

文章编号 1004-924X(2011)10-2373-06

全息方法制备嵌段式液晶弹性体

宋 静^{1*}, 栗宏亮¹, 彭增辉², 李文萃^{2,3}

- (1. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022;
2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;
3. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要:研究了热致收缩形变三嵌段式液晶(LC)弹性体薄膜的制备方法,分析和测试了薄膜的偏光特性和热致收缩率。采用全息曝光的方法一次性制备出具有栅状结构的热致液晶弹性体薄膜材料。在此基础上采用偏光显微镜(POM)、He-Ne激光器对弹性体薄膜的嵌段式栅状结构和偏光特性进行检测,并分析了薄膜弹性体偏光特性和液晶分子取向的关系,对该液晶弹性体薄膜的热致收缩性能进行了测试。实验结果表明,嵌段式栅状薄膜具有偏光特性,液晶分子沿垂直于栅状结构的方向排列。在液晶相变温度处(65~80 ℃),该液晶弹性体薄膜的热致收缩形变率达到12%。

关键词:液晶弹性体;全息术;偏光特性;热致收缩

中图分类号:TN141.9; O438.1 文献标识码:A doi:10.3788/OPE.20111910.2373

Fabrication of triblock liquid crystal elastomer by holography

SONG Jing^{1*}, LI Hong-liang¹, PENG Zeng-hui², LI Wen-cui^{2,3}

- (1. *School of Material Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;*
2. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*
3. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)
* *Corresponding author, E-mail: songjing1202@sina.com*

Abstract: The preparation method of triblock Liquid Crystal(LC) elastomer films with thermal induced contraction was researched and their polarized characteristics and thermal induced contraction rates were analyzed. By using the holographic exposure technology, a liquid crystal elastomer with a grid-like structure was prepared. Based on a polarization microscope and a He-Ne laser, grid-like structure and polarization were detected, respectively. The relationship between the LC molecular alignment and the polarization of LC elastomer was analyzed. In addition, the thermal induced contraction rate for LC elastomer was tested. The experimental results indicate that LC molecules are arranged perpendicular to grid-like structure. The deformation rate of thermal induced contraction for

the liquid crystal elastomer can be achieved 12% in the LC phase transition temperature(65—80℃).

Key words: liquid crystal elastomer; holography; polarization characteristic; thermal contraction

1 引言

液晶弹性体材料是一种新型的智能液晶材料^[1-3]。液晶弹性体(Liquid Crystal Elastomer, LCE)是指非交联型液晶聚合物经适度交联,并在各向同性态和液晶态的转变过程中显示出弹性的聚合物。因此,其既具有液晶各向异性,又具有聚合物网络的弹性^[4]。自 1991 年 Finkelmann^[5]等首次合成液晶弹性体以来,液晶弹性体的研究一直是液晶聚合物研究领域中的热点,其在人工肌肉、纳米机械、形状记忆、显示技术等方面有潜在的应用价值^[6-7]。美国 NASA 研究中心、英国剑桥大学,德国、法国、日本等国的多家研究机构在 20 世纪 90 年代初期就开始了液晶弹性体在人工肌肉方向应用的研究。

目前,具有一定取向排列的液晶弹性体薄膜主要采用自组装法或摩擦方法来制备,其中三嵌段液晶弹性体在形变循环过程中具有机械强度高和单畴液晶取向有序等优点,并且这种优异的性能较容易保持,从仿生学角度讲,这种结构更接近生物组织结构。但这种液晶弹性体薄膜多采用化学自组装合成方法制作,操作复杂,时间较长。本论文提出采用丙烯酸酯类单体和向列相液晶共混材料,利用 YAG 激光器,采用全息曝光的方法来制备具有三嵌段周期性结构的液晶弹性体薄膜。在偏光特性检测实验中发现,在不采用外在取向处理的条件下,通过一次性全息曝光就可以获得具有一定均一取向效果的液晶弹性体薄膜,且操作方法简单,制得的薄膜性能稳定,收缩率高。

2 理论

目前,针对热致型单畴液晶弹性体薄膜^[7-8]的研究较为广泛,以三嵌段式液晶弹性体薄膜为例,结构如图 1 所示,其热弹性行为具体表现为:在聚合物链中引入液晶基元后,在温度较低的状态下,弹性体材料处于向列相状态,随温度升高,液晶基

