

专题：统计物理和复杂系统

基于香蕉形液晶分子自组装的纳米螺旋丝 有机凝胶及其流变特性*

王行政^{1) #} 杨晨静^{1) #} 蔡历恒^{2) †} 陈东^{1) ‡}

1) (浙江大学能源工程学院化工机械研究所, 杭州 310027)

2) (弗吉尼亚大学材料科学工程学院, 夏洛茨维尔 22904, 美国)

(2020年3月4日收到; 2020年3月22日收到修改稿)

在香蕉形液晶分子 B4 相态中, 非手性香蕉形液晶分子自组装形成层状结构, 分子在层内倾斜, 形成层手性和自发极化, 并且造成层内不匹配, 最终形成纳米螺旋丝. 本文设计了 NOBOW/十六烷混合体系, 在高温时, 香蕉形液晶分子溶解于十六烷, 在低温时, 香蕉形液晶分子自组装形成纳米螺旋丝, 并最终形成三维网络, 变成有机凝胶. 为深入理解纳米螺旋丝有机凝胶的特性, 拓展其在软物质领域的应用, 本文通过流变实验对该有机凝胶的黏弹性质进行了系统研究. 实验表明纳米螺旋丝有机凝胶与传统凝胶不同, 纳米螺旋丝有机凝胶可以随温度变化形成凝胶-流体的可逆变化, 并且通过测量 NOBOW/十六烷混合体系在不同液晶分子浓度、温度、应变大小和应变速率下的流变特征, 揭示了该有机凝胶的流变特性与纳米螺旋丝的性质密切相关.

关键词: 香蕉形液晶, 螺旋纳米丝, 有机凝胶, 黏弹性**PACS:** 61.30.-v, 77.84.Nh**DOI:** 10.7498/aps.69.20200332

1 引言

液晶在显示、光学器件、功能材料等领域具有广泛的应用^[1-7]. 传统液晶分子一般为棍状, 主要由棍状的刚性部分和柔性碳链组成. 而香蕉形液晶分子主要由弯曲状的刚性部分和连接于其两端的柔性碳链组成. 由于香蕉形液晶分子特殊的几何形状, 可以自组装形成多种新颖的相态结构, 表现出分子弯曲、层内倾斜和分子层手性的相互耦合作用^[8,9]. 人们对香蕉形液晶分子的重点研究开始于 1996 年, 当时人们首次在非手性香蕉形液晶分子中发现了铁电性^[10]. 在此之前, 铁电性只存在于手

性棍状液晶分子中. 与棍状液晶不同, 香蕉形液晶分子本身是非手性的, 但是当其自组装形成层状结构, 分子在层内倾斜, 破坏了体系的镜像对称, 形成层手性和自发极化^[11]. 香蕉形液晶分子与棍状液晶分子的另一个重要区别是香蕉形液晶分子的层状结构存在层内不匹配. 当香蕉形液晶分子在层内倾斜, 其上下两臂的倾斜方向接近相互垂直, 因此上下两臂的扩张方向也相互垂直, 造成层内的不匹配. 为了消除这种层内不匹配, 香蕉形液晶分子的层状结构倾向于形成马鞍状弹性形变^[10,12,13].

在 20 多年的研究里, 人们先后在香蕉形液晶分子中发现 B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8 等多个新型相态^[14]. 其中在 B4 相态中, 香蕉形液晶分

* 国家自然科学基金 (批准号: 11704331, 21878258) 和稀土资源利用国家重点实验室开放课题基金 (批准号: RERU2019008) 资助的课题.

共同第一作者.

† 通信作者. E-mail: liheng.cai@virginia.edu

‡ 通信作者. E-mail: chen_dong@zju.edu.cn

子的层手性进一步形成微观的纳米螺旋丝手性结构和宏观的左旋和右旋手性区域. 已有研究表明纳米螺旋丝主要通过成核和保持手性生长, 最终形成宏观的手性区域, 即同一手性区域由同一手性纳米螺旋丝组成, 而左旋和右旋手性区域出现的概率是一样的^[15]. 这是首个由非手性分子形成手性结构的相态, 纳米螺旋丝也因其特有的手性结构引起了人们的广泛研究^[16-21], 其中包括纳米螺旋丝结构、非线性光学、手性限域效应等^[17,22]. 此前纳米螺旋丝与棍状液晶混合体系的研究表明, 在混合体系中, 香蕉形液晶分子可以通过相分离, 自组装形成纳米螺旋丝三维网络, 进而影响填充于其间的棍状液晶排列, 形成非对映区域, 在手性分离、非对称合成等领域展现出潜在的应用前景^[23]. 然而由纳米螺旋丝形成的有机凝胶尚缺乏深入的研究, 对其深入的研究可以拓展其在软物质领域的应用^[24].

