

纳米二氧化硅增强液晶复合凝胶

李倩^①, 毕曙光^①, 赵东旭^①, 廖永贵^{①②*}, 解孝林^{①②*}

① 华中科技大学化学与化工学院, 能量转换与储存材料化学教育部重点实验室, 武汉 430074;

② 华中科技大学国家防伪工程技术研究中心, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: ygliao@mail.hust.edu.cn; xlxie@mail.hust.edu.cn

2016-01-05 收稿, 2016-01-28 修回, 2016-01-29 接受, 2016-03-10 网络版发表

国家自然科学基金(51373060, 51433002)和教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0174)资助

摘要 柔软的微环境是赋予液晶分子对外场快速响应的基本要求之一, 但纯液晶材料却无任何力学强度, 限制了其进一步应用. 本文将粒径为150 nm的二氧化硅引入由向列相液晶4-正戊基-4'-氰基联苯(5CB)和凝胶因子亚苄基山梨醇(DBS)组成的液晶物理凝胶中, 通过纳米SiO₂与DBS的协同效应来凝胶液晶, 大幅度提高了所形成的复合凝胶网络的储能模量. 采用差示扫描量热仪(DSC)、偏光显微镜(POM)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、流变仪和液晶显示参数测试仪等手段研究了液晶复合凝胶的相转变行为、形貌结构、流变和电光特性. 结果表明, 固定DBS含量为2.0%(质量分数, 下同)时, 与未加纳米粒子的液晶凝胶相比, 随着纳米SiO₂含量的增加, 复合凝胶网络由纤维结构转变为类似球晶结构, 其储能模量 G' 呈先增后减的趋势, 当SiO₂含量为2.0%时达到最大值 1.5×10^5 Pa, 其阈值电压和关闭时间最大增幅不超过1和2倍. 当二氧化硅添加量仅为0.5%时, 复合凝胶的 G' 即可达 10^5 Pa, 提高了1个数量级, 其阈值电压和关闭时间也分别只增加了46%和63%. 此研究为进一步拓展此类材料在自支撑电光器件等领域的应用提供了新思路.

关键词 纳米二氧化硅, 液晶物理凝胶, 自支撑行为, 电光特性

液晶在一维或二维远程有序的独特结构使其可在力、电或磁等外场作用下取向, 广泛应用于显示^[1]、光学与电光器件^[2~5]、有序模板^[6]、生物检测^[7,8]等领域. 柔软的微环境是赋予液晶分子对外场快速响应的基本要求之一, 但纯液晶材料却无任何力学强度, 限制了其进一步应用. 如何获得兼具快速刺激响应和高强度的液晶材料是拓展其应用领域的关键.

近年来, 自组装已经成为构建纳米功能结构的强大工具, 尤其是由有机小分子形成的超分子凝胶, 已广泛应用于电光器件、有机-无机杂化材料、组织工程等领域^[9]. 液晶物理凝胶是一类新颖的刺激-响应、热可逆软固体材料, 由凝胶因子通过非共价相互作用自组装形成三维网络, 并通过毛细作用力将液

晶“锚定”而成^[10,11], 在大面积、超薄、柔性的光散射型电光显示、信息存储和高端防伪等领域应用前景广阔. 然而, 此类材料较低的强度导致其耐电压性低和抗剪切力弱, 并最终影响实际应用. 例如, 嵌段共聚物形成的液晶物理凝胶强度低, 自支撑性差, 含量达5%(质量分数, 下同)时, 储能模量 G' 低于 10^2 Pa^[12]. 通过调节咪唑基负离子表面活性剂在含乙基硝酸盐的混合溶剂中的比例, 所得凝胶强度可达 10^5 Pa, 但所需含量需要40%^[13]. Bhattacharjee等人^[14]所制得的三重杂化凝胶在最合适的比例时, 其模量也只有 10^3 Pa.

