(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2017 年 5 月 18 日 (18.05.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/080035 A1

(51) 国际专利分类号:
G02F 1/1334 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/098637

(22) 国际申请日: 2015 年 12 月 24 日 (24.12.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201510755739.8 2015 年 11 月 9 日 (09.11.2015) CN

(71) 申请人: **深圳市华星光电技术有限公司 (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(72) 发明人: **马超 (MA, Chao)**; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。 **李泳锐 (LEE, Yungjui)**; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: **深圳市德力知识产权代理事务所 (COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE)**; 中国广东省深圳市福田区上步中路深勘大厦 15E, Guangdong 518028 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

[见续页]

(54) **Title**: PREPARATION METHOD FOR PDLC THIN FILM

(54) **发明名称** : PDLC 薄膜的制备方法

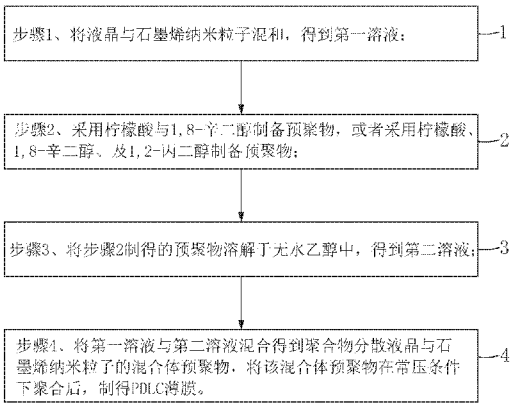


图1

1 Step 1: mix liquid crystals with graphene nano-particles to form a first solution
2 Step 2: use citric acid and 1,8-octanediol to prepare a prepolymer, or use citric acid, 1,8-octanediol, and 1,2-propanediol to prepare a prepolymer
3 Step 3: dissolve the prepolymer obtained in step 2 in anhydrous ethanol to form a second solution
4 Step 4: evenly mix the first solution with the second solution to obtain a polymer dispersed liquid crystal and graphene nano-particle mixture prepolymer, and polymerise the mixture prepolymer under constant pressure to obtain a PDLC thin film

(57) **Abstract**: A preparation method for a PDLC thin film, comprising: mixing liquid crystals (11) with graphene nano-particles (12) to form a first solution (1); using citric acid (21) and 1,8-octanediol (22) to prepare a prepolymer, or using citric acid (21), 1,8-octanediol (22), and 1,2-propanediol to prepare a prepolymer (20); dissolving the prepolymer (20) in anhydrous ethanol (30) to form a second solution (2); evenly mixing the first solution (1) with the second solution (2) to obtain a polymer dispersed liquid crystal and graphene nano-particle (12) mixture prepolymer; and, after polymerising the mixture prepolymer for several days, obtaining a PDLC thin film. Combining polymer dispersed liquid crystals with graphene nano-particles (12) indirectly alters the dielectric properties of a polymer substrate, increasing the reaction speed and reducing the drive voltage of the polymer dispersed liquid crystals; the thickness and size of the PDLC thin film obtained by means of the present preparation method can be adjusted, and application is more convenient.

(57) **摘要**:

[见续页]

WO 2017/080035 A1

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种 PDLC 薄膜的制备方法，通过将液晶（11）与石墨烯纳米粒子（12）混合形成第一溶液（1），采用柠檬酸（21）与 1,8-辛二醇（22）制备成预聚物，或者采用柠檬酸（21）、1,8-辛二醇（22）、及 1,2-丙二醇（23）制备成预聚物（20），将预聚物（20）溶解于无水乙醇（30）中，形成第二溶液（2），之后将第一溶液（1）与第二溶液（2）混合搅拌均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子（12）的混合体预聚物，将该混合体预聚物聚合数天后，制得 PDLC 薄膜。通过将聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子（12）结合，间接改变了聚合物基体的介电性，进而增强了聚合物分散液晶的反应速度、降低了聚合物分散液晶的驱动电压，且通过该制备方法所制得的 PDLC 薄膜的大小及厚度可调，应用更加便捷。

PDLC 薄膜的制备方法

技术领域

本发明涉及显示技术领域，尤其涉及一种 PDLC 薄膜的制备方法。

背景技术

薄膜晶体管液晶显示器（Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display，TFT-LCD）包含彩色滤光片基板（Color Filter Substrate，CF Substrate，）和薄膜晶体管阵列基板（Thin Film Transistor Substrate，TFT Substrate），基板相对内侧存在透明电极。两片基板之间夹一层液晶分子（Liquid Crystal，LC）。液晶显示器是通过电场对液晶分子取向的控制，改变光的偏振状态，并藉由偏光板实现光路的穿透与阻挡，实现显示的目的。

可以说，当前不论是大中小尺寸的显示器，均被 LCD 占据着绝对的市场。而在当前的 LCD 应用市场中，可用于大型商场、超市、酒店大堂、影院、教育、医疗以及其它人流汇集的公共场所的终端显示设备得到了越来越多的需求和应用，其正以每年 30%以上的速度增长着。

另一方面，聚合物分散液晶（Polymer Dispersed Liquid Crystal，PDLC）作为液晶调光阀，近年已被广泛关注和使用。聚合物分散液晶是将低分子液晶与预聚物相混合，在一定条件下经聚合反应，形成微米级的液晶微滴均匀地分散在高分子网络中，再利用液晶分子的介电各向异性获得具有电光响应特性的材料，它主要工作在散射态和透明态之间并具有一定的灰度。聚合物分散型液晶显示器具有很多优点，例如不需偏振片和取向层，制备工艺简单，易于制成大面积柔性显示器等，目前已在光学调制器、热敏及压敏器件、电控玻璃、光阀、投影显示、电子书等方面获得广泛应用 。其工作原理是在无外加电压的情形下，膜间不能形成有规律的电场，液晶微粒的光轴取向随机，呈现无序状态，其有效折射率 n0 不与聚合物的折射率 np 匹配。入射光线被强烈散射，薄膜呈不透明或半透明状。施加了外电压后，液晶微粒的光轴垂直于薄膜表面排列，即与电场方向一致。微粒之寻常光折射率与聚合物的折射率基本匹配，无明显介面，构成了一基本均匀的介质，所以入射光不会发生散射，薄膜呈透明状。因此，在外加电场的驱动下，PDLC 具备光开关特性，而且透明程度还会随着施加电压的增大而沿一定曲线式的提高。

