

液晶弹性体研究进展

李 敏 邱洪晋

(吉林大学材料科学系, 长春, 130023)

提要 本文综述了液晶弹性体的分子设计方法, 物理性质及可能的应用领域等液晶弹性体的最新研究结果。

关键词 液晶弹性体, 弹性, 液晶性, 压电性

引言

当今, 日新月异的材料科学正朝着多功能和高取向方向发展, 这种超分子体系的一个典型代表就是液晶弹性体(Liquid Crystalline Elastomer, LCE)。LCE 的研究是近 10 年来液晶聚合物研究领域的一个新兴的分支学科。LCE 兼有弹性体和液晶的双重特性(即弹性, 有序性和流动性), 与其它非交联型液晶聚合物相比, 液晶弹性体的最重要的特性是机械力场下的取向特性, 研究显示, 只需要 20% 的应变就足以得到取向均一的液晶单畴(Liquid Crystalline Monodomain), 液晶单畴的制得无论在理论上还是在实际上都具有非常重要的意义。具有 S^* 相的液晶弹性体的铁电性, 压电性和取向稳定性可能在光学开关和波导等领域有诱人的应用前景, 另外, 液晶弹性体在高选择性、高透过性的无孔膜, 非线性光学等领域可望具有重要的应用前景。因而, 对液晶弹性体的分子设计, 结构及结构与性质的研究已经引起了学术界的广泛关注, 探讨这种体系的特殊相互作用及开发其在电子材料和高级复合材料等高新技术领域的应用是目前 LCE 研究的两大方向。德国、英国、日本在这一领域的研究处于领先地位。

非交联型液晶聚合物经适度交联, 并在各向同性态或液晶态显示弹性的聚合物称为液晶

弹性体。按照液晶的形成条件的不同, 液晶弹性体可分为热致性液晶弹性体^[1,2]和溶致性液晶弹性体^[3,4]。热致性液晶弹性体在高技术领域显示了可能的应用前景, 本文将综述热致性液晶弹性体的研究进展。

1 液晶弹性体的合成方法

Finkelmann 在 1981 年首次合成了以聚硅氧烷为主链的侧链型液晶弹性体^[1]之后, 人们又相继合成了以聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯为主链的液晶弹性体。按介晶基元(mesogenic group)在大分子链中的位置不同, 液晶弹性体可分为主链型、侧链型和混合型液晶弹性体。不同类型液晶弹性体的结构示意图如图 1。

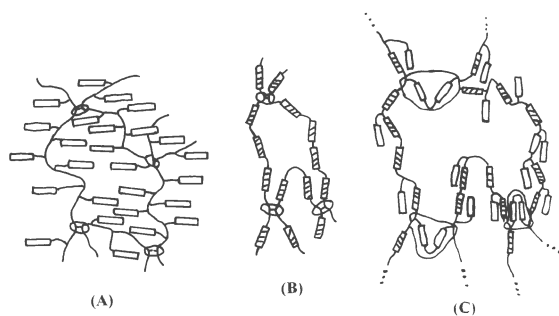


图 1 液晶弹性体的结构示意图^[2]

A—侧链型 LCE; B—主链型 LCE; C—混合型 LCE

液晶弹性体的合成方法可分为两类, 一步法和二步法。这两类方法的结构模型, 反应类型及所合成的液晶弹性体的实例列于表 1 中。

表 1 液晶弹性体(LCE) 的分子设计

编号	聚合物骨架	介晶基团	交联剂	参考文献
一步法				
1	聚硅氧烷	乙烯类	二乙烯基硅氧烷	1
2	聚丙烯酸酯	乙烯类	双丙烯酸酯	6, 7
二步法				
3	(1) 丙烯酸酯	乙烯类		8
	(2)		二异氰酸酯	9
4	(1) 丙二酸二乙酯		聚硅氧烷	10
	+			
	(2)			11
5	(1) 聚硅氧烷肉桂酸酯		光	12
	(2)			15

* 介晶基团举例:

(1) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{m-2}\text{O}-\phi\text{COO}-\phi\text{OCH}_3$

(2) $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{O}-\phi\text{COO}-\phi\text{CN}$

(3) $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{O}-\phi\text{COO}-\phi\text{R}$

(4) $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\phi\text{X}-\phi(\text{CH}_2)_n\text{OH}$

and

$$\begin{array}{c}-(\text{CH}_2)_n\text{O}-\phi\text{X}-\phi(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2\\ \text{O}\\ \uparrow\\ (\text{X 为}-, \text{N}=\text{N}, \text{N}=\text{N})\end{array}$$

(5) $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\phi\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\phi\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$

Finkelmann^[5]等报道以 α ω二乙烯基硅氧烷为交联剂,与含有双键的介晶化合物反应,利用一步法制备出以聚硅氧烷为主链的侧链型LCE; Mitchell^[6,7]等用丙烯酸酯类介晶化合物与双丙烯酸酯类化合物反应,通过自由基聚合,合成了侧链型液晶弹性体。LCE 也可通过

两步法合成,即首先合成带有反应性官能团的液晶聚合物,然后通过适当的方法交联,生成液晶弹性体。例如,通过丙烯酸酯类液晶化合物与丙烯酸羟乙酯共聚合成非交联的带有反应性-OH的共聚物,再以二异氰酸酯为交联剂,利用-OH 与-NCO 形成氨基甲酸酯的方法,合

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

成液晶弹性体^[8~10];也可通过聚硅氧烷与双键的反应合成液晶弹性体^[11,12]。另外,利用热交联^[12]、辐射交联^[13,14]和光交联^[15]均可合成液晶弹性体。两步法合成 LCE 的优点在于可以预先使线性液晶聚合物在电场、磁场或机械力场作用下取向而制得取向均一的液晶单畴。液晶单畴的制得无论在理论和应用上都具有非常重要的意义。