元发生从向列相到各向同性相的转变,诱导聚合物链沿液晶基元分子长轴方向上的长度发生变化。当温度降低时,由于弹性体作用,液晶基元恢复到原取向状态,实现形变的可逆循环。影响液晶弹性体收缩形变的主要因素有液晶基元的有序参数、弹性体系的弹性模量、液晶基元与聚合物链的耦合作用等。从图 1 可以看出初始状态下液晶分子均一取向排布程度对液晶弹性体收缩率有关键性的影响,这也是目前研究单畴液晶弹性体薄膜的原因。

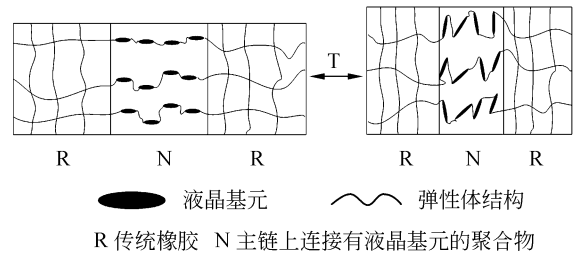


图 1 液晶弹性体自发形变示意图

Fig. 1 Conformation of LC elastomers in nematic and isotropic

参考文献[9]的研究表明,对单畴向列弹性体而言,形变的幅度是由向列排布状态和高分子主链构象的耦合性所决定的。单畴向列弹性体的形变系数 λ :

$$\lambda = L/L_0, \quad (1)$$

其中 L_0 为向列相态薄膜长度(形变前长度), L 为各向同性态薄膜长度(形变后长度)。

λ 线性依赖于向列有序参数 S ,关系式可表示为:

$$S = -\sigma/U + (\mu/U) \times \lambda, \quad (2)$$

式中: μ 是弹性模量; σ 是应力; U 是交叉耦合系数,反映了弹性体在向列态和各向同性态间转变时分子构象的变化。侧链型单畴向列弹性体的骨架构象在整个形变过程中几乎不受影响,刚性的棒状液晶基元只是与主链构象间接耦合。当液晶基元进入到高分子的主链后,伴随着相转变,大的构象变化就会发生并直接表现出大的形变量,通常形变率能达到 30% 以上^[7]。在液晶弹性体薄膜的制备过程中,单畴的向列相排布状态是弹性

体收缩的前提条件,柔性的聚合物链结构是机械性能保证的必要条件。实验中在选择材料方面,首先应考虑具有良好柔韧性的丙烯酸酯类单体材料和向列相液晶。在薄膜性能测试方面应首先测试薄膜中液晶分子的排列有序情况。

3 实 验

3.1 预聚物混合材料配制

本实验配制的样品是具有双官能度的聚二烯丙基二甲基氯化铵(poly diallyldimethylammonium chloride, PDDA)和具有五官能度的二季戊四醇羟基五丙烯酸酯(Dipentaeryt hritol Pentaacrylate, DPHPA)的单体材料 1 : 1 混合形成平均官能度为 3.5 的单体基质,其质量百分含量为 48.5%;液晶材料 TEB30A($n_0 = 1.522, \Delta n = 0.1703$,质量百分含量为 36%);交联单体 N-乙烯基吡咯烷酮(N-vinylpyrrolidone,质量百分含量为 10%);少量的玫瑰红(Rose Bengal,质量百分含量为 0.5%)和共引发剂 N-苯基甘氨酸(N-phenylglycine,质量百分含量为 2%)及少量邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)(AR 级,上海试剂公司,质量百分含量为 3%)。将混合后的样品搅拌均匀,注入到厚度为 20 μm 的液晶盒中。

