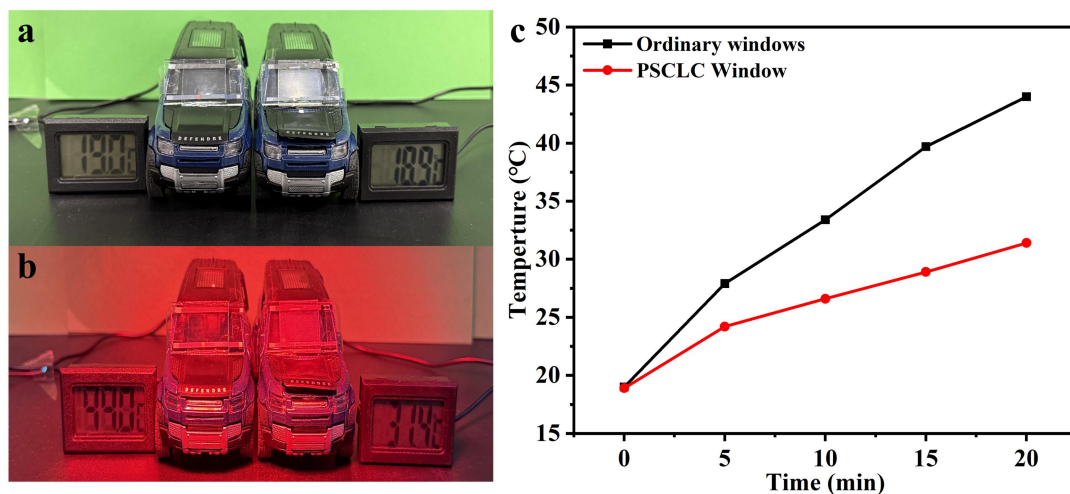


图 2-16 (a) 空白样品和掺杂荧光染料的最佳样品红外照射前的温度；(b) 空白样品和掺杂荧光染料的最佳样品红外照射后的温度；(c) 空白样品和掺杂荧光染料的最佳样品随时间变化的温度变化趋势

Figure 2-16 (a) Temperature before infrared irradiation of the best samples of blank samples and doped fluorescent dyes; (b) Temperature after infrared irradiation of the best samples of blank samples and doped fluorescent dyes; (c) Temperature trends of the best samples of blank samples and doped fluorescent dyes over time

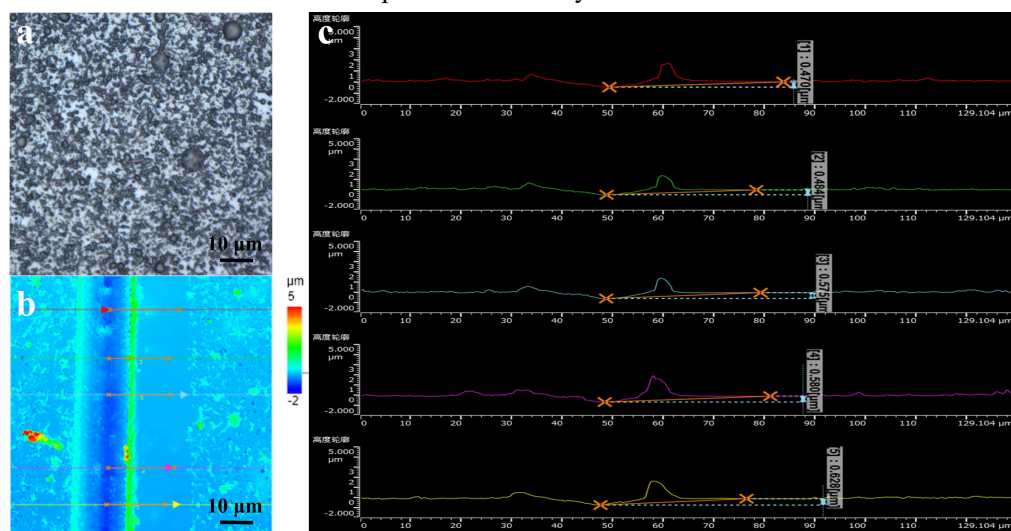


图 2-17 (a) 喷涂样品的共聚焦显微镜图像；(b) 丝网印刷 PDLC 的表面高度差信息；(c) 丝网印刷 PDLC 厚度测量五次的采集图像

Figure 2-17 (a) Confocal microscope image of sprayed sample; (b) Surface height difference information of screen-printed PDLC; (c) Acquired image of screen-printed PDLC thickness measurement for five times

表 2-5 静电纺丝喷涂样品组分及其占比

Table 2-5 Electrostatic Spinning Spraying Sample Components and Their Percentages

样品组成	二氯甲烷	荧光染料	jt1000 封框胶
样品占比 (wt%)	98.15	0.74	1.11

表 2-6 喷涂样品的厚度数据

Table 2-6 Thickness Data for Sprayed Samples

编号	厚度 (μm)	平均厚度 (μm)
1	0.470	0.547
2	0.484	
3	0.575	
4	0.580	
5	0.628	

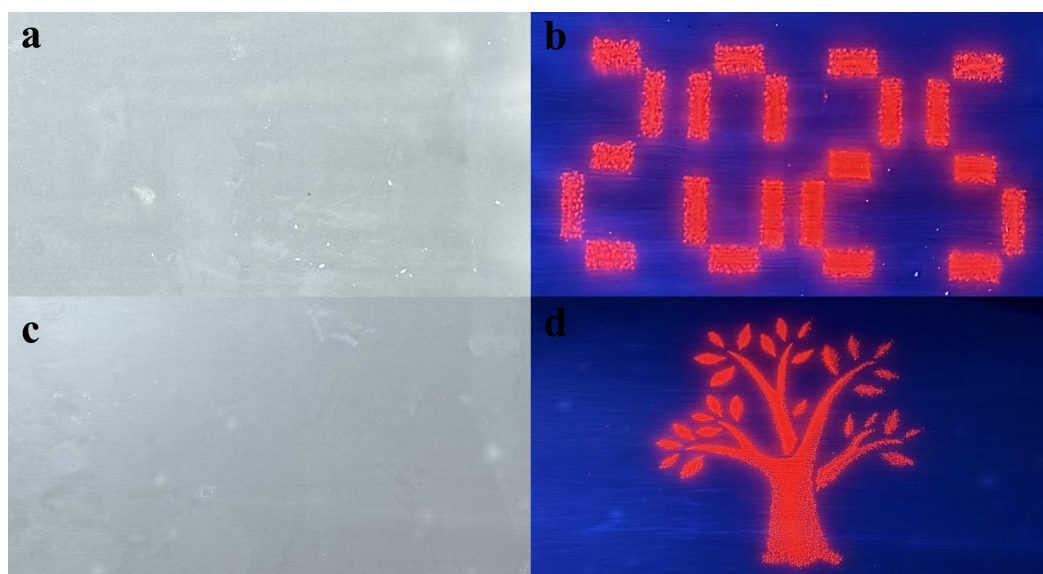


图 2-18 (a, c) 喷涂 2025 数字和大树图案的紫外照射前的照片 (b) 喷涂 2025 数字的 PSCLC 薄膜紫外照射后的照片; (d) 喷涂大树图案的 PSCLC 薄膜紫外照射后的照片

Figure 2-18 (a, c) Photographs before UV irradiation of sprayed 2025 numbers and large tree patterns (b) Photographs after UV irradiation of PSCLC film sprayed with 2025 numbers; (d) Photographs after UV irradiation of PSCLC film sprayed with large tree patterns

将分散有荧光染料的聚合物喷雾喷涂在带有 ITO 的 PET 薄膜上，然后利用压膜机制备成柔性 PSCLC 防伪薄膜。从图 2-18 (a) 和 (c) 中可以看出，防伪薄膜在没有紫外照射之前，根本看不到任何信息。在经过紫外线照射后，可以明显的看到红色 2025 数字以大树图案。这表明掺杂荧光染料的 PSCLC 薄膜不仅具有红外屏蔽效应，而且防伪领域也有着巨大的发展前景。

2.8 本章小结

本章使用具有紫外吸收的红色荧光染料掺杂到 PSCLC 样品中，同时在单侧紫外光辐照下引发液晶性可聚合单体的自由基聚合反应，诱导并锚定了螺距梯度分布，制备具备宽波反射特性的 PSCLC 薄膜。通过分析与表征得到了以下若干符合预期的结论：

(1) 证实了荧光染料的结构及紫外吸收特性：通过 SEM 观察了荧光染料的微观形貌以及用 EDS 分析了荧光染料的元素组成；使用紫外可见光分光光度计测试荧光染料的吸收光谱，证实其在 371nm 具有很强的紫外吸收特性；

(2) 探究了多个聚合条件因素对掺杂荧光染料的反射波宽的影响，包括荧光染料的质量分数、紫外光强，聚合温度、DCM 含量以及聚合时间，得到与理论相符合的变化规律，选择适宜的制备条件在荧光染料质量分数为 2.5%，12% DCM 含量，紫外光强为 0.3 mW/cm^2 ， 70°C 下聚合 10 min，制备出 $\Delta\lambda$ 最大可达 1122.4 nm 的 PSCLC 宽波反射薄膜。

(3) 利用 PSCLC 宽波反射薄膜的红外屏蔽效应以及荧光效应分别做了红外屏蔽以及防伪应用。与空白玻璃样品相比，在红外灯照射 20 min 后，相比于空白液晶盒样品温度降低了 12.6°C 。表明掺杂荧光染料的 PSCLC 具有出色的红外温度控制能力，在节能减排方面前景广阔。此外，利用静电纺丝喷涂荧光染料聚合物分散体成功的制备出了具有荧光效应的 PSCLC 防伪薄膜，为其在防伪领域的应用打下了良好的基础。

第 3 章 掺杂有机紫外吸收剂制备液晶宽波反射薄膜

3.1 引言

在当前节能减排和绿色生活政策的推动下，许多学者将注意力集中到了增强红外光屏蔽以降低能耗的研究上^[58-60]。薄膜作为显示器行业中最常见的提高性能的方法，已经出现了聚合物分散液晶（PDLC）、聚合物稳定液晶（PSLC）、液晶物理凝胶（LCPG）等多种类型的显示器件^[61-64]。胆甾相液晶作为一种独特的光反射材料，可与聚合物单体混合制备聚合物稳定胆甾相液晶膜（PSCLC）。它可以将胆固醇相的反射特性与聚合物的锚定效应相结合，从而实现对反射光波段的调节。一般的 PSCLC 需要在 UV 聚合单体中加入手性化合物^[65]。前者与向列相液晶结合形成手性向列相液晶，具有胆甾相液晶的特性。后者用于形成胆甾相液晶的载流腔。最常用的聚合物单体是丙烯酸酯、丙烯酸甲酯及其衍生物。此外，由于聚合物本身的特性，单体浓度、单聚或共聚以及配比的选择也会导致聚合反应产生不同的结果^[66]。总体而言，这种薄膜制备所需的原材料复杂，非液晶材料成分过多，反射波宽的拓宽有限，因此在继续开发和应用方面存在非常明显的不足。研究表明，低浓度的手性掺杂剂可以改变透射-电压曲线，从而增加响应曲线的陡度。为了探究全彩反射式 H-PDLC 显示屏的细节，我们采用了一种通用的比色/光度分析方法，以估算垂直集成堆叠的红、绿、蓝 H-PDLC 显示屏的显示反射率、白点和色度图。

近年来，在 PSCLC 中掺入不同类型的物质，如纳米粒子、染料、紫外线吸收剂等，已成为研究拓宽反射波宽的重要手段^[22, 67, 68]。虽然这些方法都能改善反射波宽，但整个聚合反应过程涉及手性化合物与聚合单体之间的迁移竞争以及聚合单体聚合速率的影响，从而导致 PSCLC 性能的影响因素增多^[69]。如果体系中存在可光异构的手性化合物，聚合过程还涉及聚合和异构化之间的竞争。例如，Wang 等人发现，这种竞争可能会形成双反射波宽，原因是在垂直于基底的方向上聚合速度不同，再加上手性化合物在聚合之前发生异构化，从而制备出具有双布拉格反射带的显示屏^[70]。同样，液晶聚合物单体也参与了 PSCLC 的聚合过程，如 DCM，它不仅是液晶螺距胆甾相形成的促进剂，而且还是 PSCLC 的固定相。此时，PSCLC 的形成只涉及两个内在因素，即 DCM 聚合速

率和扩散速率，因此聚合机理不再复杂。上一章已经讨论了关于荧光染料掺杂的对 PSCLC 的反射波宽影响。然而拓宽的反射波宽并不多，因此本章采用掺杂不同的商用紫外吸收剂来探索对 PSCLC 样品反射波宽的影响。

本章以 3MV-8173 液晶和 DCM 可聚合手性单体为主要原料，通过掺杂不同的紫外吸收剂调节聚合光强以拓宽反射带宽。其中 UV329 的效果最好，它的加入为 PSCLC 薄膜提供了有效的红外热控制功能。该方法简化了 PSCLC 的制备过程，同时性能优于以往的普通 PSCLC，为拓展 PSCLC 制备的创新思路、优化性能方面提供了新的素材。

3.2 实验材料和仪器

3.2.1 实验材料

负性向列相液晶 3MV-8173、液晶性可聚合手性单体 DCM 和自由基光引发剂 IRG651 信息见表 2-1。紫外吸收剂 UV326、UV327、UV329 和 UV-P 为苯并三唑衍生物，购自青岛翡翠新材料科技有限公司，具体的化学结构式如图 3-1 所示。

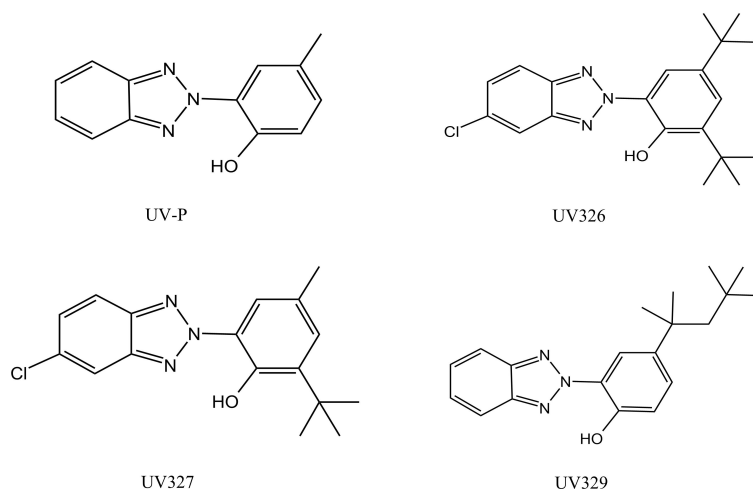


图 3-1 主要实验材料化学结构式

Figure 3-1 Chemical structure formula of main experimental materials

3.2.2 实验仪器

该实验使用的所有测试仪器与表 2-2 相同。

3.3 表征方法

(1) 透过率测试

使用 UV/Vis/NIR 分光光度计测试样品的透射光谱，可分析样品的反射波宽、

中心波长和透射率等。

(2) 形貌表征

使用 POM 观察样品的光学织构，SEM 观察 PSCLC 的网孔结构。

3.4 紫外吸收剂掺杂的 PSCLC 薄膜样品的制备

玻璃基片的切割和清洗和样本制备与本文 2.4 节概述方法一致。液晶混合物体系的组成成分及聚合条件见表 3-1。

单面或双面负载 UV329 薄膜制备：向 0.5 g PMMA 和 33.13 g CH_2Cl_2 混合液中加入不同质量分数的 UV329。然后将玻璃片吸附在旋涂机上，滴加混合液以 450 r/s 的速度旋转 30 s。然后将该玻璃片放在烘箱中以 100 °C 条件干燥 20 min。

表 3-1 样品组分配比和聚合条件

Table 3-1 Sample Group Distribution Ratios and Polymerization Conditions

样品编号	3MV-8173/DCM /IRG651 (wt%)	紫外光强 (mW/cm ²)	聚合时间 (min)	聚合温度 (°C)
M1	84.5/15/0.5	0.3	10	25
M2	83.5/15/1/0.5	0.3	10	25
M3	83.5/15/1/0.5	0.3	10	25
M4	83.5/15/1/0.5	0.3	10	25
M5	83.5/15/1/0.5	0.3	10	25
L1	84.0/15.0/0.5/0.5	0.3	10	25
L2	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	25
L3	83.0/15.0/1.5/0.5	0.3	10	25
L4	82.5/15.0/2.0/0.5	0.3	10	25
L5	82.0/15.0/2.5/0.5	0.3	10	25
H1	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	25
H2	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	25
H3	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	25
H4	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	25
H5	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	25

(续表 3-1)

