



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114149550 A

(43) 申请公布日 2022.03.08

(21) 申请号 202111465484.3

(22) 申请日 2021.12.03

(71) 申请人 西南大学

地址 400715 重庆市北碚区天生路2号

(72) 发明人 何正红 孟祥申 林跃强 刘晓东  
李建

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有  
限公司 11275

代理人 廖曦

(51) Int. Cl.

C08F 292/00 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

G02F 1/1334 (2006.01)

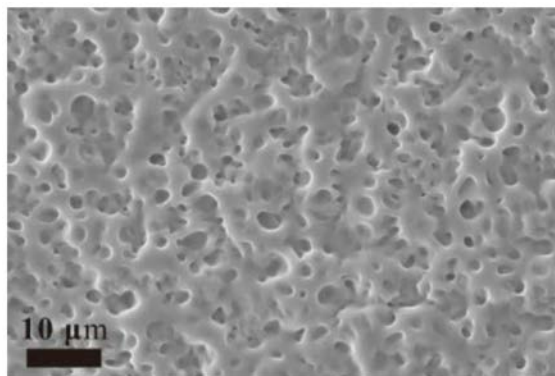
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法及其产品

(57) 摘要

本发明涉及一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法及其产品,属于分散液晶制备技术领域。本发明将 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与油酸形成的油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末分散在正己烷中,形成的正己烷中间胶体与液晶分散混合后形成 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体,再与光敏引发剂和聚合物单体在样品盒中通过紫外线照射聚合反应得到稀磁聚合物分散液晶。本发明方法中采用油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒优化液晶的电磁性能,最终制备得到的聚合物分散液晶,由于纳米微粒的散射和吸收效应可忽略,液晶微滴的形态、尺寸和分布可保持不变,但聚合物分散液晶的电光性质可随掺入 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒的浓度而发生变化。



1. 一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 制备油酸包裹的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒粉末:将  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒与水混合后加热至  $65\sim 75^\circ\text{C}$ ,加入预热至  $30\sim 60^\circ\text{C}$  的油酸,保温  $30\sim 70\text{min}$  后自然冷却至室温,清洗干燥后研磨分散得到油酸包裹的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒粉末;

(2) 制备稀磁液晶胶体:将所述油酸包裹的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒粉末分散在正己烷中形成正己烷中间胶体,再加入液晶进行搅拌至分散均匀,加热至  $40\sim 60^\circ\text{C}$  使正己烷挥发,得到  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  基液晶磁性胶体;

(3) 制备稀磁聚合物分散液晶:先将光敏引发剂和聚合物单体混合形成聚合物前驱体,再加热至  $65\sim 100^\circ\text{C}$  后与  $65\sim 100^\circ\text{C}$  的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  基液晶磁性胶体混合形成混合液,将混合液通过毛细方法注入样品盒中,通过紫外线照射使其发生聚合反应即可得到稀磁聚合物分散液晶。

2. 根据权利要求1所述制备稀磁聚合物分散液晶的方法,其特征在于,步骤(1)中所述  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒按照如下方法制备:

(1) 制备  $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$  前驱体:将碱性介质加入到  $\text{FeCl}_3$  与  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  的混合水溶液中,加热沸腾  $3\sim 5\text{min}$  后冷却至室温,通过化学沉淀法生成  $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ ,用稀  $\text{HNO}_3$  水溶液清洗至 pH 值为  $7\sim 8$ ,经离心分离、脱水、干燥和研磨得到  $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$  前驱体;

(2) 制备  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒:将所述  $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$  前驱体加入温度  $40\sim 90^\circ\text{C}$  的  $\text{FeCl}_2$  处理液中,保温  $20\sim 60\text{min}$ ,自然冷却至室温,离心分离、脱水、干燥和研磨得到类球形、平均粒径为  $9.5\sim 12.5\text{nm}$  的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒。

3. 根据权利要求2所述制备稀磁聚合物分散液晶的方法,其特征在于,步骤(1)中所述  $\text{FeCl}_3$  与  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  的摩尔比为  $2:1$ ;所述碱性介质为浓度为  $0.5\sim 1.0\text{mol/L}$  的氢氧化钠水溶液,所述氢氧化钠水溶液中氢氧化钠与  $\text{FeCl}_3$  的摩尔比为  $3:2\sim 2:1$ ,所述氢氧化钠水溶液与混合水溶液的体积比,  $8:1\sim 12:1$ ;所述稀  $\text{HNO}_3$  水溶液的浓度为  $0.005\sim 0.02\text{mol/L}$ ;

步骤(2)中所述  $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$  前驱体与  $\text{FeCl}_2$  处理液的质量体积比为  $1:60\sim 1:100, \text{g}:\text{mL}$ ,所述  $\text{FeCl}_2$  处理液为浓度为  $0.03\sim 0.22\text{mol/L}$  的  $\text{FeCl}_2$  水溶液。

4. 根据权利要求1所述制备稀磁聚合物分散液晶的方法,其特征在于,步骤(1)中所述  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒与水的质量体积比为  $1:20\sim 1:80, \text{g}:\text{ml}$ ;

所述  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒与油酸的质量体积比为  $1:0.1\sim 1:1, \text{g}:\text{ml}$ ;

所述清洗干燥具体为:先用磁分离得到微粒沉淀,经过丙酮反复清洗后用真空抽滤得到固体,再自然干燥即可。

5. 根据权利要求1所述制备稀磁聚合物分散液晶的方法,其特征在于,步骤(2)中所述油酸包裹的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒粉末与正己烷的质量比为  $1:79\sim 1:119$ ;

