

青年园地

# 基于“丝瓜络”3D 凝胶网络超强液晶物理凝胶的可拉伸光散射显示器件

陈 思, 童晓倩, 何荟文, 王 旭

(浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014)

**摘 要:** 将一种具有自组装特性的新型 POSS 核凝胶因子添加到含有偶氮苯光响应剂的液晶基体中, 获得具有高  $T_{\text{ag}}$  (凝胶-溶胶转变温度) 和抗张强度的超强液晶物理凝胶。偶氮苯光响应剂赋予该液晶物理凝胶波长响应特性, 液晶基体赋予其温度响应特性, 所获液晶物理凝胶不同的响应状态之间具有显著的对比度差异, 使其无需使用传统液晶显示器中必不可少的偏振片也能显示出清晰的图像信息。偏振片的省去极大地简化了显示器件的结构, 使得该液晶物理凝胶超强的力学性能得以充分利用, 用以制备一种新型的可拉伸液晶显示器件, 该显示器件在拉伸到原始长度的 145% 时仍能清晰地显示原有的图像信息。由于该器件的制备过程简单, 可以通过包括滴涂、旋涂以及高温喷涂等在内的传统加工工艺制备获得, 相信全拉伸型液晶显示器件在将来可以获得广泛的应用。

**关键词:** 可拉伸; 液晶光散射显示器件; 超分子液晶凝胶; POSS 核树枝状大分子

**中图分类号:** O648.17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)05-0361-04

## Stretchable Light Scattering Display Based on Super Strong Liquid Crystalline Physical Gels with Special Loofah-Like 3D Gel Networks

CHEN Si, TONG Xiaoqian, HE Huiwen, WANG Xu

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** A novel kind of super strong liquid crystalline physical gel with high  $T_{\text{ag}}$  (gel-sol transition temperature) and tensile strength is reported in this paper, which is obtained from adding a new kind of POSS-core dendrimers into host liquid crystals with photoresponsive agents containing azo-chromophores. The azo-photoresponsive agents provide the liquid crystalline physical gel photo-response properties and the host liquid crystals provide the liquid crystalline physical gel thermo-response properties. So that the result liquid crystalline physical gels show clear contrast differences at different phases, so that polarizers in the devices could be abandoned to greatly simplify the device structures. Combining with the strong mechanical properties of the supramolecular liquid crystalline gels, a novel kind of stretchable liquid crystalline light scattering display is prepared in this paper, which can clearly show the original image information even be stretched to 145% times of the original length. Considering the preparation process of such device is quite simple, and traditional processing methods including dispensing coating, spin coating and high temperature spray coating are all suitable to be used, we believe such kind of stretchable liquid crystalline displays will get extensive application in the future.

**Key words:** stretchable; liquid crystalline light scattering displays; supramolecular liquid crystalline gels; POSS core dendrimer

收稿日期: 2015-11-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51173167, 21004052);  
浙江省自然科学基金资助项目(LY14E030003,  
LY14E030004)

通讯作者: 陈 思, 女, 1982 年生, 副教授, 硕士生导师,  
Email: chensi@zjut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.05.05

## 1 前 言

液晶化合物因其特有的光、电、磁、热等的刺激-响应特性, 在日常生活中获得广泛应用, 最为突出的是其在显示材料领域的应用。时至今日, 柔性显示材料对人们而言已经不是新闻<sup>[1]</sup>, 而具有可拉伸特性的显示材

料也已见诸报道<sup>[2]</sup>。可拉伸显示器件在新一代智能通讯设备、可穿戴电子设备、体内或体表用生物医药设备以及可植入显示设备等领域都有广泛的应用<sup>[3-5]</sup>。本文将一类具有超强自组装性质的 POSS 核树枝状凝胶因子加入到含有偶氮苯类光响应剂的 LC 基体中, 获得新型兼具力学特性与多重响应性的超分子液晶凝胶, 并利用该超分子液晶凝胶的溶胶-凝胶转变, 将其涂覆到柔性基底上, 创新性地获得可拉伸液晶光散射器件。

2 实验

2.1 原料和仪器

所使用原料和仪器如表 1 和表 2 所示。

表 1 实验原料  
Table 1 Raw Materials

Name	Purity	Manufacturer
4,4'-Diethoxyazobenzene (Azo)	97%	Alfa Aesar (China) Chemical Co., Ltd.
Clear Flex®95		Smooth-On, USA
POSS-G1-BOC <sup>[6]</sup>		Made by our lab
5CB		Shijiazhuang Kerun Display Material Co., Ltd.