样品编号	3MV-8173/DCM /IRG651 (wt%)	紫外光强 (mW/cm ²)	聚合时间 (min)	聚合温度 (°C)
W1	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	1	25
W2	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	2	25
W3	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	3	25
W4	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	4	25
W5	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	5	25
W6	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	6	25
W7	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	7	25
W8	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	8	25
W9	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	9	25
W10	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	25
P1	83.5/15.0/1.0/0.5	0.1	10	25
P2	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	25
P3	83.5/15.0/1.0/0.5	0.5	10	25
P4	83.5/15.0/1.0/0.5	0.7	10	25
P5	83.5/15.0/1.0/0.5	0.9	10	25
Y1	89.5/9.0/1.0/0.5	0.3	10	25
Y2	86.5/12.0/1.0/0.5	0.3	10	25
Y3	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	25
Y4	80.5/18.0/1.0/0.5	0.3	10	25
Y5	77.5/21.0/1.0/0.5	0.3	10	25
R1	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	25
R2	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	35
R3	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	45
R4	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	55
R5	83.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	65
T1	84.5/15.0/0/0.5	0.3	10	45
T2	84.5/15.0/1.0/0.5	0.3	10	45

3.5 实验结果与讨论

3.5.1 不同浓度 UV329 浓度单面和双面旋涂样品对宽波反射的影响

为了进一步拓宽掺杂紫外吸收剂的样品的反射波宽，以 UV329 紫外吸收剂为例，选择将 UV329 和 PMMA 溶解在 CH_2Cl_2 ，然后分别通过分别单面旋涂或双面旋涂的方式来让 UV329 向体系扩散从而拓宽反射波宽。旋涂薄膜样品组成及具体比例如表 3-2 所示。对于 Q 组样品，控制紫外光强为 0.3 mW/cm^2 、聚合温度 25°C 、聚合时间 10min 不变，使不同 UV329 在薄膜中质量分数不同，得到样品分别命名为 Q1、Q2、Q3 和 Q4。其对应的质量分数分别为 0.74%、0.89%、1.49%和 2.97%。图 3-2 (a-b) 示出了单面旋涂含有不同浓度的 UV329 的透射光谱及随着 UV329 浓度变化的反射波宽变化的影响的趋势。从图中可以明显看出，随着薄膜样品中的 UV329 浓度从 0.74%逐渐增加到 1.49%， $\Delta\lambda$ 进一步从 642 nm 增加到 873 nm。然而，当薄膜样品中的荧光染料浓度增加到 2.97%时， $\Delta\lambda$ 又从 873 nm 下降到 769 nm。

表 3-2 单面旋涂 (Q1-Q4) 和双面旋涂 (X1-X4) UV-329 样品组分配比和聚合条件

Table 3-2 Distribution ratios and polymerization conditions for single-side spin-coated (Q1-Q4) and double-side spin-coated (X1-X4) UV-329 sample sets

样品 编号	3MV-8173/DCM /IRG651 (wt %)	紫外光强 (mW/cm^2)	聚合时间 (min)	聚合温度 ($^\circ\text{C}$)	PMMA/UV329/ CH_2Cl_2 分散液浓度(g)
Q1	84.5/15/0.5	0.3	10	25	0.5/0.25/33.13
Q2	84.5/15/0.5	0.3	10	25	0.5/0.3/33.13
Q3	84.5/15/0.5	0.3	10	25	0.5/0.5/33.13
Q4	84.5/15/0.5	0.3	10	25	0.5/1.0/33.13
X1	84.5/15/0.5	0.3	10	25	0.5/0.25/33.13
X2	84.5/15/0.5	0.3	10	25	0.5/0.3/33.13
X3	84.5/15/0.5	0.3	10	25	0.5/0.5/33.13
X4	84.5/15/0.5	0.3	10	25	0.5/1.0/33.13

这是因为 DCM 单体的聚合速率与紫外线 (UV) 强度直接相关。UV329 扩散到体系后，由于 UV329 对紫外线的吸收，紫外线强度梯度会沿着液晶盒的厚

度增加沿液晶盒的厚度逐渐增加，紫外线强度梯度分布更加明显。随着薄膜中 UV329 的逐渐增加液晶盒内的 DCM 含量的梯度会变得更强。当 UV329 浓度低时，聚合速率相对小，并且聚合物网络不能及时锚定手性分子，导致在近光侧的大浓度的手性化合物，具有次优的间距梯度。当 UV329 浓度高时，DCM 迅速聚合，因此其中手性化合物在进行扩散运动之前就被聚合物交联网络锚定，使其均匀分布在膜中，不形成完整的螺距梯度，导致反射带宽减小。然而，通过扩散的 UV329 方法制备的宽波反射薄膜的波宽并不明显，而且并没有拓宽多少。如图 3-2（c-d）所示，采用相同的聚合条件，双面旋涂 UV329 薄膜扩散到体系的宽波并不明显，而且反射波宽呈逐渐下降的趋势，因此扩散法制备宽波反射薄膜的方法不可行，接下来选择直接向体系中加入 UV329。

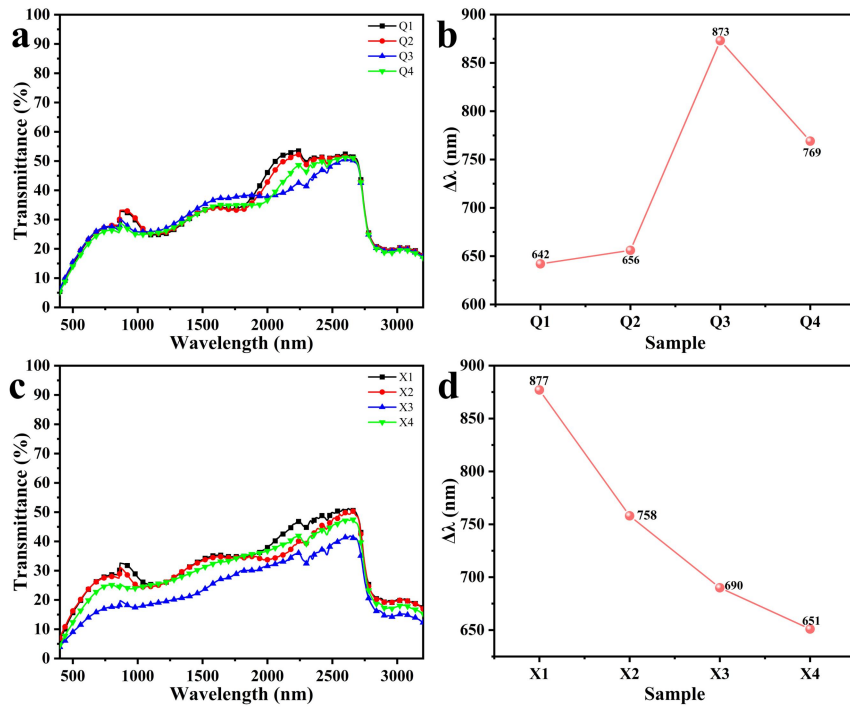


图 3-2（a）单面旋涂含有不同浓度的 UV329 的透射光谱；（b）单面旋涂的 $\Delta\lambda$ 随 UV329 浓度变化趋势；（c）双面旋涂含有不同浓度的 UV329 的透射光谱；（d）双面旋涂的 $\Delta\lambda$ 随 UV329 浓度变化趋势；

Figure 3-2 (a) Transmission spectra of single-side spin-coating containing different concentrations of UV329; (b) Trend of $\Delta\lambda$ with UV329 concentration for single-side spin-coating; (c) Transmission spectra of double-side spin-coating containing different concentrations of UV329; (d) Trend of $\Delta\lambda$ with UV329 concentration for double-side spin-coating;

3.5.2 紫外吸收剂种类对样品反射波宽的影响

图 3-3 (a) 描绘了具有相同浓度的不同紫外吸收剂种类的紫外吸收光谱。它们均在 275~389 nm 范围内表现出强吸收, 中心波长为 360 nm, 可以吸收 365 nm 的紫外光。本研究使用的紫外吸收剂属于苯并三唑类化合物。他们的紫外线吸收机理与二苯甲酮类相似。它的结构中存在着分子内氢键螯合环(由羟基与三唑基上的氮所构成)。当吸收紫外线后, 氢键断裂或形成光致互变异构体, 将有害的紫外线变为无害的热能而释放。这种吸收可归因于咪唑环中存在紫外线吸收发色基团导致一些紫外线吸收。可以看到, 在 360 nm 处具有相同浓度的不同紫外吸收剂的吸收强度对比。其中他们的强度可见 $UV329 > UV-P > UV326 > UV327$ 。

对于 M 组样品, 控制 DCM 质量分数为 15%, 25°C 聚合温度下 0.3 mW/cm^2 紫外光强下不同的紫外吸收剂下聚合 10 min, 得到样品分别命名为 M1、M2、M3、M4 和 M5。M2~M5 对应的紫外吸收剂分别为 UV329、UV-P、UV326 和 UV327。含有不同紫外吸收剂种类样品的 M1~M5 的透射光谱和反射波宽如图 3-3 (b-c) 所示。样品 M1~M5 的组成比示于表 3-1 中。从图中可以明显看出, 空白样品的反射波宽为 543.3 nm, 当向体系中加入不同种类的紫外吸收剂后反射波宽均有增加。其中 UV329 的体系的反射波宽最宽, 可达 1365 nm。

这一现象可以通过紫外吸收剂强度来解释。UV329 相比于其他紫外吸收剂能够吸收更多的紫外线。DCM 单体的聚合速率与紫外线(UV)强度直接相关。由于紫外吸收剂对紫外线的吸收, 紫外线强度梯度会沿着液晶盒的厚度增加沿液晶盒的厚度逐渐增加, 紫外线强度梯度分布更加明显。在相同的聚合条件下, 不同紫外吸收剂影响聚合物网络形成的速率, 从而影响 DCM 手性的扩散程度。由于 UV329 对紫外线吸收强度大, 所以液晶盒内的 DCM 的梯度会变得更强, 从而影响罗局的分布, 使反射波宽增加。因此选择掺 UV329 作为最佳的紫外吸收剂进行后续的实验。

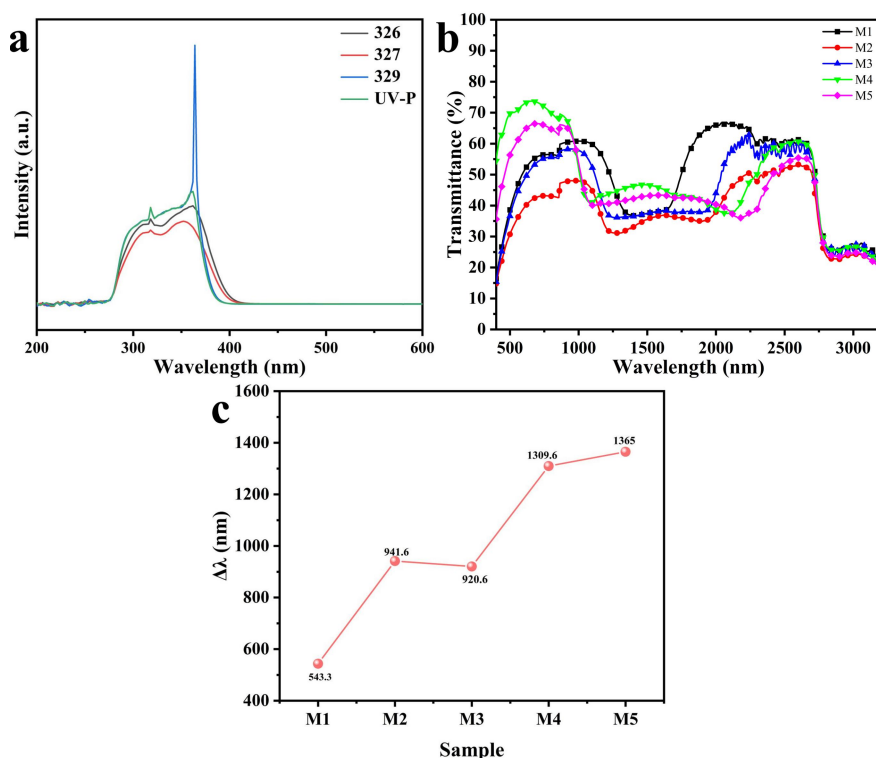


图 3-3 (a) 具有相同浓度的不同种类紫外吸收染料样品的紫外吸收光谱；(b) 含有不同种类紫外吸收剂样品的透射光谱；(c) $\Delta\lambda$ 随紫外吸收剂种类的变化

Figure 3-3 (a) UV absorption spectra of different kinds of UV-absorbing dye samples with the same concentration; (b) transmission spectra of samples containing different kinds of UV-absorbents; (c) variation of $\Delta\lambda$ with the kind of UV-absorbent

3.5.3 UV329 浓度对样品反射波宽的影响

对于 L 组样品，控制 DCM 质量分数为 15%，25°C 聚合温度下 0.3 mW/cm² 紫外光强下不同的荧光染料浓度下聚合 10 min，得到样品分别命名为 L1、L2、L3、L4 和 L5。其对应的 UV329 的质量分数分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 和 2.5%。含有不同质量分数的 UV329 的样品 L1~L5 的透射光谱和反射波宽如图 3-4 (a-b) 所示。样品 L1-L5 的组成比示于表 3-1 中。从图中可以明显看出，随着薄膜样品中的 UV329 质量分数从 0.5% 逐渐增加到 1.0%， $\Delta\lambda$ 从 900.3 nm 增加到 1365 nm。然而，当薄膜样品中的 UV329 质量分数增加到 2.5% 时， $\Delta\lambda$ 又从 1365 nm 下降到 1005.5 nm。

这一现象可以通过考虑 DCM 的扩散和聚合的来阐明。DCM 单体的聚合速率与紫外线 (UV) 强度直接相关。加入 UV329 紫外线吸收剂后，由于 UV329 对紫外线的吸收，紫外线强度梯度会沿着液晶盒的厚度增加沿液晶盒的厚度逐渐增加，紫外线强度梯度分布更加明显。在相同的聚合条件下，UV329 的浓度

影响聚合物网络形成的速率，从而影响 DCM 手性的扩散程度。随着薄膜中荧光染料的逐渐增加液晶盒内的 DCM 含量的梯度会变得更强。当 UV329 浓度低时，聚合速率相对小，并且聚合物网络不能及时锚定手性分子，导致在近光侧的大浓度的手性化合物，具有次优的间距梯度。当 UV329 浓度高时，DCM 迅速聚合，因此其中手性化合物在进行扩散运动之前就被聚合物交联网络锚定，使其均匀分布在膜中，不形成完整的螺距梯度，导致反射带宽减小。因此选择掺杂 1.0% UV329 浓度作为最佳浓度并选择该浓度继续进行后续的实验。

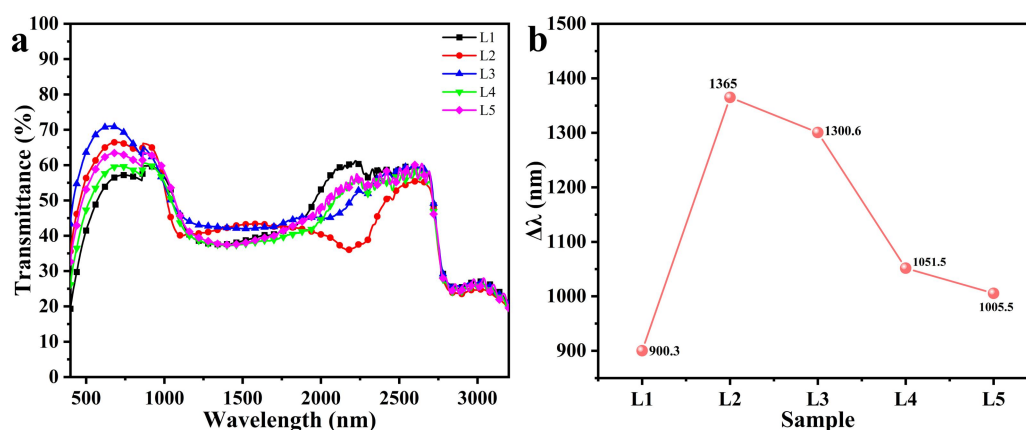


图 3-4 (a) 具有不同浓度 UV329 样品的透射光谱; (b) $\Delta\lambda$ 随 UV329 浓度的变化;

Figure 3-4 (a) Transmission spectra of samples with different concentrations of UV329; (b)

Variation of $\Delta\lambda$ with UV329 concentration;