另外, 通过调节凝胶因子的分子结构或者与其他凝胶因子、嵌段共聚物或者无机纳米颗粒等协同效

引用格式: 李倩, 毕曙光, 赵东旭, 等. 纳米二氧化硅增强液晶复合凝胶. 科学通报, 2016, 61: 2155–2162

Li Q, Bi S G, Zhao D X, et al. Nano-silica enhanced liquid-crystalline composite gels (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2155–2162, doi: 10.1360/N972016-00004

应来凝胶各向同性的诸多有机溶剂和水,可有效提高杂化凝胶网络的强度.如本课题组^[15]采用二(对甲基苄叉)山梨醇(MDBS)和二(3,4-二甲基苄叉)山梨醇(DMDBS)代替常用的亚苄基山梨醇(DBS)凝胶因子可提高向列相液晶4-正戊基-4'-氰基联苯(5CB)的凝胶能力,当添加1.5%的凝胶因子时,物理凝胶的储能模量可达到 10^4 Pa以上. Krishnan等人^[16]通过同时加入小分子凝胶因子和三嵌段共聚物制备了杂化凝胶,共聚物自组装形成的高弹性胶束网络和小分子凝胶因子形成的高强度纤维网络,共同增强了有机凝胶体系的稳定性. Basrur等人^[17]使用无机纳米 SiO_2 颗粒可使山梨醇衍生物凝胶网络的 G' 高达 10^6 Pa.

本文将纳米二氧化硅粒子引入液晶物理凝胶体系,通过纳米粒子与凝胶因子的协同效应来凝胶液晶.当纳米粒子添加量适当时,所制得的液晶物理凝胶的储能模量可由 10^4 提高到 10^5 Pa,且阈值电压和关闭时间增加不大.

1 实验

(i) 试剂. 正硅酸四乙酯、乙醇、氨水、正己烷购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯. DBS购于上海高朗化工科技有限公司,纯度大于98%;向列相液晶4-正戊基-4'-氰基联苯(5CB, $T_{\text{IN}}=35^\circ\text{C}$)购自石家庄科润显示材料有限公司;氧化铟锡(ITO)玻璃,购自飞优特科技(深圳)有限公司.

(ii) 样品制备. 粒径为150 nm的纳米 SiO_2 根据Stöber方法合成,将330 mL乙醇、11 mL氨水和110 mL去离子水置于500 mL烧瓶中,在室温下剧烈搅拌0.5 h,迅速加入20 mL的正硅酸四乙酯,剧烈搅拌24 h.反应结束后经离心、乙醇反复洗涤,得到的纳米粒子在 50°C 下真空干燥.

增强型液晶复合凝胶的制备:本课题组^[15]之前的研究表明,凝胶因子DBS含量低时凝胶呈纤维织构,含量高时呈类似球晶织构,DBS凝胶的模量随DBS含量的增加呈S形,含量接近2.0%时模量出现平台值,继续增大DBS的量,模量也不会继续增大.基于此,本文将固定凝胶因子DBS的含量为2.0%.具体制备方法如下:将一定量的纳米 SiO_2 加入到液晶5CB中, 30°C 下超声波辅助分散得到均匀分散的5CB/纳米 SiO_2 分散液,再向其中加入凝胶因子DBS,超声分散10 min后,剧烈搅拌下于 150°C 加热直至凝胶因子完全溶解在液晶中,最后静置自然冷却至室温,即得

到纳米 SiO_2 增强的液晶复合凝胶.

(iii) 表征. 差示扫描量热仪(DSC, TA, Q2000):取5~8 mg样品于样品盘中,设置升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,由室温升至 145°C ,恒温3 min,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 20°C 并恒温3 min,重复上述步骤,取第2次降温过程的数据进行研究.

偏光显微镜(POM, Axio Scope. Al, Carl Zeiss):将已制备好的不同纳米 SiO_2 含量的液晶复合凝胶加热至溶液状态,趁热滴至洁净的载玻片上,迅速盖上已预热的盖玻片,冷却至室温,形成凝胶薄膜.设置热台的升温速率、恒温时间及降温速率与DSC测试条件保持一致,在偏光下采集照片.

旋转流变仪(MCR302, Anton-Paar):将0.5~1.0 g不同纳米 SiO_2 含量的液晶复合凝胶置于旋转流变仪的平板上,升温至 145°C 使样品完全溶解.再降温至 20°C 并恒温10 min,使凝胶过程更加充分,选择合适的转子进行测试.

液晶器件参数综合测试仪(LCT-5016C, 北方液晶工程开发中心):将凝胶样品加热至溶液状态,趁热灌入到厚度约为10 μm ,具有ITO导电层的液晶盒中,在交流电压下进行液晶物理凝胶光散射型的电光特性参数及在电场下响应时间的测试.

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Sirion200, 荷兰FEI公司):将凝胶加热至透明溶液,趁热滴至用无水乙醇洗净的硅片上,冷却至室温后将其在正己烷中浸泡48 h除去液晶,室温干燥形成干凝胶,喷铂后进行观察,加速电压为10 kV.