本文设计了 NOBOW/十六烷混合体系, 制备由纳米螺旋丝形成的有机凝胶, 并通过有机凝胶流变性质的研究, 其中包括可逆的凝胶-流体相变特征和体系储能模量和损耗模量随液晶分子浓度、温度、应变大小和应变速率的变化特征, 进而揭示纳米螺旋丝性质对有机凝胶性质的影响规律, 为其在手性分离等领域的应用奠定基础.

2 结果与讨论

NOBOW 和十六烷的化学结构如图 1(a) 和图 1(b) 所示. NOBOW 是典型的香蕉形液晶分子, 由弯曲的刚性核心和连接于其两端的柔性碳链组成, 具有 Iso (175 °C) B2 (147 °C) B3 (143 °C) B4 相变行为. 当温度从高温逐渐降低, 在焓 (弯曲刚性核心趋向于有序排列) 和熵 (柔性碳链趋向于无序排列) 的共同驱动下, 香蕉形液晶分子自组装形成层状结构, 分子在层内倾斜, 形成层手性和自发极化, 即 B2 相态, 如图 1(c) 和图 1(d) 所示. 此时, 极化方向 p 同时垂直于指向矢 n 和层法线 z , 即垂直于指向矢 n 和层法线 z 所在的平面. 由于香蕉形液晶分子上下两臂的倾斜方向相互垂直, 对应的扩张方向也相互垂直, 造成层内不匹配, 如图 1(e) 所示. 为了消除这种层内不匹配, 香蕉形液晶分子的层状结构会自发形成马鞍状弹性形变. 当这种形变足够强时, 液晶分子可以自组装形成双连续相, 即 DC 相态 (如图 1(f) 所示), 或纳米螺旋丝相, 即

B4 相态 (如图 1(g) 所示). 而 NOBOW 液晶分子则形成纳米螺旋丝相.

在 NOBOW 和十六烷混合体系中, 十六烷作为 NOBOW 的有机溶剂, 体系随温度变化可以形成可逆的凝胶-流体转变, 如图 2(a) 所示. 在高温时, NOBOW 溶解于十六烷, 形成无序相. 因为十六烷的存在, NOBOW 的相变温度降低, 在冷却过程中, NOBOW 液晶分子直接从无序相自组装形成纳米螺旋丝, 并且在生长过程中, 通过分叉形成三维网络^[23], 体系进而形成有机凝胶. 当温度升高时, 纳米螺旋丝融化, 凝胶再次转变为流体, 形成凝胶-流体的可逆变化. 有机凝胶中, 香蕉形液晶分子自组装形成的纳米螺旋丝可以直接通过速冻断层电子显微镜 (FFTEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察到, 如图 2(b) 和图 2(c) 所示. 已有 NOBOW/SCB(SCB, 一种棍状液晶材料) 混合体系的研究表明, 纳米螺旋丝具有基本固定的宽度 (~37 nm) 和螺距 (~220 nm), 不依赖于 NOBOW 的浓度和体系的温度^[15], 这主要是因为 NOBOW 分子自组装形成纳米螺旋丝是一个相分离过程. 在 NOBOW/十六烷混合体系中, 纳米螺旋丝的宽度约为 37 nm, 螺距约为 230 nm, 基本保持不变.

如前所述, 为降低层内不匹配, 香蕉形液晶分子的层状结构会自发形成马鞍状弹性形变, 最终形成纳米螺旋丝, 其弹性形变自由能可以表达为 $f_E = \bar{K}(\sigma - \sigma_0)^2$, 其中 \bar{K} 是弗兰克 (Frank) 高斯弹性形变常数, $\sigma_0 = 1/R_p = G/\bar{K}$ 是最优曲率. 但是在层间距保持不变的条件下, 纳米螺旋丝不能处处满足最优曲率, 其曲率从螺旋轴中心往两边逐渐减小, 可表达为 $\sigma = q/(1 + q^2 s^2)$, 其中 $p = 2\pi/q$ 是纳米螺旋丝的螺距, s 是距纳米螺旋丝中心轴的距离. 因此, 纳米螺旋丝内部仍然存在层内不匹配, 该层内不匹配将造成应力的存在. 其应力大小与偏离最优曲率的大小成正比, 所以应力从螺旋轴中心往两边逐渐增加, 对应颜色逐渐加深, 如图 2(c) 中的插图所示. 这与传统高分子形成的有机凝胶有很大的区别, 也促使我们进一步研究纳米螺旋丝有机凝胶的流变性质.

纳米螺旋丝有机凝胶的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 由马尔文旋转流变仪测量所得. 首先, 调节流变仪温度从 140 °C 下降到 20 °C, 每下降 5 °C, 测量一次 NOBOW/十六烷混合体系在 0.5% 应变和 1 Hz 应变速率条件下的储能模量和损耗模量.