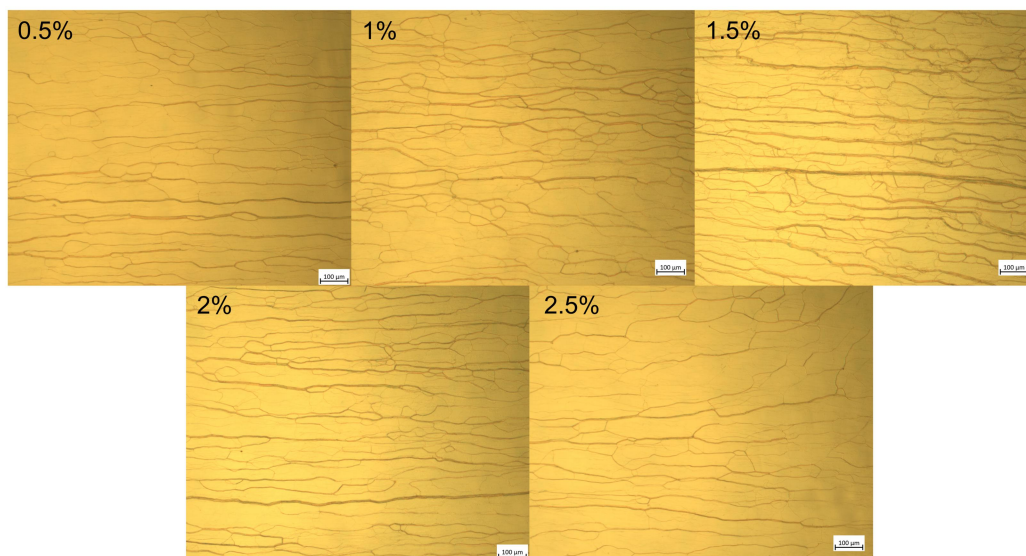


图 3-5 不同紫外吸收剂浓度掺杂的 PSCLC 样品的偏光显微镜照片

Figure 3-5 Polarized light microscope photographs of PSCLC samples doped with different fluorescent dye concentrations

图 3-5 显示了含有不同 UV329 浓度样品的 PSCLC 样品的偏光显微镜图像。从图中可看到, 0.5%~2.5%浓度的 UV329 掺杂的 PSCLC 样品在紫外光诱导聚合后表现出良好的丝状平面织构。

3.5.4 紫外光强度对样品反射波宽的影响

对于 P 组样品, 控制 DCM 质量分数为 15 %, UV329 质量分数为 1%, 25°C 聚合温度下的不同辐射紫外光强下聚合 10 min, 得到样品分别命名为 P1、P2、P3、P4 和 P5。其对应的辐射光强分别为 0.1 mW/cm²、0.3 mW/cm²、0.5 mW/cm²、0.7 mW/cm² 和 0.9 mW/cm²。紫外线照射强度对掺杂紫外线吸收剂的 PSCLC 的反射宽有很大影响。图 3-6 (a-b) 显示了不同 UV 照射强度样品的透射光谱和 $\Delta\lambda$ 随 UV 强度变化的趋势。样品 P1~P5 的组成比示于表 3-1 中可以看出, 当紫外线强度从 0.1 mW/cm² 增加到 0.3 mW/cm² 时, $\Delta\lambda$ 值从 1019.5 nm 上升到 1365 nm。然而, 在 0.3 mW/cm² 时达到 1365 nm 的最大值后, 随着紫外线强度进一步增加到 0.9 mW/cm², $\Delta\lambda$ 值从 1365 nm 下降到 776.2 nm。当 UV 光强度达到 0.3 mW/cm² 时, 膜的 $\Delta\lambda$ 达到最大值 1365 nm。这是因为 UV 光强度的大小控制 DCM 的聚合速率, 决定聚合物网络的形成速率, 并影响 DCM 手性分子的扩散程度。当 UV 强度小并且 DCM 的聚合速率小于其扩散速率时, 聚合物网络形成太晚而不能锚定扩散的手性分子。当紫外光强度高时, 聚合速率过快, 聚合物网络形成快, DCM 手性分子没有时间扩散形成浓度梯度。这两种情况都不利于薄膜的宽波反射。只有增加适当的紫外强度才能获得具有最大反射宽带的 PSCLC 薄膜。此外, UV329 的紫外吸收能力导致在薄膜样品中, UV 光在样品厚度方向的梯度分布增加。随着 UV 强度的增加, UV329 在薄膜厚度方向的扩散被促进, 从而产生更大的 UV 强度梯度。增加 UV 强度和增加 UV329 会产生类似的效果。最初, UV 强度的增加增强了 UV 强度梯度, 促使 DCM 手性扩散过程。因此, 随着 UV 强度的增加, 反射带宽变宽。然而, 过高的 UV 强度导致 DCM 的聚合速率超过其扩散速率, 从而导致反射带宽的缩小。总之, 只有适当的 UV 照射强度才能有效地扩展反射带宽。因此选择 0.3 mW/cm² 光强进行后续的实验。

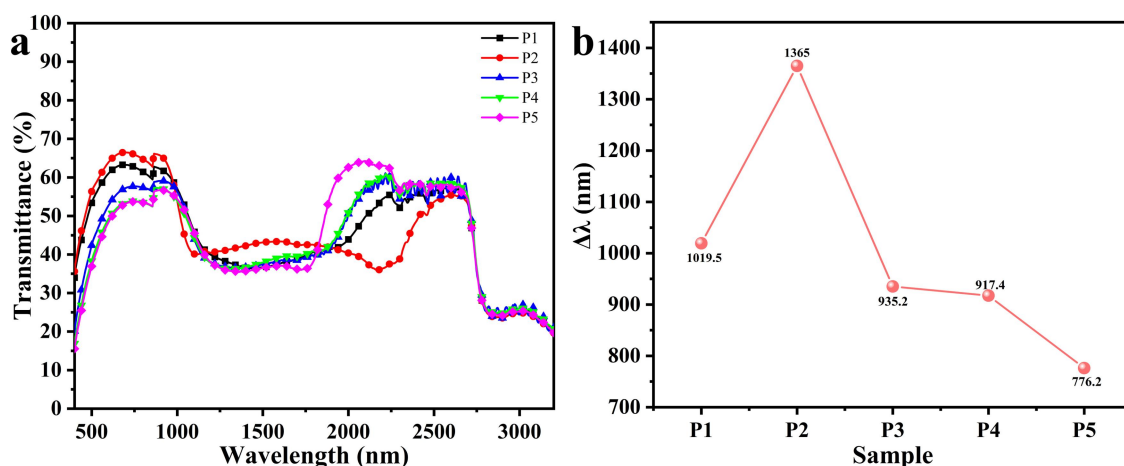


图 3-6 (a) 不同紫外光强聚合样品的透射光谱；(b) $\Delta\lambda$ 随紫外光强度的变化

Figure 3-6 (a) Transmission spectra of polymerized samples with different UV intensity; (b)

Variation of $\Delta\lambda$ with UV intensity

3.5.5 DCM 质量分数对样品反射波宽的影响

对于 Y 组样品，控制 UV329 质量分数为 1%，紫外光强为 0.3 mW/cm^2 、聚合温度 25°C 、聚合时间 10 min，不同 DCM 质量分数，得到样品分别命名为 Y1、Y2、Y3、Y4 和 Y5。其对应的质量分数分别为 9%、12%、15%、18% 和 21%。图 3-7 (a-b) 示出了不同浓度 DCM 样品的透射光谱及随着 DCM 浓度反射波宽变化的影响趋势。可以看出，随着手性化合物的浓度增加，双折射液晶膜的 $\Delta\lambda$ 显示出减小的趋势， $\Delta\lambda$ 的最大值为 1365 nm。Y 组样品的膜的中心波长 (λ) 逐渐减小，产生 15% 的最佳手性化合物浓度。因为 Y1 和 Y2 样品薄膜的 λ 在中红外区，而 Y4-Y5 逐渐接近可见光区，这对于我们的研究目的来说不是优选的，而 Y3 更接近近红外区。此外，DCM 作为可聚合手性单体，随着液晶混合物中 DCM 浓度的逐渐增加，薄膜的反射带宽从 1365 nm 减小到 646 nm。这是因为单体的浓度直接影响聚合物网络的密度、单体的聚合速率以及对小分子扩散的阻碍。当可聚合单体的浓度过多时，形成的聚合物网络的交联度过大，会阻碍小分子的扩散运动，使薄膜内部不能形成既定的螺距梯度分布状态，导致薄膜的反射带宽较小。因此，在本组实验的体系中，当 DCM 的浓度为 15% 时，获得最佳的增宽效果。

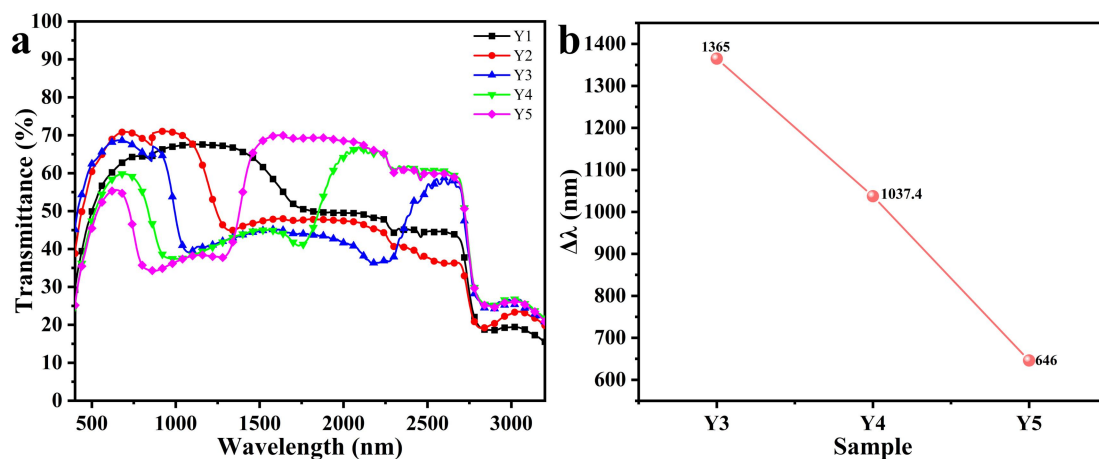


图 3-7 (a) 不同 DCM 质量分数的样品的透射光谱; (b) $\Delta\lambda$ 随 DCM 质量分数的变化

Figure 3-7 (a) Transmission spectra of samples with different DCM mass fractions; (b) Variation of $\Delta\lambda$ with DCM mass fraction

将 PSCLC 样品 Y1-Y5 在环己烷中浸泡 2 天, 以浸出液晶。然后, 在浸泡过的样品上喷金, 进行扫描电镜观察。图 3-8 (a-e) 示出了含有不同浓度 DCM 的 PSCLC 样品的扫描电子显微镜图像。可以看出随着 DCM 浓度的逐渐增加聚合物网络越来越密。这也与上述 DCM 浓度对 PSCLC 样品反射波宽影响的规律一致, 即 DCM 越大, 聚合的速度越快, 聚合的网络越密, 从而导致反射波宽降低。

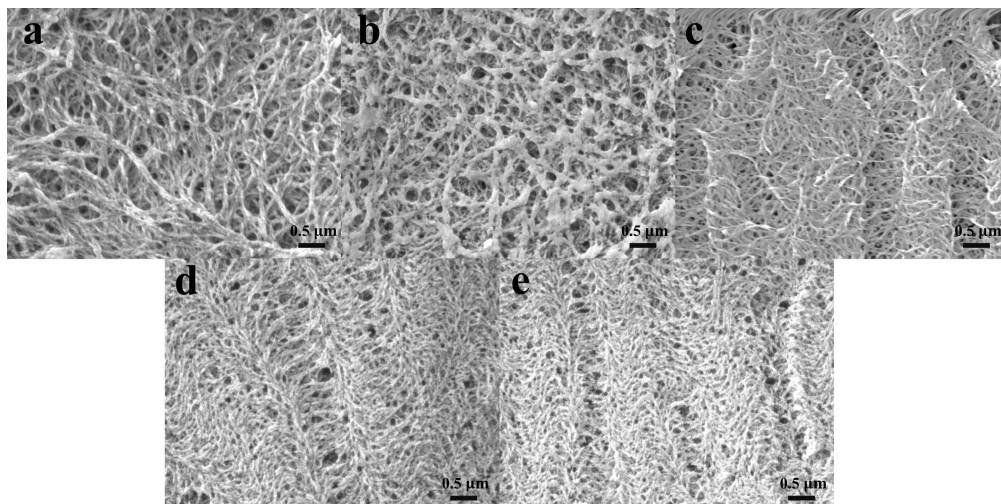


图 3-8 (a-e) Y1-Y5 样品的扫描电子显微镜图像

Figure 3-8 (a-e) Scanning electron microscope images of samples Y1-Y5

3.5.6 聚合时间对样品反射波宽的影响

对于 W 组样品, 控制 DCM 质量分数 15wt%, UV329 质量分数为 1%, 紫

外光强为 0.3 mW/cm^2 、聚合温度 25°C 、不同聚合时间，得到样品分别命名为 W1、W2、W3、W4、W5、W6、W7、W8、W9 和 W10。其对应的聚合时间分别为 1 min、2 min、3 min、4 min、5 min、6 min、7 min、8 min、9 min 和 10 min。图 3-9 (a-b) 分别展示了不同聚合时间样品的透射光谱和反射波宽随聚合时间变化的趋势。随着 UV 照射时间从 1 min 增加到 9 min， $\Delta\lambda$ 值从 243.9 nm 上升至 1365.6 nm。然而，当照射时间进一步增加时， $\Delta\lambda$ 趋于稳定并保持不变。由于 PSCLC 聚合过程是由 UV 光引发的，UV 光使光引发剂产生自由基，从而促进 DCM 的聚合，因此聚合程度与 UV 照射时间成正比。因此，随着 UV 照射时间的增加，薄膜样品的聚合程度也随之增加。最初，随着聚合时间的增加和 UV329 的扩散，薄膜中 UV329 的存在导致 UV 强度出现梯度分布。这促使 DCM 向扩散。随着 UV 照射时间的延长，反射带宽变宽。然而，当 UV 照射时间超过完全聚合所需的时间时，样品中的可聚合单体 C6M 将完全聚合。因此，即使进一步延长 UV 照射时间，样品中的间距梯度分布也不会继续增加。结果，反射带宽趋于稳定并保持不变。为了保证样品聚合完全，所以选择样品聚合时间为 10 min。

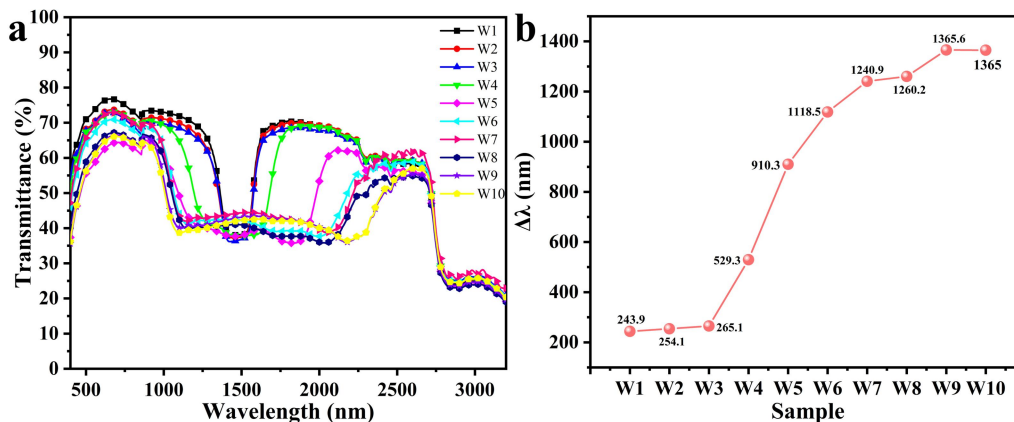


图 3-9 (a) 不同时间下聚合的样品的透射光谱; (b) $\Delta\lambda$ 随聚合时间的变化

Figure 3-9 (a) Transmission spectra of samples polymerized at different times; (b) Variation of $\Delta\lambda$ with polymerization time

3.5.7 聚合温度对样品反射波宽的影响

对于 R 组样品，控制 DCM 质量分数为 15%，UV329 质量分数为 1%，紫外光强为 0.3 mW/cm^2 不同温度下聚合 10 min，得到样品分别命名为 R1、R2、R3、R4 和 R5。其对应的温度分别为 25°C 、 35°C 、 45°C 、 55°C 和 65°C 。不同聚合温度样品的透射光谱和随温度变化的反射波宽如图 3-10 (a-b) 所示。根据公

式 (2-1) 和 (2-2) 分析得出了下面列出的结论。

膜的反射带宽随着聚合温度的逐渐增加而从 1365 nm 增加到 1452.3 nm, 然后降低到 1186.7 nm。聚合过程中的温度主要影响扩散速率, 此时膜的 $\Delta\lambda$ 的增加是聚合速率和扩散速率之间的竞争。当 UV 光强度固定时, 如果温度过低, 则由于分子热运动效应, 手性化合物 DCM 以较小的速率扩散, 此时聚合物网络已逐渐锚定手性分子使其不会扩散到光的远侧, 则螺距梯度不具有最优螺距梯度, 薄膜的 $\Delta\lambda$ 没有达到最大值。如果温度太高, 分子扩散速率增加并且远大于丙烯酸酯的聚合速率, DCM 手性分子快速地远光侧扩散, 并且聚合物网络来不及固定 $\Delta\lambda$ 处于其最大值的时刻, 从而导致反射波宽变窄。同时, 随着聚合温度的升高, UV329 在薄膜中的扩散速度加快, 导致 UV329 在薄膜中形成梯度分布。UV329 的梯度分布放大了紫外线强度梯度, 从而促进了间距梯度分布的形成。因此, 该组成比下的最佳聚合温度为 45°C。