此外，在 TFT-LCD 中也开始展露应用头角的石墨烯，是继富勒烯、碳

纳米管之后纳米材料研究领域又一里程碑式的重大科学发现。石墨烯是碳原子以 sp 杂化连接的单原子层构成的二维原子晶体，其基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环结构，石墨烯中的电子在轨道中移动时，不会因晶格缺陷或引入外来原子而发生散射。由于石墨烯片平面内 π 轨道的存在，电子可在晶体中自由移动，使得石墨烯具有十分优异的电子传输性能。其还具有很多特殊性质，比如零能隙，反常的量子霍耳效应，朗道量子性等，逐渐的吸引了越来越多的平板显示业内人士对其应用的研究。

发明内容

本发明的目的在于提供一种 PDLC 薄膜的制备方法，可降低聚合物分散液晶的驱动电压、加快聚合物分散液晶的响应速度，且制得的 PDLC 薄膜的大小及厚度可调。

为实现上述目的，本发明提供一种 PDLC 薄膜的制备方法，包括如下步骤:

步骤 1、提供液晶、及石墨烯纳米粒子；将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 0.1~20：100 的质量比进行混合并搅拌均匀，得到第一溶液;

步骤 2、提供柠檬酸与 1,8-辛二醇；将所述柠檬酸与 1,8-辛二醇按照 1:1 的摩尔比投放到圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 120~150℃搅拌，熔融反应至磁力搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物;

或者提供柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇；将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇按照 1：0.6~0.9：0.1~0.4 的摩尔比投放到圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 120~150℃搅拌，熔融反应至磁力搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物;

步骤 3、将步骤 2 得到的预聚物溶解于无水乙醇中，并搅拌均匀得到预聚物的质量体积浓度为 25~40w/v%的第二溶液;

步骤 4、将所述第一溶液与第二溶液按照 100：10~30 的体积比进行混合并搅拌均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、60~80℃下聚合 3~7 天，待乙醇完全挥发后，制得 PDLC 薄膜。

所述步骤 1 中，将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 0.1~5：100 的质量比进行混合。

所述步骤 1 中的石墨烯纳米粒子采用机械剥离法、氧化还原法、碳化硅外延生长法、或化学气相沉积法获得。

所述步骤 1 中的石墨烯纳米粒子的粒径范围为 0nm~80nm。

所述步骤 1 中采用机械搅拌得到所述第一溶液；所述步骤 2 中采用磁力搅拌得到所述预聚物；所述步骤 4 中采用磁力搅拌得到所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物。

所述步骤 2 在 140℃恒温条件下进行；所述步骤 2 中采用的圆底烧瓶为四口圆底烧瓶。

所述步骤 2 中，将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇按照 1：0.6：0.4、1：0.7：0.3、1：0.8：0.2、或 1：0.9：0.1 的摩尔比投放到圆底烧瓶中。

所述步骤 3 得到预聚物的质量体积浓度为 33 w/v %的第二溶液。

所述步骤 4 中，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、70℃下聚合 5 天，制得 PDLC 薄膜。

所述 PDLC 薄膜内部具备交联的网络结构。

本发明还提供一种 PDLC 薄膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1、提供液晶、及石墨烯纳米粒子；将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 0.1~20：100 的质量比进行混合并搅拌均匀，得到第一溶液；

步骤 2、提供柠檬酸与 1,8-辛二醇；将所述柠檬酸与 1,8-辛二醇按照 1：1 的摩尔比投放到圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 120~150℃搅拌，熔融反应至磁力搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物；

或者提供柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇；将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇按照 1：0.6~0.9：0.1~0.4 的摩尔比投放到圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 120~150℃搅拌，熔融反应至搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物；

步骤 3、将步骤 2 得到的预聚物溶解于无水乙醇中，并搅拌均匀得到预聚物的质量体积浓度为 25~40w/v%的第二溶液；

步骤 4、将所述第一溶液与第二溶液按照 100：10~30 的体积比进行混合并搅拌均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、60~80℃下聚合 3~7 天，待乙醇完全挥发后，制得 PDLC 薄膜；

其中，所述步骤 1 中，将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 0.1~5：100 的质量比进行混合；

其中，所述步骤 1 中的石墨烯纳米粒子采用机械剥离法、氧化还原法、碳化硅外延生长法、或化学气相沉积法获得；

其中，所述步骤 1 中的石墨烯纳米粒子的粒径范围为 0nm~80nm；

其中，所述步骤 1 中采用机械搅拌得到所述第一溶液；所述步骤 2 中采用磁力搅拌得到所述预聚物；所述步骤 4 中采用磁力搅拌得到所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物。

本发明的有益效果：本发明的 PDLC 薄膜的制备方法，通过将液晶与石墨烯纳米粒子混合形成第一溶液，采用柠檬酸与 1,8-辛二醇制备成预聚物，或者采用柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇制备成预聚物，将预聚物溶解于无水乙醇中，形成第二溶液，之后将第一溶液与第二溶液混合搅拌均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将该混合体预聚物聚合数天后，制得 PDLC 薄膜。本发明通过将聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子结合，间接改变了聚合物基体的介电性，进而增强了聚合物分散液晶的反应速度、降低了聚合物分散液晶的驱动电压，构建出了聚合物分散液晶中的一种新型的液晶与聚合物的组合，且通过本发明的 PDLC 薄膜的制备方法所制得的 PDLC 薄膜的大小及厚度可调，应用更加便捷。