3.2 全息光路

实验中采用全息方法制备液晶弹性体薄膜。实验光路如图 2 所示,采用 YAG 激光器,激发波长为 532 nm,将灌注好液晶混合物的液晶盒放置在样品架处进行曝光。

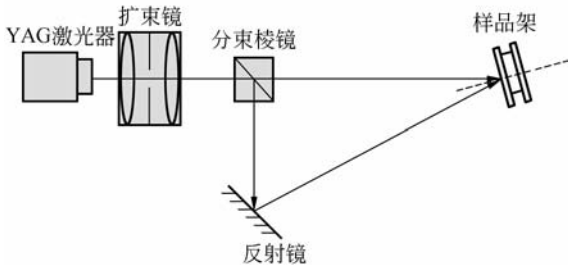


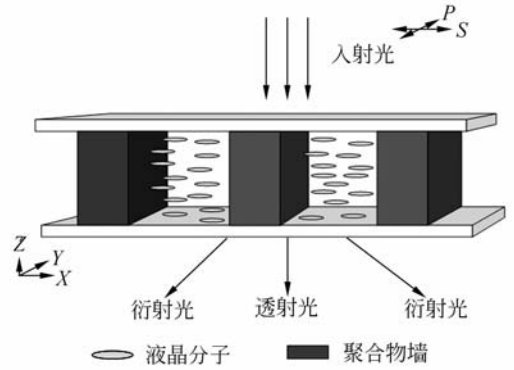
图 2 实验光路图

Fig. 2 Optical sketch map of experiment

3.3 偏光特性检测

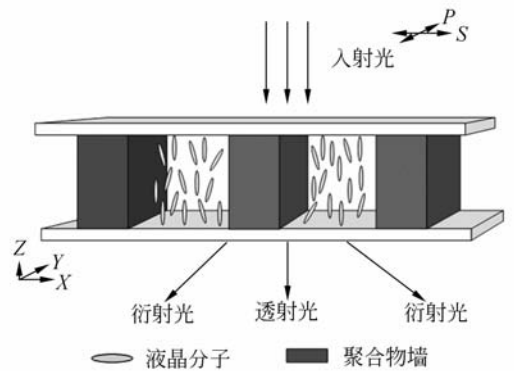
本论文采用了较为简单的偏振光测试法,基本原理如图 3 所示。图中黑色箭头为液晶分子的

指向,双箭头为入射光的偏振方向。光栅内部的液晶分子若存在自发取向,液晶区域的折射率对入射光的偏振方向就非常敏感,若液晶分子的取向方向垂直于聚合物墙如图 3(a)所示,则对 S 偏振光具有较强的衍射效果,这时所测得的透射光强较弱。当 P 偏振方向入射时,衍射光强较弱,透射光强增强。当液晶分子指向方向平行于聚合物墙时,如图 3(b)所示,对于 S,P 偏振光的衍射效果差别不大,因此所测得的透射光强随入射光偏振态变化不明显。实验中采用如图 4 所示的光路图检测液晶弹性体薄膜的偏光特性,通过探测液晶弹性体薄膜透射光的光强变化,便可简单地确定光栅内部液晶分子的自发取向方向。为此搭建了如图 4 所示的实验平台。由 He-Ne 激光器



(a)液晶分子的取向垂直于聚合物墙

(a)LC molecular alignment perpendicular to polymer layer



(b)液晶分子取向平行于聚合物墙

(b)LC molecular alignment parallel to polymer layer

图 3 液晶分子自发取向测试原理

Fig. 3 Testing principle of spontaneous orientation of LC

发出的光束经扩束后形成直径与栅状结构薄膜样品面积相当的圆形光斑。利用偏振片改变入射光的偏振态,使用 CCD 探测器检测衍射光强随偏振态改变的变化情况。调整偏振片偏光轴的方向使其和液晶弹性体薄膜的周期性结构方向一致,即如图 4 所示的 P 偏振态开始进行检测。

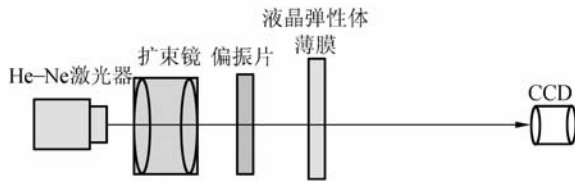


图 4 偏光检测光路图

Fig. 4 Examination optical path of polarization of LC elastomer

4 结果与讨论

4.1 嵌段式液晶弹性体薄膜结构

经过全息曝光的单体混合材料嵌段式液晶弹性体薄膜如图 5 所示,旋转载物台时能观测到明显的条纹亮暗变化。亮条纹区域是富液晶区,该区域的明暗随载物台的旋转有明显变化;暗条纹区域是富聚合物区,该区域的明暗不随载物台的旋转发生明暗变化。观察结果表明,该液晶弹性体薄膜具有嵌段式的栅状结构,其结构由富液晶区和富聚合物区周期性分布而形成。