表 2 表征测试仪器  
Table 2 Characterization instruments

Name	Type	Manufacturer
Controlled-stress rheometer	MCR302	MCR302, Anton Paar, Austria
Emission scanning electron microscope	S-4700	Hitachi, Japan
UV irradiation	CREE B-530	Send nits

2.2 制备方法

**柔性基底的制备** 将 Clear Flex®95 中 A 和 B 以 1: 1.5 (质量比) 均匀混合, 抽真空 12 min, 在 150 ℃ 下成膜。

**超分子液晶凝胶的制备** 液晶物理凝胶 (LC gel) 以含 5% (质量分数) 偶氮苯化合物 Azo/5CB 主客复配体系为液晶基体, 在各向同性温度下 (150 ℃) 掺入 0.5% (质量分数) 树枝状凝胶因子 POSS-G1-BOC, 经物理震荡、搅拌等方法待其互溶。

**可拉伸液晶光散射器件的制备** 将超分子液晶凝胶涂覆到柔性基底上, 并利用波长为 365 nm 紫外光照射获得透明度不同的光散射器件。随后将其固定于自制拉伸台, 手动匀速旋转, 进行拉伸, 获得对比度高的可拉

伸器件。

3 结果与讨论

作者课题组最新报道了一种新型的以六面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 为核的树枝状凝胶因子, 该凝胶因子能以极低的浓度 ( $\leq 0.5\%$ ) 在许多常用有机溶剂中形成具有独特“丝瓜络”形貌的三维 (3D) 连续网络, 此种特殊形貌赋予所得有机凝胶较强的机械强度<sup>[6]</sup>。从其干凝胶样品的 SEM 照片 (图 1a)、TEM 照片 (图 1b) 和 AFM 照片 (图 1c) 中均可清晰地看到, 这种全新的“丝瓜络”网络形貌是由连续并带有分叉的纤维聚集而成; 放大的 AFM 照片 (图 1d) 进一步证实, 一支较粗的母纤维分叉获得两支较细的子纤维, 所获的独特“Y”型节点由连续纤维构成。相对于传统的离散纤维之间的弱相互作用力, 这种特殊的组装方式赋予了所得的“丝瓜络”3D 凝胶网络更强的束缚溶剂分子的能力, 更大的凝胶强度以及更高的热稳定性。当我们用液晶客体分子代替常用有机溶剂后, 虽然与文献<sup>[7]</sup>中报道的情况类似, 由于用正己烷洗脱液晶客体分子继而干燥带来了干凝胶网络的坍塌, 凝胶网络的尺度也由于客体分子的变化而发生改变, 但从 SEM 照片 (图 1e) 仍然能清楚地看到该干凝胶网络依然为典型的丝瓜络 3D 立体结构。在液晶客体分子中获得丝瓜络 3D 凝胶网络使得制备机械性能较强的超分子液晶凝胶成为可能。

在现有的研究基础上, 作者课题组尝试将此类以 POSS 为核的六面体八臂凝胶因子 (POSS-G1-BOC) 加入到含有 5% (质量分数) 偶氮苯类光响应剂 (2Azo2) 的液晶客体分子 5CB 中 (所有材料结构式如图 2 所示), 获得新型兼具力学特性与多重响应性的超分子液晶凝胶。由于 POSS-G1-BOC 特殊的结构及强大的自组装能力, 所得的超分子液晶凝胶相对于已报道的液晶凝胶, 无论是在力学性质、凝胶行为、凝胶性质还是响应性方面, 均具有显著的优势。