附图说明

为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容，请参阅以下有关本发明的详细说明与附图，然而附图仅提供参考与说明用，并非用来对本发明加以限制。

附图中，

图 1 为本发明的 PDLC 薄膜的制备方法的流程图；

图 2-图 3 为本发明的 PDLC 薄膜的制备方法的步骤 1 的示意图；

图 4-图 5 为本发明的 PDLC 薄膜的制备方法的步骤 2 的示意图；

图 6 为本发明的 PDLC 薄膜的制备方法的步骤 3 的示意图；

图 7 为本发明的 PDLC 薄膜的制备方法的步骤 4 的示意图。

具体实施方式

为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果，以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

请参阅图 1，本发明提供一种 PDLC 薄膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1、如图 2-图 3 所示，提供液晶 11、及石墨烯纳米粒子 12；将所述石墨烯纳米粒子 12 与液晶 11 按照 0.1~20: 100 的质量比进行混合并搅拌均匀，得到第一溶液 1。

优选的，所述石墨烯纳米粒子 12 与液晶 11 按照 0.1~5: 100 的质量比进行混合。

具体的，所述石墨烯纳米粒子 12 采用机械剥离法、氧化还原法、碳化硅外延生长法、或化学气相沉积法获得。

具体的，所述石墨烯纳米粒子 12 的粒径范围为 0nm~80nm。

具体的，所述步骤 1 中采用机械搅拌得到所述第一溶液 1。

步骤 2、如图 4 所示，提供柠檬酸 21 与 1,8-辛二醇 22；将所述柠檬酸 21 与 1,8-辛二醇 22 按照 1：1 的摩尔比投放到圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 120~150℃搅拌，熔融反应至搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物 20；

或者，如图 5 所示，提供柠檬酸 21、1,8-辛二醇 22、及 1,2-丙二醇 23；将所述柠檬酸 21、1,8-辛二醇 22、及 1,2-丙二醇 23 按照 1：0.6~0.9：0.1~0.4 的摩尔比投放到圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 120~150℃搅拌，熔融反应至搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物 20。

具体的，所述步骤 2 中采用磁力搅拌得到所述预聚物。

优选的，所述步骤 2 中采用的圆底烧瓶为四口圆底烧瓶。

优选的，所述步骤 2 在 140℃恒温条件下进行。

优选的，所述步骤 2 中，将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇按照 1：0.6：0.4、1：0.7：0.3、1：0.8：0.2、或 1：0.9：0.1 的摩尔比投放到圆底烧瓶中。

步骤 3、将步骤 2 得到的预聚物 20 溶解于无水乙醇 30 中，并搅拌均匀得到预聚物 20 的质量体积浓度为 25-40w/v%的第二溶液 2。

优选的，所述步骤 3 得到预聚物 20 的质量体积浓度为 33 w/v %的第二溶液 2。

步骤 4、如图 6 所示，将所述第一溶液 1 与第二溶液 2 按照 100：10~30 的体积比进行混合并搅拌均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子 12 的混合体预聚物，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子 12 的混合体预聚物在常压、60~80℃下聚合 3~7 天，待乙醇完全挥发后，制得 PDLC 薄膜。

具体的，所述步骤 4 中采用磁力搅拌得到所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子 12 的混合体预聚物。

优选的，所述第一溶液 1 与第二溶液 2 按照 100：20 的体积比进行混合。

优选的，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子 12 的混合体预聚物在常压、70℃下聚合 5 天，制得 PDLC 薄膜。

采用本发明的 PDLC 薄膜的制备方法所制得的 PDLC 薄膜为具有一定

交联程度而不同单体摩尔比的改性弹性体聚合物薄膜，所述 PDLC 薄膜的大小和厚度可依照需求及条件自行设定。所述 PDLC 薄膜内部具备交联的网络结构，同时具有成膜可塑性，相较于传统的聚合物分散液晶具有更快的响应速度。

以下结合 5 个具体实施例对本发明的 PDLC 薄膜的制备方法进行详细具体说明:

实施例 1:

一种 PDLC 薄膜的制备方法，包括如下步骤:

步骤 1、提供液晶、及石墨烯纳米粒子；将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 0.1: 100 的质量比投入容器中，通过机械搅拌混合均匀，得到第一溶液；其中，所述石墨烯纳米粒子的粒径为 0.1nm;

步骤 2、提供柠檬酸与 1,8-辛二醇；将所述柠檬酸与 1,8-辛二醇按照 1: 1 的摩尔比投放到四口圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 120℃恒温磁力搅拌，熔融反应至搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物;

步骤 3、将步骤 2 得到的预聚物溶解于无水乙醇中，并搅拌均匀得到预聚物的质量体积浓度为 25w/v%的第二溶液;

步骤 4、将所述第一溶液与第二溶液按照 100: 10 的体积比进行混合，采用磁力搅拌的方式混合均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、60℃下聚合 7 天，待乙醇完全挥发后，制得 PDLC 薄膜。

实施例 2:

一种 PDLC 薄膜的制备方法，包括如下步骤:

步骤 1、提供液晶、及石墨烯纳米粒子；将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 5: 100 的质量比投入容器中，通过机械搅拌混合均匀，得到第一溶液；其中，所述石墨烯纳米粒子的粒径范围为 20nm;

步骤 2、提供柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇；将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇按照 1: 0.6: 0.4 的摩尔比投放到四口圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 130℃恒温磁力搅拌，熔融反应至磁力搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物;

步骤 3、将步骤 2 得到的预聚物溶解于无水乙醇中，并搅拌均匀得到预聚物的质量体积浓度为 30w/v%的第二溶液;

步骤 4、将所述第一溶液与第二溶液按照 100: 15 的体积比进行混合，

采用磁力搅拌的方式混合均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、70℃下聚合 5 天，待乙醇完全挥发后，制得 PDLC 薄膜。