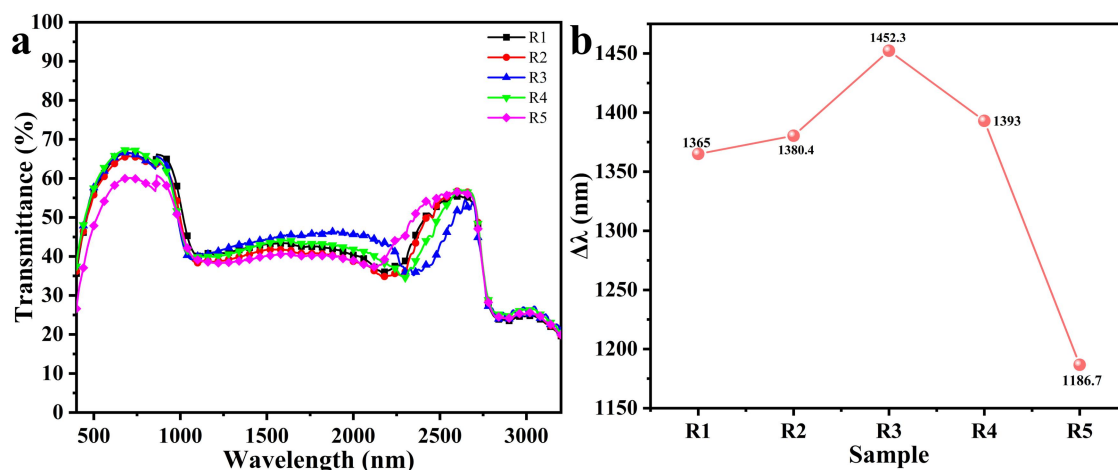


图 3-10 (a) 不同温度下聚合的样品的透射光谱; (b) $\Delta\lambda$ 随温度的变化

Figure 3-10 (a) Transmission spectra of samples polymerized at different temperatures; (b)

Variation of $\Delta\lambda$ with temperature

3.5.8 空白样品与最佳条件下 UV329 掺杂的 PSCLC 样品对比

图 3-11 (a) 显示了空白样品 T1 和最佳样品 T2 的透射光谱。通过探索各种聚合条件, 确定了样品 T2 的最佳宽波反射条件。在 UV329 质量分数为 1%、DCM 质量分数为 15%、光照强度为 0.3 mW/cm²、聚合温度为 45°C 和聚合时间为 10 分钟条件下, $\Delta\lambda$ 值从 1012.5 nm 上升到 1452.3 nm。这表明在 PSCLC 中掺入 UV329 紫外线吸收剂可以很好地拓宽 PSCLC 的反射带宽。在 PSCLC 中掺入 UV329 拓展了液晶的应用领域, 为该薄膜的在红外屏蔽以及节能奠定了基础。

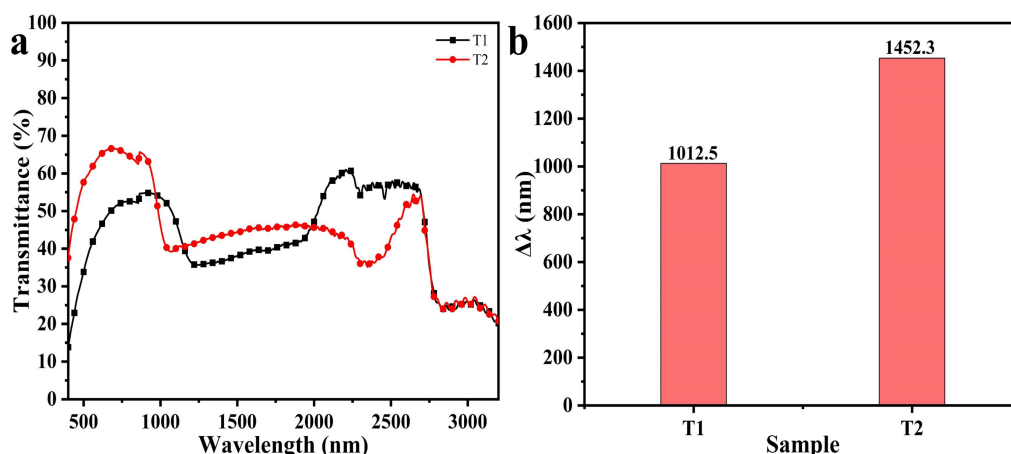


图 3-11 (a) 不加 UV329 样品 T1 与掺杂 UV329 最佳条件下的聚合样品 T2 的透射光谱; (b) 样品 T1 和 T2 的 $\Delta\lambda$

Figure 3-11 (a) Transmission spectra of sample T1 without UV329 versus polymerized sample T2 under optimal conditions of UV329 doping; (b) $\Delta\lambda$ of samples T1 and T2

3.6 实验原理

经过对上述薄膜制备条件的探讨, 推测出了掺杂 UV329 的 PSCLC 薄膜的宽波反射机理, 如图 3-12 所示。在聚合 PSCLC 薄膜之前, 体系中不存在 UV329 的浓度梯度, 间距分布均匀。然而, 随着紫外线强度的增加, 紫外线吸收剂的扩散得到了促进, 从而在液晶盒的厚度方向上形成了较大的紫外线强度梯度。因此, 在开始聚合时, 薄膜中的 UV329 会在整个液晶盒的厚度方向上形成浓度梯度。当紫外线照射液晶盒时, 在液晶盒的厚度方向上会产生紫外线强度梯度。在紫外线照射下, UV329 会吸收紫外线并将其转化为热量, 从而加速聚合单体 DCM 的聚合。这种加速意味着近光侧比远光侧消耗 DCM 的速度更快, 从而使系统中未聚合的 DCM 向近光侧扩散。从而导致 DCM 手性分子在液晶盒厚度方向上的浓度梯度。根据公式 “ $\Delta\lambda = \Delta n \times P$ ” 和 “ $P = 1/HTP \times C$ ” (其中 P 是 CLC 的间距, n 是 CLC 的双折射, λ 是样品的反射带宽, HTP 是螺旋扭曲力常数, C 是手性添加剂的含量), 可以看出 DCM 手性分子的浓度越大, 间距就越小。因此, 近光侧的螺距较短, 而远光侧的螺距较长。这就产生了具有梯度间距分布的 PSCLC 薄膜。

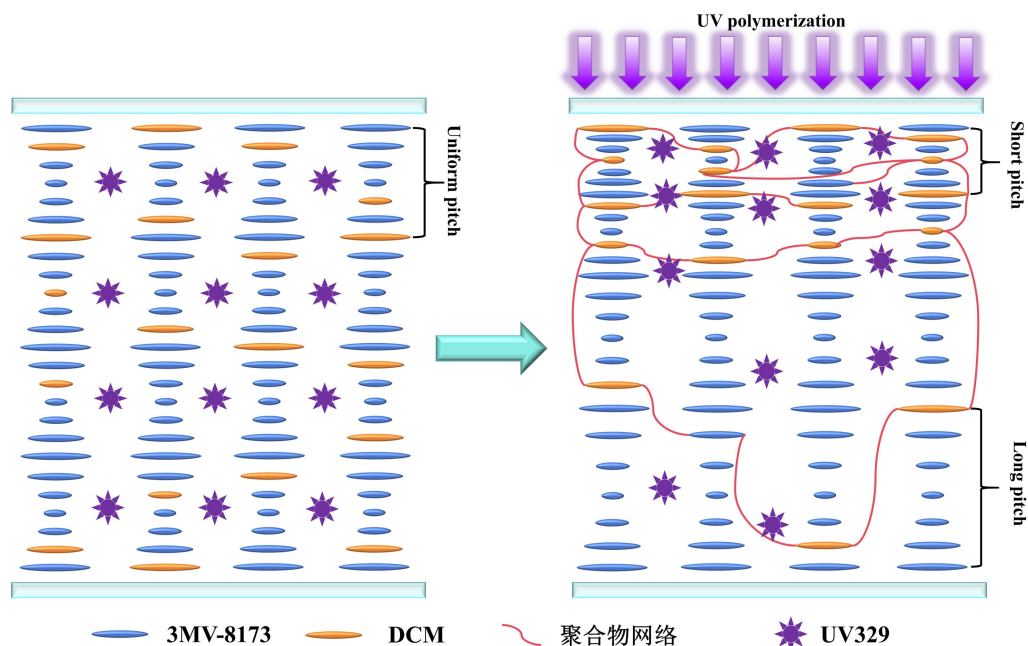


图 3-12 PSCLC 薄膜宽波反射机理图

Figure 3-12 Mechanism of broadband reflection of PSCLC film

3.7 应用

为了研究掺杂 UV329 的 PSCLC 薄膜对红外光的实际屏蔽效果，我们购买了两座微型房屋模型，并打开与液晶盒大小相匹配的窗户进行红外光照射测试。实物图如图 3-13（a-b）所示，a 图为正常光照时记录的温度，b 图为房屋连续接受红外光照射时的情况。在房屋内放置了一个温度传感器装置，并配有外部实时温度显示器。使用空白 LC 盒作为对比组，以比较样品对温度的敏感性。观察图 3-13（c）可以看出，安装了普通窗户的房屋温度上升速度近乎线性，且上升较快，17 min 后温度上升了一倍；而安装了 PSCLC 的房屋温度有所上升，但上升速度明显低于前者。两个实验对象连续照射 20 min 后，普通窗户下的室温达到 53.8℃，而安装了 PSCLC 的房间温度为 39.4℃，两者相差近 15℃。此外，在最初阶段，覆盖有 PSCLC 的房屋对红外线的屏蔽效果非常明显。随着时间的延长，尽管屏蔽效果依然存在，但逐渐趋于稳定。这表明掺杂 UV329 的 PSCLC 薄膜能有效屏蔽红外线，从而防止红外线引起的环境温度升高。最后，实时温度记录证明所制得的 PSCLC 具有明显的阻挡红外线的效果。这种 PSCLC 薄膜在拓宽红外线反射波宽和增强薄膜热管理方面具有应用潜力。

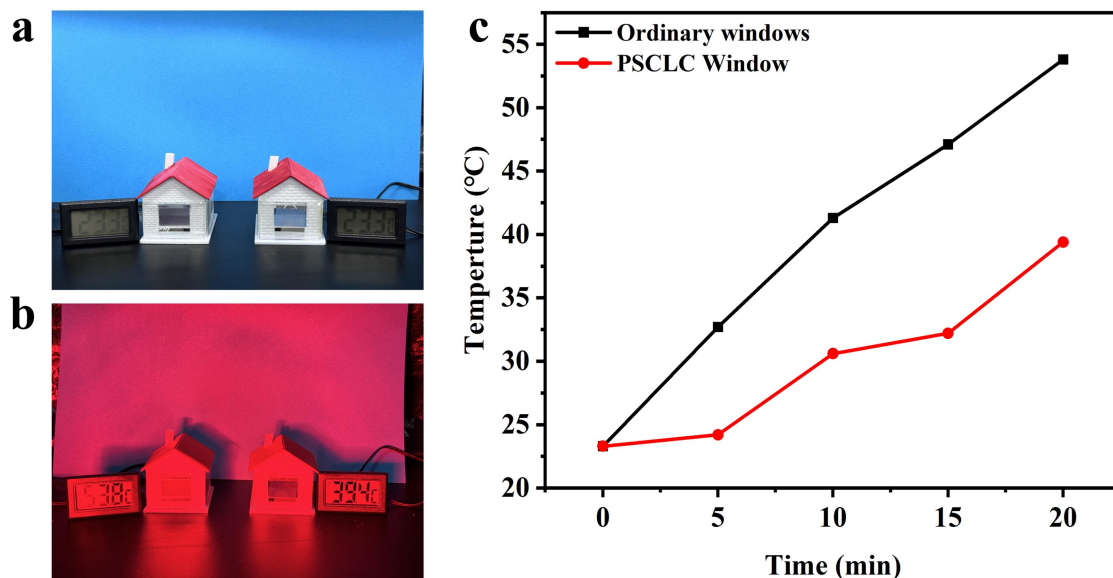


图 3-13 (a) 空白样品和掺杂 UV329 的最佳样品红外照射前的温度；(b) 空白样品和掺杂 UV329 的最佳样品红外照射后的温度；(c) 空白样品和掺杂 UV329 的最佳样品随时间变化的温度变化趋势

Figure 3-13 (a) Temperature before IR irradiation of blank and UV329-doped optimal samples; (b) Temperature after IR irradiation of blank and UV329-doped optimal samples; (c) Temperature trends of blank and UV329-doped optimal samples over time

3.8 本章小结

本章使用具有紫外吸收的 UV329 掺杂到 PSCLC 样品中，同时在单侧侧紫外光辐照下引发液晶性可聚合单体的自由基聚合反应，诱导并锚定了螺距梯度分布，制备具备宽波反射特性的 PSCLC 薄膜。通过分析表征得到了以下若干符合预期的结论：

(1) 证实了不同种类紫外吸收剂的紫外吸收特性：使用紫外可见分光光度计测试不同紫外吸收剂种类的吸收光谱，证实其在 360 nm 具有很强的紫外吸收特性。而且，UV329 表现出最好的紫外吸收特性；

(2) 探究了多个聚合条件因素对掺杂 UV329 的反射波宽的影响，包括 UV329 的质量分数、紫外光强，聚合温度、DCM 含量以及聚合时间，得到与理论相符合的变化规律，选择适宜的制备条件在 UV329 质量分数为 1%，15 wt% DCM 含量，紫外光强为 0.3 mW/cm^2 ， 45°C 下聚合 10 min，制备出 $\Delta\lambda$ 最大可达 1452.3 nm 的 PSCLC 宽波反射薄膜。

(3) 利用 PSCLC 宽波反射薄膜的屏蔽红外能力效应做了智能控窗应用。

与空白玻璃样品相比，在红外灯照射 20 min 后，相比于空白液晶盒样品温度降低了 14.4℃。表明掺杂 UV329 的 PSCLC 具有出色的红外温度控制能力，在节能减排方面前景广阔。

第 4 章 掺杂纳米二氧化硅制备液晶宽波反射薄膜

4.1 引言

聚合物/液晶复合材料的光学特性一直是液晶领域的研究热点，尤其是间距分布不均匀的聚合物/胆甾相液晶复合材料，由于具有宽波反射特性，在液晶显示功能膜、信息传输、光屏蔽等领域具有广阔的应用前景^[71]。胆甾型液晶是由具有周期性螺旋结构的杆状分子自组装而成的液晶相，因而能够选择性地反射特定波长范围内的圆偏振光^[72]。与螺旋相同手性的光会被反射，而相反手性的光则会被透过。它可以通过两种方法形成。一种方法是利用分子固有的手性，如分子中的手性碳原子或其他手性基团。另一种方法是通过在柱相液晶中引入手性物质来诱导螺旋结构。其分子排列如图 4-1 所示。胆甾相液晶也有分子层，每一层的指向矢量相对于下一层的指向矢量偏移一个小角度，当液晶的指向矢量完全扭转 2π 时，各层的垂直间距称为胆甾相液晶的螺距（P）。

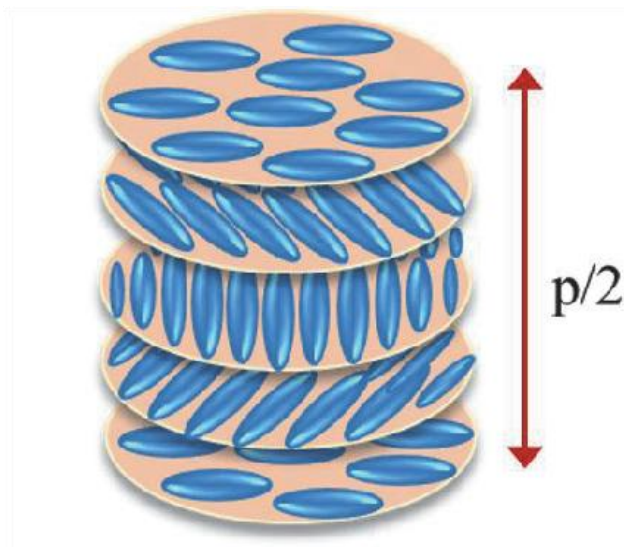


图 4-1 手性向列（N*）晶体分子排列示意图

Figure 4-1 Schematic diagram of molecular arrangement of chiral nematic (N*) crystals