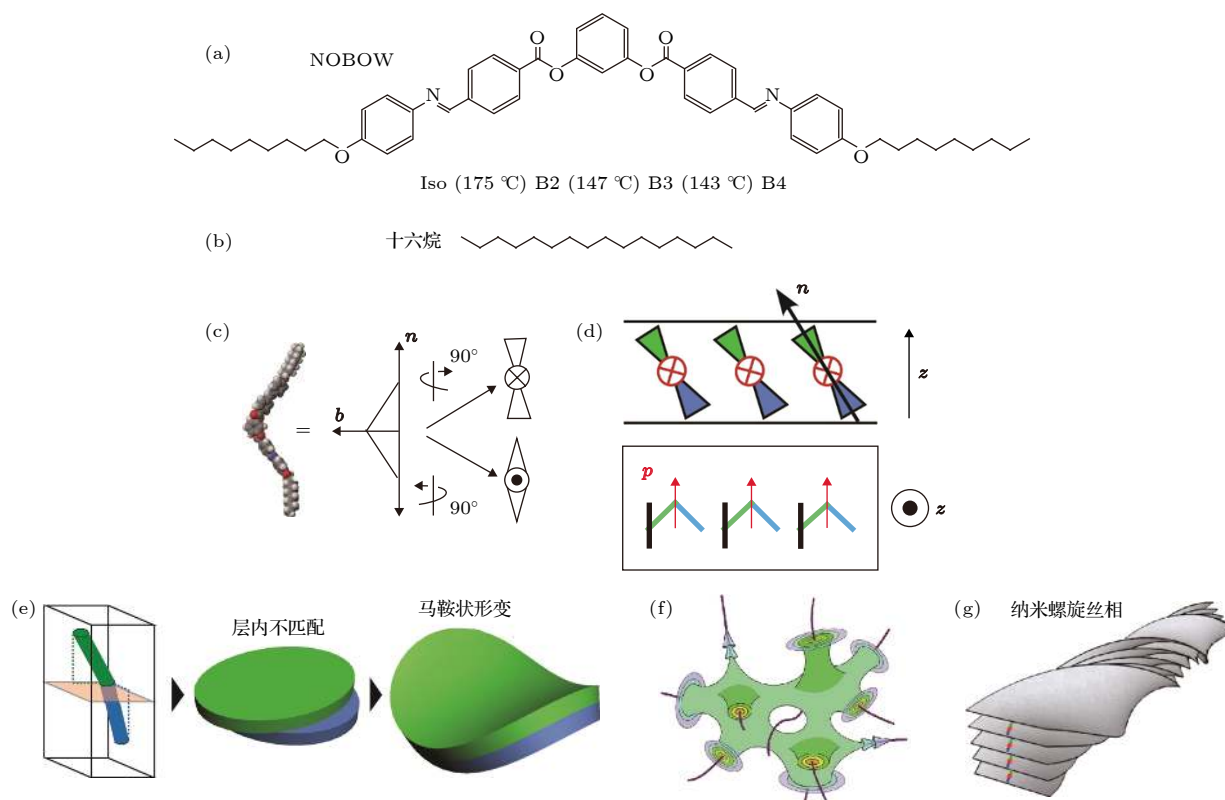


图 1 香蕉形液晶分子的自组装结构 (a) NOBOW 和 (b) 十六烷的化学结构; (c) 香蕉形液晶分子的指向矢 \mathbf{n} 沿长轴方向, 极化 \mathbf{p} 沿弓形方向; (d) 非手性香蕉形液晶分子自组装形成层状结构, 分子在层内倾斜, 形成层手性和极化, 极化方向 \mathbf{p} 同时垂直于指向矢 \mathbf{n} 和层法线 \mathbf{z} , 即垂直于指向矢 \mathbf{n} 和层法线 \mathbf{z} 所在的平面; (e) 香蕉形液晶分子上下两臂的倾斜方向相互垂直, 对应的扩张方向也相互垂直, 造成层内不匹配. 为了消除这种层内不匹配, 香蕉形液晶分子的层状结构会自发形成马鞍状弹性形变. 当马鞍状弹性形变足够大时, 液晶分子可以自组装形成 (f) 双连续相或 (g) 纳米螺旋丝相

Fig. 1. Self-assembly of bent-core liquid crystal. Chemical structures of (a) NOBOW and (b) hexadecane molecules; (c) the director, \mathbf{n} , which is along the molecular long axis, and the polarization, \mathbf{p} , which is along the bow direction; (d) smectic layers of tilted bent-core molecules. The molecules are tilted from the layer normal \mathbf{z} , and the macroscopic polarization \mathbf{p} , is orthogonal to both \mathbf{n} and \mathbf{z} ; (e) the tilt directions of the top and bottom molecular arms of bent-core liquid crystals are essentially orthogonal to each other. If each molecular arm is regarded as an elastic slab, the two elastic slabs dilate along their local molecular tilt directions, which are orthogonal to each other, thus resulting in internal structural mismatch. The internal structural mismatch could be released by the formation of saddle-splay deformations; (f) bicontinuous smectic layer of the dark conglomerate (DC) phase, in which smectic layers organize into disordered focal conics; (g) helical nanofilaments of the B4 phase, in which smectic layers of finite width form uniformly twisted ribbons.