如图 3 所示, 即使在最低凝胶因子浓度下 (0.3%), 该超分子液晶凝胶的溶胶-凝胶转变温度 ( $T_{sol-gel}$ ) 也高达 112 ℃, 比液晶客体分子液晶相-各向同性相转变温度 ( $T_{LC-iso} = 42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 远远高了 70 ℃。当凝胶因子含量为 1.1% 时, 其  $T_{sol-gel}$  更是达到 134 ℃。可见所获超分子液晶凝胶具有显著的热稳定性。

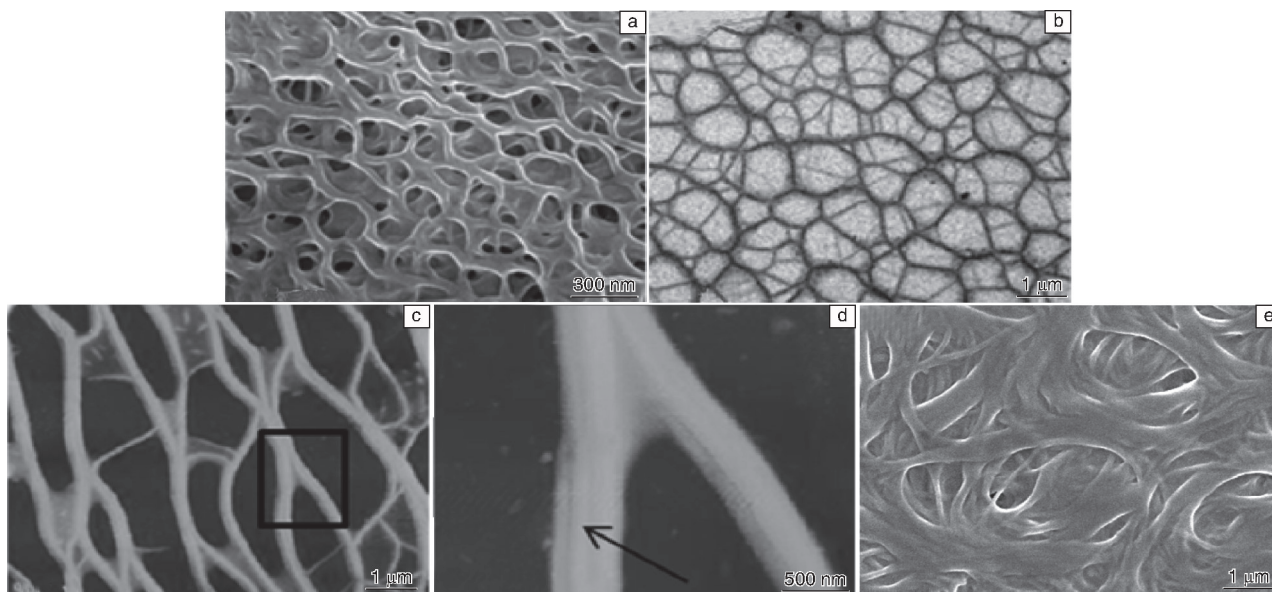


图1 POSS-G1-BOC 在 MMA 中自组装获得凝胶的干凝胶网络的微观形貌: (a) SEM 照片, (b) TEM 照片, (c) AFM 照片, (d) 是 (c) 图中方框部分的放大图, (e) POSS-G1-BOC 在液晶客体分子 2Azo2/5CB 中形成凝胶后用正己烷洗脱后烘干的干凝胶网络 SEM 照片<sup>[57]</sup>

Fig. 1 SEM (a), TEM (b), and AFM (c) images of the loofah-like xerogel network morphology obtained in MMA (0.5 wt%); (d) is the partial enlarge figure of (c); and SEM image of the loofah-like xerogel network morphology obtained in LC host (0.5 wt%) (e)