所述油酸包裹的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒粉末与液晶的质量比为小于  $3:20$ ;

所述液晶为 E7 型液晶。

6. 根据权利要求1所述制备稀磁聚合物分散液晶的方法,其特征在于,步骤(3)中所述混合液中  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  基液晶磁性胶体、光敏引发剂和聚合物单体的质量比为  $50:1:49$ 。

7. 根据权利要求6所述制备稀磁聚合物分散液晶的方法,其特征在于,所述光敏引发剂为 2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮;

所述聚合物单体为诺兰紫外线固化胶NOA65无影胶。

8. 根据权利要求1所述制备稀磁聚合物分散液晶的方法,其特征在于,紫外线照射具体为:在80~120mW的紫外灯下照射5~20min。

9. 根据权利要求1~8任一项所述制备稀磁聚合物分散液晶的方法制备的稀磁聚合物分散液晶。

10. 权利要求9所述的稀磁聚合物分散液晶在制备电光显示器件、智能玻璃或光学调制器中的应用。

## 一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法及其产品

### 技术领域

[0001] 本发明属于技术领域,涉及一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法及其产品。

### 背景技术

[0002] 液晶是由分子相互作用形成的具有取向序而无位置序的液态晶体材料,因其特殊的物理、化学性质而被广泛研究和应用。将液晶与聚合物前驱体(包括光敏引发剂和聚合物单体)混合,通过聚合反应的方法,可制得微米级的液晶微滴分散于聚合物基体的聚合物分散液晶复合材料。聚合物分散液晶简称PDLC,具有基于光散射特性的电光效应,即在加电压的控制下,透过聚合物分散液晶(PDLC)薄膜的光强度将随电压的变化而发生变化,因此该聚合物分散液晶可作为新型的显示器件,光快门,智能窗等。与普通的液晶电光器件相比,聚合物分散液晶(PDLC)器件具有不需要偏振器、电功耗小等优点。

[0003] 纳米微粒通常指1~100nm尺寸的微粒。尺寸远小于光波波长的纳米微粒,其散射效应可忽略。低浓度纳米微粒掺入液晶构成的液晶胶体不会破坏液晶的取向序,吸收效应可忽略,但却可以调变液晶的物理性质。已有的研究表明:掺杂纳米微粒的聚合物分散液晶(PDLC),其微结构包括液晶微滴的形态、尺寸和分布将随着掺杂纳米微粒的浓度和尺寸产生改变,以致其电光效应也将产生变化。但是,掺杂纳米微粒会以多种方式影响聚合物分散液晶(PDLC)的微结构,因此难以确定掺杂纳米微粒的聚合物分散液晶(PDLC)在性质上可能相对于未掺杂纳米微粒的聚合物分散液晶(PDLC)的变化程度。

[0004] 由于在液晶的合成过程中会产生自由离子,从而使合成的液晶品质受到影响。通过纳米微粒的吸附技术,可降低自由离子引起的负效应,提高实用液晶的性能。液晶是抗磁性有机分子,其磁化强度为负值;少量强磁性、高介电常数的铁氧体纳米微粒掺入液晶构成的液晶胶体,可增加磁化强度,介电常数基本不变,如公式(1)和(2)所述:

[0005] (1) 掺铁氧体纳米微粒的液晶胶体的磁化强度 $M_{LCc}$ 可表示为:

$$[0006] \quad M_{LCc} = \phi_{MNP} M_{MNP} + (1 - \phi_{MNP}) M_{LC} \quad (1)$$

[0007] 公式(1)中, $\phi_{MNP}$ 为液晶胶体中的磁性纳米微粒的体积分数; $M_{MNP} (>0)$ 为纳米微粒的磁化强度; $M_{LC} (<0)$ 为液晶的磁化强度,其中 $M_{MNP} > |M_{LC}|$ 。从上式可知:随着铁氧体纳米微粒 $\phi_{MNP}$ 的增加, $M_{LCc}$ 增加。

[0008] (2) 掺铁氧体纳米微粒的液晶胶体的介电常数 $\epsilon_{LCc}$ 可表示为:

$$[0009] \quad \epsilon_{LCc} = \epsilon_{LC} [1 + 3 \phi_{MNP} (\epsilon_{MNP} - \epsilon_{LC}) / (\epsilon_{MNP} + 2\epsilon_{LC})] \quad (2)$$

[0010] 公式(2)中, $\phi_{MNP}$ 定义如同公式(1)的定义; $\epsilon_{MNP}$ 为铁氧体纳米微粒的介电常数; $\epsilon_{LC}$ 为液晶的介电常数。因为 $\epsilon_{MNP} > \epsilon_{LC}$ ,所以通常 $\epsilon_{LCc} > \epsilon_{LC}$ 。对于稀磁液晶,由于 $\phi_{MNP} < 0.1\%$ ,所以, $\epsilon_{LCc} \approx \epsilon_{LC}$ 。

[0011] 常用的铁氧体纳米微粒为 $Fe_3O_4$ 和 $\gamma-Fe_2O_3$ 纳米微粒。 $Fe_3O_4$ 的磁化强度高于 $\gamma-Fe_2O_3$ ,但 $\gamma-Fe_2O_3$ 的化学性质比 $Fe_3O_4$ 稳定。

