



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109749756 B

(45) 授权公告日 2022.01.11

(21) 申请号 201711055192.6	C09K 19/52 (2006.01)
(22) 申请日 2017.11.01	(56) 对比文件
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109749756 A	CN 106537234 A, 2017.03.22 CN 1851549 A, 2006.10.25 CN 101382689 A, 2009.03.11 CN 1711489 A, 2005.12.21 WO 2015018663 A1, 2015.02.12 CN 1812886 A, 2006.08.02 CN 102649907 A, 2012.08.29
(43) 申请公布日 2019.05.14	审查员 郭少文
(73) 专利权人 江苏集萃智能液晶科技有限公司 地址 215500 江苏省苏州市常熟市高新技术产业 开发区黄浦江路280号	
(72) 发明人 崔淑贞 帅敏 安然 薛九枝	
(74) 专利代理机构 北京嘉和天工知识产权代理 事务所(普通合伙) 11269 代理人 甘玲 缪策	
(51) Int. Cl. G02F 1/1333 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)	权利要求书2页 说明书7页 附图10页

(54) 发明名称

一种液晶复合材料、制备方法及其液晶手写装置

(57) 摘要

本发明公开一种液晶复合材料,所述液晶复合材料包含:胆甾相液晶及分散在所述胆甾相液晶中的各向异性磁性微粒,其中所述各向异性磁性微粒可随外加磁场改变取向,进一步改变所述胆甾相液晶的分子取向,从而使所述液晶复合材料的性能随外加磁场而改变。本发明还公开了一种制备所述液晶复合材料的方法和应用所述液晶复合材料的液晶手写装置。本发明利用在胆甾相液晶掺杂各向异性的磁性微粒形成液晶复合材料,不仅能增加胆甾相液晶对磁场的敏感度,实现胆甾相液晶在低磁场下的磁光效应,并且能实现液晶复合材料由反射到弱散射状态的转变,实现液晶手写装置的磁擦除功能。

1. 一种液晶手写装置,其特征在于,所述液晶手写装置包括:

第一基板和第二基板,所述第一基板为柔性基板,所述第二基板为黑色设置;以及液晶层,所述液晶层被设置在所述第一基板和所述第二基板之间,所述液晶层包括双稳态的液晶复合材料,

其中,所述液晶复合材料包含:胆甾相液晶,及分散在所述胆甾相液晶中的各向异性磁性微粒,其中所述各向异性磁性微粒可随外加磁场改变取向,进一步改变所述胆甾相液晶的分子取向,从而使所述液晶复合材料的性能随外加磁场而改变;

其中,

所述各向异性磁性微粒的表面进行了修饰,所述修饰的方式包括使用表面活性剂,所述表面活性剂通过物理吸附和化学键连接在所述各向异性磁性微粒的所述表面;

所述液晶复合材料还包括聚合物网络,所述聚合物网络由可聚合单体聚合形成,其中,所述液晶复合材料具有能够反射特定波长入射光的平面织构和对入射光有弱散射的焦锥织构两个稳定状态;

所述液晶手写装置受外加机械力可以使所述液晶层进入所述能够反射特定波长入射光的平面织构的稳定状态,并且,所述液晶层在外加磁场下能够进入所述对入射光有弱散射的焦锥织构的稳定状态。

2. 如权利要求1所述的液晶手写装置,其特征在于,其中所述各向异性磁性微粒的材料包括具有铁磁性的金属、合金和金属氧化物。

3. 如权利要求2所述的液晶手写装置,其特征在于,其中所述各向异性磁性微粒的材料为钕掺杂钡铁氧化物 $Ba_xSc_yFe_zO_{19}$,其中 y 为 $0-0.5$, $x:(y+z)=1:5$ 。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的液晶手写装置,其特征在于,所述各向异性磁性微粒长轴的尺寸不超过1微米。

5. 如权利要求1-3中任一项所述的液晶手写装置,其特征在于,所述各向异性磁性微粒长轴的尺寸不超过500纳米。

6. 如权利要求1-3中任一项所述的液晶手写装置,其特征在于,其中所述各向异性磁性微粒包括纳米片、纳米棒、纳米管和纳米盘。

7. 如权利要求1所述的液晶手写装置,其特征在于,制备所述液晶复合材料的方法包括:

制备所述各向异性磁性微粒;

对所述各向异性磁性微粒进行表面修饰,所述表面修饰包括使用所述表面活性剂,所述表面活性剂通过物理吸附和化学键连接在所述各向异性磁性微粒的所述表面;

将表面修饰过的所述各向异性磁性微粒分散在胆甾相液晶材料中,形成所述液晶复合材料;以及

加入聚合物单体和聚合反应引发剂,聚合形成所述聚合物网络,其中所述液晶复合材料具有能够反射特定波长入射光的平面织构和对入射光有弱散射的焦锥织构两个稳定状态。

8. 如权利要求7所述的液晶手写装置,其特征在于,其中所述聚合的方法包括光聚合或热聚合。

9. 如权利要求1所述的液晶手写装置,其特征在于,所述液晶手写装置还包括第一电极

和第二电极,其中所述第一电极被设置在所述第一基板和所述液晶层之间,所述第二电极被设置在所述第二基板和所述液晶层之间,其中,所述液晶手写装置受外加机械力可以使所述液晶层进入所述能够反射特定波长入射光的平面织构的稳定状态,并且,所述液晶层在外加磁场下能够进入所述对入射光有弱散射的焦锥织构的稳定状态,同时,所述液晶手写装置通过施加电压而使所述液晶层进入所述对入射光有弱散射的焦锥织构的稳定状态。

一种液晶复合材料、制备方法及其液晶手写装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶复合材料,特别涉及一种磁控的液晶复合材料。本发明还涉及一种制备所述液晶复合材料的方法及一种应用所述液晶复合材料的液晶手写装置。

背景技术

[0002] 液晶作为一种具有流动性的各向异性材料,易受电场、磁场、热、机械力等外力刺激以改变分子排列取向,从而实现其对光的调节。其中,液晶材料因其优异的电光效应可实现高清晰度、高图像容量的快速响应效果,已广泛应用在显示领域,形成现已成熟的液晶显示产业。然而,这种用电驱动的液晶显示材料势必为显示面板的制作带来工艺复杂、成本高、良率低等问题。

[0003] 相对于影响液晶分子排列取向的其他因素,由于传统液晶材料通常为抗磁性材料,其磁场的影响比较弱,所以相比于电光效应,液晶的磁光效应要微弱得多。一般液晶的磁化率只有 10^{-7} 数量级,相当于施加 $1\text{V}/\mu\text{m}$ 的阈值电压驱动液晶所达到的效果,需要施加 10^4Gs 的磁场才能实现同样的驱动效果。相较于只有 0.5Gs 的地磁场,这个磁场强度显然太大。这就意味着通过外加磁场来控制液晶分子的平均取向而实现光调制十分困难,所以液晶的磁光效应一直没有应用在实际中。近年来,已有关于分子型磁性液晶的研究的报道,其通过向液晶分子上引入磁性自由基(自旋体系)来增大液晶材料磁化率,但是效果不理想,分子不但会失去液晶性能,而且对外磁场并不敏感。

[0004] 在液晶显示领域,基于双稳态液晶的手写装置由于不需持续供电维持显示,具有能耗低、快速全擦除、便携性佳等优点,从而得到广泛的应用。这种液晶手写装置利用聚合物分散胆甾相液晶具有可反射特定波长入射光的平面织构和散射入射光的焦锥织构这两个稳态,达到手写装置的书写和擦除的效果。但是传统的液晶书写装置仍然需要电场驱动液晶分子进行稳态的转换,且只能进行全部擦除,局部擦除功能仍是难以逾越的技术障碍。