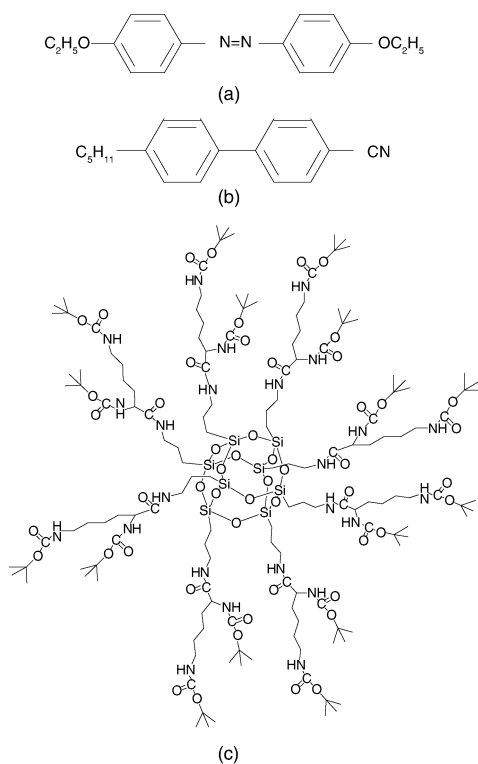


图2 光响应剂 2Azo2 (a)、基体液晶 5CB (b) 以及凝胶因子 POSS-G1-BOC (c) 的结构式

Fig. 2 The structures of photoresponsive chromophore (2Azo2) (a), the host liquid crystal (5CB) (b) and POSS based dendrimer gelator (POSS-Lys) (c)

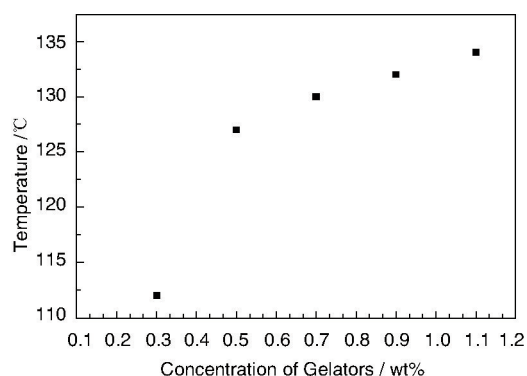


图3 超分子液晶凝胶  $T_{sol-gel}$  与凝胶因子浓度的关系

Fig. 3 Phase diagram of LC gels

获得的超分子液晶凝胶在凝胶因子浓度仅有文献报道的 1/40 情况下, 其可承受的凝胶-溶胶转变应变 (如图 4a 所示) 约为 Wood T 等人 2011 年在 Science<sup>[8]</sup> 上报道 (如图 4b 所示) 的 50 倍, 这种超强的凝胶转变应变是在动态流变学环境下测量获得的。也就是说, 该超分子液晶凝胶在较高的应变施加下仍能够保持自身凝胶的状态, 而不发生凝胶-溶胶转变, 这种特性赋予其动态机械强度, 为制备可拉伸显示器件提供了可能。