[0012] 因此,有必要对  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 用于制备的聚合物分散液晶的过程以及制备得到的产物的性能进行进一步的研究与应用。

### 发明内容

[0013] 有鉴于此,本发明的目的之一在于提供一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法;本发明的目的之二在于提供一种光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶;本发明的目的之三在于提供一种光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶在制备电光显示器件、智能玻璃或光学调制器中的应用。

[0014] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0015] 1.一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法,所述方法包括如下步骤:

[0016] (1) 制备油酸包裹的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末:将  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与水混合后加热至65~75℃,加入预热至30~60℃的油酸(OA),保温30~70min后自然冷却至室温,清洗干燥后研磨分散得到油酸包裹的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末;

[0017] (2) 制备稀磁液晶胶体:将所述油酸包裹的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末分散在正己烷中形成正己烷中间胶体,再加入液晶进行搅拌至分散均匀,加热至40~60℃使正己烷挥发,得到  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体;

[0018] (3) 制备稀磁聚合物分散液晶:先将光敏引发剂和聚合物单体混合形成聚合物前驱体,再加热至65~100℃后与65~100℃的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体混合形成混合液,将混合液通过毛细方法注入样品盒中,通过紫外线照射使其发生聚合反应即可得到稀磁聚合物分散液晶。

[0019] 优选的,步骤(1)中所述  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒按照如下方法制备:

[0020] a、制备 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体:将碱性介质加入到 $\text{FeCl}_3$ 与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的混合水溶液中,加热沸腾3~5min后冷却至室温,通过化学沉淀法生成 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ ,用稀 $\text{HNO}_3$ 水溶液清洗至pH值为7~8,经离心分离、脱水、干燥和研磨得到 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0021] b、制备  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒:将所述 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体加入温度40~90℃的 $\text{FeCl}_2$ 处理液中,保温20~60min,自然冷却至室温,离心分离、脱水、干燥和研磨得到类球形、平均粒径为9.5~12.5nm的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒。

[0022] 进一步优选的,步骤a中所述 $\text{FeCl}_3$ 与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比为2:1;所述碱性介质为浓度为0.5~1.0mol/L的氢氧化钠水溶液,所述氢氧化钠水溶液中氢氧化钠与 $\text{FeCl}_3$ 的摩尔比为3:2~2:1,所述氢氧化钠水溶液与混合水溶液的体积比,8:1~12:1;所述稀 $\text{HNO}_3$ 水溶液的浓度为0.005~0.02mol/L;

[0023] 步骤b中所述 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体与 $\text{FeCl}_2$ 处理液的质量体积比为1:60~1:100, g:mL,所述 $\text{FeCl}_2$ 处理液为浓度为0.03~0.22mol/L的 $\text{FeCl}_2$ 水溶液。

[0024] 优选的,步骤(1)中所述  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与水的质量体积比为1:20~1:80, g:ml;

[0025] 所述  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与油酸的质量体积比为1:0.1~1:1, g:ml;

[0026] 所述清洗干燥具体为:先用磁分离得到微粒沉淀,经过丙酮反复清洗后用真空抽滤得到固体,再自然干燥即可。

[0027] 优选的,步骤(2)中所述油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末与正己烷的质量比为1:79~1:119;

[0028] 所述油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末与液晶的质量比为小于3:20;

[0029] 所述液晶为E7型液晶。

[0030] 优选的,步骤(3)中所述混合液中 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体、光敏引发剂和聚合物单体的质量比为50:1:49。

[0031] 优选的,所述光敏引发剂为2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮(2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-1-propanone);

[0032] 所述聚合物单体为诺兰紫外线固化胶NOA65无影胶(Norland Optical Adhesive 65,NOA65)。

[0033] 优选的,紫外线照射具体为:在80~120mW的紫外灯下照射5~20min。

[0034] 2.根据上述制备稀磁聚合物分散液晶的方法制备的稀磁聚合物分散液晶。

[0035] 3.上述稀磁聚合物分散液晶在制备电光显示器件、智能玻璃或光学调制器中的应用。

[0036] 本发明的有益效果在于:

[0037] 1、本发明公开了一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法,主要是将 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与油酸形成的油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末分散在正己烷中,形成的正己烷中间胶体与液晶分散混合后形成 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体,最后再与光敏引发剂和聚合物单体在样品盒中通过紫外线照射发生聚合反应得到稀磁聚合物分散液晶。本发明的制备方法中采用油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒优化液晶的电磁性能,最终制备得到的聚合物分散液晶(PDLC),由于纳米微粒的散射和吸收效应可忽略,液晶微滴的形态、尺寸和分布可保持不变,但聚合物分散液晶(PDLC)的电光性质却可随掺入 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒的浓度而发生变化。

[0038] 2、本发明还公开了一种光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶,具有高对比度、低阈值电压和低饱和电压等优点,将其用于制备电光显示器件、智能玻璃或光学调制器,具有改善对比度、降低作用电压、节约功耗等优点。

[0039] 本发明的其他优点、目标和特征在某种程度上将在随后的说明书中进行阐述,并且在某种程度上,基于对下文的考察研究对本领域技术人员而言将是显而易见的,或者可以从本发明的实践中得到教导。本发明的目标和其他优点可以通过下面的说明书来实现和获得。

## 附图说明

[0040] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明作优选的详细描述,其中:

[0041] 图1为比磁化曲线,其中 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒、a为实施例1中制备的稀磁液晶胶体、b为实施例2中制备的稀磁液晶胶体、c为E7型液晶;

[0042] 图2为实施例1中制备的油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒的透射电子显微镜图;

[0043] 图3为实施例1中光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶的扫描电子显微镜图;

[0044] 图4为实施例2中光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶的扫描电子显微镜图；

[0045] 图5为对比实施例1中光引发自由基串联反应制备的未掺 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒单一液晶的聚合物分散液晶的扫描电子显微镜图；

[0046] 图6为实施例3中光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶进行扫描电子显微镜图；

[0047] 图7为实施例4中光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶进行扫描电子显微镜图。

### 具体实施方式

[0048] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。需要说明的是,以下实施例中所提供的图示仅以示意方式说明本发明的基本构想,在不冲突的情况下,以下实施例及实施例中的特征可以相互组合。

#### [0049] 实施例1

[0050] 一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法,具体制备方法如下所示:

[0051] 1、制备 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒:(1)制备 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体:按照10:1的体积比将碱性介质(浓度为0.7mol/L的氢氧化钠水溶液)加入到 $\text{FeCl}_3$ 与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的混合水溶液(混合水溶液中 $\text{FeCl}_3$ 与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比为2:1)中,加热沸腾5min后冷却至室温,通过化学沉淀法生成 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ ,用相当于沉淀5倍体积的稀 $\text{HNO}_3$ 水溶液(浓度为0.01mol/L)清洗至清洗液的pH值为8,经离心分离(清洗分离可以反复进行),脱水、干燥和研磨得到 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体;(2)制备 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒:按照1:80,g:mL的质量体积比将制备的 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体加入温度为60℃的 $\text{FeCl}_2$ 处理液(浓度为0.06mol/L的 $\text{FeCl}_2$ 水溶液)中,保温40min,自然冷却至室温,离心分离、脱水、干燥和研磨得到类球形、平均粒径为10nm的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒。

[0052] 2、制备油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末:按照1:50,g:mL的质量体积比将 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与水混合后加热至70℃,加入预热至40℃的油酸(OA)( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与油酸的质量体积比为1:0.4,g:mL),保温50min后自然冷却至室温,清洗干燥(先用磁分离得到微粒沉淀,经过丙酮清洗两次后用真空抽滤得到固体,再自然干燥即可)后研磨分散8min后得到油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末(平均密度为2.92g/cm<sup>3</sup>)。

[0053] 3、制备稀磁液晶胶体:按照1:99的质量比将油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末分散在正己烷中形成微粒质量分数为1%的正己烷中间胶体,再加入E7型液晶(由5CB(51%),7CB(25%),80CB(16%),5CT(8%)单体组成)(油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末与液晶的质量比为0.11:99.89)进行搅拌至分散均匀,加热至50℃使正己烷挥发,得到 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体。

[0054] 4、制备稀磁聚合物分散液晶:先将光敏引发剂2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉

基-1-丙酮(2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-1-propanone)和聚合物单体(诺兰紫外线固化胶NOA65无影胶(Norland Optical Adhesive 65,NOA65)混合形成聚合物前驱体(光敏引发剂和聚合物单体的质量比为1:49),再加热至85℃后与85℃的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体混合形成混合液( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体与聚合物前驱体的质量比为1:1),冷却至室温,保存24h后,再加热至85℃,将混合液通过毛细方法注入样品盒中,冷却至室温后通过紫外线照射(在100mW的紫外灯下照射10min)使其产生聚合反应即可得到稀磁聚合物分散液晶。

[0055] 上述制备过程中,稀磁液晶胶体的制备方法中 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体的体积分数( $\phi_p$ )与质量分数( $\phi_m$ )的关系:

$$[0056] \quad \phi_p = \frac{\phi_m}{\phi_m + (1 - \phi_m)\rho_p/\rho_{LC}} \quad (3)$$

[0057] 式中 $\rho_p$ 为油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末的平均密度( $\rho_p = 2.92\text{g}/\text{cm}^3$ ), $\rho_{LC}$ 为E7型液晶的密度( $\rho_{LC} = 1.06\text{g}/\text{ml}$ )。

[0058] 合成 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒质量分数为 $\phi_m$ 、总质量为 $m_L$  g的液晶磁性胶体,需质量分数为1%的正己烷中间胶体质量为 $m_h$  g

$$[0059] \quad m_h = \frac{\phi_m}{10^{-2}} m_L \quad (4)$$

[0060] 设 $\phi_p = 0.04\%$ ,根据公式(3)和(4),将质量分数为1%的 $m_h$  g正己烷中间胶体与 $m_L$  g的E7液晶混合后,加热至55℃,保温120min,待正己烷完全挥发,得到 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒体积分数为0.04%的液晶磁性胶体。

[0061] 实施例2

[0062] 将实施例1中0.04%的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒体积分数变成0.06%,其余条件与实施例1中相同,同样制备的得到中间产物液晶胶体(其比磁化曲线如图1中b所示)和最终产物稀磁聚合物分散液晶(其扫描电子显微镜图如图4所示)。

[0063] 实施例3

[0064] 一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法,具体制备方法如下所示:

[0065] 1、制备 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒:(1)制备 $\text{FeOOH}@Mg(\text{OH})_2$ 前驱体:按照8:1的体积比将碱性介质(浓度为0.5mol/L的氢氧化钠水溶液)加入到 $\text{FeCl}_3$ 与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的混合水溶液(混合水溶液中 $\text{FeCl}_3$ 与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比为2:1)中,加热沸腾3min后冷却至室温,通过化学沉淀法生成 $\text{FeOOH}@Mg(\text{OH})_2$ ,用相当于沉淀10倍体积的稀 $\text{HNO}_3$ 水溶液(浓度为0.005mol/L)清洗至清洗液的pH值为8,经离心分离(清洗分离可以反复进行),脱水、干燥和研磨得到 $\text{FeOOH}@Mg(\text{OH})_2$ 前驱体;(2)制备 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒:按照1:60,g:mL的质量体积比将制备的 $\text{FeOOH}@Mg(\text{OH})_2$ 前驱体加入温度为60℃的 $\text{FeCl}_2$ 处理液(浓度为0.03mol/L的 $\text{FeCl}_2$ 水溶液)中,保温20min,自然冷却至室温,离心分离、脱水、干燥和研磨得到类球形、平均粒径为10nm的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒。

[0066] 2、制备油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末:按照1:20,g:mL的质量体积比将 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与水混合后加热至70℃,加入预热至30℃的油酸(OA)( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与油酸的质量体积比为1:0.1,g:mL),保温70min后自然冷却至室温,清洗干燥(先



用磁分离得到微粒沉淀,经过丙酮清洗两次后用真空抽滤得到固体,再自然干燥即可)后研磨分散5min后得到油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末。

[0067] 3、制备稀磁液晶胶体:按照1:79的质量比将油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末分散在正己烷中形成微粒质量分数为1.25%的正己烷中间胶体,再加入E7型液晶(由5CB(51%),7CB(25%),80CB(16%),5CT(8%)单体组成)(油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末与液晶的质量比为3:20)进行搅拌至分散均匀,加热至50℃使正己烷挥发,得到 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体。

[0068] 4、制备稀磁聚合物分散液晶:先将光敏引发剂2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮(2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-1-propanone)和聚合物单体(诺兰紫外线固化胶NOA65无影胶(Norland Optical Adhesive 65,NOA65)混合形成聚合物前驱体(光敏引发剂和聚合物单体的质量比为1:49),再加热至65℃后与65℃的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体混合形成混合液( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体与聚合物前驱体的质量比为1:1),冷却至室温,保存24h后,再加热至65℃,将混合液通过毛细方法注入样品盒中,冷却至室温后通过紫外线照射(在80mW的紫外灯下照射20min)使其产生聚合反应即可得到稀磁聚合物分散液晶。

[0069] 实施例4

[0070] 一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的方法,具体制备方法如下所示:

[0071] 1、制备 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒:(1)制备 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体:按照12:1的体积比将碱性介质(浓度为1.0mol/L的氢氧化钠水溶液)加入到 $\text{FeCl}_3$ 与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的混合水溶液(混合水溶液中 $\text{FeCl}_3$ 与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比为2:1)中,加热沸腾4min后冷却至室温,通过化学沉淀法生成 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ ,用相当于沉淀5倍体积的稀 $\text{HNO}_3$ 水溶液(浓度为0.02mol/L)清洗至清洗液的pH值为8,经离心分离(清洗分离可以反复进行),脱水、干燥和研磨得到 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体;(2)制备 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒:按照1:100,g:mL的质量体积比将制备的 $\text{FeOOH@Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体加入温度为90℃的 $\text{FeCl}_2$ 处理液(浓度为0.22mol/L的 $\text{FeCl}_2$ 水溶液)中,保温60min,自然冷却至室温,离心分离、脱水、干燥和研磨得到类球形、平均粒径为10nm的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒。

[0072] 2、制备油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末:按照1:80,g:mL的质量体积比将 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与水混合后加热至75℃,加入预热至60℃的油酸(OA)( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与油酸的质量体积比为1:1,g:mL),保温70min后自然冷却至室温,清洗干燥(先用磁分离得到微粒沉淀,经过丙酮清洗两次后用真空抽滤得到固体,再自然干燥即可)后研磨分散10min后得到油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末。

[0073] 3、制备稀磁液晶胶体:按照1:119的质量比将油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末分散在正己烷中形成微粒质量分数为0.83%的正己烷中间胶体,再加入E7型液晶(由5CB(51%),7CB(25%),80CB(16%),5CT(8%)单体组成)(油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末与液晶的质量比为1:20)进行搅拌至分散均匀,加热至60℃使正己烷挥发,得到 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体。

[0074] 4、制备稀磁聚合物分散液晶:先将光敏引发剂2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮(2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-1-propanone)和聚合物

单体(诺兰紫外线固化胶NOA65无影胶(Norland Optical Adhesive 65,NOA65)混合形成聚合物前驱体(光敏引发剂和聚合物单体的质量比为1:49),再加热至85℃后与85℃的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基液晶磁性胶体混合形成混合液( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基液晶磁性胶体与聚合物前驱体的质量比为1:1),冷却至室温,保存24h后,再加热至85℃,将混合液通过毛细方法注入样品盒中,冷却至室温后通过紫外线照射(在120mW的紫外灯下照射5min)使其产生聚合反应即可得到稀磁聚合物分散液晶。

[0075] 对比实施例1

[0076] 制备未掺 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性纳米微粒单一液晶的聚合物分散液晶,制备方法如下:

[0077] 先将光敏引发剂2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮(2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-1-propanone)和聚合物单体(诺兰紫外线固化胶NOA65无影胶(Norland Optical Adhesive 65,NOA65)混合形成聚合物前驱体(光敏引发剂和聚合物单体的质量比为1:49),再加热至85℃后与85℃的E7液晶(其比磁化曲线如图1中c所示)等质量混合形成混合液,冷却至室温,保存24h后,再加热至85℃,将混合液通过毛细方法注入样品盒中,冷却至室温后通过紫外线照射(在100mW的紫外灯下照射10min)使其产生聚合反应即可得到稀磁聚合物分散液晶(其扫描电子显微镜图如图5所示)。

[0078] 由图1的比磁化曲线(其中 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为油酸包裹的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性纳米微粒、a为实施例1中制备的稀磁液晶胶体、b为实施例2中制备的稀磁液晶胶体、c为E7型液晶)可知,掺杂 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性纳米微粒后可提高液晶磁性胶体的磁性;图2为实施例1中制备的油酸包裹的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性纳米微粒的典型透射电子显微镜照片,由图2可知合成的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性纳米微粒粒径在10纳米左右;图3为实施例1中光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶的扫描电子显微镜图、图4为实施例2中光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶的扫描电子显微镜图、图5为对比实施例1中光引发自由基串联反应制备的未掺 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性纳米微粒单一液晶的聚合物分散液晶的扫描电子显微镜图,由图3~5可知,掺杂少量 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性纳米微粒制备的稀磁聚合物分散液晶膜的微结构基本相同,即 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性纳米微粒的掺入不改变聚合物分散液晶的微结构。

[0079] 同样对实施例3和实施例4中制备的光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶进行扫描电子显微镜观察,其结果分别如图6(实施例3中光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶进行扫描电子显微镜图)和图7(实施例4中光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶进行扫描电子显微镜图)所示。

[0080] 对实施例中制备的稀磁聚合物分散液晶进行性能测试,其结果如表1所示。

[0081] 表1实施例中制备的稀磁聚合物分散液晶进行性能测试

[0082]

微粒浓度	对比实施例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
对比度	27.80	44.16	30.30	39.30	42.61
阈值电压	8.59	7.48	6.03	7.36	7.50
饱和电压	29.52	22.56	25.30	21.96	22.86

[0083] 因此,将上述具有高对比度、低阈值电压和低饱和电压等优点的稀磁聚合物分散液晶用于制备电光显示器件、智能玻璃或光学调制器,具有改善对比度、降低作用电压和节约功耗的优点。

[0084] 综上所述,本发明公开了一种光引发自由基串联反应制备稀磁聚合物分散液晶的

方法,主要是将 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒与油酸形成的油酸包裹的 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒粉末分散在正己烷中,形成的正己烷中间胶体与液晶分散混合后形成 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基液晶磁性胶体,最后再与光敏引发剂和聚合物单体在样品盒中通过紫外线照射发生聚合反应得到稀磁聚合物分散液晶。本发明的制备方法中采用 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒优化液晶的电磁性能,最终制备得到的聚合物分散液晶(PDLC),由于纳米微粒的散射和吸收效应可忽略,液晶微滴的形态、尺寸和分布可保持不变,但聚合物分散液晶(PDLC)的电光性质却可随掺入 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒的浓度而发生变化。本发明还公开了一种光引发自由基串联反应制备的稀磁聚合物分散液晶,具有高对比度、低阈值电压和低饱和电压等优点,将其用于制备电光显示器件、智能玻璃或光学调制器,具有改善对比度、降低作用电压和节约功耗的优点。