实施例 3:

一种 PDLC 薄膜的制备方法，包括如下步骤:

步骤 1、提供液晶、及石墨烯纳米粒子；将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 10: 100 的质量比投入容器中，通过机械搅拌混合均匀，得到第一溶液；其中，所述石墨烯纳米粒子的粒径范围为 40nm;

步骤 2、提供柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇；将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇按照 1: 0.7: 0.3 的摩尔比投放到四口圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 140℃恒温磁力搅拌，熔融反应至磁力搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物;

步骤 3、将步骤 2 得到的预聚物溶解于无水乙醇中，并搅拌均匀得到预聚物的质量体积浓度为 33w/v%的第二溶液;

步骤 4、将所述第一溶液与第二溶液按照 100: 20 的体积比进行混合，采用磁力搅拌的方式混合均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、80℃下聚合 3 天，待乙醇完全挥发后，制得 PDLC 薄膜。

实施例 4:

一种 PDLC 薄膜的制备方法，包括如下步骤:

步骤 1、提供液晶、及石墨烯纳米粒子；将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 15: 100 的质量比投入容器中，通过机械搅拌混合均匀，得到第一溶液；其中，所述石墨烯纳米粒子的粒径范围为 60nm;

步骤 2、提供柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇；将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇按照 1: 0.8: 0.2 的摩尔比投放到四口圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 150℃恒温磁力搅拌，熔融反应至磁力搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物;

步骤 3、将步骤 2 得到的预聚物溶解于无水乙醇中，并搅拌均匀得到预聚物的质量体积浓度为 35w/v%的第二溶液;

步骤 4、将所述第一溶液与第二溶液按照 100: 25 的体积比进行混合，采用磁力搅拌的方式混合均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物

在常压、65℃下聚合 7 天，待乙醇完全挥发后，制得 PDLC 薄膜。

实施例 5:

一种 PDLC 薄膜的制备方法，包括如下步骤:

步骤 1、提供液晶、及石墨烯纳米粒子；将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 20：100 的质量比投入容器中，通过机械搅拌混合均匀，得到第一溶液；其中，所述石墨烯纳米粒子的粒径范围为 80nm;

步骤 2、提供柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇；将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇按照 1：0.9：0.1 的摩尔比投放到四口圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 140℃恒温磁力搅拌，熔融反应至磁力搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物;

步骤 3、将步骤 2 得到的预聚物溶解于无水乙醇中，并搅拌均匀得到预聚物的质量体积浓度为 40w/v%的第二溶液;

步骤 4、将所述第一溶液与第二溶液按照 100：30 的体积比进行混合，采用磁力搅拌的方式混合均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、75℃下聚合 4 天，待乙醇完全挥发后，制得 PDLC 薄膜。

综上所述，本发明的 PDLC 薄膜的制备方法，通过将液晶与石墨烯纳米粒子混合形成第一溶液，采用柠檬酸与 1,8-辛二醇制备成预聚物，或者采用柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇制备成预聚物，将预聚物溶解于无水乙醇中，形成第二溶液，之后将第一溶液与第二溶液混合搅拌均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将该混合体预聚物聚合数天后，制得 PDLC 薄膜。本发明通过将聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子结合，间接改变了聚合物基体的介电性，进而增强了聚合物分散液晶的反应速度、降低了聚合物分散液晶的驱动电压，构建出了聚合物分散液晶中的一种新型的液晶与聚合物的组合，且通过本发明的 PDLC 薄膜的制备方法所制得的 PDLC 薄膜的大小及厚度可调，应用更加便捷。

以上所述，对于本领域的普通技术人员来说，可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形，而所有这些改变和变形都应属于本发明后附的权利要求的保护范围。

权 利 要 求

1、一种 PDLC 薄膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1、提供液晶、及石墨烯纳米粒子；将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 0.1~20：100 的质量比进行混合并搅拌均匀，得到第一溶液；

步骤 2、提供柠檬酸与 1,8-辛二醇；将所述柠檬酸与 1,8-辛二醇按照 1:1 的摩尔比投放到圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 120~150℃搅拌，熔融反应至磁力搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物；

或者提供柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇；将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇按照 1：0.6~0.9：0.1~0.4 的摩尔比投放到圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于 120~150℃搅拌，熔融反应至搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物；

步骤 3、将步骤 2 得到的预聚物溶解于无水乙醇中，并搅拌均匀得到预聚物的质量体积浓度为 25~40w/v%的第二溶液；

步骤 4、将所述第一溶液与第二溶液按照 100：10~30 的体积比进行混合并搅拌均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、60~80℃下聚合 3~7 天，待乙醇完全挥发后，制得 PDLC 薄膜。

2、如权利要求 1 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述步骤 1 中，将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照 0.1~5：100 的质量比进行混合。

3、如权利要求 1 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述步骤 1 中的石墨烯纳米粒子采用机械剥离法、氧化还原法、碳化硅外延生长法、或化学气相沉积法获得。

4、如权利要求 1 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述步骤 1 中的石墨烯纳米粒子的粒径范围为 0nm~80nm。

5、如权利要求 1 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述步骤 1 中采用机械搅拌得到所述第一溶液；所述步骤 2 中采用磁力搅拌得到所述预聚物；所述步骤 4 中采用磁力搅拌得到所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物。

6、如权利要求 1 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述步骤 2 在 140℃恒温条件下进行；所述步骤 2 中采用的圆底烧瓶为四口圆底烧瓶。

7、如权利要求 1 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述步骤 2

中，将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及1,2-丙二醇按照1：0.6：0.4、1：0.7：0.3、1：0.8：0.2、或1：0.9：0.1的摩尔比投放到圆底烧瓶中。

8、如权利要求1所述的PDLC薄膜的制备方法，其中，所述步骤3得到预聚物的质量体积浓度为33 w/v %的第二溶液。

9、如权利要求1所述的PDLC薄膜的制备方法，其中，所述步骤4中，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、70℃下聚合5天，制得PDLC薄膜。