利用这种特性, LC 显示器件在拉伸高达原始长度 145% 时, 仍能显示清晰的图像信息, 如图 5 所示。

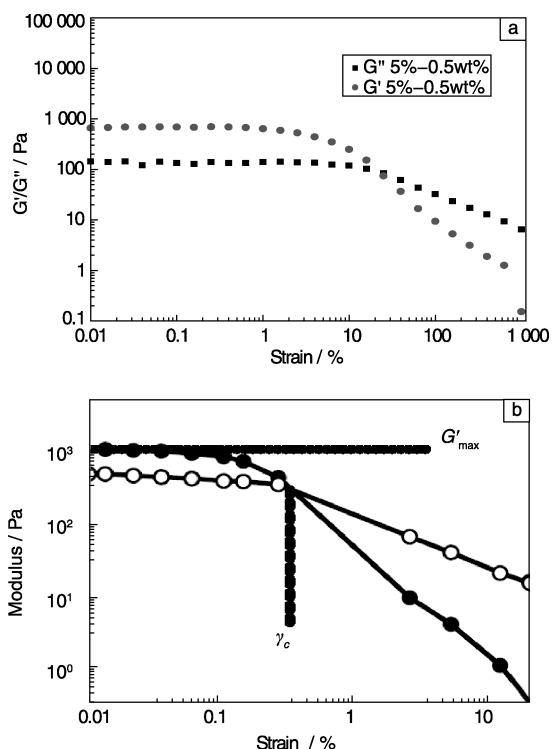


图 4 超分子液晶凝胶动态流变应变扫描结果: (a) 本文中的超分子液晶凝胶 (0.5 wt%); (b) 文献报道的液晶凝胶<sup>[8]</sup>。扫描角频率为 6.28 rad/s

Fig. 4 Dynamic rheological measurement of storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  versus strain at angular frequency of 6.28 rad/s for: (a) as-prepared gel (0.5 wt%) and (b) gel in ref. [8]

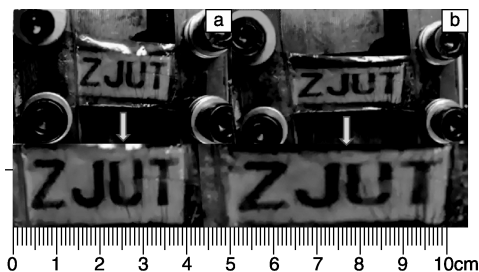


图 5 拉伸视频截图: (a) 原始有效长度为 3.5 cm 时, (b) 拉伸到原来长度的 145% (有效长度为 5.1 cm)

Fig. 5 The screenshots of the initial state of the display with an effective length of 3.5 cm (a) and the LC display is stretched up to 145% of its original length with an effective length of 5.1 cm (b)

## 4 结 论

本文通过添加少量 ( $< 0.5\%$ , 质量分数) 具有自组装特性的新型 POSS 核凝胶因子于含 5% (质量分数) 偶氮苯光响应剂 Azo/5CB 液晶基体中, 获得具有高  $T_{sg}$  (凝胶-溶胶转变温度) 和抗张强度的超强液晶物理凝胶。最后把该超强液晶物理凝胶涂覆在可拉伸基体表面, 获得高性能、可拉伸的 LC 光散射显示器件。整个写入过程为非接触式, 使用 365 nm 波长的入射光照射模具, 产生照射区域及非照射区域鲜明的明暗对比, 在室温下显示清晰的应变高达 145% 的图像信息。由于该器件的制备基于溶胶-凝胶过程, 无溶剂, 不需要偏振片, 相对简单。并且可以通过包括滴涂、旋涂以及高温喷涂等在内的传统加工工艺制备获得, 相信全拉伸型液晶显示器件在将来可以获得广泛的应用。

## 参考文献 References

- [1] Zhou Lisong, Wang Alfred, Wu Shengchu, *et al. Applied Physics Letters* [J], 2006, 88 (8): 083502-083502-3.
- [2] Liang Jiajie, Li Lu, Niu Xiaofan, *et al. Nature Photonics* [J], 2013, 7 (10): 817-824.
- [3] Yan Chaoyi, Kang Wenbin, Wang Jiangxin, *et al. ACS Nano* [J], 2014, 8 (1): 316-322.
- [4] White M S, Kaltenbrunner M, Glow E D, *et al. Nature Photonics* [J], 2013, 7 (2): 811-816.
- [5] Liang Jiajie, Li Lu, Tong Kwing, *et al. ACS Nano* [J], 2014, 8 (2): 1590-1600.
- [6] Tang Guodong, Chen Si, Ye Feng, *et al. Chemical Communications* [J], 2014, 50 (54): 7180-7183.
- [7] Castles F, Morris S M, Hung J M C, *et al. Nature Materials* [J], 2014, 13 (8): 817-821.
- [8] Wood T, Lintuvuori J, Schoeld A, *et al. Science* [J], 2011, 334 (6052): 79-83.

(编辑 惠琼)