[0085] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

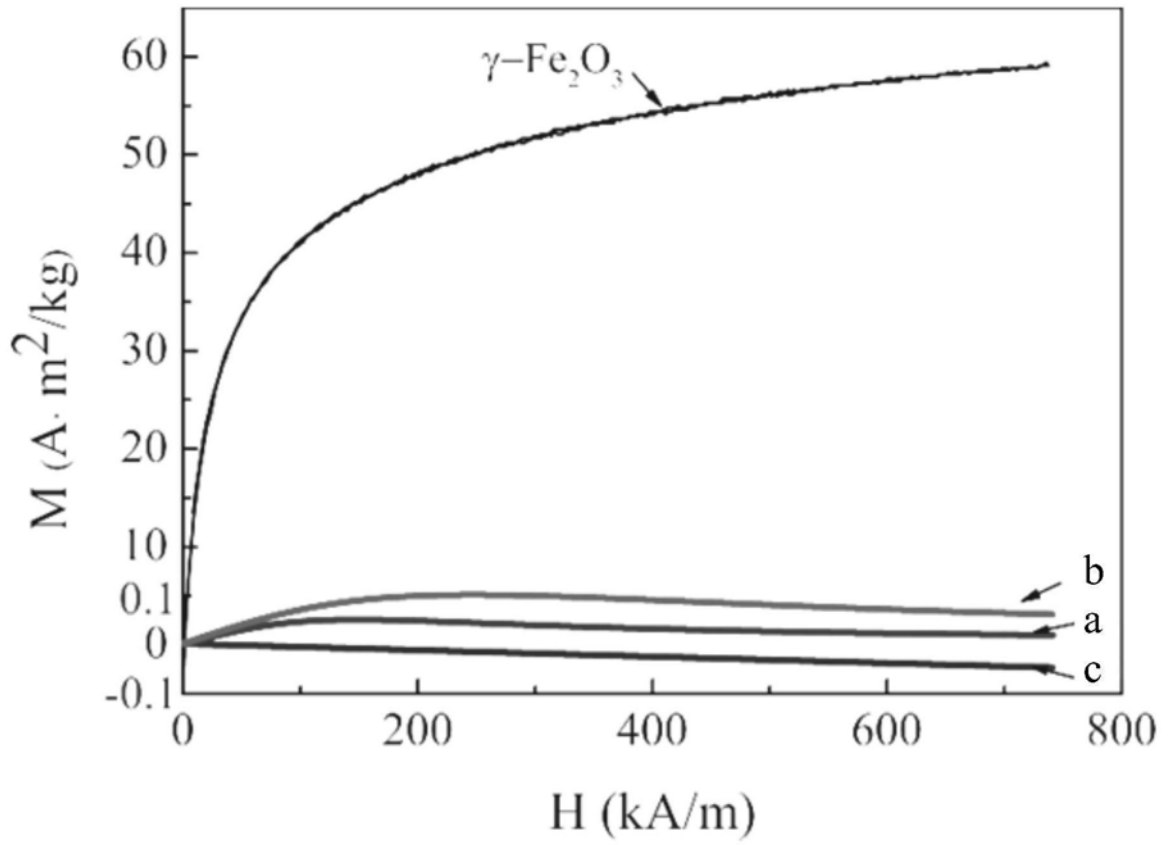


图1

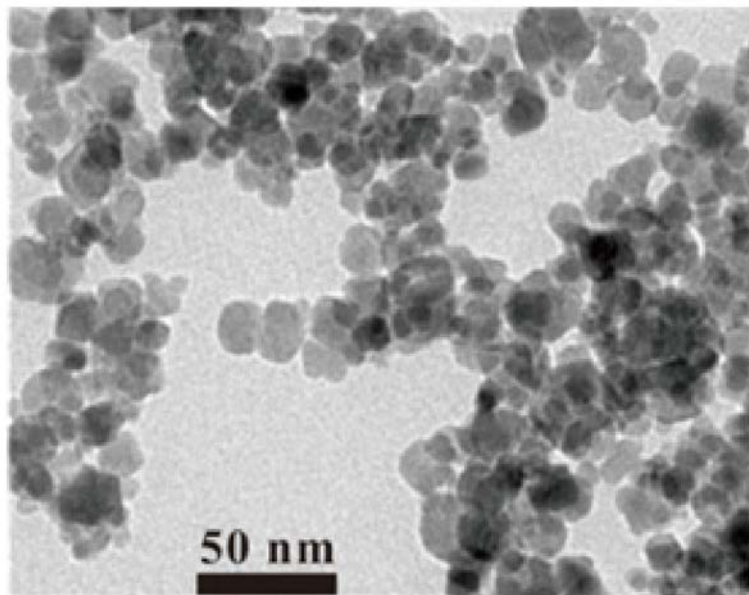


图2

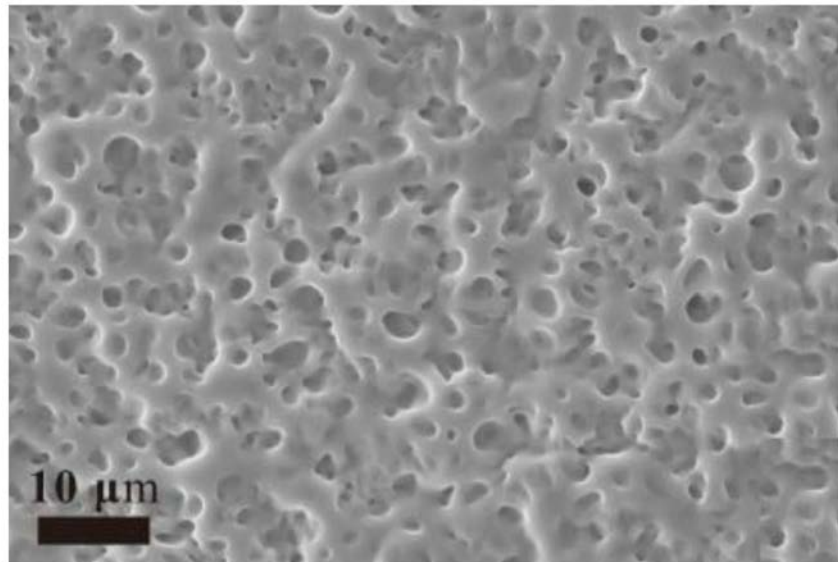