[0005] 因此,需要提供一种磁性液晶材料,不仅能增加胆甾相液晶对磁场的敏感度,实现胆甾相液晶在低磁场下的磁光效应,并且能实现磁性液晶材料由反射到散射状态的转变,实现应用其的液晶手写装置的全部及局部磁擦除功能。

发明内容

[0006] 发明目的:针对现有技术的缺陷,本发明的目的在于提供一种液晶复合材料,所述液晶复合材料能增加胆甾相液晶对磁场的敏感度,实现胆甾相液晶在低磁场下的磁光效应,并且能实现液晶复合材料由反射到散射状态的转变,其应用于液晶手写装置可实现全部及局部磁擦除功能。本发明的另一目的在于提供一种制备所述液晶复合材料的方法及包括所述液晶复合材料的液晶手写装置。

[0007] 技术方案:

[0008] 本发明提供一种液晶复合材料,所述液晶复合材料包含:胆甾相液晶及分散在所述胆甾相液晶中的各向异性磁性微粒,其中所述各向异性磁性微粒可随着外加磁场改变自

身取向,进一步改变所述胆甾相液晶的分子取向,从而使所述液晶复合材料的性能随外加磁场而改变。

[0009] 在一些实施方案中,所述各向异性磁性微粒的材料包括具有铁磁性的金属、合金和金属氧化物。在进一步优选实施方案中,所述各向异性磁性微粒的材料为钽掺杂钡铁氧化物 $Ba_xSc_yFe_zO_{19}$,其中 y 为 $0-0.5$, $x:(y+z)=1:5$ 。

[0010] 在优选实施方案中,所述液晶复合材料还包括聚合物网络,所述聚合物网络由可聚合单体聚合形成。

[0011] 在一些实施方案中,所述各向异性微粒包括纳米片、纳米棒、纳米管和纳米盘,长轴的尺寸不超过1微米。在优选的实施方案中,所述各向异性微粒长轴的尺寸不超过500纳米。

[0012] 在一些实施方案中,所述各向异性磁性微粒的表面进行了修饰,以确保所述胆甾相液晶分子在所述表面附近按照预设的方向取向。在优选实施方案中,所述修饰的方式包括使用表面活性剂,所述表面活性剂可通过物理吸附和/或化学键连接在所述各向异性磁性微粒的表面。在可选实施方案中,所述修饰的方式还包括使用脂类或硅烷偶联剂。

[0013] 本发明的另一方面提供一种制备上述液晶复合材料的方法,包括:制备各向异性磁性微粒;对所述各向异性磁性微粒进行表面修饰;将表面修饰过的各向异性磁性微粒分散在胆甾相液晶材料中,形成所述液晶复合材料。在优选实施方案中,所述方法还包括:加入聚合物单体和聚合反应引发剂;聚合形成聚合物网络,其中所述液晶复合材料具有能够反射特定波长入射光的液晶平面织构和对入射光有弱散射的焦锥织构这两个稳定状态。聚合方式包括光聚合或热聚合。

[0014] 本发明的另一方面提供一种使用所述双稳态的液晶复合材料的液晶手写装置,所述液晶手写装置包括:第一基板和第二基板,所述第一基板为柔性基板,所述第二基板为黑色设置,包括黑色吸光材料或底部带有黑色吸光层的透明材料;以及液晶层,所述液晶层被设置在所述第一基板和所述第二基板之间,所述液晶层包括双稳态的所述液晶复合材料,其中所述液晶手写装置受外加机械力可以使所述液晶层进入所述能够反射特定波长入射光的平面织构的稳定状态,并且,所述液晶层在外加磁场下能够进入所述对入射光有弱散射的焦锥织构的稳定状态。在一些实施方案中,所述液晶手写装置还包括第一电极和第二电极,其中所述第一电极被设置在所述第一基板和所述液晶层之间,所述第二电极被设置在所述第二基板和所述液晶层之间,其中,所述液晶手写装置受外加机械力可以使所述液晶层进入所述能够反射特定波长入射光的平面织构的稳定状态,并且,所述液晶层在外加磁场下能够进入所述对入射光有弱散射的焦锥织构的稳定状态,同时,所述液晶手写装置通过施加电压而使所述液晶层进入所述对入射光有弱散射的焦锥织构的稳定状态。

[0015] 有益效果:

[0016] 本发明提供一种液晶复合材料,其利用在胆甾相液晶掺杂各向异性的磁性微粒,不仅能增加胆甾相液晶对磁场的敏感度,实现胆甾相液晶在低磁场下的磁光效应。同时,将所述液晶复合材料应用在液晶手写装置,能实现液晶复合材料由反射到弱散射状态的转变,从而实现液晶手写装置的全部及局部磁擦除功能。

附图说明

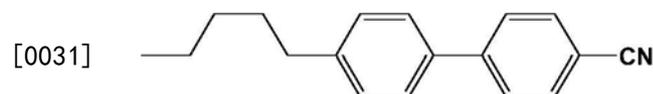
- [0017] 通过参照对本发明的实施方案的图示说明可以更好地理解本发明,其中:
- [0018] 图1是根据本发明实施方案的一种包含纳米片的液晶复合材料的结构示意图。
- [0019] 图2是包含纳米片的液晶复合材料在外加磁场作用下的工作原理示意图。
- [0020] 图3是根据本发明实施方案的液晶复合材料的结构示意图。
- [0021] 图4是根据本发明实施方案的另一种包含纳米棒的液晶复合材料的结构示意图。
- [0022] 图5是包含纳米棒的液晶复合材料在外加磁场作用下的工作原理示意图。
- [0023] 图6是制备液晶复合材料的方法流程示意图。
- [0024] 图7是应用液晶复合材料的液晶手写装置的结构示意图。
- [0025] 图8是应用液晶复合材料的液晶手写装置的工作原理示意图。
- [0026] 图9是液晶手写装置的局部磁擦除效果示意图。
- [0027] 图10是根据本发明实施例的液晶复合材料在外加磁场作用下产生变化的显微镜示意图。

具体实施方式

[0028] 在以下的描述中,为了达到解释说明的目的以对本发明有一个全面的认识,阐述了大量的具体细节,然而,很明显的,对本领域技术人员而言,无需这些具体细节也可以实现本发明。在其他示例中,公知的结构和装置在方框图表中示出。在这方面,所举的说明性的示例实施方案仅为了说明,并不对本发明造成限制。因此,本发明的保护范围并不受上述具体实施方案所限,仅以权利要求书的范围为准。

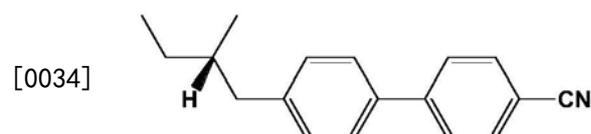
[0029] 本文中所使用的缩写列表:

[0030] 5CB:4-氰基-4'-戊基联苯



[0032] DBSa: 十二烷基苯磺酸

[0033] CB15:



[0035] 本发明公开一种液晶复合材料,由各向异性磁性微粒和胆甾相液晶组成。各向异性磁性微粒分散在胆甾相液晶中。由于磁性微粒具有各向异性的形状及由此而产生的各向异性的磁响应,其本身可随着外加磁场改变取向,从而带动其附近的液晶分子的排列取向,进而改变整个液晶复合材料中液晶分子取向,达到液晶复合材料的性能随外加磁场改变的目的。各向异性磁性微粒的材料包括具有铁磁性的金属(如铁、钴、镍)、合金(赫斯勒合金)和金属氧化物(如钐掺杂钡铁氧化物、三氧化二铁等)。为了获得稳定而具有磁响应的液晶复合材料及其在液晶盒中的应用,要求各向异性磁性微粒尺寸不超过1微米,其可以是纳米片(图1)、纳米棒(图3)、纳米管、纳米盘等各向异性的微粒。各向异性磁性微粒的表面可进行特殊的修饰,使其能稳定存在于液晶材料中,且与液晶分子之间具有足够强的相互作用,