2 结果与讨论

2.1 液晶复合凝胶的相转变行为

图1(a)是固定DBS含量为2.0%,不同纳米 SiO_2 含量的5CB/DBS/ SiO_2 复合凝胶的DSC降温曲线.这些凝胶都存在2个相转变峰,对应着各向同性-向列相转变和溶胶-凝胶的转变.体系的各向同性-向列相转变温度(T_{IN})约为 $32\pm 1.2^\circ\text{C}$,与纯液晶的 T_{IN} 基本一致,且几乎不随 SiO_2 含量的变化而变化,说明体系中液晶与5CB和 SiO_2 均只存在物理相互作用,与之前报道的5CB/DBS体系^[15]一样,为典型的液晶物理凝胶体系,这也有利于液晶分子在电磁场作用下的响应^[18].溶胶-凝胶的转变温度(T_{SG})则随着 SiO_2 含量增加呈现先增大后减小的趋势.可能原因为:当 SiO_2 含量比较

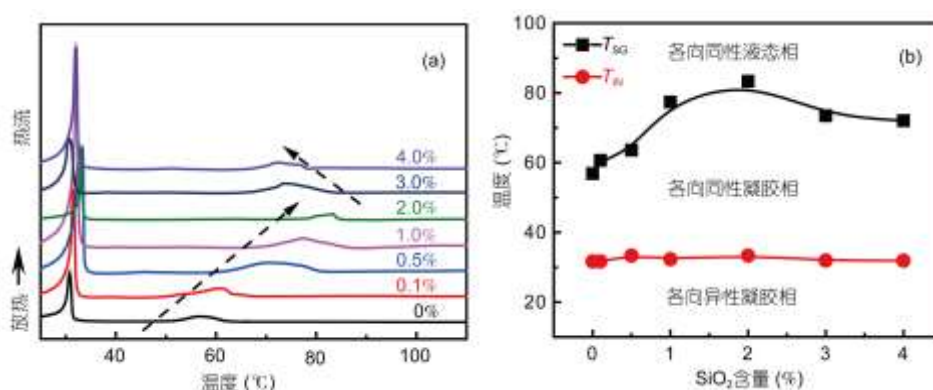


图1 (网络版彩色)不同SiO₂含量 5CB/DBS/SiO₂复合凝胶的降温DSC曲线(a)及相图(b). DBS含量固定为2.0%

Figure 1 (Color online) The second cooling DSC curves (a) and phase diagram (b) of 5CB/DBS/SiO₂ composite gels with different SiO₂ contents. The content of DBS was fixed at 2.0 wt%

低时, 均匀分散的SiO₂倾向于与凝胶因子DBS发生协同作用, 共同凝胶液晶5CB, 使复合凝胶的 T_{SG} 逐渐升高; 但当SiO₂含量太高、如达到3.0%甚至更高时, 由于SiO₂自身易团聚, 影响乃至破坏DBS纤维网络的形成, 最终导致复合体系 T_{SG} 的下降. 此结果将会在今后的形貌结构研究中得到进一步证实. 将不同SiO₂含量的5CB/DBS/SiO₂凝胶所对应的 T_{IN} 和 T_{SG} 绘制在一张图上, 即可得到该体系的相图, 如图1(b)所示.

2.2 液晶复合凝胶的形貌表征

图2为不同SiO₂含量的5CB/DBS/SiO₂复合凝胶的偏光显微镜图片. 由图可知, 在正交偏振光下, 所有凝胶均呈现出强烈的双折射现象, 表明SiO₂和凝胶因子形成的三维网络没有损害液晶5CB的各向异性^[15]. 当SiO₂含量低于2.0%时, 液晶凝胶的形貌和未添加SiO₂时一样, 呈现为致密的纤维结构. 而当含量为3.0%或者更大时, 呈现出类似球晶的机构. 其形成原因可能为: 降温过程中, DBS和SiO₂自组装逐渐形成纤维, 而随着SiO₂含量的增加, 一方面过量的SiO₂会在一定程度上阻碍纤维的纵向生长, 促使纤维倾向于向四周发散生长; 另一方面由于SiO₂表面存在大量的羟基, 与DBS一起通过自组装形成纤维, 等同于提高了凝胶因子的浓度, 当DBS和SiO₂的总浓度超过某一临界值, 所形成的纤维进行分叉, 进而形成类似球晶机构. 在此复合凝胶中, 由于DBS的结晶能力较弱, 即使这种类似球晶机构的网络在高于液晶的清亮点温度以上已经形成, 在偏光显微镜下也难以观察到; 只有当温度进一步下降到液晶的清