随后, 在 1 Hz 应变速率条件下, 分别测量 NOBOW/十六烷混合体系在 20 °C, 60 °C 和 90 °C 的储能模量和损耗模量随应变大小变化的规律. 最后, 在 0.5% 应变条件下, 分别测量 NOBOW/十六烷混合体系在 20, 90, 100 和 120 °C 的储能模量和损耗模量随应变速率变化的规律.

在 $c = 0.25\%$ NOBOW/十六烷混合物体系中, 由于香蕉形液晶分子浓度太低, 纳米螺旋丝仅形成团簇, 而无法形成相互连通的三维网络, 如图 3(a) 插图所示. 该体系的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 均很小, 且损耗模量略大于储能模量, 表现为典型的流体^[25,26], 如图 3(a) 所示. 当 NOBOW

的浓度增加到 $c = 0.5 \text{ wt.}\%$ 时, 在高温流体状态下, 体系储能模量和损耗模量均很小, 与溶剂十六烷本身相近. 随着温度从高温逐渐降低到 99 °C 时, 香蕉形液晶分子自组装形成纳米螺旋丝网络, 体系成为凝胶, 其储能模量开始显著大于损耗模量, 表现出典型的凝胶特性, 如图 3(b) 所示. 随着温度进一步下降, 体系储能模量逐渐增加. 已有 NMR 对纳米螺旋丝相态的研究表明, 随着温度降低, 液晶分子柔性碳链的热运动逐渐减小, 分子排列更有序^[27], 这很可能是纳米螺旋丝刚性随温度降低逐渐增强的原因. $c = 1 \text{ wt.}\%$ NOBOW/十六烷混合体系储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随温

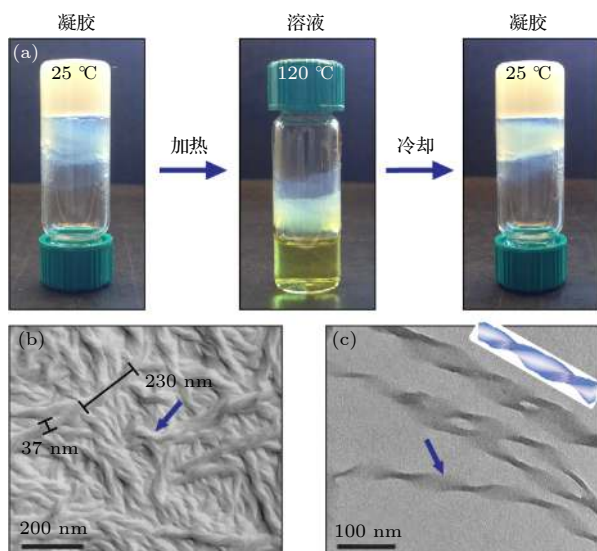


图 2 基于香蕉形液晶分子自组装形成纳米螺旋丝网络的有机凝胶 (a) 在 120 °C 高温下, 1 wt.% NOBOW 香蕉形液晶分子可以溶解于十六烷, 体系呈透明流体; 在室温 25 °C 下, 香蕉形液晶分子自组装形成纳米螺旋丝网络, 体系变成有机凝胶. 该流体-凝胶转变可通过加热和冷却实现可逆变化; (b) 有机凝胶中纳米螺旋丝网络的速冻断层电子显微镜 (FFTEM) 图像; (c) 纳米螺旋丝的透射电子显微镜 (TEM) 图像, 插图展示了纳米螺旋丝的应力分布, 应力从螺旋轴中心往两边逐渐增加, 对应颜色逐渐加深

Fig. 2. Organogels formed by self-assembled 3D helical nanofilament networks of bent-core liquid crystals: (a) At 25 °C, bent-core liquid crystal molecules self-assemble into helical nanofilament networks and the 1 wt.% NOBOW/hexadecane mixture forms organogels. At 120 °C, NOBOW dissolves in the hexadecane solvent and the system appears as transparent fluid, showing reversible gel-sol transitions upon heating and cooling; (b) freeze-fracture transmission electron microscopy (FFTEM) image of helical nanofilament networks in the organogels; (c) transmission electron microscopy (TEM) image of individual helical nano-filaments. The inset shows the distribution of internal stress in the helical nanofilaments. The internal stress gradually increases from the helical axis towards the edges, accompanied by the color increase.