使得液晶分子在微粒的表面附近按照预设的方向取向。修饰的方式可包括使用表面活性剂、脂类、或硅烷偶联剂。胆甾相液晶可为胆甾体液晶，也可为手性向列相液晶，即向列相液晶添加手性剂。胆甾体液晶包括胆甾醇和胆甾醇的衍生物。向列相液晶可为市场上常用的向列相液晶，如5CB、E7、SLC1717等，也可以根据需要自行混配。手性剂为液晶行业中用来为液晶材料增加手性的添加剂，如R811、R1011、R5011等。

[0036] 如图1所示，各向异性铁磁性微粒可为纳米片10，纳米片的长轴方向的尺寸在5纳米到200纳米范围内。纳米片的材料为钪掺杂钡铁氧化物 $Ba_xSc_yFe_zO_{19}$ ，其中y可在0-0.5之间变化，且满足 $x:(y+z)=1:5$ 。纳米片10表面用表面活性剂DBSa进行修饰。表面活性剂DBSa通过一个双层结构连接到纳米片10上，其中，第一层DBSa(图中12a)的苯磺酸端通过化学键连接到 $Ba_xSc_yFe_zO_{19}$ 表面，接着第二层DBSa(图中12b)通过物理吸附连接到第一层DBSa上。然后胆甾相液晶分子11通过分子间作用力与第二层DBSa的苯磺酸端相互作用，连接到第二层DBSa上，从而使连接到纳米片上下表面的液晶分子的长轴方向基本上垂直于纳米片10所在的平面13。同时，由于双层长链DBSa的灵活性，使液晶分子与平面13的夹角可在一定范围内调节，有利于螺旋结构的形成。由于纳米片的固有磁偶极矩 M_0 与其所在的平面13垂直，在此情况下，纳米片的固有磁偶极矩 M_0 与液晶分子的平均取向n基本上平行。

[0037] 当此液晶复合材料注入液晶盒中，液晶分子趋向于与液晶盒表面平行排列，从而形成平面态，对一定波长范围内的入射光进行布拉格反射。此时，纳米片在与液晶分子的相互作用以及胆甾相液晶分子扭曲力的作用下，纳米片会在与液晶盒表面平行的平面内旋转，使其所在平面始终垂直于液晶盒表面，如图2(a)所示。当在液晶盒表面施加一个与液晶盒表面垂直的均匀外加磁场 H_{\perp} ，纳米片在外磁场的影响下开始旋转，尽力使其固有磁偶极矩 M_0 与外加磁场平行，以降低外加磁场作用在纳米片固有磁偶极矩上的力矩，从而使纳米片偏离原来基本上垂直于液晶盒表面的状态。胆甾相液晶分子在与纳米片及其表面活性剂的相互作用下改变分子取向，形成液晶的焦锥织构，如图2(b)所示。在此状态下的液晶复合材料对入射光有弱散射性，从而使液晶复合材料从反射态变成散射态，达到使液晶复合材料的性能随外加磁场而改变的目的。

[0038] 在一些实施方案中，液晶复合材料还可包括聚合物网络14，如图3所示。其中聚合物网络14由可聚合单体聚合形成，可进一步稳定液晶复合材料的两个状态：反射特定波长入射光的平面反射态和对入射光有弱散射的焦锥散射态。聚合物单体是与液晶互溶，且可紫外固化或热固化的预聚物，其包括丙烯酸酯类、乙烯基醚类、环氧树脂类的单体，以及紫外固化胶类。

[0039] 在一些实施方案中，各向异性微粒为纳米棒20，如图4所示。纳米棒的材料为 $\gamma-Fe_2O_3$ ，其直径在2到3纳米之间，长度在20到30纳米之间。用油酸(未在图中显示)对纳米棒20进行表面修饰，可使与纳米棒20相连的液晶分子21与其圆柱体侧面基本上垂直，使液晶分子21的平均取向n与纳米棒的固有磁偶极矩 M_0 基本上垂直。当液晶复合材料中的胆甾相液晶处于平面反射态时，纳米棒20的长轴方向基本上与液晶盒表面垂直。这时，在液晶盒表面施加一个与液晶盒表面平行的均匀外加磁场 H_{\parallel} ，如图5所示，纳米棒在外磁场的作用下开始旋转，使其固有磁偶极矩 M_0 与外加磁场平行，以降低外加磁场作用在固有磁偶极矩上的力矩，从而使纳米棒调整其长轴方向与外加磁场方向一致，从而带动液晶复合材料中的胆甾相液晶重新取向，形成焦锥织构，液晶复合材料从反射态变成散射态。

[0040] 如图6所示,液晶复合材料的制备方法包括:制备各向异性磁性微粒,然后对所制备的各向异性磁性微粒进行表面修饰,最后将表面修饰过的各向异性磁性微粒分散在胆甾相液晶材料中,从而形成液晶复合材料。根据各向异性磁性微粒的材料和形状不同,其制备方法有多种,主要包括:热分解法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、微波辅助合成法以及水热合成法。微粒的表面可使用表面活性剂、脂类、或硅烷偶联剂进行修饰,以确保胆甾相液晶分子在微粒表面附近按照预设的方向取向,同时使各向异性磁性微粒能够稳定在液晶材料中。为了进一步稳定液晶复合材料的状态,制备方法还包括加入聚合物单体和聚合反应引发剂,聚合形成聚合物网络。聚合方式包括光聚合或热聚合。聚合形成聚合物网络可以进一步稳定液晶复合材料的两个状态:反射特定波长入射光的平面反射态和对入射光有弱散射的焦锥散射态。聚合物单体可为与液晶互溶,且可紫外固化或热固化的聚合物单体或预聚物,其包括丙烯酸酯类、乙烯基醚类、环氧树脂类的单体,以及紫外固化胶类。

[0041] 在一些实施方案中,磁控写字板是在现有电场擦除的写字板的基础上,采用上述聚合物稳定的液晶复合材料,通过施加静磁场来实现胆甾相液晶分子从反射态到散射态的转变,从而达到全部或局部擦除效果的手写装置。如图7所示,液晶手写装置100包括第一基板101、第二基板102、液晶层103。在可选的实施方案中,液晶手写装置100还可包括第一电极104和第二电极105。第一基板和第二基板互相平行,第一基板101为柔性基板,如PET材料。第二基板102可为柔性基板,也可为硬质材质,如玻璃。同时,第二基板102为黑色设置,其包括黑色吸光材料或底部带有黑色吸光层的透明材料。液晶层103包括液晶复合材料和聚合物网络。由于液晶复合材料中各向异性磁性纳米片的感应磁场方向垂直于其所在平面,在垂直于基板表面的磁场作用下,纳米片倾向于使其所在平面与基板表面平行,从而带动液晶分子偏转,使其长轴几乎垂直于液晶盒表面。与此同时,在手性剂的作用下,向列相液晶分子形成螺旋结构,从而形成如图7所示的稳定的焦锥织构。此稳定状态对通过第一基板101的入射光具有弱散射作用,使入射光主要射向第二基板102,并被其吸收,呈现液晶手写装置的空白状态(黑板)。

[0042] 液晶手写装置的书写工作原理是基于胆甾相液晶材料压力所致的各向异性的流动性。当使用笔尖等物件施加压力在第一基板101上,柔性基板发生形变,胆甾相液晶分子重新取向,压力接触到的柔性基板区域,胆甾相液晶分子形成平面态,如图8(a)所示,从而对一定波长范围内的入射光产生布拉格反射,呈现对应于反射波长范围的颜色,形成手写装置的书写痕迹。同时液晶复合材料中的纳米片在液晶分子的带动下,其所在平面变成与基板表面垂直的状态。之后,使用擦除工具200施加一个小范围内垂直于基板表面的磁场,如图8(b)所示,改变纳米片的取向,使其所在平面再次变成与基板平行的状态,再次带动液晶分子偏转,回到焦锥散射态,起到擦除书写痕迹的效果。由于施加的磁场是小范围的,在聚合物网络的稳定作用下,该磁场范围外的液晶复合材料不会受到影响,从而可达到部分擦除的效果,如图9所示。在可选的实施方案中,也可在第一电极104和第二电极105之间施加电场,使液晶复合材料中的液晶分子直接回到焦锥散射态,从而达到全部擦除的效果。