其中，胆甾型液晶的选择性宽波段反射已成为当今备受关注的研究热点，为何在可见光波段表现出独特的反射特性，使其适用于温度指示应用、无损检测、反射液晶显示器、彩色显示器、移动通信设备等，在节能和环保方面发挥着重要作用^[73]。同时，胆甾相液晶在红外区域的反射波长在建筑节能领域、反

射显示装置、智能节能玻璃和激光防护以及军事红外隐身等领域具有非常显著的应用前景^[22]。

从方程 $\lambda=nP$ 和 $\Delta\lambda=\Delta nP$ 可知, 螺距的大小与胆甾相液晶的反射波长直接相关。因此, 通过紫外线照射诱导螺距长度的变化, 可以有效地调节反射波长。同时, 随着胆甾相液晶反射波长的减小, 其反射波宽变窄, 而液晶的双折射率通常限制在 0.3, 导致单螺距胆甾相液晶的反射波宽小于 200 纳米, 因此通过调节胆甾相液晶材料系统内螺距的非均匀分布, 可以实现反射波谱的展宽^[74]。对于通过添加手性化合物形成的胆甾相液晶, 手性化合物的浓度及其螺旋扭曲力常数会影响螺距, 方程展示了手性掺杂剂与胆甾相液晶螺距之间的关系^[75]。

$$P=[(HTP)X_c]^{-1} \quad (4-1)$$

其中 HTP 为所添加手性掺杂剂的螺旋扭曲力常数; X_c 为手性掺杂剂在液晶中的质量浓度。可以看出, 螺旋扭曲力受手性掺杂剂含量的影响而发生变化, 其影响随后传递到螺距 P 上。因此, 手性化合物的类型和含量对胆甾型液晶的螺距起着决定性作用。通过使用特殊的手性化合物, 可以在不同的外部场条件(热、光、电磁)下实现手性螺旋扭曲力的变化, 从而改变胆甾型液晶的螺距大小, 并实现对材料系统的反射波长和光谱带宽的调节。

根据之前的报道, 目前实现宽波反射的理论研究和实验方法包括光诱导的间距梯度分布、温度诱导的非均匀间距分布、纳米粒子诱导的非一致间距分布和混合不同间距的胆甾液晶诱导的非均匀间距分布^[76]。其中, 光诱导螺距梯度分布法通过紫外光照射使胆甾型液晶系统发生光异构化, 从而改变螺距的大小, 导致反射波宽度的变化, 因其制造工艺的简单性和实用性而得到广泛应用^[77]。因此, 制备具有间距梯度的 CLC 材料是获得宽波反射能力的有效途径。

本章报道了一种制备具有宽带选择性反射的可聚合液晶单体/纳米掺杂/手性液晶复合薄膜的新方法。我们系统地研究了制备过程中改性 SiO_2 和未改性 SiO_2 纳米掺杂含量的影响, 以及在不同固化条件下对复合薄膜宽波反射性能的影响, 成功制备了反射 750~2500 nm 光的手性聚合物/双折射液晶复合薄膜。该方法简化了 PSCLC 的制备过程, 同时性能优于以往的普通 PSCLC, 为拓展 PSCLC 制备的创新思路、优化性能方面提供了新的素材。

4.2 实验材料和仪器

4.2.1 实验材料

负性向列相液晶 SLC-1717 ($n_e=1.686$, $\Delta n=0.18$, 清亮点温度 101°C) 购买于烟台显华科技集团股份有限公司。液晶性可聚合手性单体 DCM、自由基光引发剂 IRG651 和紫外吸收剂 UV329 与 3.2 节所用材料相同。 γ -巯丙基三甲氧基硅烷 (KH590) 和正硅酸乙酯 (TEOS) 购自萨恩化学技术 (上海) 有限公司。实验中主要使用到的材料的化学结构式如图 4-2 所示。

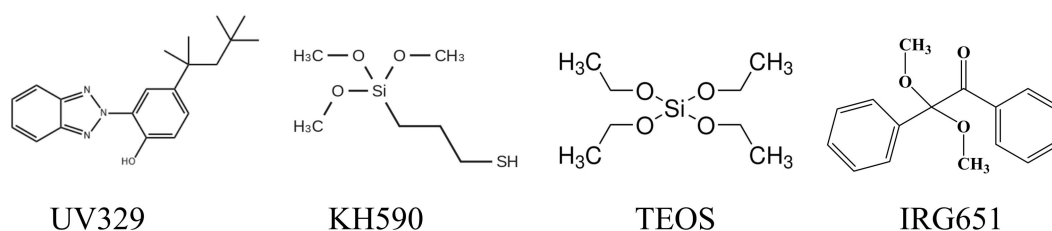


图 4-2 主要实验材料化学结构式

Figure 4-2 Chemical structure formula of main experimental materials

4.2.2 实验仪器

该实验使用的所有测试仪器与表 2-2 相同。

4.3 表征方法

该实验表征方法与本文 3.3 节相同。

4.4 纳米 SiO_2 掺杂以及巯基改性 SiO_2 掺杂的 PSCLC 薄膜样品的制备

玻璃基片的切割和清洗方法和掺杂 SiO_2 的 PSCLC 样品制备步骤与本文 2.4 节相同。液晶混合体系的组成以及 PSCLC 膜制备条件详见表 4-1 和 4-2。

纳米 SiO_2 的制备：配置溶液 a：将浓氨水 (7 mL 28%)、乙醇 (16.25 mL) 和去离子水 (24.75 mL) 混于平底烧瓶中，置于磁力搅拌器上充分搅拌。配制溶液 b：将正硅酸乙酯 (TEOS, 6.5 mL) 与无水乙醇 (45.5 mL) 混合后迅速倒入 a 溶液中。将混合溶液搅拌一分钟后，开始逐渐降低搅拌速度。之后用保鲜膜封住反应烧瓶口，继续维持室温反应 2 小时。反应完成后倒掉上层清液，余留固体用无水乙醇离心 3 次，然后得到球状二氧化硅。

巯基改性 SiO_2 的制备：将 KH590 (8 mL) 溶于氨水 (20 mL) 和去离子水 (120 mL) 的混合溶剂中。然后，在室温下机械搅拌溶液 5 小时，得到的微球用乙醇和去离子水分别洗涤 3 次。最后，在 50°C 的真空烘箱中干燥 24 h，得到表面形貌大小分布均匀的巯基改性 SiO_2 纳米颗粒。通过控制添加氨水的量可得

到表面形貌大小分布不均匀的巯基改性 SiO_2 纳米颗粒。

表 4-1 巯基改性 SiO_2 掺杂 PSCLC 样品组分配比和聚合条件

Table 4-1 Grouping ratios and polymerization conditions of sulfhydryl-modified SiO_2 -doped

样品编号	PSCLC samples			
	3MV-8173/DCM/UV329 /KH590- SiO_2 /IRG651(wt%)	紫外光强 (mW/cm ²)	聚合时间 (min)	聚合温度 (°C)
A0	83.5/15.0/1.0/0.0/0.5	0.5	10	25
A1	83.3/15.0/1.0/0.2/0.5	0.5	10	25
A2	83.1/15.0/1.0/0.4/0.5	0.5	10	25
A3	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.5	10	25
A4	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.5	10	25
A5	82.5/15.0/1.0/1.0/0.5	0.5	10	25
P1	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.1	10	25
P2	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.2	10	25
P3	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.3	10	25
P4	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.4	10	25
P5	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.5	10	25
P6	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.6	10	25
Y1	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.3	10	25
Y2	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.3	10	35
Y3	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.3	10	45
Y4	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.3	10	55

表 4-2 SiO_2 掺杂 PSCLC 样品组分配比和聚合条件

Table 4-2 SiO_2 -doped PSCLC sample group allocation ratios and polymerization conditions

样品编号	3MV-8173/DCM/UV329/ SiO_2 /IRG651(wt%)	紫外光强 (mW/cm ²)	聚合时间 (min)	聚合温度 (°C)
B0	83.5/15.0/1.0/0.0/0.5	0.5	10	25
B1	83.3/15.0/1.0/0.2/0.5	0.5	10	25

(续表 4-2)

样品编号	3MV-8173/DCM/UV329/ SiO ₂ /IRG651(wt%)	紫外光强 (mW/cm ²)	聚合时间 (min)	聚合温度 (°C)
B2	83.1/15.0/1.0/0.4/0.5	0.5	10	25
B3	82.9/15.0/1.0/0.6/0.5	0.5	10	25
B4	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.5	10	25
B5	82.5/15.0/1.0/1.0/0.5	0.5	10	25
L1	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.1	10	25
L2	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.2	10	25
L3	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.3	10	25
L4	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.4	10	25
L5	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.5	10	25
L6	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.6	10	25
H1	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.2	10	25
H2	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.2	10	35
H3	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.2	10	45
H4	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.2	10	55
J2	82.7/15.0/1.0/0.8/0.5	0.2	10	45

4.5 实验结果与讨论

4.5.1 巯基改性 SiO₂ 和未改性 SiO₂ 的分析表征

为了研究纳米 SiO₂ 的形态、结构和成分，我们进行了以下表征分析。图 4-3 (a) 展示了纳米 SiO₂ 的扫描电镜图像。SiO₂ 纳米颗粒分散性良好，颗粒分明呈圆形。同时颗粒大小分布较为均匀。在图中测量颗粒大小，得知球状 SiO₂ 样品的直径为 300 nm 左右。图 4-3 (b-d) 分别展示了纳米 SiO₂ 的 mapping 元素分布图 EDS 能谱以及元素的半定量分析。从图中可以看出，纳米 SiO₂ 含有 Si 和 O 元素，其中 Si 含量较多，质量分数达到 61.81%。

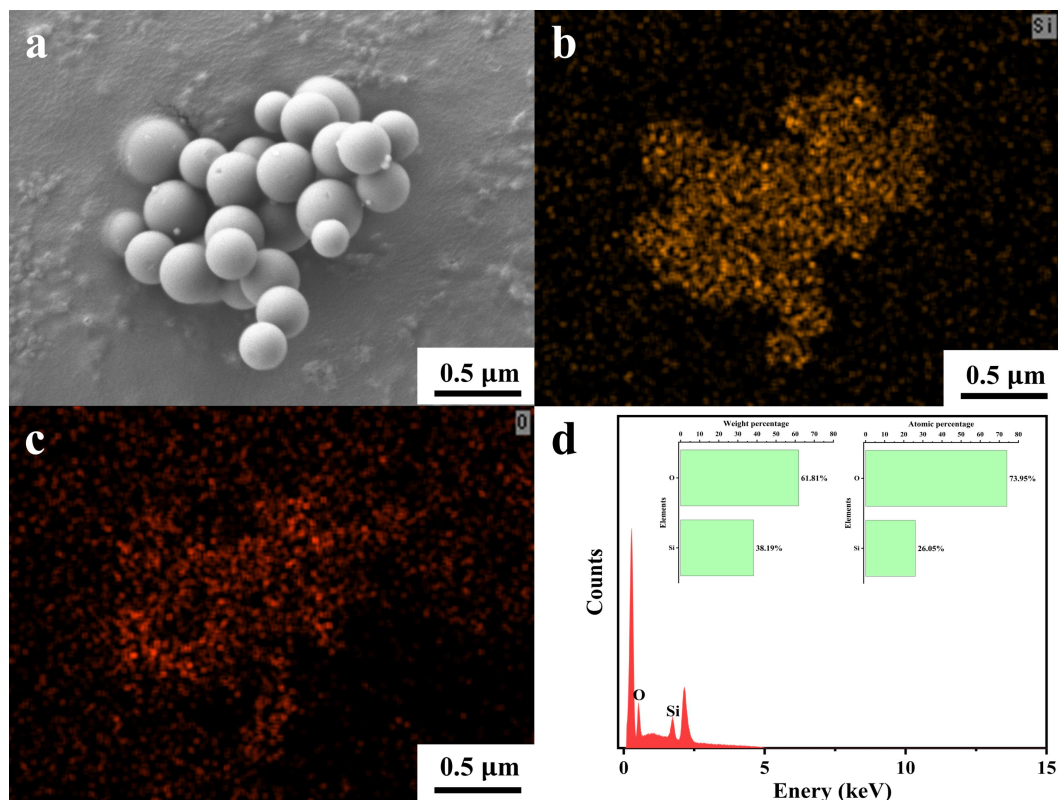


图 4-3 (a) 纳米 SiO₂ 的扫描电镜图像; (b-c) 纳米 SiO₂ 的 mapping 元素分布图; (d) 纳米 SiO₂ 的 EDS 能谱及元素半定量分析

Figure 4-3 (a) Scanning electron microscope images of nano-SiO₂; (b-c) mapping elemental distribution of nano-SiO₂; (d) EDS energy spectra and elemental semi-quantitative analysis of nano-SiO₂

图 4-4 (a) 展示了巯基改性纳米 SiO₂ 的扫描电镜图像。巯基改性的 SiO₂ 纳米颗粒分散性良好, 没有出现团聚现象, 颗粒分明呈圆形。同时颗粒大小分布较为均匀。在图中测量颗粒大小, 得知巯基改性的球状 SiO₂ 样品的直径为 1 μm 左右。相比于未改性的 SiO₂, 巯基改性的 SiO₂ 粒径更大。图 4-4 (b-d) 分别展示了巯基改性纳米 SiO₂ 的 mapping 元素分布图 EDS 能谱以及元素的半定量分析。从图中可以看出, 纳米 SiO₂ 除了含有 Si 和 O 元素还含有 S 元素, 证明巯基改性成功。其中 Si 含量较多, 质量分数达到 91.56%, 而 S 只占比 1.95%。

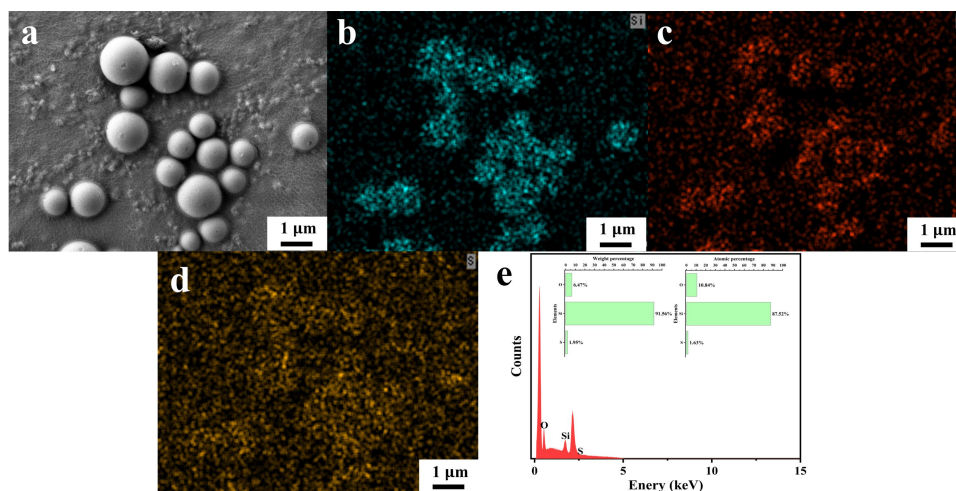


图 4-4 (a) 巯基改性纳米 SiO_2 的扫描电镜图像；(b-d) 巯基改性纳米 SiO_2 的 mapping 元素分布图；(e) 巯基改性纳米 SiO_2 的 EDS 能谱及元素半定量分析

Figure 4-4 (a) Scanning electron microscope images of thiol-modified nano- SiO_2 ; (b-d) mapping elemental distributions of thiol-modified nano- SiO_2 ; (e) EDS energy spectra and elemental semi-quantitative analysis of thiol-modified nano- SiO_2

4.5.2 纳米 SiO_2 和巯基改性纳米 SiO_2 浓度对样品反射波宽的影响

根据之前的报道，纳米 SiO_2 是一种粒径为 20~80nm 的无定形白色粉末，是一种无毒、无味、无污染的无机非金属纳米功能材料。由于其高硬度、高强度、耐磨性、耐腐蚀性和耐酸性等优异性能，它已成为应用最广泛的纳米材料之一，但纳米 SiO_2 总是以聚集体的形式存在，它们很难均匀分散在基体中，很难发挥其纳米效应。为了提高 SiO_2 与聚合物体系的相容性，通常使用硅烷偶联剂对纳米 SiO_2 进行改性，以消除或减少颗粒表面的 $-\text{OH}$ 基团。因此，通过 3-巯基丙基三乙氧基硅烷 (KH590) 和二氧化硅 (SiO_2) 表面的羟基的缩合反应制备了具有表面巯基的 SiO_2 纳米球，并分别与未改性的二氧化硅纳米颗粒进行了比较，并在基于第三章的最佳样品中掺杂了这两种纳米颗粒，以研究其对 PSLC 宽波反射性能的影响。