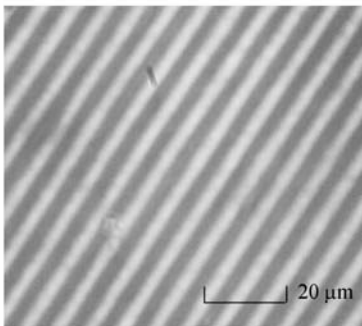


图 5 液晶弹性体薄膜偏光显微镜照片

Fig. 5 Image of LC elastomers observed by polarization microscope

4.2 三嵌段液晶弹性体薄膜偏光特性

采用前文提高到的偏光特性检测原理及方法,旋转偏振片,实现偏振光从 P 偏振态(即图 6 中 0° 、 180° 位置)到 S 态(即图 6 中 90° 、 270° 位置)的循环转变,对液晶弹性体薄膜的嵌段式栅状结构的透射光强进行检测。实验结果如图 6 所示。实验数据表明,液晶弹性体薄膜样品对于 P 偏振光具有最大的透射光强(1.4 mW),并随着偏振态的转变(P 态至 S 态),入射光的透射光强逐渐降低,对 S 偏振光(即图 6 中 90° 、 270° 位置)具有最小的透射光强(0.6 mW)。这表明薄膜内部的液晶分子存在自发取向,富液晶区域的液晶分子的取向垂直于聚合物墙。

基于上述事实,对液晶盒的表面取向进行对比实验,实验结果表明,液晶盒的表面取向对液晶弹性体薄膜中液晶分子的自发取向没有明显的影响。因此,这种具有周期性结构的液晶弹性体薄膜的偏光特性主要取决于它的栅状结构。在全息曝光过程中,由于两束光产生干涉,形成明暗相间的干涉光场。在亮区,单体发生聚合,单体浓度较低,形成的聚合物排挤液晶分子;在暗区,单体浓度相对较高,单体向亮区扩散。因此,扩散作用导致单体由暗区向亮区移动,液晶分子由亮区向暗区迁移,并且二者的迁移方向均与栅状结构相垂直^[10],最终形成富液晶区和富聚合物区周期性分布的结构如图 3(a)所示。根据图 1 所示液晶弹性体自发形变示意图,该薄膜样品受热时应在垂直于栅状结构的方向(如图 3(a)所示 X 轴方向)上产生收缩形变。加热形变前弹性体中的液晶处于向列相态,液晶分子沿 X 轴方向排列,加热至

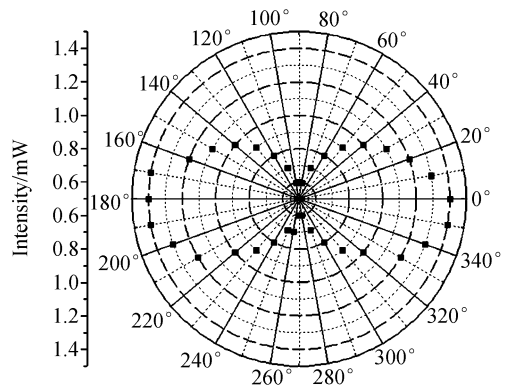


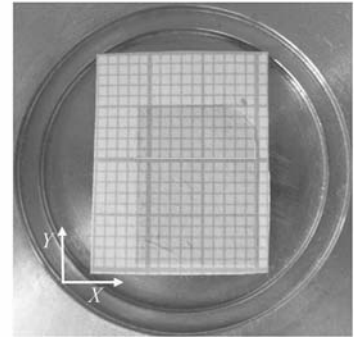
图 6 透射光强随偏振角度变化图

Fig. 6 Transmission curves based on the polarization of probe beam

一定温度后液晶处于各向同性态,液晶分子的指向矢发生变化,有序度降低,从而产生收缩。而偏光性来源于扩散过程中液晶分子运动中的各向异性,所以在形成嵌段式栅状薄膜以后具有偏光特性。

4.3 嵌段式液晶弹性体薄膜收缩性能

打开液晶盒,取出液晶弹性体薄膜,对薄膜的热致收缩性能进行检测。将取出的液晶弹性体膜放置在热台上,下面垫放一坐标格纸,观察并检测了薄膜的收缩形变情况,如图7所示:图7(a)为收缩前的薄膜图片,光栅结构及液晶分子长轴均沿X轴方向排列。沿X轴方向薄膜最宽处长度约为1.25 cm,沿Y轴方向薄膜长度约为1.45 cm。将液晶弹性体薄膜加热到80℃时,薄膜沿X轴方向发生收缩。图7(b)为发生收缩后的薄膜图片,收缩后沿X轴方向薄膜最宽处长度约1.10 cm,沿Y轴方向薄膜收缩变化不明显。薄膜热致收缩率约为12%。实验中还观测到在从室温加热到65℃的过程中,薄膜长度有缓慢增加的现象,增加幅度不大,分析认为是由于丙烯酸