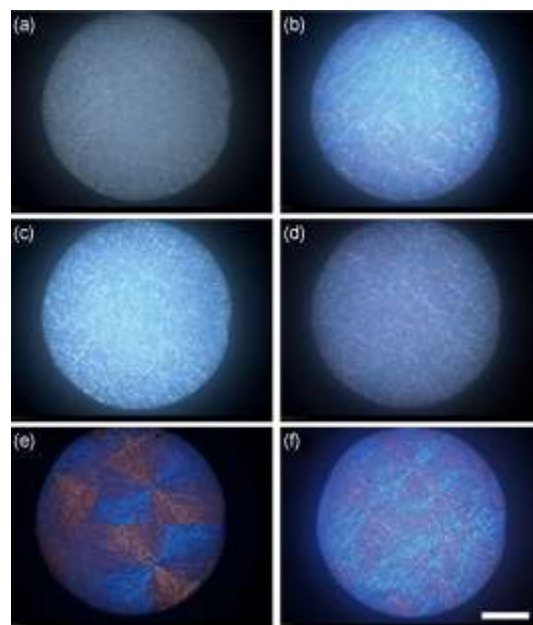


图2 (网络版彩色)不同SiO₂含量的 5CB/DBS/SiO₂复合凝胶的偏光显微镜图. SiO₂含量: (a) 0; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 2.0%; (e) 3.0%; (f) 4.0%. 标尺为500 μm

Figure 2 (Color online) POM photographs of 5CB/DBS/SiO₂ composite gels with different SiO₂ contents: (a) 0; (b) 0.5wt%; (c) 1.0wt%; (d) 2.0wt%; (e) 3.0wt%; (f) 4.0wt%. The scale bar is 500 μm

亮点以下, 整个凝胶网络才能在双折射的液晶分子环境下被瞬间“点亮”, 最终呈现出类似球晶的机构. 这一结果与我们前期未添加SiO₂的5CB/DBS体系一致, 只有当DBS含量为3.0%下才出现类似球晶机构^[15]. 这种由纤维机构向类似球晶机构的转变, 会进一步影响凝胶网络的流变和电光特性^[19-21].

由图3(a)可知, 由Stöber方法合成的SiO₂尺寸均一、粒径约为150 nm. 对于不同SiO₂含量的5CB/DBS/

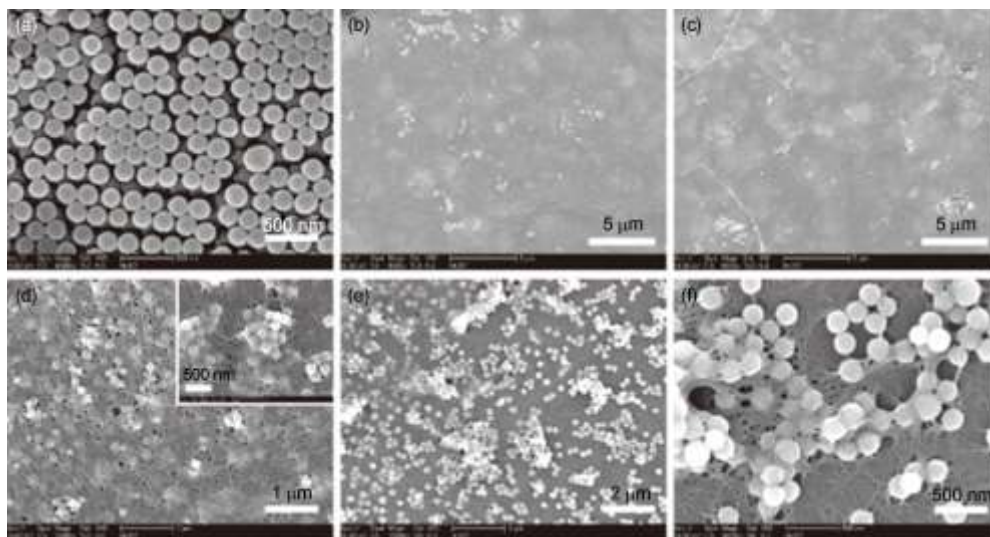


图3 SiO_2 粒子(a)和不同 SiO_2 含量的5CB/DBS/ SiO_2 复合凝胶选择性除去液晶后的干凝胶的扫描电子显微镜图片(b)~(f). 复合凝胶中 SiO_2 含量为(b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 2.0%; (e) 3.0%; (f) 4.0%