基于前两章实验结果，选择 DCM 质量分数为 15%，25℃ 聚合温度下 0.5 mW/cm^2 紫外光强下不同的 SiO_2 和巯基改性的 SiO_2 浓度下聚合 10 min，得到 B 组合 A 组样品分别命名为 B0、B1、B2、B3、B4、B5、A0、A1、A2、A3、A4 和 A5。其对应的 SiO_2 的质量分数分别为 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 和 1%。含有不同质量分数的巯基改性 SiO_2 的样品 A0-A5 的透射光谱和反射波宽如图 4-5 (a-b) 所示。含有不同质量分数的巯基改性 SiO_2 的样品 B0-B5 的透射光谱和

反射带宽如图 4-5 (c-d) 所示。样品 A0-A5 的组成比示于表 4-1 中。样品 B0-B5 的组成比示于表 4-2 中。可以观察到, 随着 KH590-SiO₂ 含量的增加, 薄膜的反射带宽先增加后减小。当含量为 0.6 %时, 达到约 1449 nm 的最大值。同样, 随着 SiO₂ 的加入 PSCLC 的反射带宽减小, 但随着 SiO₂ 含量的增加, 复合膜的反射带宽也呈现出先增加后减小的趋势, 在 0.8%的含量下达到约 1496 nm 的最大值。

根据分子扩散理论, 手性可聚合单体 DCM 在聚合过程中的迁移是影响样品反射半带宽的关键因素, DCM 会从高浓度区域扩散到低浓度区域。此外, DCM 手性单体的扩散速率会影响聚合过程的速度, 并且随着手性单体分子的不均匀扩散, 会形成浓度梯度, 这会导致薄膜间距大小的变化, 从而实现薄膜反射光谱带宽度的调节。因此, 改性的 KH590-SiO₂ 由于其与 KH590 的羟基缩合反应, 削弱了其在聚合物基质中的团聚作用, 使其能够更均匀地分散在其中, 充分发挥其纳米效应, 加速了手性单体分子在聚合过程中的扩散。当巯基改性 SiO₂ 浓度低时, 聚合速率相对小, 并且聚合物网络不能及时锚定手性分子, 导致在近光侧的大浓度的手性化合物, 具有次优的间距梯度。当巯基改性 SiO₂ 浓度高时, DCM 迅速聚合, 因此其中手性化合物在进行扩散运动之前就被聚合物交联网络锚定, 使其均匀分布在膜中, 不形成完整的螺距梯度, 导致反射带宽减小。未改性的 SiO₂ 由于其分子团聚而更难均匀分散在聚合物基质中, 这使得手性单体分子在聚合过程中的扩散和聚合速率比 KH590 改性的 SiO₂ 样品组分慢。同样, 随着其含量的逐渐增加, 大多数手性单体分子在完全扩散之前就会交联, 这阻止了间距梯度的进一步增加。薄膜的间距梯度和反射半带宽也逐渐减小。因此选择掺杂 0.6% 浓度巯基改性 SiO₂ 和 0.8%浓度纳米 SiO₂ 作为最佳浓度并选择该浓度继续进行后续的实验。

图 4-6 (a-e) 和 (f-j) 显示了含有不同巯基改性 SiO₂ 和 SiO₂ 的 PSCLC 样品的偏光显微镜图像。从图中可看到, 0.2%~1.0%浓度的改性和未改性 SiO₂ 样品均在紫外光诱导聚合后表现出良好的平面织构。

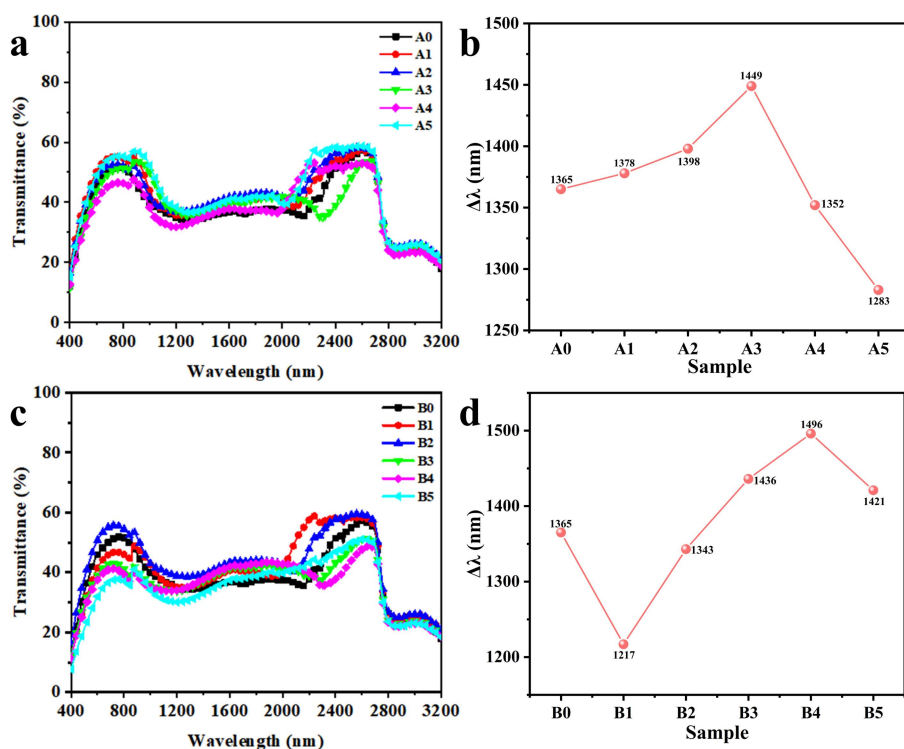


图 4-5 (a) 不同浓度巯基改性 SiO_2 掺杂下聚合的样品的透射光谱; (b) $\Delta\lambda$ 随巯基改性 SiO_2 浓度的变化; (c) 不同浓度纳米 SiO_2 掺杂下聚合的样品的透射光谱; (b) $\Delta\lambda$ 随纳米 SiO_2 浓度的变化

Figure 4-5 (a) Transmission spectra of samples polymerized with different concentrations of sulfhydryl-modified SiO_2 doping; (b) Variation of $\Delta\lambda$ with sulfhydryl-modified SiO_2 concentration; (c) Transmission spectra of samples polymerized with different concentrations of nano- SiO_2 doping; (b) Variation of $\Delta\lambda$ with nano- SiO_2 concentration

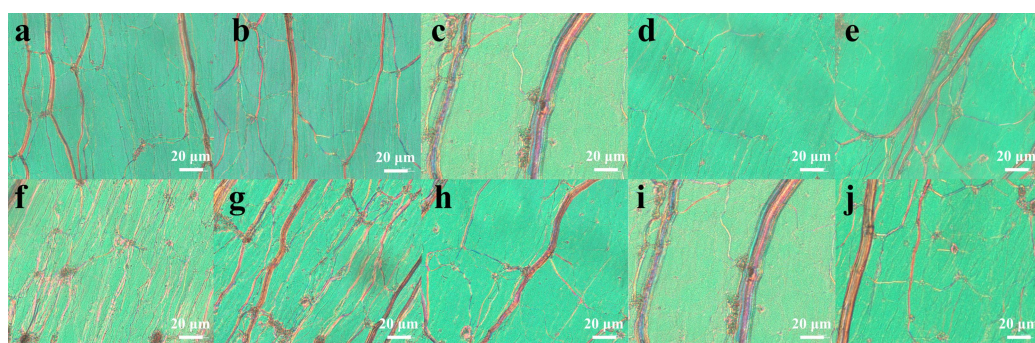


图 4-6 (a-e) 不同巯基改性 SiO_2 浓度掺杂的 PSCLC 样品的偏光显微镜照片; (f-j) 不同纳米 SiO_2 浓度掺杂的 PSCLC 样品的偏光显微镜照片

Figure 4-6 (a-e) Polarized photomicrographs of PSCLC samples doped with different sulfhydryl-modified SiO_2 concentrations; (f-j) Polarized photomicrographs of PSCLC samples doped with different nano- SiO_2 concentrations

图 4-7 (a-c) 和在 (d-f) 分别显示了含有巯基改性 SiO_2 和未改性 SiO_2 的 PSCLC 样品的扫描电镜图像。可以清晰的看到 PSCLC 样品中掺杂的 SiO_2 的球形颗粒。其中巯基改性的 SiO_2 相比于未改性的 SiO_2 的颗粒更大分散性更好。

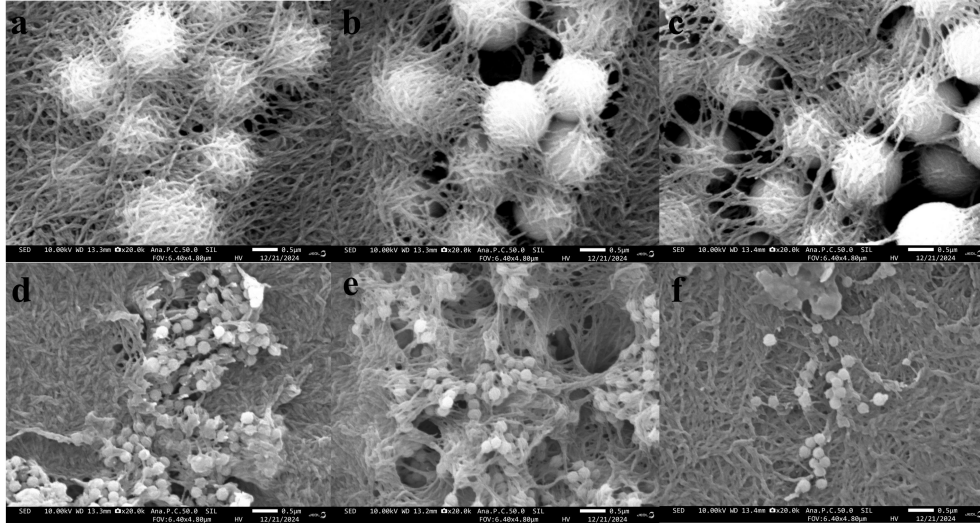


图 4-7 (a-c) 巯基改性 SiO_2 掺杂的 PSCLC 样品的扫描电子显微镜照片；(d-f) 纳米 SiO_2 掺杂的 PSCLC 样品的扫描电子显微镜照片

Figure 4-7 (a-c) Scanning electron micrographs of sulfhydryl-modified SiO_2 -doped PSCLC samples; (d-f) Scanning electron micrographs of nano- SiO_2 -doped PSCLC samples

4.5.3 紫外光强度对样品反射波宽的影响

此外，在手性可聚合单体 DCM 聚合过程中施加的紫外光强度也是影响样品反射半带宽的关键因素，因为 DCM 聚合速率也受紫外光强度的控制。因此，本研究选择了纳米掺杂组分的最佳含量，以进一步研究紫外光强度对 PSCLC 宽波反射性能的影响。对于 P 组和 L 组样品，控制 DCM 质量分数为 15%，UV329 质量分数为 1%，巯基改性 SiO_2 和未改性 SiO_2 的质量分数为 0.6% 和 0.8%，25°C 聚合温度下的不同辐射紫外光强下聚合 10 min，得到样品分别命名为 P1、P2、P3、P4、P5、P6、L1、L2、L3、L4、L5 和 L6。其对应的辐射光强分别为 0.1 mW/cm^2 、0.2 mW/cm^2 、0.3 mW/cm^2 、0.4 mW/cm^2 、0.5 mW/cm^2 和 0.6 mW/cm^2 。图 5-8 (a-b) 显示了巯基改性 SiO_2 掺杂的 PSCLC 在不同 UV 照射强度样品的透射光谱和 $\Delta\lambda$ 随 UV 强度变化的趋势。图 4-9 (c-d) 显示了未改性 SiO_2 掺杂的 PSCLC 在不同 UV 照射强度样品的透射光谱和 $\Delta\lambda$ 随 UV 强度变化的趋势。样品 P1~P6 和 L1~L6 的组成比示于表 4-1 和 4-2 中。可以看出，当紫外线强度从 0.1 mW/cm^2 增加到 0.3 mW/cm^2 时，巯基改性 SiO_2 掺杂 PSCLC 的 $\Delta\lambda$

值从 1410 nm 上升到 1641 nm。然而，在 0.3 mW/cm^2 时达到 1641 nm 的最大值后，随着紫外线强度进一步增加到 0.6 mW/cm^2 ， $\Delta\lambda$ 值从 1641 nm 下降到 1426 nm。而纳米 SiO_2 掺杂的 PSCLC 也随紫外光强度的变化展现出相同的规律。值得注意的是，未改性的 SiO_2 掺杂的 PSCLC 样品在 0.2 mW/cm^2 光强时 $\Delta\lambda$ 值达到最大可达 1557 nm。改性的 SiO_2 由于具有良好的分散性表现出比未改性的 SiO_2 掺杂的 PSCLC 具有更宽的反射带宽，这是由于巯基改性的 SiO_2 更好的分散性加速了手性分子 DCM 的扩散。

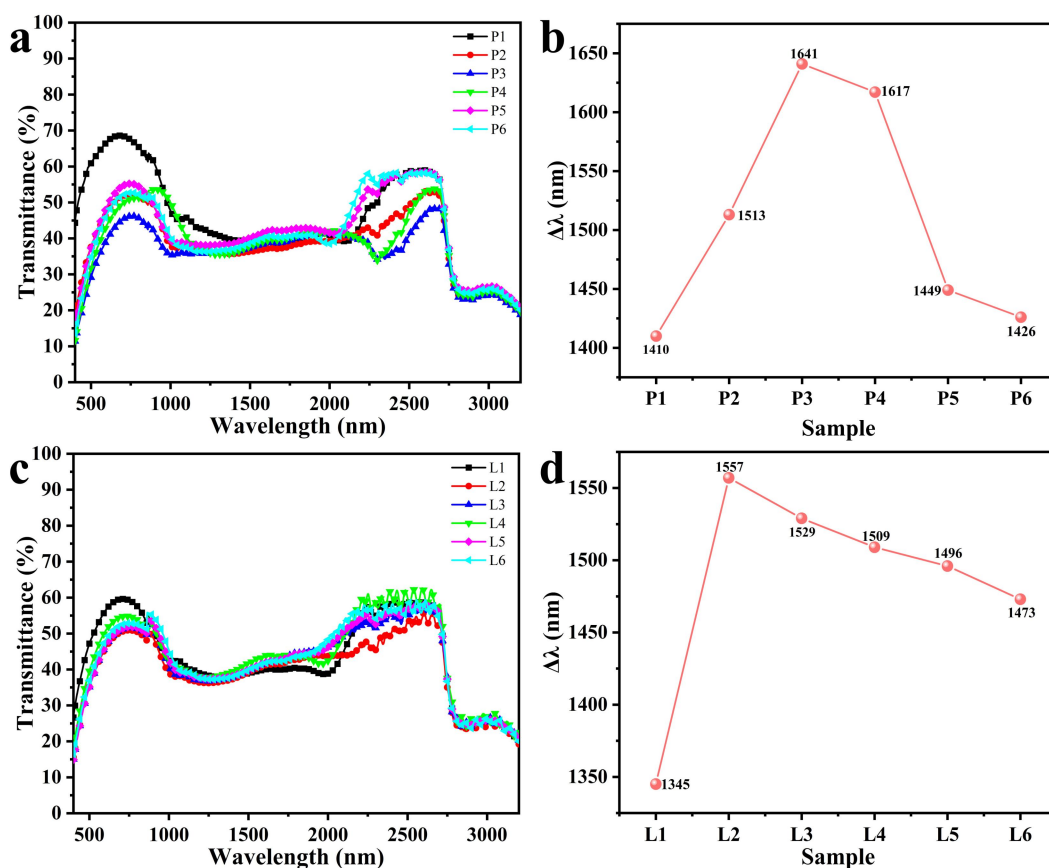


图 4-8 (a) 不同紫外光强聚合下的巯基改性 SiO_2 掺杂的样品的透射光谱；(b) $\Delta\lambda$ 随紫外光强度的变化；(c) 不同紫外光强聚合下的纳米 SiO_2 掺杂的样品的透射光谱；(d) $\Delta\lambda$ 随紫外光强度的变化

这是因为 UV 光强度的大小控制 DCM 的聚合速率，决定聚合物网络的形成速率，并影响 DCM 手性分子的扩散程度。当 UV 强度小并且 DCM 的聚合速率小于其扩散速率时，聚合物网络形成太晚而不能锚定扩散的手性分子。当紫外光强度高时，聚合速率过快，聚合物网络形成快，DCM 手性分子没有时间扩散形成浓度梯度。这两种情况都不利于薄膜的宽波反射。只有增加适当的紫外强