度的变化行为与 $c = 0.5$ wt.% 体系类似, 但是由于香蕉形液晶分子浓度的增加, 流体-凝胶转变温度提高到 107 °C, 储能模量大小和储能模量随温度降低的增加速率也相应增加. 例如, 在 $T = 20$ °C 时, 纳米螺旋丝的储能模量从 $G' \approx 550$ Pa 增加到 $G' \approx 1200$ Pa, 差不多翻倍.

为了进一步研究纳米螺旋丝三维网络的力学性能, 我们在不同的条件下进行了一系列的流变实验. 对于 $c = 0.25$ wt.% NOBOW/十六烷混合体系, 其储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 都很小, 呈现流体特性, 如图 4(a) 所示. 对于 $c = 0.5$ wt.% 和

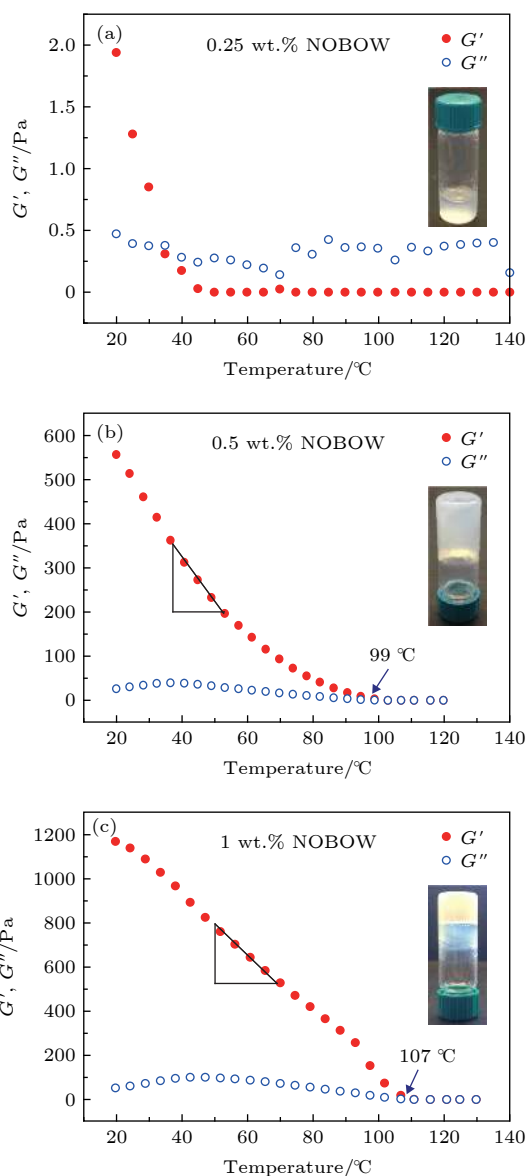


图 3 NOBOW/十六烷混合体系储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随温度变化的关系 (a) 当 NOBOW 的质量分数为 0.25 wt.% 时, 体系不能形成凝胶, 损耗模量略大于储能模量; (b), (c) 当 NOBOW 的质量分数分别为 0.5 wt.% 和 1 wt.% 且温度分别低于 99 和 107 °C 时, 香蕉形液晶分子自组装形成纳米螺旋丝网络, 体系储能模量显著升高. 0.5 wt.% 体系储能模量增加的速率为 10.3 Pa/°C, 而 1 wt.% 体系储能模量增加的速率为 14.2 Pa/°C. 实验中, 应变保持 0.5%, 应变速率保持 1 Hz

Fig. 3. Temperature sweeps of the elastic (G' , solid symbols) and viscous moduli (G'' , open symbols) of NOBOW/hexadecane mixtures: (a) 0.25 wt.% NOBOW/hexadecane mixture could not form organogels and its G'' is larger than G' ; (b), (c) 0.5 wt.% and 1 wt.% NOBOW/hexadecane mixtures could self-assemble into helical nanofilament networks, forming organogels. The increase rate of the elastic modulus of 0.5 wt.% NOBOW/hexadecane is 10.3 Pa/°C and that of 1 wt.% NOBOW/hexadecane is 14.2 Pa/°C. The measurements are taken at a fixed strain of 0.5% and a fixed strain rate of 1 Hz.