[0043] 实施例1:钪掺杂钡铁氧化物($Ba_xSc_yFe_zO_{19}$)纳米片的制备、清洗和表面修饰

[0044] 按照下表称取适量的硝酸钡、硝酸铁、硝酸钪,其摩尔比为 $n_{Ba}:n_{Fe}:n_{Sc}=1:4.5:0.5$,加入至100毫升的水热反应皿中,再在反应皿中加入占容器总容量60%的去离子水,搅拌均匀直至硝酸盐全部溶解,使溶液中硝酸根离子总浓度约为0.1M。称取3.84g的氢氧化

钠,加入硝酸盐溶液中,迅速搅拌至氢氧化钠全部溶解,溶液中氢氧根离子与硝酸根离子的摩尔比为16。加入15.28毫克的表面活性剂DBSa。表面活性剂的质量应为合成的纳米片的理论质量的10%。封闭水热反应皿,放入控温炉,以3℃/分钟的速度加热至240℃。自然冷却至室温。

	名称	分子式	质量 (mg)
[0045]	硝酸钡	Ba(NO ₃) ₂	92.24
	硝酸铁	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	641.65
	硝酸钪	Sc(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	54.35 (0.25 结晶水)

[0046] 打开冷却后的反应皿,缓慢去除上层清液,然后将下层含有暗红色沉积物的少量剩余溶液倒入100毫升的离心管,加入去离子水清洗,离心至暗红色沉积物全部沉淀,去除上层清液。重复3次清洗离心分离。加入50毫升去离子水,搅拌并超声震荡均匀,转入玻璃烧瓶,缓慢加入20%的硝酸,至溶液pH值为1.5。再次加入15.28毫克的表面活性剂DBSa,搅拌加热至100℃,恒温保持2.5小时。自然冷却至室温。缓慢去除上层清液,用丙酮清洗离心分离3次,得到表面修饰过的纳米片。敞口置于恒温60℃的真空烘箱,放置10小时以上充分干燥。

[0047] 称取干燥后的纳米片,按1%质量浓度加入正丁醇中,将溶液超声震荡均匀,离心分离去除大颗粒沉淀,保留上层纳米片分散液。通过烘干称重标定纳米片浓度后,将Ba_xSc_yFe_zO₁₉纳米片的正丁醇分散液置于密闭玻璃容器中低温保存。

[0048] 所制的Ba_xSc_yFe_zO₁₉纳米片平均直径尺寸为50纳米,平均厚度为5纳米。其中,纳米片的尺寸及其分布可通过调整反应条件来实现,如在0~0.5的范围内调整钪离子的摩尔比例,或降低反应温度至160℃。

[0049] 实施例2:油酸包覆的纳米棒的制备

[0050] 称取9.125克油酸钠和2.7克六水合氯化铁,将其加入到烧瓶中,并加入20毫升乙醇、15毫升去离子水、15毫升正己烷。将反应物充分溶解后,加热至70℃,并回流4个小时。自然冷却至室温,用梨型分液漏斗将上层正己烷溶液分离,并用去离子水/乙醇混合溶液清洗3次后,用旋转蒸发仪干燥。将得到的浓缩液于70℃真空干燥24小时,得到油质的油酸铁(II)复合体。之后将烘干后的油酸铁(II)复合体与油酸钠以摩尔比1:1一同溶解在二苯醚中,浓度为0.2M。然后以每分钟3.5℃的速率升温1小时,加热完成后将反应体系冷却至室温。加入10毫升的氯仿和20毫升的甲醇使生成的γ-Fe₂O₃纳米棒沉淀,离心分离,用正己烷清洗多次,最后将纳米棒分散在正己烷中。此方法制备的γ-Fe₂O₃纳米棒是由油酸进行表面修饰的,可使其在液晶材料中稳定分散。

[0051] 实施例3:胆甾相液晶复合材料的制备

[0052] 称取适量液晶材料5CB和手性剂CB15,两者质量比为95:5,将混合物搅拌并加热至液晶清亮点以上10-20℃使混合均匀。加入Ba_xSc_yFe_zO₁₉纳米片的正丁醇分散液,使Ba_xSc_yFe_zO₁₉纳米片在混合体系中的质量浓度为0.3%~0.6%。搅拌均匀后敞口置于真空烘箱中,温度保持与之前的加热温度一致。过夜至有机溶剂全部挥发后,快速将样品瓶浸入冰水混合物中,3秒后取出,离心去除纳米片团聚体。提取上层均匀的液晶复合体即为最终成品。样品淬灭时也可在冰水混合物中放置大磁铁,进一步帮助移除纳米片的集聚沉淀。将制得的液晶复合材料置于偏光显微镜下观察,如图10所示,可明显看到液晶复合材料对外加

磁场具有明显反应。图10 (a) 是未加磁场时,图10 (b) 是加了垂直于液晶盒表面的磁场,磁场强度约为20Gs。与未加磁场时的液晶复合材料相比,加了磁场的液晶复合材料产生明显清晰的指纹状图案,其为胆甾相液晶焦锥织构的特征图案。

[0053] 实施例4:双稳态的液晶复合材料的制备

[0054] 称取适量液晶材料5CB和手性剂CB15,两者质量比为95:5,均匀混合后形成胆甾相液晶,然后加入紫外固化胶NOA65,常温混合均匀形成液晶混合物,其中胆甾相液晶和胶的质量比为9:1。将混合物搅拌并加热至液晶清亮点以上10-20℃,混合均匀。加入 $Ba_xSc_yFe_zO_{19}$ 纳米片的正丁醇分散液,使 $Ba_xSc_yFe_zO_{19}$ 纳米片在液晶混合物中的质量浓度为0.3%~0.6%。搅拌均匀后将混合液放置于真空烘箱中,保温在液晶清亮点以上10-20℃至有机溶剂全部挥发后,快速将样品瓶进入冰水混合物中,3秒后取出,离心去除纳米片团聚体,提取上层均匀分散的液晶复合物即为最终产品。将样品常温下通过毛细作用灌入液晶盒中,置于365nm的UV光源下进行固化,辐射强度为 $2.5mW/cm^2$,曝光时间为30分钟。曝光结束后形成具有焦锥态织构的弱散射液晶盒。将样品瓶浸入冰水混合物中时也可在样品瓶下放置大磁铁,进一步帮助移除纳米片的集聚沉淀。制得的液晶复合材料并未发现纳米片有新增的聚集现象,表明新增的聚合物网络对纳米片的分散及其稳定性没有影响。

[0055] 通过以上实施例,可知本发明的液晶复合材料利用在胆甾相液晶掺杂各向异性的磁性微粒,能增加胆甾相液晶对磁场的敏感度,实现胆甾相液晶在低磁场下的磁光效应。同时,将所述液晶复合材料应用在液晶手写装置,能实现液晶复合材料由反射到弱散射状态的转变,从而实现液晶手写装置的全部及局部磁擦除功能。

[0056] 尽管已经在上面以细节描述了数个示例性实施方案,但是所公开的实施方案仅是示例性而非限制性的,并且本领域技术人员将容易意识到,在示例性实施方案中很多其他修改、改动和/或替换是可能的,而不实质偏离本公开的新颖性教导和优点。因此,所有这些修改、改动和/或替换意图被包括在如所附权利要求书所限定的本公开的范围之内。