度才能获得具有最大反射宽带的 PSCLC 薄膜。此外, UV329 的紫外吸收能力导致在薄膜样品中, UV 光在样品厚度方向的梯度分布增加。随着 UV 强度的增加, UV329 在薄膜厚度方向的扩散被促进, 从而产生更大的 UV 强度梯度。增加 UV 强度和增加 UV329 会产生类似的效果。最初, UV 强度的增加增强了 UV 强度梯度, 促使 DCM 手性扩散过程。因此, 随着 UV 强度的增加, 反射带宽变宽。然而, 过高的 UV 强度导致 DCM 的聚合速率超过其扩散速率, 从而导致反射带宽的缩小。总之, 只有适当的 UV 照射强度才能有效地扩展反射带宽。因此, 改性和未改性的 SiO_2 掺杂的 PSCLC 分别在 0.3 mW/cm^2 和 0.2 mW/cm^2 光强进行后续的实验。

4.5.4 聚合温度对样品反射波宽的影响

对于 Y 组和 H 组样品, 控制 DCM 质量分数为 15%, UV329 质量分数为 1%, 巯基改性 SiO_2 和未改性 SiO_2 的质量分数为 0.6% 和 0.8%, 0.3 mW/cm^2 和 0.2 mW/cm^2 紫外光强下不同温度聚合 10 min, 得到样品分别命名为 Y1、Y2、Y3、Y4、H1、H2、H3 和 H4。其对应的聚合温度分别为 25°C 、 35°C 、 45°C 和 55°C 。图 4-9 (a-b) 显示了巯基改性 SiO_2 掺杂的 PSCLC 在不同温度下聚合样品的透射光谱和 $\Delta\lambda$ 随 UV 强度变化的趋势。图 4-9 (c-d) 显示了未改性 SiO_2 掺杂的 PSCLC 在不同温度下聚合的样品的透射光谱和 $\Delta\lambda$ 随 UV 强度变化的趋势。样品 Y1-Y4 和 H1-H4 的组成比示于表 4-1 和 4-2 中。可以看出, 当聚合温度从 25°C 增加到 45°C 时, 巯基改性 SiO_2 掺杂 PSCLC 的 $\Delta\lambda$ 值从 1641 nm 上升到 1698 nm。然而, 在 45°C 时达到 1698 nm 的最大值后, 随着聚合温度进一步增加到 55°C , $\Delta\lambda$ 值从 1698 nm 下降到 1632 nm。而纳米 SiO_2 掺杂的 PSCLC 也随聚合温度的变化展现出相同的规律。值得注意的是, 未改性的 SiO_2 掺杂的 PSCLC 样品在 45°C 时 $\Delta\lambda$ 值达到最大可达 1641 nm。根据公式 (2-1) 和 (2-2) 分析得出了下面列出的结论。

以上现象可以从以下几点原因解释: 聚合过程中的温度主要影响扩散速率, 此时膜的 $\Delta\lambda$ 的增加是聚合速率和扩散速率之间的竞争。当 UV 光强度固定时, 如果温度过低, 则由于分子热运动效应, 手性化合物 DCM 以较小的速率扩散, 此时聚合物网络已逐渐锚定手性分子使其不会扩散到光的远侧, 则螺距梯度不具有最优螺距梯度, 薄膜的 $\Delta\lambda$ 没有达到最大值。如果温度太高, 分子扩散速率增加并且远大于丙烯酸酯的聚合速率, DCM 手性分子快速地远光侧扩散, 并且

聚合物网络来不及固定 $\Delta\lambda$ 处于其最大值的时刻，从而导致反射波宽变窄。同时，随着聚合温度的升高，UV329在薄膜中的扩散速度加快，导致UV329在薄膜中形成梯度分布。UV329的梯度分布放大了紫外线强度梯度， SiO_2 的梯度放大了DCM的梯度，从而促进了间距梯度分布的形成。因此，该组成比下的最佳聚合温度为 45°C 。

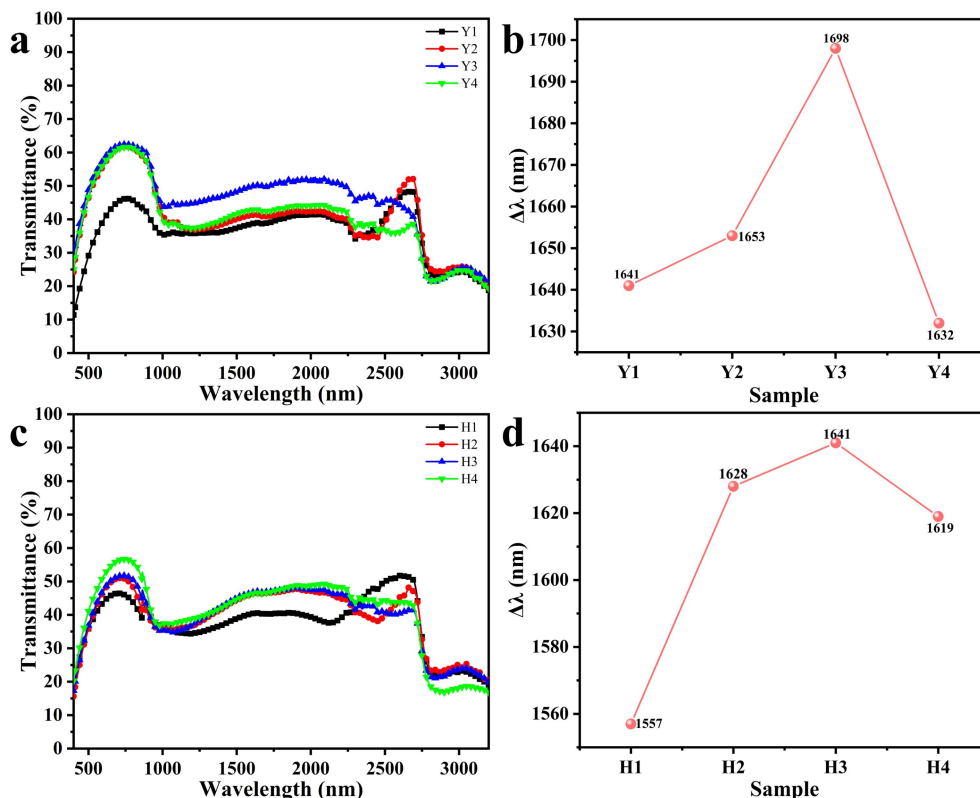


图 4-9 (a) 不同温度聚合下的巯基改性 SiO_2 掺杂的样品的透射光谱；(b) $\Delta\lambda$ 随温度的变化；
(c) 不同温度下的纳米 SiO_2 掺杂的样品的透射光谱；(d) $\Delta\lambda$ 随温度的变化

Figure 4-9 (a) Transmission spectra of sulfhydryl-modified SiO_2 -doped samples at different temperatures of polymerization; (b) Variation of $\Delta\lambda$ with temperature; (c) Transmission spectra of nano- SiO_2 -doped samples at different temperatures; (d) Variation of $\Delta\lambda$ with temperature

4.5.5 空白样品与最佳条件下巯基改性 SiO_2 和未改性 SiO_2 掺杂的 PSCLC 样品对比

图 4-10 (a) 显示了空白样品 A0 和最佳样品 J1 和 J2 的透射光谱。通过探索各种聚合条件，确定了样品 J1 和 J2 的最佳宽波反射条件。在 DCM 质量分数为 15%、巯基改性 SiO_2 浓度和未改性 SiO_2 浓度质量分数分别为 0.6 wt% 和 0.8 wt%、光照强度分别为 0.3 mW/cm^2 和 0.2 mW/cm^2 、聚合温度为 45°C 和聚合时间为 10 min 的条件下， $\Delta\lambda$ 值从 1452.3 nm 分别上升到 1698 nm 和 1641 nm。这

表明在 PSCLC 中掺入 SiO_2 可以进一步地拓宽 PSCLC 的反射带宽。而且巯基改性的 SiO_2 相比于未改性的 SiO_2 掺杂的 PSCLC 具有更宽的反射波宽，这是因为巯基改性的 SiO_2 具有更好的分散性能够使 DCM 更快的扩散从而增加螺距梯度。在 PSCLC 中掺入 SiO_2 拓展了液晶的应用领域，为该薄膜的在红外屏蔽以及节能奠定了基础。

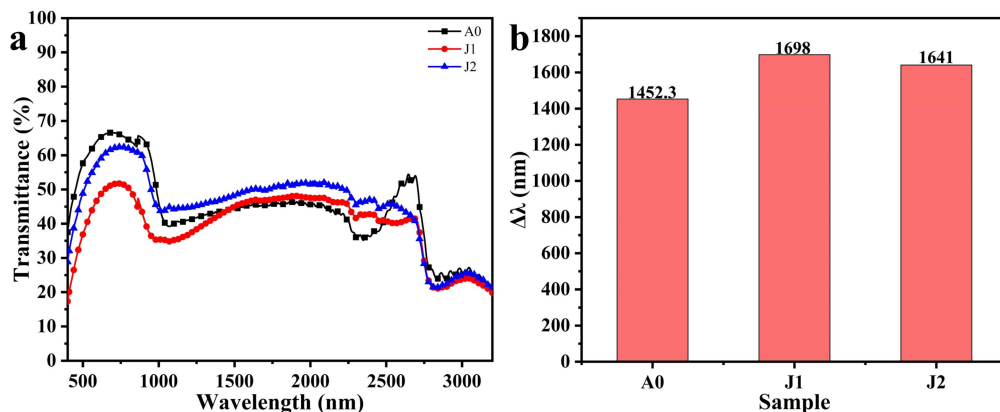


图 4-10 (a) 不加 SiO_2 样品 A0 与分别掺杂巯基改性 SiO_2 和未改性 SiO_2 最佳条件下的聚合样品 J1 和 J2 的透射光谱；(b) 样品 A0、J1 和 J2 的 $\Delta\lambda$

Figure 4-10 (a) Transmission spectra of sample A0 without SiO_2 versus polymerized samples J1 and J2 doped with mercapto-modified SiO_2 and unmodified SiO_2 under optimal conditions, respectively; (b) $\Delta\lambda$ of samples A0, J1, and J2

4.6 实验原理

经过对上述薄膜制备条件的探讨，推测出了掺杂 SiO_2 的 PSCLC 薄膜的宽波反射机理，如图 4-11 所示。在聚合 PSCLC 薄膜之前，体系中不存在紫外光和 UV329 的浓度梯度，螺距梯度分布均匀。然而，随着紫外线强度的增加，紫外线吸收剂向近光侧有所扩散。因此，在开始聚合时，薄膜中的 UV329 会在整个液晶盒的厚度方向上形成浓度梯度。当紫外线照射液晶盒时，在液晶盒的厚度方向上会产生紫外线强度梯度。紫外线吸收剂 UV329 会吸收紫外线并将其转化为热量，从而加速聚合单体 DCM 的聚合，导致近光侧比远光侧消耗 DCM 的速度更快，从而使系统中未聚合的 DCM 向近光侧扩散。这将进一步导致 DCM 手性分子在液晶盒厚度方向上的浓度梯度。此外，体系中存在均匀分布的 SiO_2 还会发挥纳米效应加速 DCM 向近光侧扩散，进一步增加了螺距的不均匀分布。根据前面所述公式“ $\Delta\lambda = \Delta n \times P$ ”和“ $P = 1/HTP \times C$ ”，可以得出以下规律：DCM 手性分子的浓度越大，间距就越小。因此，近光侧的螺距较短，而远光侧

的螺距较长。这就产生了具有梯度间距分布的 PSCLC 薄膜。

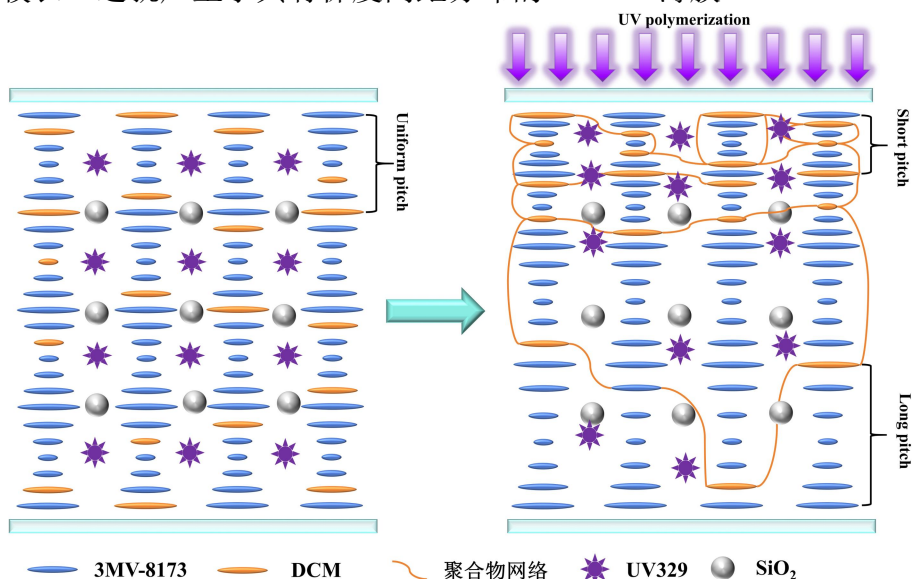


图 4-11 PSCLC 薄膜宽波反射机理图

Figure 4-11 PSCLC film broadband reflection mechanism diagram

4.7 本章小结

本章使用了巯基改性的 SiO_2 和未改性的 SiO_2 掺杂到 PSCLC 样品中，同时在单侧紫外光辐照下引发液晶性可聚合单体的自由基聚合反应，诱导并锚定了螺距梯度分布，制备具备宽波反射特性的 PSCLC 薄膜。通过分析与表征得到了以下若干符合预期的结论：

(1) 证实了 SiO_2 的形貌、大小以及巯基改性是否成功：使用扫描电子显微镜观察了巯基改性与未改性 SiO_2 的形貌为球状颗粒，且巯基改性的 SiO_2 相比于未改性的 SiO_2 具有更大的粒径且分散均匀；通过 EDS 元素分析发现巯基改性的 SiO_2 具有 S 元素，证明巯基已经成功改性 SiO_2 。

(2) 探究了多个聚合条件因素对掺杂巯基改性 SiO_2 和未改性 SiO_2 的反射波宽的影响，包括 SiO_2 的质量分数、紫外光强，聚合温度得到与理论相符合的变化规律，选择适宜的制备条件在巯基改性 SiO_2 和未改性 SiO_2 质量分数分别为 0.6% 和 0.8%，紫外光强分别为 0.3 mW/cm^2 和 0.2 mW/cm^2 ， 45°C 下聚合 10 min，制备出 $\Delta\lambda$ 最大可达 1698 nm 和 1641 nm 的 PSCLC 宽波反射薄膜。表明掺杂 SiO_2 的 PSCLC 具有在节能减排方面广阔的前景。

第 5 章 结论与展望

具有宽波反射的胆甾相液晶材料由于其独特的自组织成螺旋超分子结构的能力和基于布拉格关系的优异的光选择性反射而引起了人们的极大兴趣。不同反射波段的宽波反射液晶薄膜应用范围不同，目前反射波段在近红外区最受人们关注的就是节能环保的建筑用玻璃或者涂料。波长范围 800~2000 nm 的近红外光能量占整个太阳红外辐射能量的 90%以上，有效控制近红外光从窗户照射到建筑物是实现热管理和低能耗的重要途径。本课题通过掺杂不同的有机和无机材料制备聚合物网络/胆甾相液晶复合材料，调节 PSCLC 薄膜的螺距梯度，并对其宽波反射性能进行研究。

首先将荧光染料引入到 CLC 薄膜宽波反射特性的研究中。利用荧光染料对紫外光的吸收特性，增强了紫外光在液晶盒厚度方向上的产生的紫外线强度梯度，同时在单侧紫外光辐照下引发液晶性可聚合手性单体 DCM 的自由基聚合反应，诱导并锚定了不均匀的螺距梯度分布，通过探究多个液晶复合体系组分及聚合条件因素对反射波宽的影响，成功制备出反射波宽可达 1122.4 nm 的 PSCLC 薄膜。利用 PSCLC 宽波反射薄膜的红外屏蔽效应以及荧光效应分别做了红外屏蔽以及防伪应用。与空白玻璃样品相比，在红外灯照射 20 min 后，相比于空白液晶盒样具有出色的红外温度控制能力，在节能减排方面前景广阔。此外，利用静电纺丝喷涂荧光染料聚合物分散体成功的制备出了具有荧光效应的 PSCLC 防伪薄膜，为其在防伪领域的应用打下了良好的基础。

为了进一步的拓宽反射波宽，将不同种类的商用紫外吸收剂引入到 CLC 薄膜宽波反射特性的研究中。通过对比发现 UV329 对紫外光有着更强的吸收度。利用 UV329 对紫外光的吸收特性，大大的增强了紫外光在液晶盒厚度方向上的产生的紫外线强度梯度，同时在单侧紫外光辐照下引发液晶性可聚合手性单体 DCM 的自由基聚合反应，诱导并锚定了不均匀的螺距梯度分布，通过探究多个液晶复合体系组分及聚合条件因素对反射波宽的影响，成功制备出了更宽的反射波宽可达 1452.3 nm 的 PSCLC 薄膜。利用 PSCLC 宽波反射薄膜的屏蔽红外能力效应做了智能控窗应用。与空白玻璃样品相比，在红外灯照射 20 分钟后，相比于空白液晶盒样品温度降低了 14.4℃。表明掺杂 UV329 的 PSCLC 具有出