10、如权利要求1所述的PDLC薄膜的制备方法，其中，所述PDLC薄膜内部具备交联的网络结构。

11、一种PDLC薄膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤1、提供液晶、及石墨烯纳米粒子；将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照0.1~20：100的质量比进行混合并搅拌均匀，得到第一溶液；

步骤2、提供柠檬酸与1,8-辛二醇；将所述柠檬酸与1,8-辛二醇按照1：1的摩尔比投放到圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于120~150℃搅拌，熔融反应至磁力搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物；

或者提供柠檬酸、1,8-辛二醇、及1,2-丙二醇；将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及1,2-丙二醇按照1：0.6~0.9：0.1~0.4的摩尔比投放到圆底烧瓶中，在氮气保护、常压条件下于120~150℃搅拌，熔融反应至搅拌困难即接近凝胶点时停止搅拌，得到具有一定分子量的预聚物；

步骤3、将步骤2得到的预聚物溶解于无水乙醇中，并搅拌均匀得到预聚物的质量体积浓度为25~40w/v%的第二溶液；

步骤4、将所述第一溶液与第二溶液按照100：10~30的体积比进行混合并搅拌均匀，得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、60~80℃下聚合3~7天，待乙醇完全挥发后，制得PDLC薄膜；

其中，所述步骤1中，将所述石墨烯纳米粒子与液晶按照0.1~5：100的质量比进行混合；

其中，所述步骤1中的石墨烯纳米粒子采用机械剥离法、氧化还原法、碳化硅外延生长法、或化学气相沉积法获得；

其中，所述步骤1中的石墨烯纳米粒子的粒径范围为0nm~80nm；

其中，所述步骤1中采用机械搅拌得到所述第一溶液；所述步骤2中采用磁力搅拌得到所述预聚物；所述步骤4中采用磁力搅拌得到所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物。

12、如权利要求 11 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述步骤 2 在 140℃恒温条件下进行；所述步骤 2 中采用的圆底烧瓶为四口圆底烧瓶。

13、如权利要求 11 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述步骤 2 中，将所述柠檬酸、1,8-辛二醇、及 1,2-丙二醇按照 1：0.6：0.4、1：0.7：0.3、1：0.8：0.2、或 1：0.9：0.1 的摩尔比投放到圆底烧瓶中。

14、如权利要求 11 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述步骤 3 得到预聚物的质量体积浓度为 33 w/v %的第二溶液。

15、如权利要求 11 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述步骤 4 中，将所述聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物在常压、70℃下聚合 5 天，制得 PDLC 薄膜。