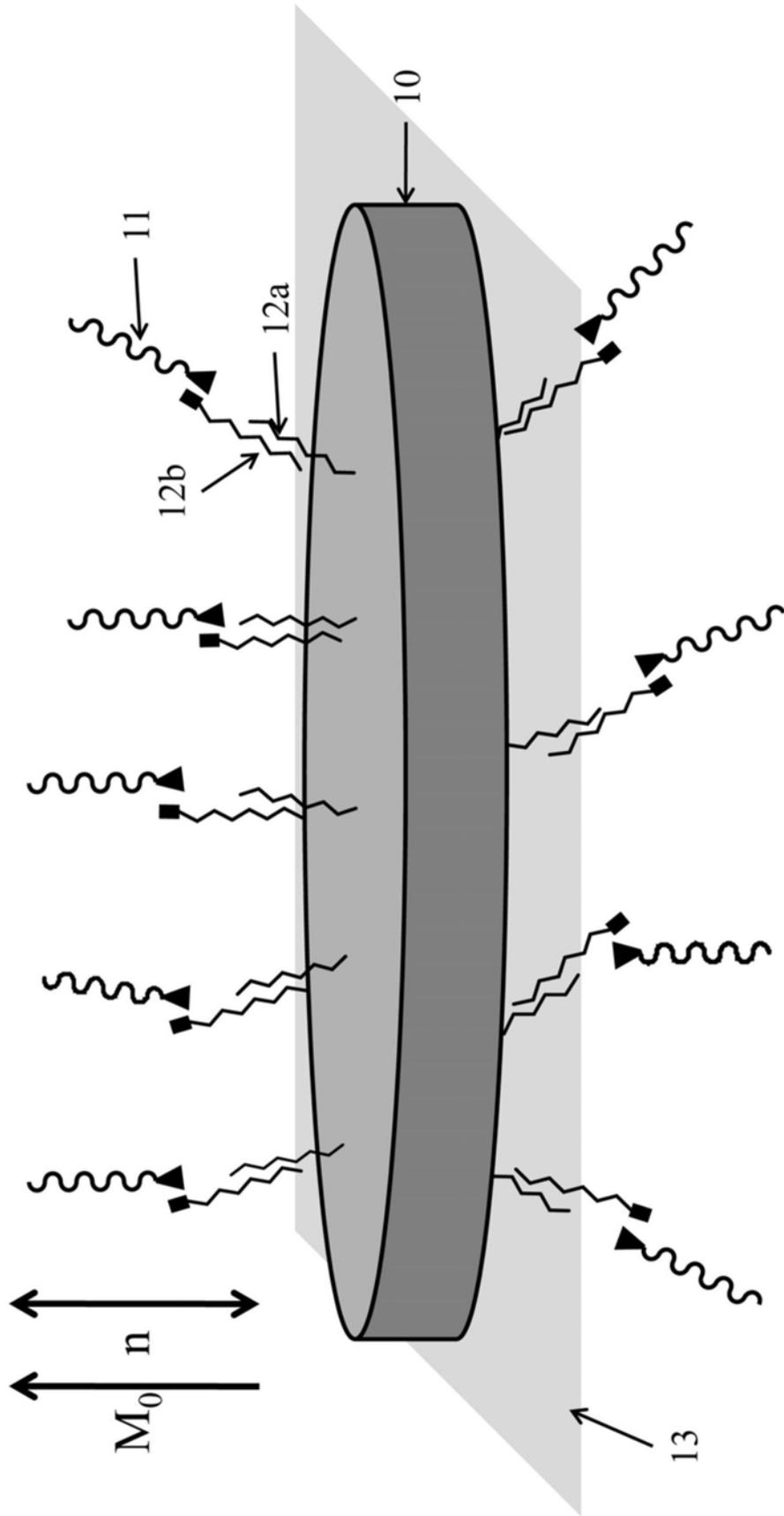


图1

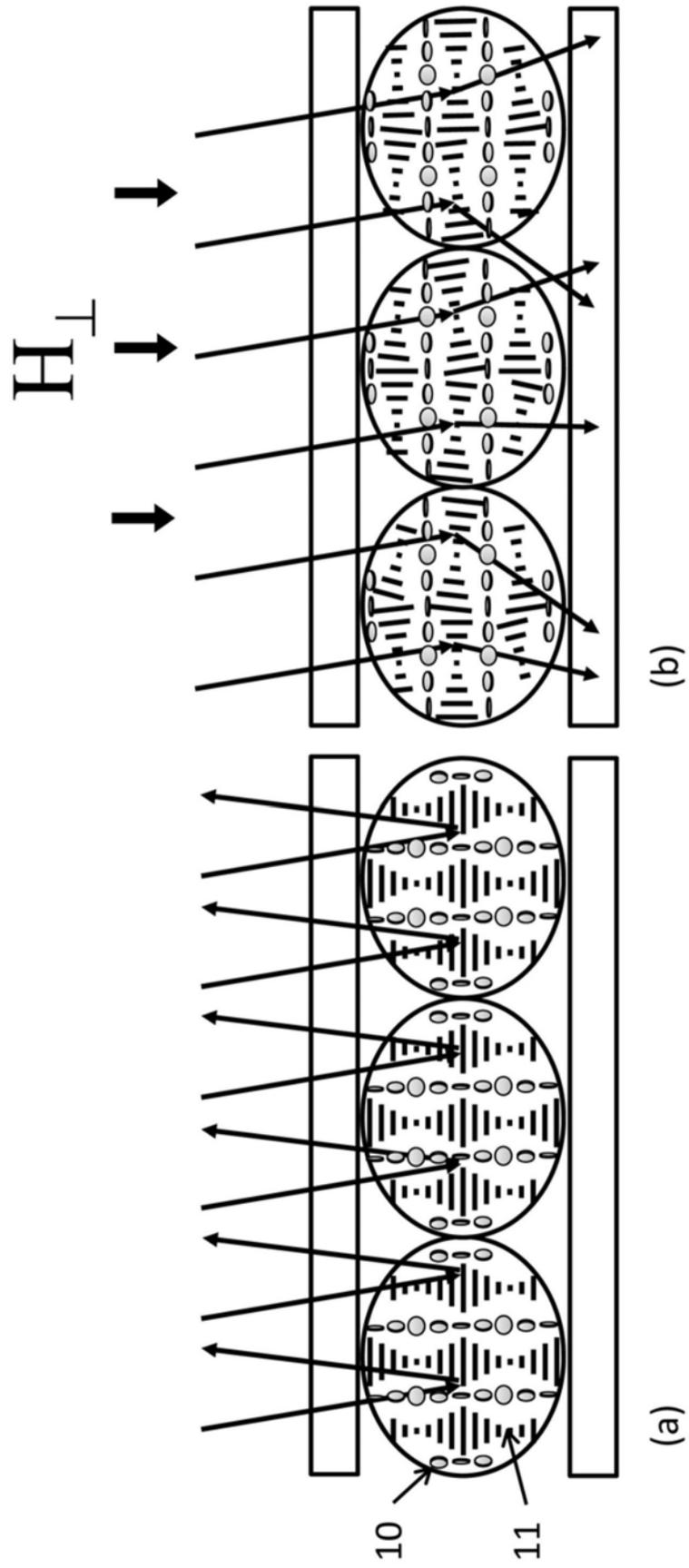


图2

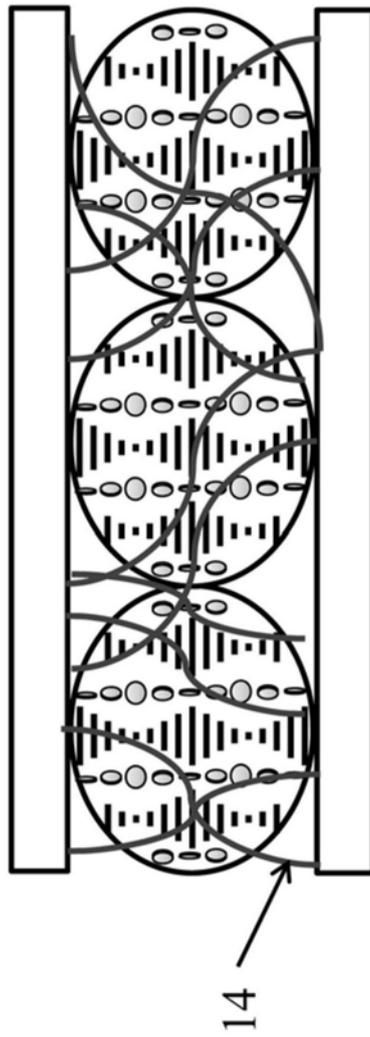