Figure 3 FE-SEM images of SiO_2 particles prepared by Stober method (a) and the xerogels of 5CB/DBS/ SiO_2 after removing LC hosts by *n*-hexane (b)~(f). Silica contents were (b) 0.5wt%; (c) 1.0wt%; (d) 2.0wt%; (e) 3.0wt%; (f) 4.0wt%

SiO_2 复合凝胶,经正己烷浸泡48 h,液晶5CB基本被选择性泡出来,所剩下的DBS/ SiO_2 干凝胶的扫描电子显微镜图片如图3(b)~(f).显然,干凝胶中均存在互相缠绕的自组装纳米纤维形成的三维网络.在 SiO_2 含量<3.0%时, SiO_2 粒子几乎是包埋在DBS网络中,为增强复合凝胶的力学性能提供了基础.当 SiO_2 含量 $\geq 3.0\%$ 时, SiO_2 易于团聚并游离于DBS形成的网络之外,将进一步阻碍DBS网络的形成,最终影响凝胶体系的生成,从而降低体系的 T_{SG} ,还可能会影响到体系的力学性能;同时,仔细观察图3(e)和(f),可以发现, SiO_2 粒子的团聚体与DBS网络之间的空隙、 SiO_2 团聚体内部粒子之间的空隙均有所增大,这将会严重影响到体系的电光特性.

2.3 液晶复合凝胶的动态流变行为

图4(a)是不同纳米 SiO_2 含量的液晶物理复合凝胶的动态流变曲线.由图可知,与不含 SiO_2 的5CB/DBS体系比较,添加 SiO_2 粒子后的复合凝胶的储能模量 G' 均有一定程度的提高,且在角频率为0.1~100 rad/s范围内为不依赖频率的一个平台,表现为类固体的弹性响应.随着无机粒子含量的增加,复合体系 G' 呈现出一个先增后降的趋势,如图4(b)所示.当 SiO_2 含量仅添加0.5%时,复合凝胶的 G' 就可达到 10^5 Pa,提高了1个数量级,显示出良好的自支撑能力.此含量

比达到同等强度的单分散二肽类液晶凝胶因子浓度低3倍^[22],比聚合物微球作为凝胶因子的浓度低至少5倍^[23,24].仅添加少量的纳米 SiO_2 颗粒,即可较大幅度地提高复合凝胶体系的强度,可能原因为:一方面是由于纳米 SiO_2 自身的强度较高,且均匀分散于凝胶体系中,起到无机粒子增强的作用;另一方面是纳米 SiO_2 粒子表面存在大量的羟基,易与DBS纤维表面形成氢键^[17],对纤维网络起到协同增强的作用,有效增强了纤维网络的整体强度.这两个作用在 SiO_2 含量为2.0%的时候达到最大效果,复合凝胶体系的 G' 为最大值 1.5×10^5 Pa.然而,当 SiO_2 的含量进一步增加时,其在凝胶中的分散性变差、易于团聚,一定程度上阻碍了DBS网络的完整性,降低了体系的强度.进一步分析原因可能是因为分子的自组装形成凝胶网络一般经历了从微观到宏观尺度的三个识别过程:一级结构(埃到纳米尺度)是分子水平上的识别,主要进行的是凝胶因子一维或二维的各向异性聚集;二级结构(纳米到微米尺度)是形成聚集态,形态有胶束、纤维、囊泡、管或片等,主要受分子结构的影响;三级结构(微米至毫米尺度),由二级结构形成的聚集态相互作用形成网络结构.重要的是,三个识别过程都需要有适当的距离,才能相互作用形成网络结构,并且最后看是否能够通过表面张力和毛细作用将溶剂“锚定”在网络中形成凝胶,如果不