16、如权利要求 11 所述的 PDLC 薄膜的制备方法，其中，所述 PDLC 薄膜内部具备交联的网络结构。

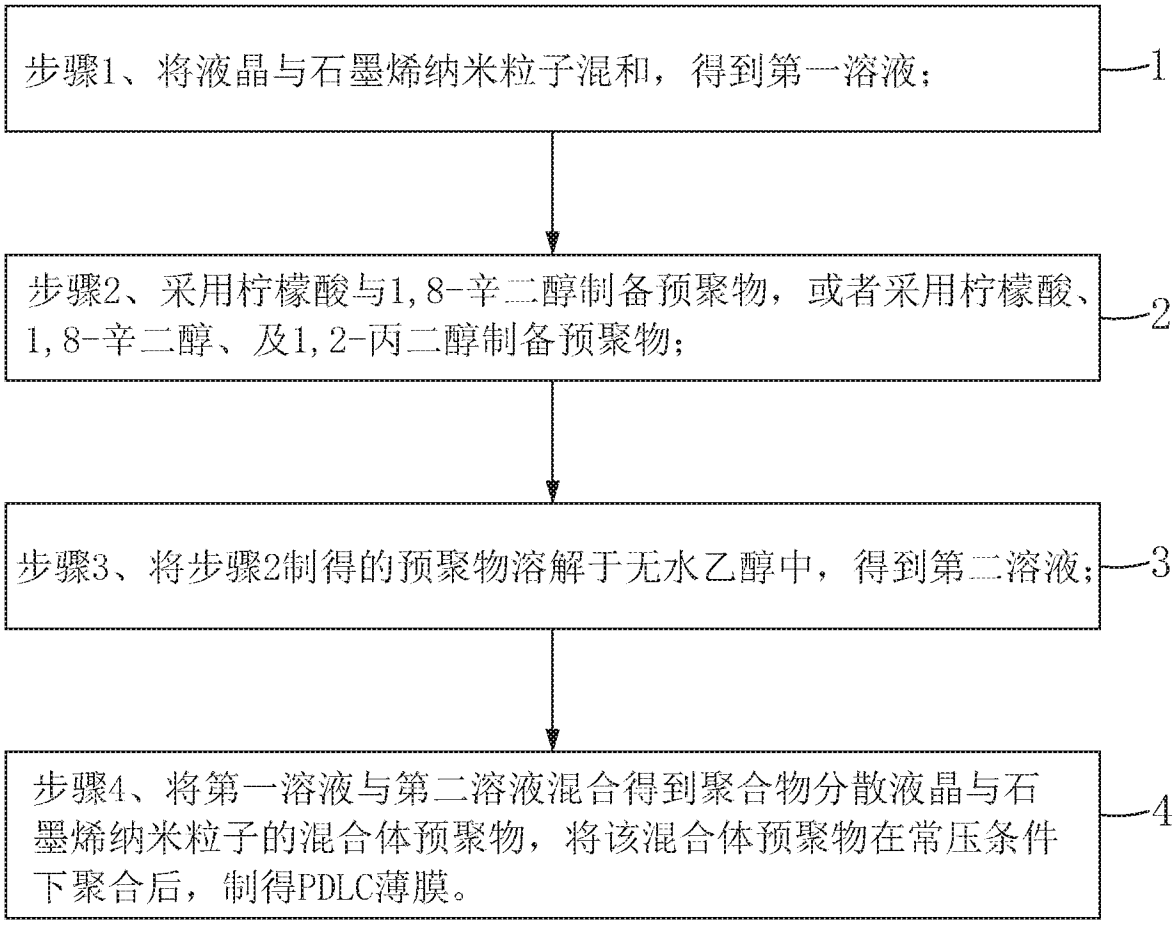

步骤1、将液晶与石墨烯纳米粒子混和，得到第一溶液；
1
步骤2、采用柠檬酸与1,8-辛二醇制备预聚物，或者采用柠檬酸、1,8-辛二醇、及1,2-丙二醇制备预聚物；
2
步骤3、将步骤2制得的预聚物溶解于无水乙醇中，得到第二溶液；
3
步骤4、将第一溶液与第二溶液混合得到聚合物分散液晶与石墨烯纳米粒子的混合体预聚物，将该混合体预聚物在常压条件下聚合后，制得PDLC薄膜。
4