图3

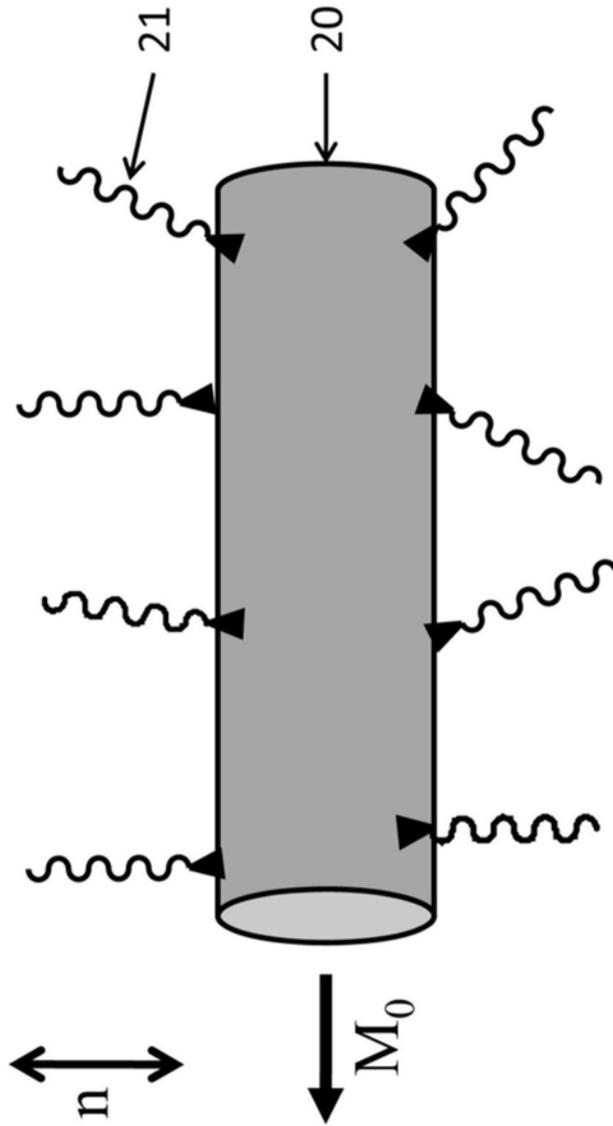


图4

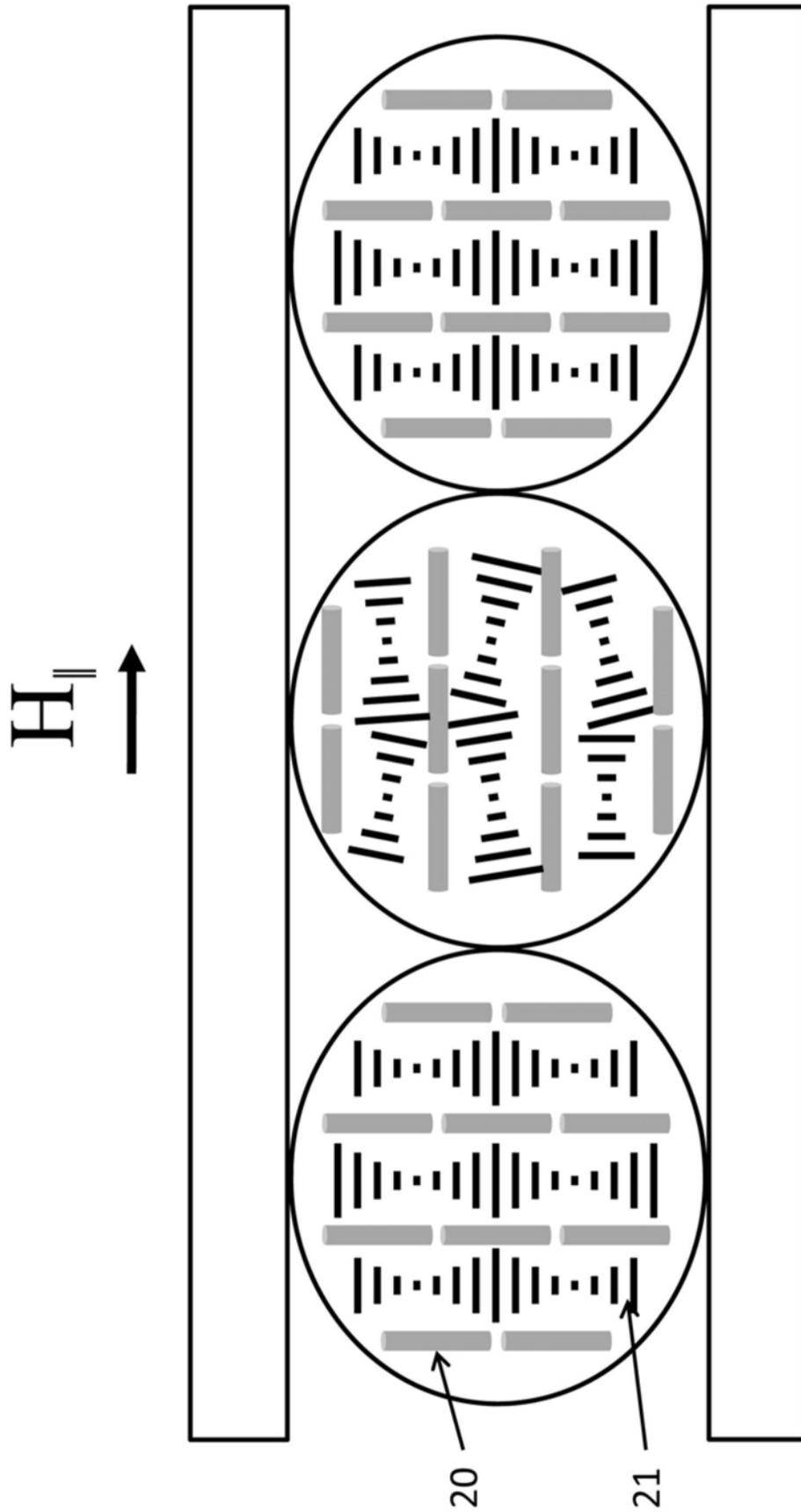


图5