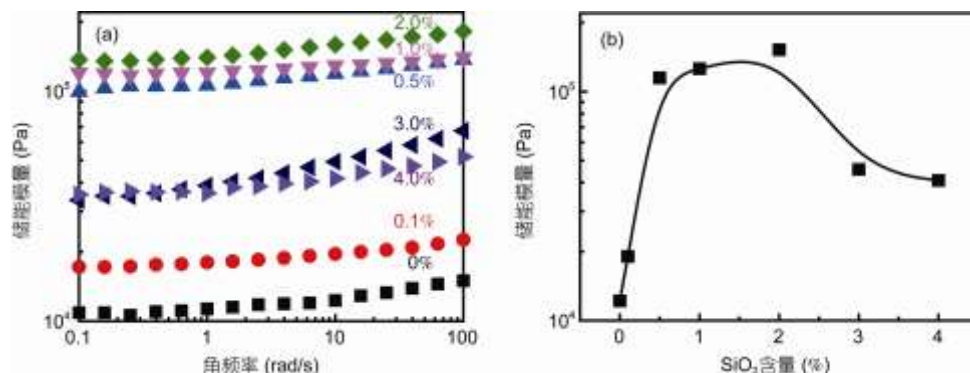


图4 (网络版彩色)不同纳米 SiO_2 含量的 5CB/DBS/ SiO_2 复合凝胶的频率扫描曲线

Figure 4 (Color online) The frequency sweep curves with different SiO_2 contents for 5CB/DBS/ SiO_2 composite gels

能,那么纤维或其他的聚集体则会从溶液中析出,则不能形成凝胶^[25]. 本文的 SiO_2 为纳米级别,当含量较大时,可能会在形成三级结构中对聚集体的相互作用有阻碍作用,导致网络的缠结点变少,物理交联点之间的距离变长,一定程度上削弱凝胶的强度. 在凝胶化过程中,通过调控凝胶网络的拓扑结构,如从类似球晶织构变为纤维织构,可有效增加凝胶体系的模量^[19]. 本工作中,当 SiO_2 含量由低含量增加到3.0%以上时,图2(b)~(f)偏光显微镜图片显示,凝胶体系由纤维织构转变为类似球晶织构,这种类似球晶结构无法进一步增加凝胶体系的强度. 有意思的是,其 G' 值仍然远高于没有添加 SiO_2 的液晶物理凝胶. 可见,通过简单的物理复合,可有效提高液晶物理凝胶的自支撑性能.

2.4 液晶复合凝胶的电光特性

复合凝胶中相分离的纤维网络结构可用于制备

无需偏振片的光散射型电光器件^[26]. 不同 SiO_2 含量的复合凝胶的透过率和施加电压曲线及电场响应曲线如图5所示,复合凝胶的阈值电压 V_{th} ,饱和电压 V_{sat} ,开态时间 τ_{on} 和关闭时间 τ_{off} 归纳于表1中. 由图5可知,所有的凝胶都能表现出光散射状态(OFF,未施加电场)和透明状态(ON,施加电场)之间的电光转换. 相对于未添加 SiO_2 的5CB/DBS体系,复合凝胶的 V_{th} 和 V_{sat} 均略有上升,但二者都未超过未添加纳米粒子的凝胶的1倍,可能是无机纳米粒子对液晶在电场下的取向起物理阻碍作用所致. 有趣的是,对于 G' 达到 10^5 Pa的含 SiO_2 为0.5%的复合凝胶,其 V_{th} 也仅由未添加 SiO_2 的1.3增加为1.9 V/ μm ,只增加46%. 复合凝胶的 τ_{off} 随着纳米粒子含量的增加呈现先增后减的趋势,也未超出未添加纳米粒子的凝胶的2倍. 值得一提的是,含 SiO_2 为0.5%的复合凝胶的 τ_{off} 为40.0 ms,仅比未添加 SiO_2 的24.5 ms增加了63%. 液晶微区尺寸、液晶与纤维网络的界面面积对液晶器件的光散射

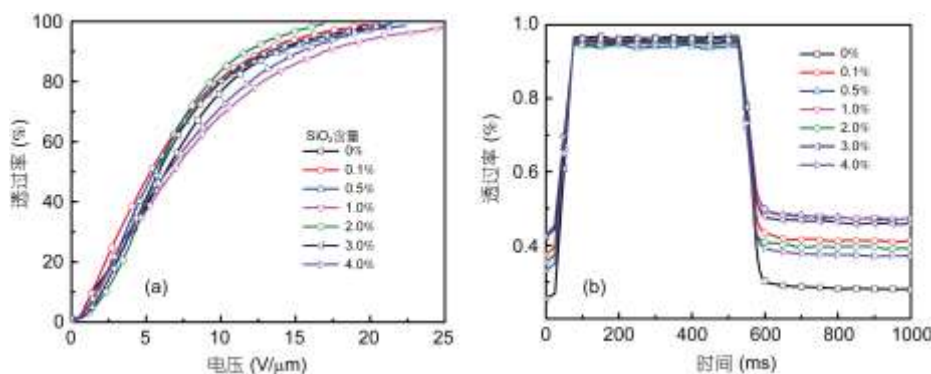


图5 (网络版彩色)不同 SiO_2 含量的 5CB/DBS/ SiO_2 复合凝胶的透过率和施加电压曲线(a)及电场响应曲线(b)