$c = 1$ wt.% NOBOW/十六烷混合体系, 在 $T = 20$ °C, 应变 $\gamma > 1\%$ 时, 其储能模量随着应变增加逐渐减小, 表明有机凝胶中的纳米螺旋丝不能抵抗相应的应变, 开始被破坏 (如图 4(b) 和图 4(c) 所示); 当应变 $\gamma \approx 10\%$ 时 (如图 4(b) 和图 4(c) 中箭头所示), 储能模量 (G') 开始小于损耗模量 (G''),

表明有机凝胶基本被破坏, 体系开始表现出流体的基本特性. 同时由图 4 可见, 不同温度下, 在储能模量减小的时候, 没有出现损耗模量的峰值, 这和传统凝胶体系很不一样, 传统凝胶体系在储能模量减小的时候, 一般会出现损耗模量的峰值^[23], 这很可能是因为纳米螺旋丝偏刚性, 不能拉伸或弯折.

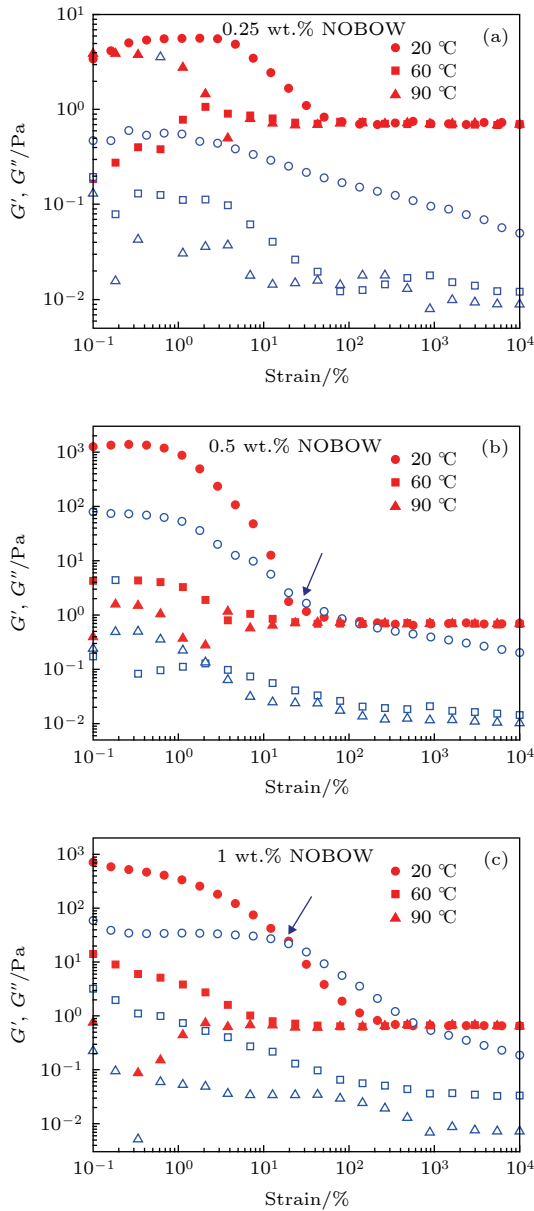


图 4 不同温度下, NOBOW/十六烷混合体系储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随应变大小变化的规律 (a) 0.25 wt.%, (b) 0.5 wt.% 和 (c) 1 wt.% NOBOW/十六烷混合体系储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 分别在 20, 60 和 90 °C 随应变大小变化的关系. 实验中, 应变速率保持 1 Hz

Fig. 4. Strain sweeps of the elastic (G' , solid symbols) and viscous moduli (G'' , open symbols) of (a) 0.25 wt.%, (b) 0.5 wt.% and (c) 1 wt.% NOBOW/hexadecane mixtures measured at different temperatures of 20 °C, 60 °C and 90 °C. The measurements are taken at a fixed strain rate of 1 Hz.