(b)收缩后 $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$

(b) After contraction ($t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

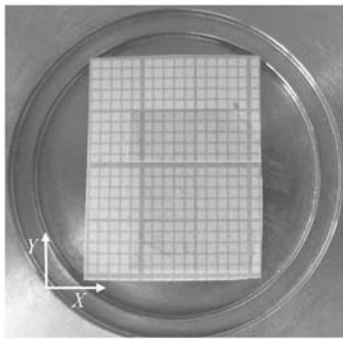
图7 液晶弹性体薄膜受热收缩图片

Fig. 7 Photograph of thermal induced contraction of LC elastomers

酯聚合物的热膨胀所致。在65℃到80℃,薄膜迅速发生收缩,该收缩由液晶相变所致。实验中所制备的液晶弹性体薄膜中的液晶分子是分散在聚合物网络中的,因此,液晶分子的指向变化对高分子结构的耦合作用相对较弱,引起的形变量较小。

5 结 论

研究了单畴液晶弹性体的热致型自发可逆形变。实验采用丙烯酸酯单体和液晶共混,并添加少量增塑剂,利用全息方法一次性曝光制备了具有周期性结构的液晶弹性体薄膜。偏光显微镜和偏光特性检测实验结果表明,该薄膜具有周期性三嵌段栅状结构,液晶分子垂直于栅状结构的方向排列。在液晶相变温度(65~80℃),液晶弹性体薄膜的热致收缩形变率达到12%。



(a)收缩前 $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

(a) Before contraction ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

参考文献:

- [1] 张颖,赵海博. 带有补偿的液晶位相可变延迟器[J]. 光学精密工程,2009,17(8):1798-1803.
ZHANG Y, ZHAO H B. Liquid crystal variable retarder attached with compensator[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009,17(8):1798-1803. (in Chinese)
- [2] 姜宝光,穆全全,曹召良,等. 液晶空间光调制器对真实人眼畸变波前的校正[J]. 光学精密工程.

2009,17(11):2651-2656.

JIANG B G, MU Q Q, CAO Z L, *et al.*. Correction of aberration in eyes by liquid crystal spatial light modulator[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009,17(11): 2651-2656. (in Chinese)

- [3] 刘超,孔宁宁,胡立发,等. 液晶自适应光学系统中控制矩阵的精确测量[J]. 光学精密工程,2009,17(12):2899-2905.

LIU CH, KONG N N, HU L F, *et al.*. Accurate

- measurement of control matrix in liquid crystal adaptive optical system[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009,17(12): 2899-2905. (in Chinese)
- [4] WARNER M, TEREHTIJEV E M. *Liquid Crystal Elastomers* [M]. Oxford: Oxford University Press, 2003.
- [5] KUPFER J, FINKELMANN H. Nematic elastomers; 1. Effect of the spacer length on the mechanical coupling between network anisotropy and nematic order [J]. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1991, 12:717-722.
- [6] LI M H, KELLER P. Artificial muscles based on liquid crystal elastomers [J]. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2006,364:2763-2777.
- [7] CHRISTOPHER M S, JAWAD N, BRETT D, *et al.*. Stacking nematic elastomers for artificial muscle applications [J]. *Sensors and Actuators A*, 2007, 133(2):500-505.
- [8] BROWN D H, VERNON D, RAY W K A, *et al.*. Monodomain liquid crystal elastomers and elastomeric gels: Improved thermomechanical responses and phase behaviour by addition of low molecular weight LCs[J]. *Materials Chem and Phys.*, 2007, 104(8):488-496.
- [9] RATNA B R, THOMSEN D L, KELLER P. Liquid crystal elastomers as artificial muscles: role of side-chain-backbone coupling [J]. *SPIE*, 2001, 4329:233-237.
- [10] ZHENG Z G, SONG J, XUAN L, *et al.*. Kinetics investigations for holographic bragg grating based on polymer dispersed liquid crystal [J]. *Chinese Physics B*, 2008,17(9):3227-3235.

作者简介:



宋 静(1977—),女,陕西宝鸡人,2000年于天津大学获学士学位,2007年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获博士学位,主要从事聚合物分散液晶光栅器件与材料化学方面的研究。E-mail:songjing1202@sina.com



栗宏亮(1985—),男,吉林临江人,2008年于泰山医学院化学与化学工程学院获学士学位,主要从事液晶电光器件的研究。E-mail:lhl19851018@163.com



彭增辉(1976—),男,河北石家庄人,博士,副研究员,2001年于吉林大学化学学院获硕士学位,2005年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获博士学位,主要从事快速液晶材料、液晶器件物理等方向的研究。



李文萃(1984—),女,河南许昌人,2006年于国防科学技术大学获得学士学位,主要从事聚合物分散液晶光栅器件的制备和研究工作。E-mail:elf8650@163.com