图1

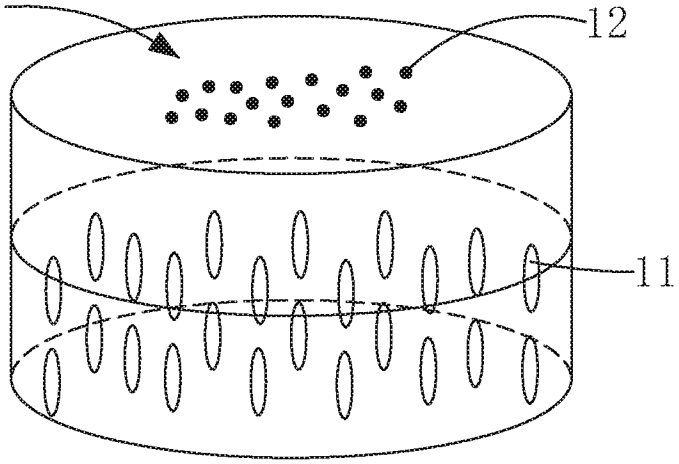


图2

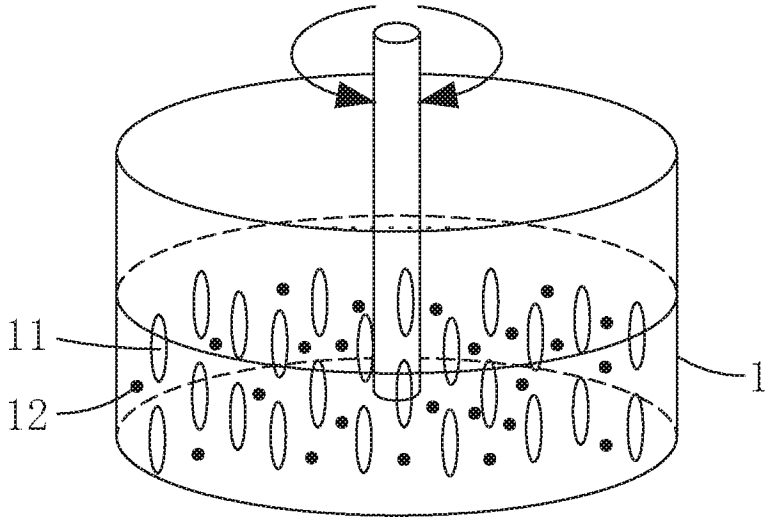


图3

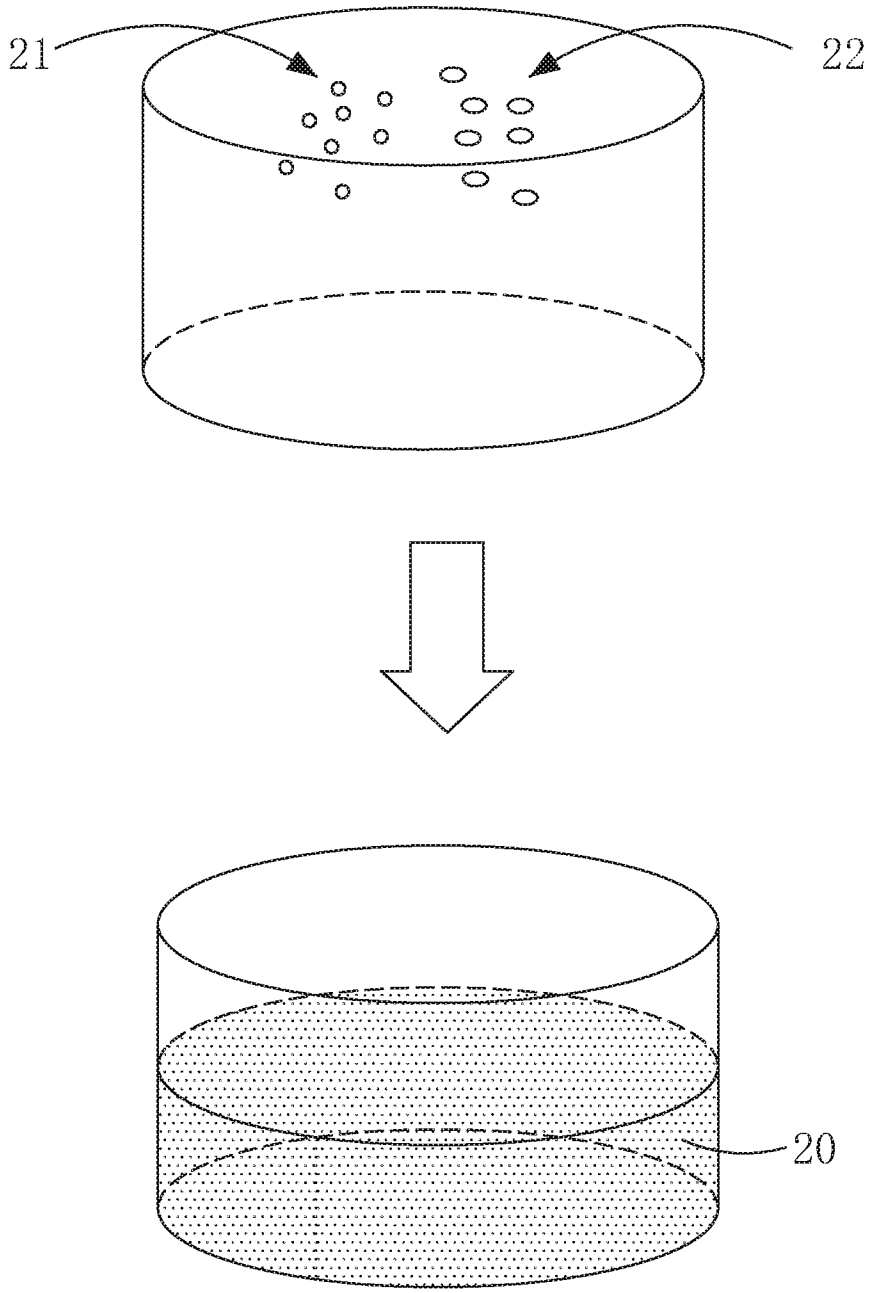


图4

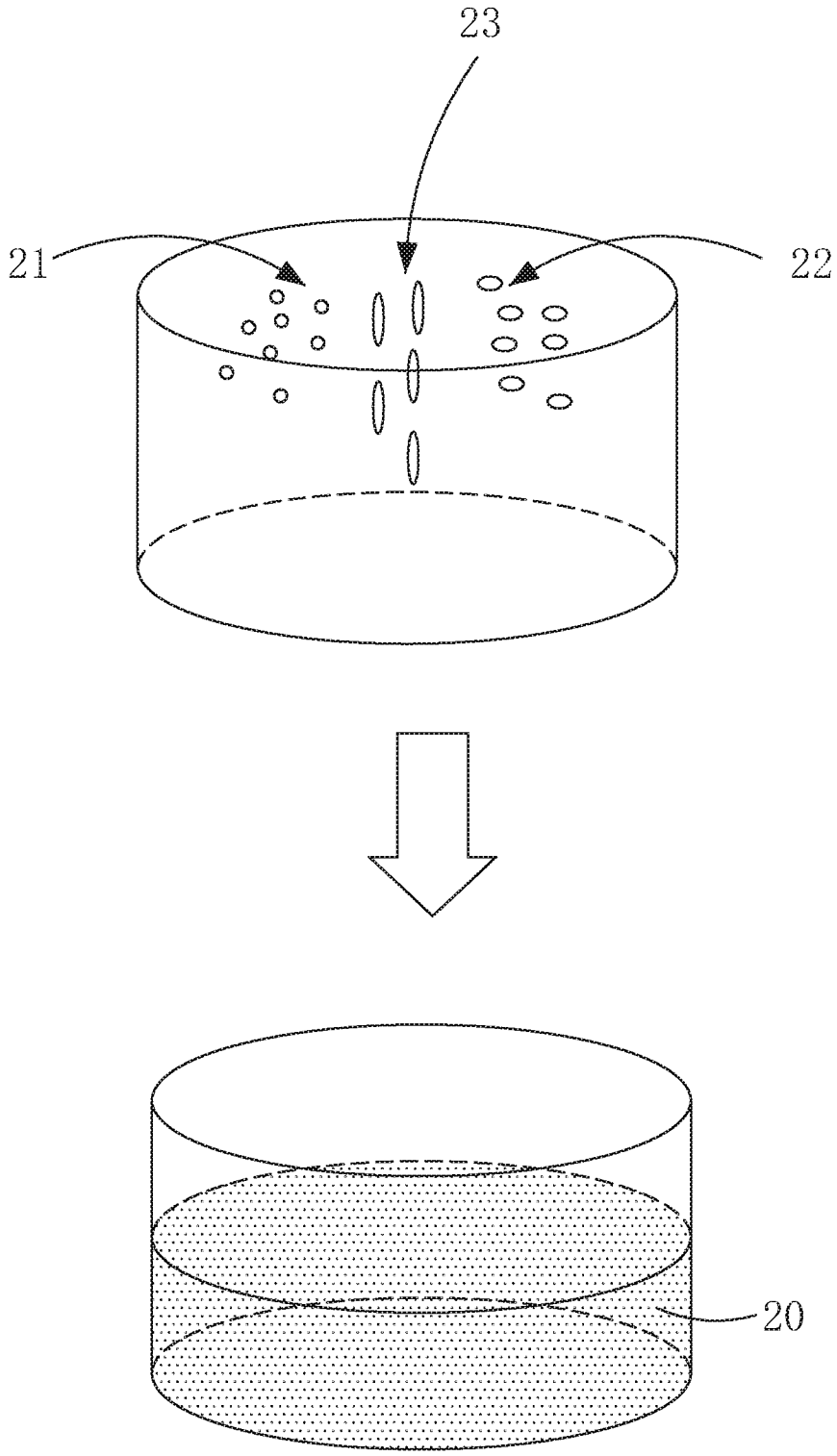


图5

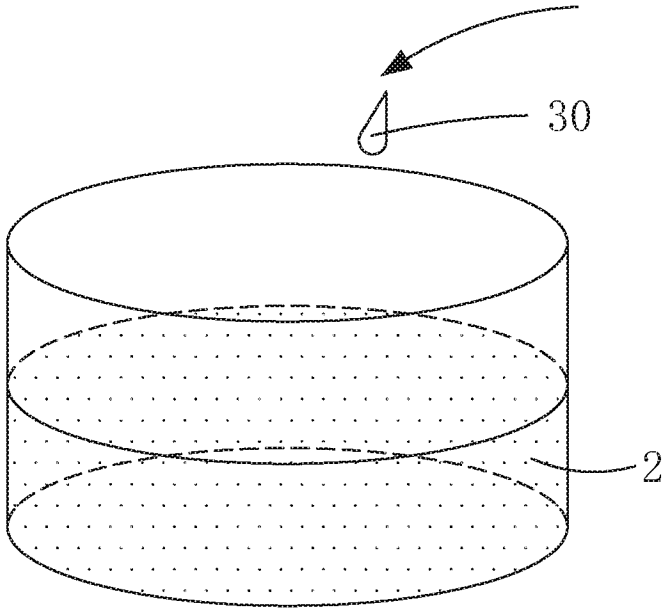


图6

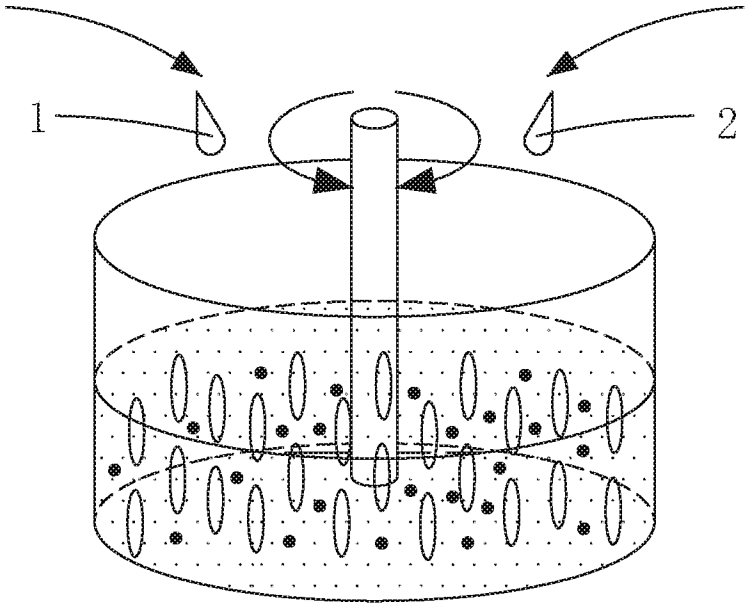


图7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/098637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F 1/1334 (2006.01) i; C08L 67/02 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1, C08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; TWABS; WPI; EPODOC; CNKI; CNTXT; TWTXT; ISI Web of Knowledge: liquid crystal, polymer, dispers+, graphene, nano, citric acid, citrate, octylene glycol, propylene glycol, dielectricity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104698668 A (BEIJING 359 INVESTMENT CO., LTD.), 10 June 2015 (10.06.2015), the whole document	1-16
A	WO 2014064432 A1 (CAMBRIDGE ENTPR LTD.), 01 May 2014 (01.05.2014), the whole document	1-16
A	WO 2015069188 A1 (UNIV SINGAPORE), 14 May 2015 (14.05.2015), the whole document	1-16
A	YU, Li et al., "Photomechanical Response of Polymer-Dispersed Liquid Crystals/Graphene Oxide Nanocomposites", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY C, vol.2, no.40, 01 August 2014 (01.08.2014), ISSN: 2050-7526, pages 8501-8506	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 July 2016 (15.07.2016)	**02 August 2016 (02.08.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **HE, Lili** Telephone No.: (86-10) **62085644**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/098637

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BYUNG, K.K. et al., "Effect of Graphene Doping of Holographic Polymer-Dispersed Liquid Crystals", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol.50, no.7, 01 April 2012 (01.04.2012), ISSN: 0887-624X, pages 1418-1423	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/098637

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104698668 A	10 June 2015	None	