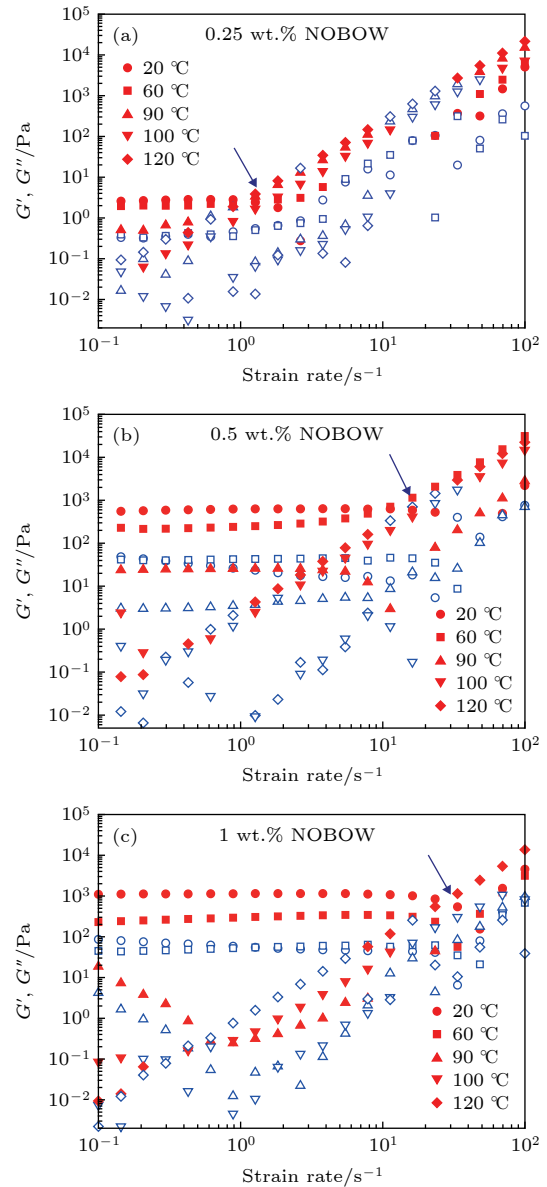


图 5 不同温度下, NOBOW/十六烷混合体系储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随应变速率变化的规律 (a) 0.25 wt.%, (b) 0.5 wt.% 和 (c) 1 wt.% NOBOW/十六烷混合体系储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 分别在 20, 90, 100 和 120 °C 随应变速率变化的关系. 实验中, 应变大小保持 0.5%

Fig. 5. Strain rate sweeps of the elastic (G' , solid symbols) and viscous moduli (G'' , open symbols) of (a) 0.25 wt.%, (b) 0.5 wt.% and (c) 1 wt.% NOBOW/hexadecane mixtures measured at different temperatures of 20, 90, 100 and 120 °C. The measurements are taken at a fixed strain of 0.5%.

因为凝胶体系在 20 °C 时已经被破坏,所以在随后的 60 °C 和 90 °C 测试中,基本表现为流体的特性.

为了不破坏纳米螺旋丝的网络结构,测试有机凝胶流变随应变速率的变化关系,我们保持应变大小为 0.5%,然后逐渐增加应变速率,如图 5(a)—图 5(c) 所示.对于 $c=0.25$ wt.%, $c=0.5$ wt.% 和 $c=1$ wt.% 的 NOBOW/十六烷混合体系,当应变速率较小时,体系储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 不随应变速率增加而增加,而是保持不变,说明纳米螺旋丝具有一定刚性,能对应变速率范围内的变化做出快速响应.当应变速率足够大(如图 5 中箭头所示, $\dot{\gamma} \approx 1$ s⁻¹, $\dot{\gamma} \approx 10$ s⁻¹ 和 $\dot{\gamma} \approx 40$ s⁻¹ 分别对应 $c=0.25$ wt.%, $c=0.5$ wt.% 和 $c=1$ wt.% 的混合体系),体系储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随着应变速率增加而逐渐增加,此时纳米螺旋丝已经不能响应应变的快速变化.

3 结 论

在 NOBOW/十六烷混合体系中,在较低 NOBOW 浓度 ($c=0.5$ wt.%) 下,纳米螺旋丝可以自组装生成三维网络,进而形成有机凝胶.该有机凝胶与传统凝胶不同,可以随温度发生凝胶-流体的可逆变化.当温度较高,体系处于流体状态时,体系储能模量和损耗模量均较小,与溶剂本身相近.当温度较低,香蕉形液晶分子自组装形成纳米螺旋丝时,体系储能模量随温度降低而逐渐增加,这主要是因为随着温度降低,液晶分子尤其是其柔性碳链的热运动逐渐减小,分子排列更有序,纳米螺旋丝刚度增大.因为纳米螺旋丝是由香蕉形液晶分子在层内不匹配驱动下自组装形成,具有内应力和一定刚性,能对低频应变做出快速响应,但容易被较大应力破坏.纳米螺旋丝力学性能的深入研究有助于我们更好地理解纳米螺旋丝三维网络有机凝胶的结构特性,拓展其在软物质领域的应用.

参考文献

[1] Qiao X X, Zhang X J, Tian Y, Meng Y G, Wen S Z 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 176101 (in Chinese) [乔小溪, 张向军, 田煜,

孟永钢, 温诗铸 2013 *物理学报* **62** 176101]

[2] Shen Z X, Tang M J, Chen P, Zhou S H, Ge S J, Duan W, Wei T, Liang X, Hu W, Lu Y Q 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1902124

[3] Qin J, Wang X Q, Yuan C, Zheng Z, Shen D 2019 *Liq. Cryst.* **47** 255

[4] Liu L, Wang M, Guo L X, Sun Y, Zhang X Q, Lin B P, Yang H 2018 *Macromolecules* **51** 4516

[5] Wang L, Chen D, Gutierrez Cuevas K G, Bisoyi H K, Fan J, Zola R S, Li G, Urbas A M, Bunning T J, Weitz D A 2017 *Mater. Horiz.* **4** 1190