图3

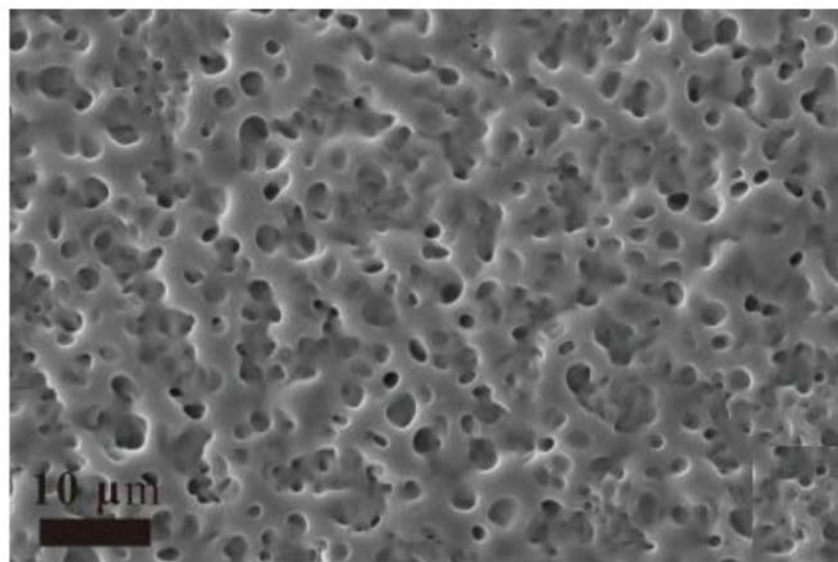


图4

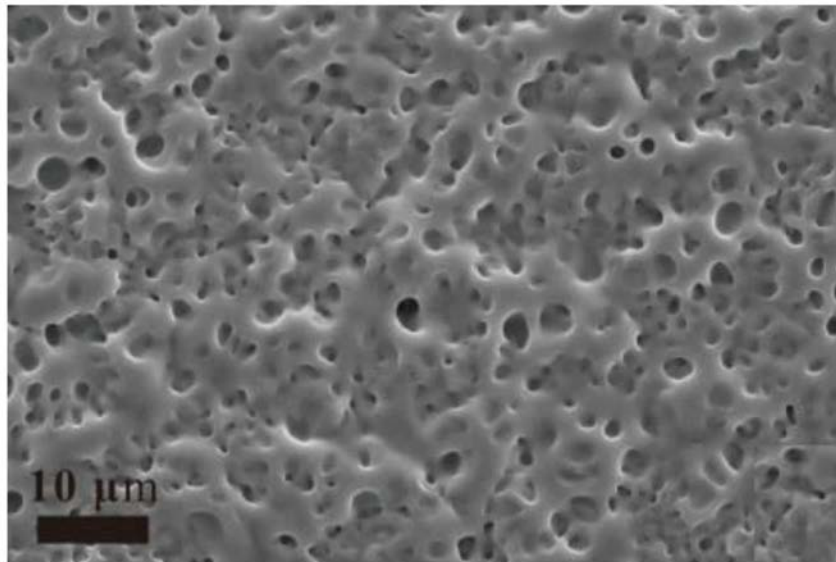


图5

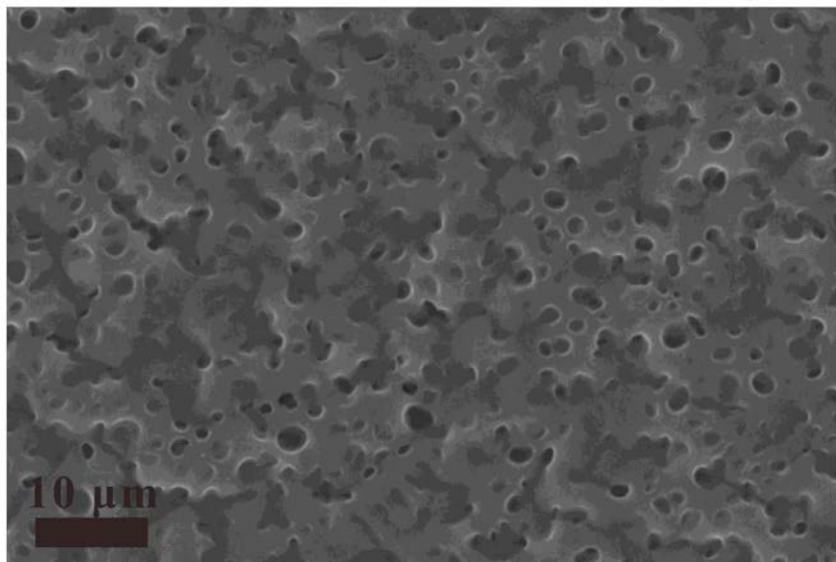


图6

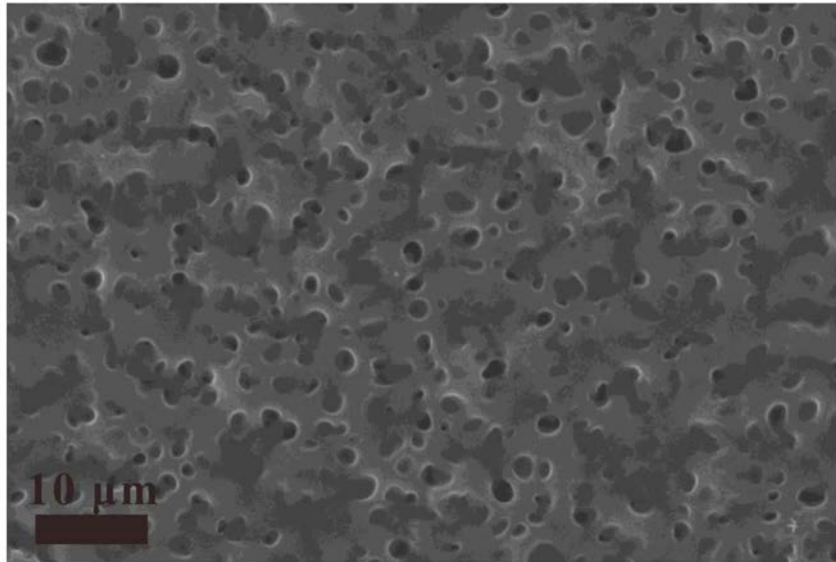


图7