WO 2014064432 A1	01 May 2014	JP 2015537074 A	24 December 2015
		US 2015337145 A1	26 November 2015
		EP 2909277 A1	26 August 2015
		GB 201218952 D0	05 December 2012
WO 2015069188 A1	14 May 2015	CA 2929872 A1	14 May 2015

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2015/098637

A. 主题的分类

G02F 1/1334(2006.01)i；C08L 67/02(2006.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G02F1，C08

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS;TWABS;WPI;EPODOC;CNKI;CNTXT;TWTXT;ISI Web of Knowledge: 液晶, 聚合物, 分散, 石墨烯, 纳米, 柠檬酸, 枸橼酸, 辛二醇, 丙二醇, liquid crystal, polymer, dispers+, graphene, nano, citric acid, citrate, octylene glycol, propylene glycol, dielectricity

C. 相关文件

类型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104698668 A (北京三五九投资有限公司) 2015年 6月 10日 (2015-06-10) 全文	1-16
A	WO 2014064432 A1 (CAMBRIDGE ENTPR LTD) 2014年 5月 1日 (2014-05-01) 全文	1-16
A	WO 2015069188 A1 (UNIV SINGAPORE) 2015年 5月 14日 (2015-05-14) 全文	1-16
A	YU， Li等. "Photomechanical response of polymer-dispersed liquid crystals/graphene oxide nanocomposites" *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY C,* 第2卷，第40期，2014年 8月 1日 (2014-08-01)， ISSN：2050-7526, 第8501-8506页	1-16

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2016年 7月 15日	2016年 8月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	何莉莉
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62085644

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	BYUNG，Kyu Kim等. "Effect of graphene doping of holographic polymer-dispersed liquid crystals" *Journal of Polymer Science， Part A: Polymer Chemistry,* 第50卷，第7期，2012年 4月 1日 (2012-04-01)， ISSN：0887-624X, 第1418-1423页	1-16

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/098637

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104698668	A	2015年6月10日	无			
WO	2014064432	A1	2014年5月1日	JP	2015537074	A	2015年12月24日
				US	2015337145	A1	2015年11月26日
				EP	2909277	A1	2015年8月26日
				GB	201218952	D0	2012年12月5日
WO	2015069188	A1	2015年5月14日	CA	2929872	A1	2015年5月14日