[6] Ye F F, Mukhopadhyay R, Stenull O, Lubensky T C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 147801.1

[7] Ye F F, Lubensky T C 2009 *JPCB* **113** 3853

[8] Hough L E, Jung H T, Kruerke D, Heberling M S, Nakata M, Jones C D, Chen D, Link D R, Zasadzinski J, Heppke G 2009 *Science* **325** 456

[9] Dierking I 2010 *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 29

[10] Sekine T, Niori T, Sone M, Watanabe J, Takezoe H 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 6455

[11] Chen D, Madenian J E, Shao R, Dong K Y, Wang H, Korblova E, Walba D M, Glaser M A, Clark N A 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 12656

[12] Coleman D A, Fernsler J, Chattham N, Nakata M, Takanishi Y, Korblova E, Link D R, Shao R F, Jang W G, MacLennan J E 2003 *Science* **301** 1204

[13] Thisayukta J, Takezoe H, Watanabe J 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 3277

[14] Tschierske C, Dantlgraber G 2003 *Pramana* **61** 455

[15] Kondepudi D K, Kaufman R J, Singh N 1990 *Science* **250** 975

[16] Zep A, Salamonczyk M, Vaupotič N, Pocięcha D, Gorecka E 2013 *Chem. Commun.* **49** 3119

[17] Chen D, Zhu C, Wang H, MacLennan J E, Glaser M A, Korblova E, Walba D M, Rego J A, Soto-Bustamante E A, Clark N A 2013 *Soft Matter* **9** 462

[18] Gleeson H F, Liu H, Kaur S, Srigengan S, Görtz V, Mandle R, Lydon J E 2018 *Soft Matter* **14** 9159

[19] Matraszek J, Topnani N, Vaupotic N, Takezoe H, Mieczkowski J, Pocięcha D, Gorecka E 2015 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **128** 3529

[20] Shen Z, Jiang Y, Wang T, Liu M 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 16109

[21] Shen Z, Wang T, Shi L, Tang Z, Liu M 2015 *Chem. Sci.* **6** 4267

[22] Zheludev N I 2010 *Science* **328** 582

[23] Chen D, Tuchband M R, Horanyi B, Korblova E, Walba D M, Glaser M A, MacLennan J E, Clark N A 2015 *Nat. Commun.* **6** 1

[24] Liu L W, Wang Z W, Zhou L W, Wang Z J, Gao G J, Liu X J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1887 (in Chinese) [刘立伟, 王作维, 周鲁卫, 王冶金, 高广君, 刘晓君 2000 *物理学报* **49** 1887]

[25] Macosko C W 1994 *RHEOLOGY Principles, Measurements and Applications* (Canada: Wiley-VCH) pp65–106

[26] Mason T G, Weitz D A 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 1250

[27] Chen D, Zhu C, Shoemaker R K, Korblova E, Walba D M, Glaser M A, MacLennan J E, Clark N A 2010 *Langmuir* **26** 15541

SPECIAL TOPIC—Statistical physics and complex systems

The rheology property of organogels based on 3D helical nanofilament bnetworks self-assembled by bent-core liquid crystals*

Wang Xing-Zheng^{1) #} Yang Chen-Jing^{1) #} Cai Li-Heng^{2) †} Chen Dong^{1) ‡}¹⁾ (*Institute of Process Equipment, College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)²⁾ (*College of Materials Science and Engineering, University of Virginia, Charlottesville 22904, United States of America*)

(Received 4 March 2020; revised manuscript received 22 March 2020)

Abstract

In the B4 phase of bent-core liquid crystals, smectic layers of tilted achiral bent-core molecules are chiral and polar, which, driven by intra-layer structural mismatch, eventually twist into helical nanofilaments. We design a NOBOW/hexadecane organogel system, which is different from traditional organogel system, and the studied organogels show reversible gel-liquid transitions under temperature cycles. At high temperature, the NOBOW molecules dissolve in hexadecane and the storage modulus and viscous modulus show typical liquid characteristics. At low temperature, the mobility of NOBOW molecules decreases and the storage modulus of the organogels increases as the temperature decreases. We conduct a rheology experiment to systematically investigate the viscoelasticity of the organogel to understand the property of the organogel and develop the application in soft matter. The viscoelastic studies of the organogels reveal that the helical nanofilaments are internally strained and their 3D networks are relatively stiff, which provides an in-depth insight into the properties of the organogels and paves the way for their applications in soft matter.

Keywords: bent-core liquid crystal, helical nanofilament, organogel, viscoelastic property**PACS:** 61.30.-v, 77.84.Nh**DOI:** 10.7498/aps.69.20200332

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11704331, 21878258) and the Open Funds of the State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, China (Grant No. RERU2019008).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: liheng.cai@virginia.edu

‡ Corresponding author. E-mail: chen_dong@zju.edu.cn