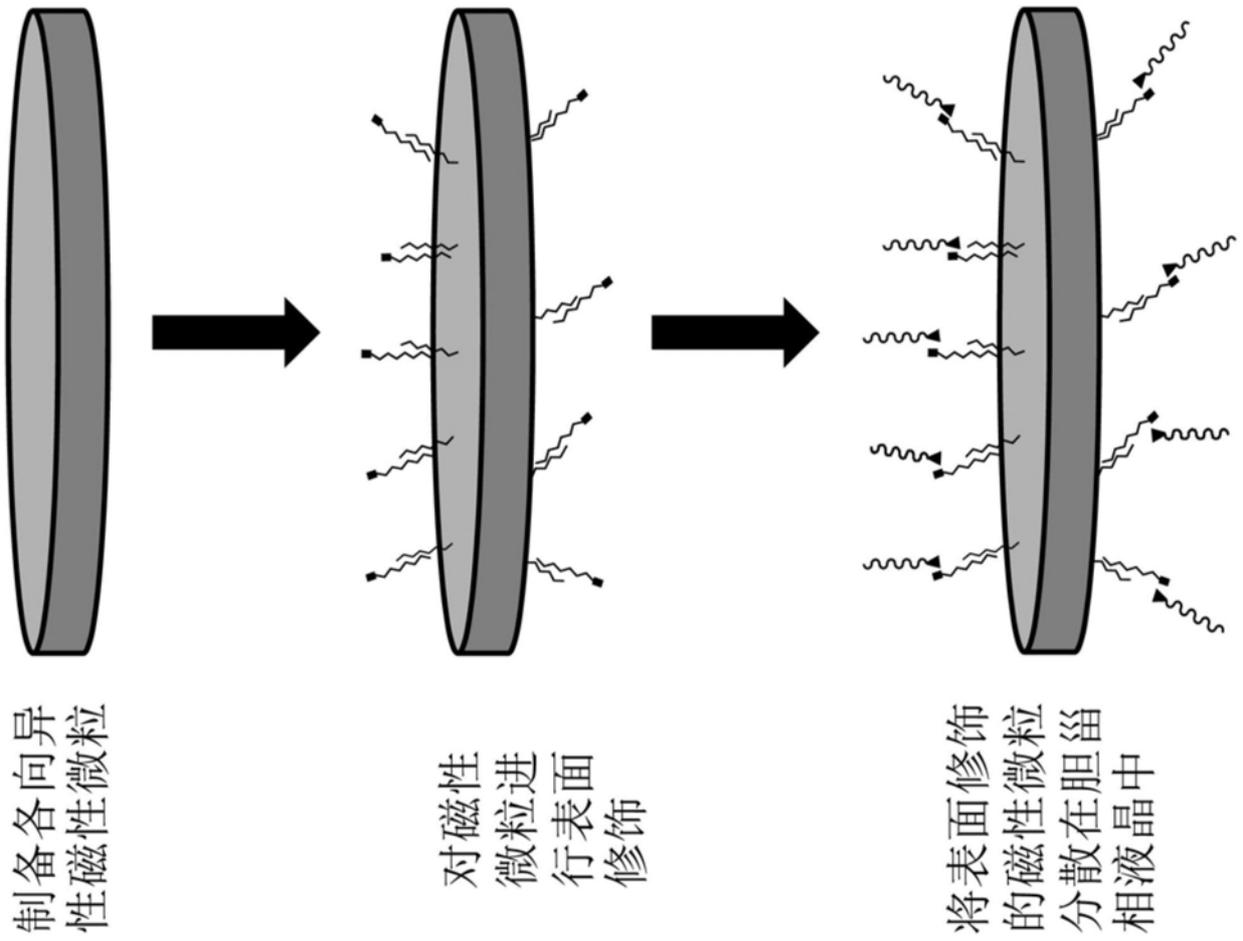


图6

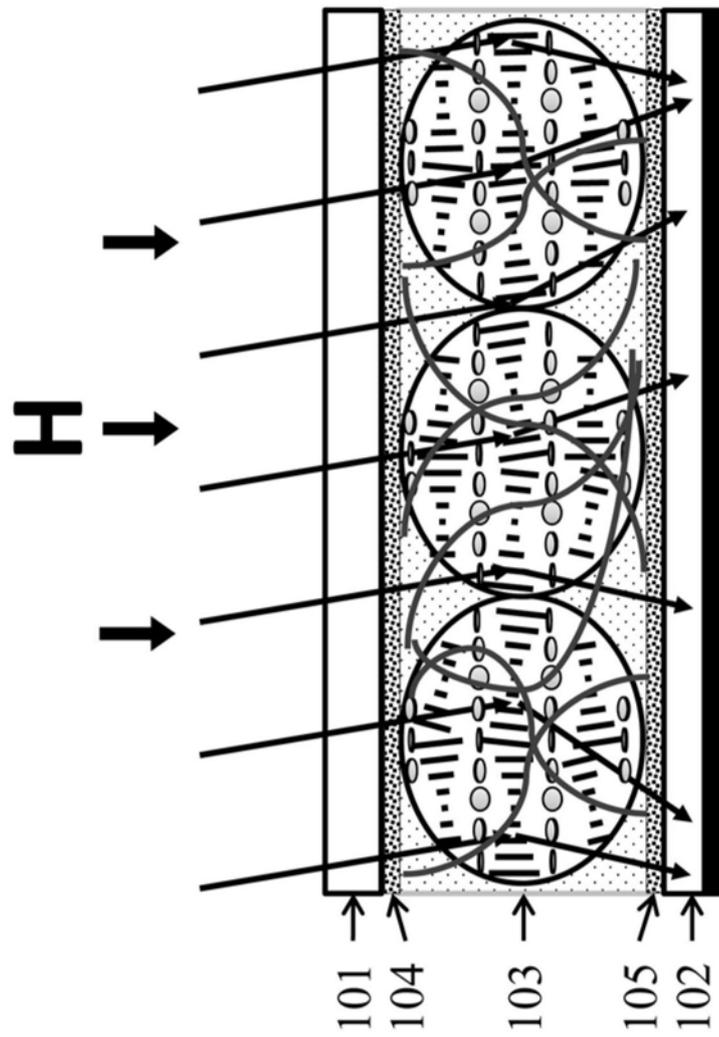


图7

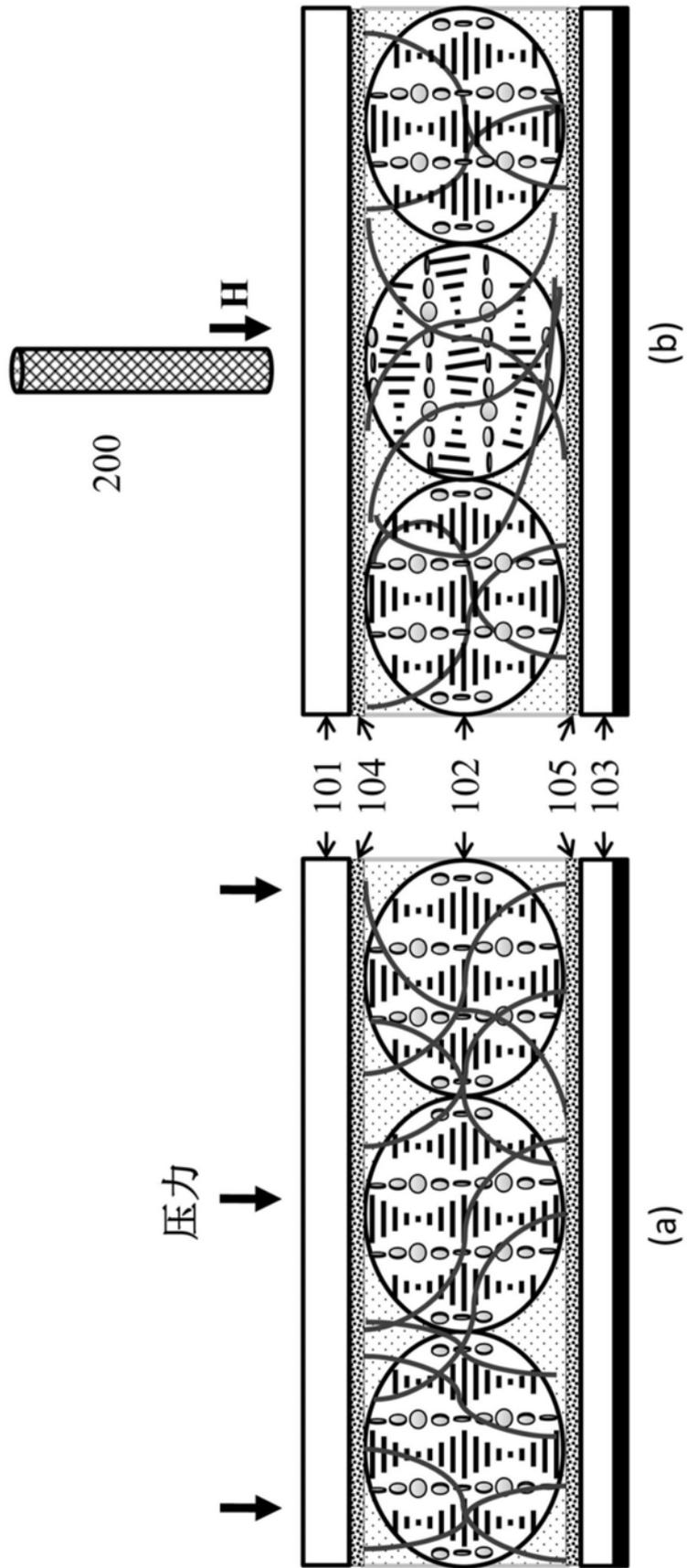