Figure 5 (Color online) The electro-optical switching (a) and responses (b) of 5CB/DBS/ SiO_2 composite gels with different SiO_2 contents

表1 不同SiO₂含量的5CB/DBS/SiO₂复合凝胶的电光特性Table 1 Electro-optical properties of 5CB/DBS/SiO₂ composite gels with different SiO₂ contents

SiO ₂ 含量(%)	0	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
$V_{th}(V/\mu m)$	1.3	1.4	1.9	1.7	2.4	2.0	1.7
$V_{sat}(V/\mu m)$	12.5	12.8	14.1	16.6	11.7	13.0	15.3
$\tau_{on}(ms)$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
$\tau_{off}(ms)$	24.5	32.5	40.0	70.0	62.0	24.5	19.5

和响应时间起决定作用^[27]。由图2和3复合凝胶的微观结构可知,当SiO₂的含量<3.0%时,纳米粒子与DBS纤维网络结合较紧密,空隙较小,液晶微滴尺寸较小,受网络阻碍较大, τ_{off} 增加;但随着无机纳米粒子含量的进一步增加至3.0%以上时, SiO₂粒子易于团聚并破坏了DBS网络结构的完整性,其团聚体与DBS网络之间的空隙、SiO₂团聚体内部粒子之间的空隙均有所增大,液晶微滴尺寸较大,导致复合凝胶的 τ_{off} 有所降低,甚至比不含SiO₂的5CB/DBS凝胶的还低。而由于仪器精度原因, τ_{on} 几乎观察不到变化,为1.5 ms。

3 结论

本文将纳米二氧化硅粒子引入到液晶物理凝胶5CB/DBS中,通过纳米粒子与凝胶因子DBS之间的协同效应来共同凝胶向列相液晶5CB。只需加入少量的纳米SiO₂,所制得的液晶复合凝胶的储能模量由10⁴ Pa提高到10⁵ Pa以上;与此同时,与未添加纳米粒子的液晶物理凝胶相比,复合凝胶的阈值电压和关闭时间只分别增加了不到1倍和2倍。此研究为进一步拓展液晶材料在自支撑电光器件等领域的应用提供了新思路。

参考文献

- Kawamoto H. The history of liquid-crystal displays. *Proc IEEE*, 2002, 90: 460–500
- Coles H, Morris S. Liquid-crystal lasers. *Nat Photon*, 2010, 4: 676–685
- Lagerwall J P F, Scalia G. A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and micro-technology. *Curr Appl Phys*, 2012, 12: 1387–1412
- Yeh N, Yeh P. Organic solar cells: Their developments and potentials. *Renew Sust Energ Rev*, 2013, 21: 421–431
- O'Neill M, Kelly S M. Ordered materials for organic electronics and photonics. *Adv Mater*, 2011, 23: 566–584
- Liu Y, Goebel J, Yin Y. Templated synthesis of nanostructured materials. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2610–2653
- Woltman S J. Liquid-crystal materials find a new order in biomedical applications. *Nat Mater*, 2007, 6: 6929–6938
- Gupta V K. Optical amplification of ligand-receptor binding using liquid crystals. *Science*, 1998, 279: 2077–2080
- Banerjee S, Das R K, Maitra U. Supramolecular gels “in action”. *J Mater Chem*, 2009, 19: 6649–6687
- Kato T, Hirai Y, Nakaso S, et al. Liquid-crystalline physical gels. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 1857–1867
- Sangeetha N M, Maitra U. Supramolecular gels: Functions and uses. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 821–836
- Kempe M D, Verduzco R, Scruggs N R, et al. Rheological study of structural transitions in triblock copolymers in a liquid crystal solvent. *Soft Matter*, 2006, 2: 422–431
- Cheng N, Hu Q, Bi Y, et al. Gels and lyotropic liquid crystals: Using an imidazolium-based cationic surfactant in binary solvents. *Langmuir*, 2014, 30: 9076–9084
- Bhattacharjee S, Samanta S K, Moitra P, et al. Nanocomposite made of an oligo(*p*-phenylenevinylene)-based trihybrid thixotropic metallo(organo)gel comprising nanoscale metal-organic particles, carbon nanohorns, and silver nanoparticles. *Chem Eur J*, 2015, 21: 5467–5476
- Bi S, Peng H, Long S, et al. High modulus and low-voltage driving nematic liquid-crystalline physical gels for light-scattering displays. *Soft Matter*, 2013, 9: 7718–7725
- Krishnan A S, Vargantwar P H, Spontak R J. Thermorheological behavior of coexisting physical networks: Combining SAFIN and SAMIN organogels. *Soft Matter*, 2012, 8: 12025–12033
- Basrur V R, Guo J, Wang C, et al. Synergistic gelation of silica nanoparticles and a sorbitol-based molecular gelator to yield highly-conductive free-standing gel electrolytes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 262–267