色的红外温度控制能力，在节能减排方面前景广阔。

然而为了得到反射波宽更宽的 PSCLC，在掺杂 UV329 的 PSCLC 体系的基础上掺杂了巯基改性与未改性的 SiO_2 ，利用 SiO_2 的纳米效应加速了 DCM 手性向近光侧的扩散，大大的增强了不均匀的螺距梯度分布，同时在单侧紫外光辐照下引发液晶性可聚合手性单体 DCM 的自由基聚合反应，诱导并锚定了不均匀的螺距梯度分布，通过探究多个液晶复合体系组分及聚合条件因素对反射波宽的影响，成功制备出了更宽的反射波宽可达 1698 nm 和 1641 nm 的 PSCLC 薄膜。

通过对 PSCLC 薄膜的制备条件进行系统性的优化研究，得到了与理论研究相符合的规律。通过向 PSCLC 体系中掺杂新的材料为后续制备具有更宽反射波宽的胆甾相液晶薄膜提供了更多的可能性，具备一定的理论和实践价值。同时也拓宽了掺杂功能性材料的 PSCLC 的更多的应用前景。

参考文献

- [1] YE Y, GUO L, ZHONG T. A Review of Developments in Polymer Stabilized Liquid Crystals [J]. *Polymers*, 2023, 15(13).
- [2] GUARDIÀ J, REINA J A, GIAMBERINI M, et al. An Up-to-Date Overview of Liquid Crystals and Liquid Crystal Polymers for Different Applications: A Review [J]. *Polymers*, 2024, 16(16).
- [3] MU B, HAO X, CHEN J, et al. Discotic columnar liquid-crystalline polymer semiconducting materials with high charge-carrier mobility via rational macromolecular engineering [J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(21): 3286-93.
- [4] ZHAO J, GULAN U, HORIE T, et al. Advances in Biological Liquid Crystals [J]. *Small*, 2019, 15(18): 1900019.
- [5] GUAN S, WEN W, YANG Z, et al. Liquid Crystalline Nanowires by Polymerization Induced Hierarchical Self-Assembly [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(1): 465-72.
- [6] WANG L, SHI S, LUO Z, et al. Hierarchical, Highly Open Microtubes and Columnar Liquid Crystals Self-Assembled from Symmetrical and Asymmetrical Colloidal Rings [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(3): e202112507.
- [7] BISOYI H K, LI Q. Light-Driven Liquid Crystalline Materials: From Photo-Induced Phase Transitions and Property Modulations to Applications [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(24): 15089-166.
- [8] DIERKING I. Nanomaterials in Liquid Crystals [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(7).
- [9] LIU K, NISSINEN J, DE BOER J, et al. Hierarchy of orientational phases and axial anisotropies in the gauge theoretical description of generalized nematic liquid crystals [J]. *Physical Review E*, 2017, 95(2): 022704.
- [10] MATSUYAMA A. Field-induced oblique helicoidal cholesteric phases in mixtures of chiral and achiral liquid crystalline molecules [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(1): 153-64.

- [11] IZZO D, DE OLIVEIRA M J. Landau theory for isotropic, nematic, smectic-A, and smectic-C phases [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(1): 99-105.
- [12] LI W-S, SHEN Y, CHEN Z-J, et al. Demonstration of patterned polymer-stabilized cholesteric liquid crystal textures for anti-counterfeiting two-dimensional barcodes [J]. *Appl Opt*, 2017, 56(3): 601-6.
- [13] 武远航. 光操控胆甾相液晶指纹织构及其应用 [D], 2021.
- [14] ZHANG L-Y, GAO Y-Z, SONG P, et al. Research progress of cholesteric liquid crystals with broadband reflection characteristics in application of intelligent optical modulation materials* [J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(9): 096101.
- [15] BINET C, MITOV M, BOUDET A. Bragg Reflections In Cholesteric Liquid Crystals: From Selectivity To Broadening And Reciprocally [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2000, 339(1): 111-23.
- [16] MIAO Z-C, WANG D, ZHANG Y-M, et al. Asymmetrical phenyldiacetylenes liquid crystalline compounds with high birefringence and characteristics of selective reflection [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(10): 1291-6.
- [17] WANG Y, LI Q. Light-Driven Chiral Molecular Switches or Motors in Liquid Crystals [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(15): 1926-45.
- [18] WANG F, LI K, SONG P, et al. The effects of thermally induced diffusion of dye on the broadband reflection performance of cholesteric liquid crystals films [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 46: 145-50.
- [19] ZOGRAFOPOULOS D C, KRIEZIS E E, MITOV M, et al. Theoretical and experimental optical studies of cholesteric liquid crystal films with thermally induced pitch gradients [J]. *Physical Review E*, 2006, 73(6): 061701.
- [20] GAO Y, YAO W, SUN J, et al. A novel soft matter composite material for energy-saving smart windows: from preparation to device application [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(20): 10738-46.
- [21] BROER D J, LUB J, MOL G N. Wide-band reflective polarizers from cholesteric

- polymer networks with a pitch gradient [J]. *Nature*, 1995, 378(6556): 467-9.
- [22] LIU Y, YUAN X, XIE M, et al. Flexible, easy-to-produce, gradient distributed pitch broadband infrared reflectors with polymer-stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 408: 125369.
- [23] BIAN Z, LI K, HUANG W, et al. Characteristics of selective reflection of chiral nematic liquid crystalline gels with a nonuniform pitch distribution [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(20): 201908.
- [24] ZHANG H, YU P, ZHONG T, et al. Preparation of chiral polymer/cholesteric liquid crystals composite films with broadband reflective capability for smart windows and thermal management of buildings [J]. *Optical Materials*, 2021, 121: 111611.
- [25] DIERKING I, SCALIA G, MORALES P, et al. Aligning and Reorienting Carbon Nanotubes with Nematic Liquid Crystals [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(11): 865-9.
- [26] ZHANG X, HAN R, LI H, et al. Preparation of Flexible Liquid Crystal Films with Broadband Reflection Based on PD&SLC [J]. *Materials*, 2022, 15(24).
- [27] LE L, JIANFENG L, BUNSEN F, et al. Reflective cholesteric liquid crystal polarizers and their applications [J]. *ProcSPIE*, 1998, 3560: 33-40.
- [28] GUO R, LI K, CAO H, et al. Chiral polymer networks with a broad reflection band achieved with varying temperature [J]. *Polymer*, 2010, 51(25): 5990-6.
- [29] VAN DE WITTE P, BREHMER M, LUB J. LCD components obtained by patterning of chiral nematic polymer layers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9(9): 2087-94.
- [30] CHEN X, WANG L, CHEN Y, et al. Broadband reflection of polymer-stabilized chiral nematic liquid crystals induced by a chiral azobenzene compound [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(6): 691-4.
- [31] LU H B, XIE X Y, XING J, et al. Wavelength-tuning and band-broadening of a cholesteric liquid crystal induced by a cyclic chiral azobenzene compound [J].

- Opt Mater Express, 2016, 6(10): 3145-58.
- [32] OGIWARA A, KAKIUCHIDA H. Thermally tunable light filter composed of cholesteric liquid crystals with different temperature dependence [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 157: 250-8.
- [33] WU X, CAO H, GUO R, et al. Influence of Interim Alkyl Chain Length on Phase Transitions and Wide-Band Reflective Behaviors of Side-Chain Liquid Crystalline Elastomers with Binaphthalene Crosslinkings [J]. Macromolecules, 2012, 45(13): 5556-66.
- [34] HU W, ZHAO H, SHAN L, et al. Magnetite nanoparticles/chiral nematic liquid crystal composites with magnetically addressable and magnetically erasable characteristics [J]. Liquid Crystals, 2010, 37(5): 563-9.
- [35] HU W, ZHAO H, SONG L, et al. Electrically Controllable Selective Reflection of Chiral Nematic Liquid Crystal/Chiral Ionic Liquid Composites [J]. Advanced Materials, 2010, 22(4): 468-72.
- [36] RADKA B P, KING B E, MCCONNEY M E, et al. Electrically Induced Splitting of the Selective Reflection in Polymer Stabilized Cholesteric Liquid Crystals [J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(19): 2000914.
- [37] KATO T, FRECHET J M J, WILSON P G, et al. Hydrogen-bonded liquid crystals. Novel mesogens incorporating nonmesogenic bipyridyl compounds through complexation between hydrogen-bond donor and acceptor moieties [J]. Chemistry of Materials, 1993, 5(8): 1094-100.
- [38] ZHANG L, WANG M, WANG L, et al. Polymeric infrared reflective thin films with ultra-broad bandwidth [J]. Liquid Crystals, 2016, 43(6): 750-7.
- [39] WANG W, XU Y, LIU X, et al. Efficient fabrication of ratiometric fluorescence imprinting sensors based on organic-inorganic composite materials and highly sensitive detection of oxytetracycline in milk [J]. Microchemical Journal, 2020, 157: 105053.
- [40] ZHONG Z, ZHAO Y, GAO H, et al. Broadband reflective liquid crystal films

- p>prepared by doping fluorescent dyes-loaded nanofiber membranes [J]. Liquid Crystals, 2024, 51(1): 44-56.
- [41] 朱绪恩, 虞红. 高分子量紫外线吸收剂 UV – 1009 的合成 [J]. 西北大学学报 (自然科学版), 1995, (01): 75-7.
- [42] 黄方千, 李强林, 杨东洁, et al. 有机紫外线吸收剂研究进展 [J]. 印染, 2011, 37(20): 47-52.
- [43] YANG L, WANG X, QIU Q, et al. The effect of surface hydroxylation of Nano-SiO₂ on the insulating paper cellulose/Nano-SiO₂ interface [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 260: 124124.
- [44] WU M, SHI Y, LI R, et al. Spectrally Selective Smart Window with High Near-Infrared Light Shielding and Controllable Visible Light Transmittance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(46): 39819-27.
- [45] KHANDELWAL H, SCHENNING A P H J, DEBIJE M G. Infrared Regulating Smart Window Based on Organic Materials [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(14): 1602209.
- [46] RANJKESH A, CHOI Y, HUH J-W, et al. Flexible, broadband, super-reflective infrared reflector based on cholesteric liquid crystal polymer [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 230: 111137.
- [47] KOKKONEN M, TALEBI P, ZHOU J, et al. Advanced research trends in dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(17): 10527-45.
- [48] SHARMA K, SHARMA V, SHARMA S S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status [J]. Nanoscale Research Letters, 2018, 13(1): 381.
- [49] BISOYI H K, LI Q. Liquid Crystals: Versatile Self-Organized Smart Soft Materials [J]. Chemical Reviews, 2022, 122(5): 4887-926.
- [50] HSIAO Y-C, YANG Z-H, SHEN D, et al. Red, Green, and Blue Reflections Enabled in an Electrically Tunable Helical Superstructure [J]. Advanced Optical

- Materials, 2018, 6(5): 1701128.
- [51] LU Y, ZHAO Y, LONG X, et al. Broad-wave reflection of polymer-stabilised cholesterol liquid crystal with nanofibers doped magnetic nanoparticles [J]. Liquid Crystals, 2024, 51(2): 168-81.
- [52] GAN P, ZHANG X, ZHAO L, et al. Broadband reflection in polymer-stabilized cholesteric liquid crystal film with zinc oxide nanoparticles film thermal diffusion method [J]. Liquid Crystals, 2021, 48(14): 1959-68.
- [53] MISRA A K, TRIPATHI P K, MANOHAR R. Fluorescent dye doped ferroelectric liquid crystal: An anchoring energy, electro-optical and fluorescence study [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 214: 418-21.
- [54] KOZYREVA Z V, DEMINA P A, SAPACH A Y, et al. Multiple dyes applications for fluorescent convertible polymer capsules as macrophages tracking labels [J]. Heliyon, 2024, 10(10).
- [55] YANG J, ZHANG Y, ZHANG C, et al. Regulating content of thiol/LC and UV intensity to optimize morphology and electro-optical performance of polymer-dispersed liquid crystal [J]. Liquid Crystals, 2018, 45(12): 1726-33.
- [56] VOYTEKUNAS V Y, NG F L, ABADIE M J M. Kinetics study of the UV-initiated cationic polymerization of cycloaliphatic diepoxide resins [J]. European Polymer Journal, 2008, 44(11): 3640-9.
- [57] CHO J-D, HONG J-W. Photo-curing kinetics for the UV-initiated cationic polymerization of a cycloaliphatic diepoxide system photosensitized by thioxanthone [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(2): 367-74.
- [58] LI Z, YAO R, COSTANZO V, et al. The effects of the correlated colour temperature of light on thermal sensation in the built environment: A systematic review and meta-analysis [J]. Building and Environment, 2025, 267: 112235.
- [59] LI S, CUI B, XIE H, et al. Strong Cellulose-Based Light-Management Film with Ultraviolet Blocking and Near-Infrared Shielding Performance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(37): 42522-30.

- [60] CHAO L, SUN C, PENG L, et al. Passive energy-saving buildings realized by the combination of transparent heat-shielding glass and energy storage cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 365: 130023.
- [61] HAN Y, GAI W, ZHANG H, et al. A Study on Electro-Optical Properties of Liquid Crystals/Polymer Composites with Directional Morphology [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(20): 12789-98.
- [62] MHATRE M M, KATARIYA-JAIN A, HASSAN SAEED M, et al. Effects of multifunctional thiol monomers and BaTiO₃ nanoparticles on electro-optical and dielectric properties of polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 413: 125945.
- [63] FENG Y, XU J, YUAN B, et al. The electrically controlled dimming film of thiol-vinyl ether system with low-voltage and high contrast ratio for smart windows [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 187: 108427.
- [64] NA Z, LIANG X, WANG H, et al. Broadband Modulation, Self-Driven, and Self-Cleaning Smart Photovoltaic Windows for High Efficiency Energy Saving Buildings [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(2): 2308312.
- [65] WANG L, LUO S, LIU S, et al. Progress in the study of broad-wave reflection of cholesteric liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*: 1-17.
- [66] PANDE G K, RADKA B P, PHILLIPS A T, et al. Enhanced electrically-induced bandwidth broadening via stratification of polymer stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *Optical Materials*, 2024, 157: 116229.
- [67] YI H, ZHAO Y, HE Z, et al. Doped nanofibers achieve tunable broadband in cholesteric phase liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2024, 51(7): 1103-17.
- [68] ZHU M, CAO Y, LIANG Y, et al. Polymer-stabilized fast-relaxation dye-doped cholesteric liquid crystals with a wide temperature range by thiol-Michael addition polymerization [J]. *Dyes and Pigments*, 2023, 219: 111628.
- [69] RADKA B P, PANDE G K, WHITE T J. The contribution of network elasticity

- to electro-optic response in polymer stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *Soft Matter*, 2023, 19(25): 4634-41.
- [70] WANG T, ZHAO J, WU L, et al. Polymer-Stabilized Cholesteric Liquid Crystal Films with Double Reflection Bands Prepared Based on the Competition between Photopolymerization and Photoisomerization [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(37): 44314-21.
- [71] MITOV M. Cholesteric Liquid Crystals with a Broad Light Reflection Band [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(47): 6260-76.
- [72] XU Y, HE W, SHENG X, et al. Preparation and properties of broadband reflective cholesteric-phase liquid crystal films based on chiral and achiral bilayer structures [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(37): 14978-86.
- [73] YAO I A, LEE W-C, CHEN P-Y, et al. 49-3: Invited Paper: High-Resolution Color-Reflective Bistable Cholesteric Liquid Crystal Technology for Signage Applications [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2024, 55(1): 666-9.
- [74] LIU Y, ZHANG X, CAO Y, et al. Preparation of polymer-stabilized cholesteric liquid crystal films capable of broadband reflection using a three-layer system of self-diffusion [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(12): 3849-58.
- [75] ZHONG Z, ZHAO Y, LI X, et al. Broadband reflection and infrared shielding characterisation of cholesteric liquid crystals doped with UV-absorbing layer [J]. *Liquid Crystals*, 2024, 51(11): 1879-90.
- [76] MIAO Z, JIA M, WANG D. Broad-wave reflection of doping double-layered nanofibers in polymer-stabilized cholesterol-based liquid crystal films [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 358: 119165.
- [77] LI Z, WANG T, MA Z, et al. Polymerization-induced diffusion-driven formation of a cholesteric liquid crystal polymer network film with double helical pitches [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(44): 17960-5.

攻读学位期间发表的学术论文目录

致谢

行文至此，落笔为终，二十载求学路上，感谢我的父母给我无私的爱！