图8

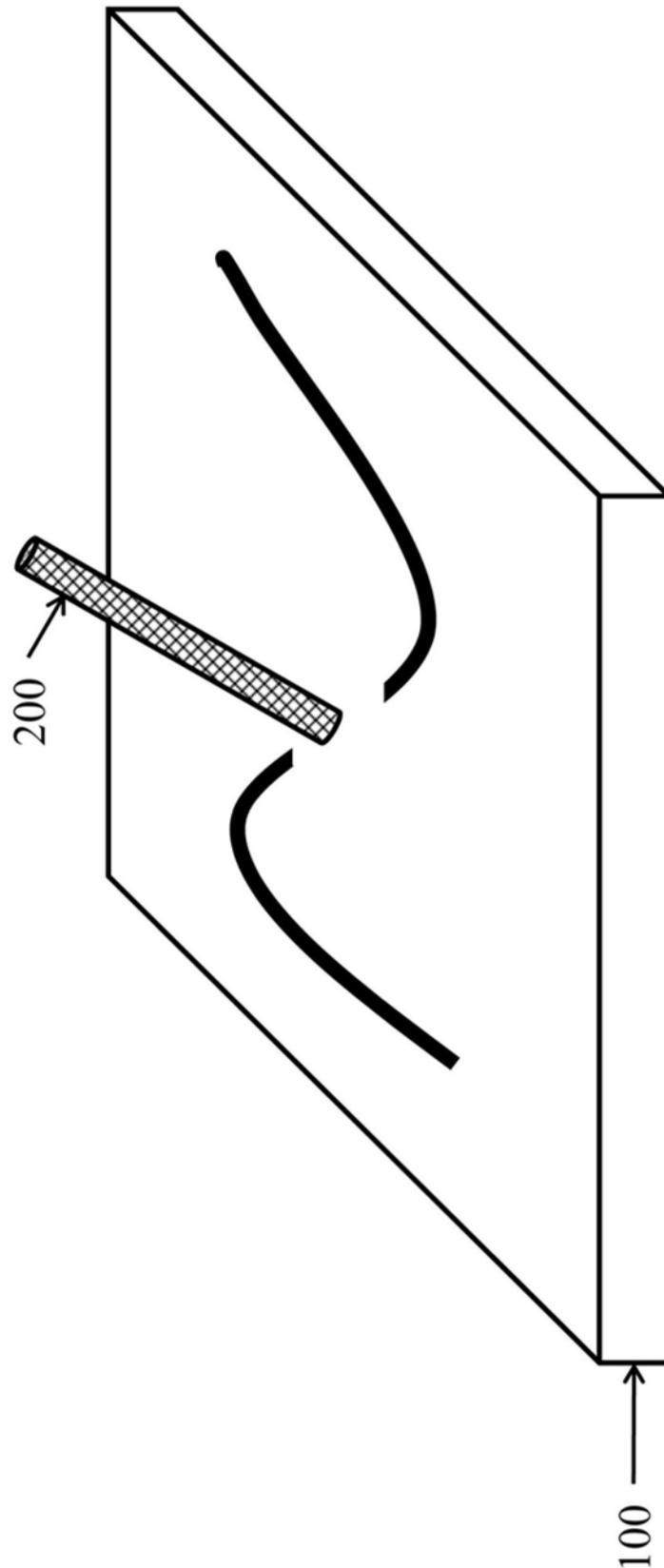


图9

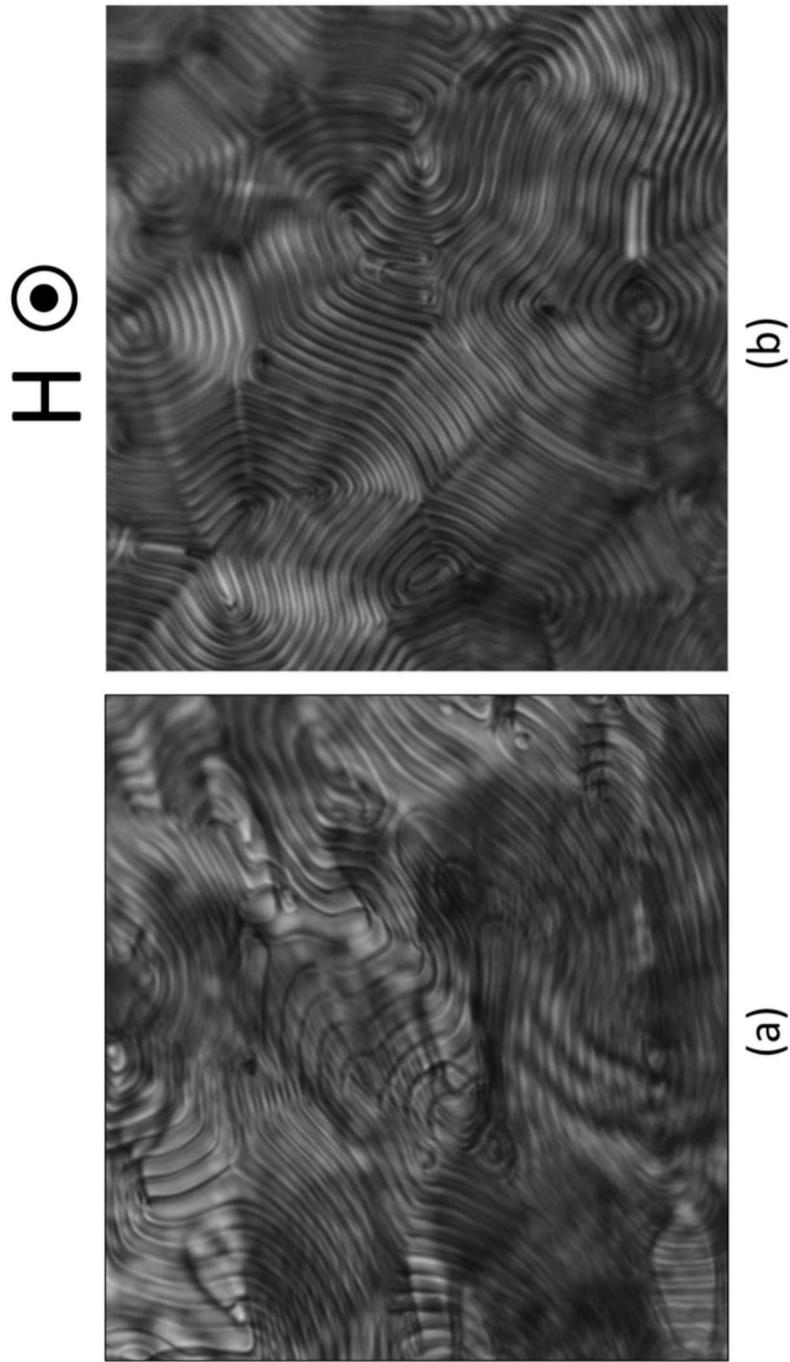


图10