- 18 Mizoshita N. Self-aggregation of an amino acid derivative as a route to liquid-crystalline physical gels-faster response to electric fields. *Adv Mater*, 1999, 11: 392–394
- 19 Wang R Y. Architecture of fiber network: From understanding to engineering of molecular gels. *J Phys Chem*, 2006, 110: 25797–25802
- 20 Abe H, Kikuchi H, Hanabusa K, et al. Morphology control of liquid crystalline composite gels based on molecular self-assembling kinetics. *Liq Cryst*, 2003, 30: 1423–1431
- 21 Abe H, Kikuchi H, Hanabusa K, et al. Improvement of light switching contrast of liquid crystalline composite gel by adding polar organic solvent. *Mol Cryst Liq Cryst Sci*, 2003, 399: 43–52
- 22 Nair G G. Soft glass rheology in liquid crystalline gels formed by a monodisperse dipeptide. *J Phys Chem*, 2009, 114: 697–704
- 23 Wood T A. A self-quenched defect glass in a colloid-nematic liquid crystal composite. *Science*, 2011, 334: 79–83
- 24 Yamamoto T, Yoshida M. Viscoelastic and photoresponsive properties of microparticle/liquid-crystal composite gels: Tunable mechanical strength along with rapid-recovery nature and photochemical surface healing using an azobenzene dopant. *Langmuir*, 2012, 28: 8463–8469
- 25 Estroff L A. Water gelation by small organic molecules. *Chem Rev*, 2003, 104: 1201–1217
- 26 Kato T. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures. *Science*, 2002, 295: 2414–2418
- 27 Hirai Y, Mizoshita N, Moriyama M, et al. Self-assembled fibers photopolymerized in nematic liquid crystals: Stable electrooptical switching in light-scattering mode. *Langmuir*, 2009, 25: 8423–8427

Nano-silica enhanced liquid-crystalline composite gels

LI Qian¹, BI ShuGuang¹, ZHAO DongXu¹, LIAO YongGui^{1,2} & XIE XiaoLin^{1,2}

¹Key Laboratory of Material Chemistry for Energy Conversion and Storage, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

²National Anti-counterfeit Engineering Research Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Soft micro-environment is one of the most important requirements for fast responses of liquid crystals (LCs) to external stimuli; however, the drawback of poor mechanical properties for LCs limits their further applications. In this work, the storage modulus (G') of the LC physical gels, nematic 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) and 1,3:2,4-di-*O*-benzylidene-D-sorbitol (DBS), has been greatly enhanced by the addition of nano-silica into physical gels. The composite gels are formed through the synergistic effects of the nanoparticle and the gelator. The phase transition behaviors, morphologies, dynamic rheological behaviors and electro-optical properties of the composite gels were investigated using differential scanning calorimeter, polarized optical microscope and field emission scanning electron microscope, rheometer and LCD parameter tester, respectively. Compared with the LC physical gel without nano-silica, with the increase of nano-silica content from 0.1wt% to 4.0wt% at a fixed DBS content of 2.0wt%, the network texture of composite gels was changed from nano-fibrillar to spherulite-like. The G' increased firstly and then decreased with a maximum value of 1.5×10^5 Pa at the nano-silica content of 2.0wt%. The threshold voltage (V_{th}) and the off time (τ_{off}) increased within 1 time and 2 times, respectively. When the amount of nano-silica was only 0.5wt%, the G' of the composite gel was improved to 10^5 Pa, an order of magnitude higher than the gel without nanoparticles. Meanwhile, its V_{th} and τ_{off} only increased 46% and 63%, respectively. This work opens a new window to the applications of LCs with excellent self-supporting ability and fast switch responses.

nano-silica, liquid crystalline gel, self-supporting ability, electro-optical properties

doi: 10.1360/N972016-00004