2 液晶弹性体的物理性质

液晶弹性体是交联结构与液晶性并存的体系,因而显示出一些独特的性质和功能。

2.1 热性质

交联结构的引入,使得可溶的线性液晶聚合物变成了一个软的固体。X 射线衍射研究表明,在液晶态,液晶弹性体与非交联的液晶聚合物前体具有相同的分子排列,即轻度交联键的引入,并没有改变液晶态的分子排列分式,因此,当交联度不高时,液晶的相变温度没有明显的变化($\pm 5\text{K}$)^[5~9,16],随交联密度的增加,清亮点(clearing temperature)向低温位移,而 T_m 和 T_g 则可能增加或降低几度。这种情况可理解为:一方面,由于非液晶性化合物(交联剂)的存在,使液晶分子的有序排列受到破坏,清亮点降低;另一方面,交联键的引入,使聚合物的分子量增加,因而,相变温度增加。当交联密度超过极限值时,液晶相消失。

2.2 机械力场作用下的取向性

机械力场作用下的取向行为是 LCE 的最引人注目的特征^[17]。由于轻度交联结构的存在使液晶弹性体在各向同性态和液晶态均表现出弹性行为。在各向同性态时,LCE 与普通弹性体性质相同,在液晶态时,宏观应力作用于液晶弹性体时,会导致分子链响应外力而达到一个相应的平衡形变,由于大分子与介晶基团之间存在相互作用,宏观的结果是介晶基团响应力场作用而取向。液晶弹性体在应力场作用下取向行为与小分子液晶在电、磁场作用下取向的

结果类似。取向的方向可以通过 X 衍射、双折射、IR 和紫外二向色性测量确定。研究表明^[18],介晶基团取向的方向与弹性体的交联密度和化学组成有关,要么平行形变轴,要么垂直形变轴。值得指出的是,机械力场对 LCE 的分子取向的影响较磁场对 LCE 的分子取向影响大几个数量级,例如,对于向列型液晶,在电场或磁场作用下,向列相-各向同性转变温度(T_{NI})最大位移只有 10^{-3}K ,而对向列型 LCE,在机械力场作用下, T_{NI} 位移高达 7.5K ^[18],液晶态的序参数 S 与机械力场这种强相互作用可用 Landau 理论来解释^[19]。

2.3 压电性

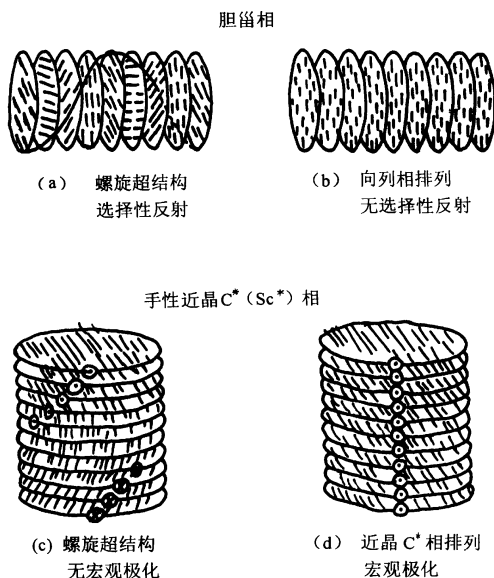


图 2 胆甾相和近晶 C^* 相的示意图

胆甾相和近晶 C^* 相是非中心对称的螺旋状超分子结构(图 2),因此,这种螺旋超结构的形变会导致压电性^[20],液晶弹性体的压电性示意图如图 3。为了观察到压电性,机械力场作用下的形变必须可逆,低分子液晶和线性高分子液晶只有粘弹性,而对于 LCE,由于三维网状结构的存在阻止了施加载荷时可能产生的流动,因此宏观取向的液晶弹性体和液态单晶弹性体的机械形变将产生与非中心对称晶体相似

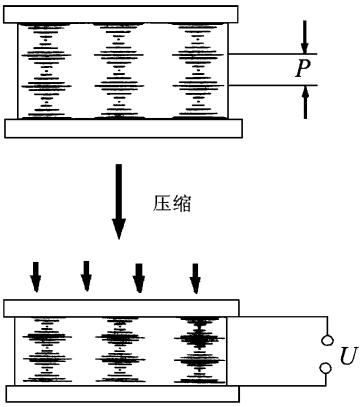


图3 螺距为 P 的胆甾相螺旋结构在压缩时产生压电信号示意图^[20]
(压电电压 U)

的压电性。研究显示,胆甾型和手性近晶 C^* 型 LCE 具有电压性。胆甾型 LCE 在形变时产生的压电电压与石英的压电电压的数量级相同。更仔细的研究表明:(1) 压电电压与胆甾相的螺距(P)有关, P 增加, U 降低(图 4): (2) 压电效应与液晶态的分子取向有关。LCE 的压电效应与普通的晶体的压电效应不同之处是 LCE 在非晶态表现出压电性,并且

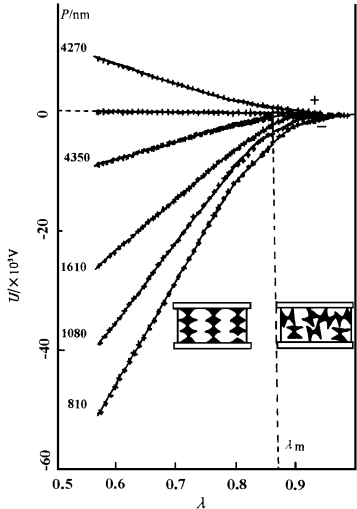


图4 压电电压(U)与形变 $\lambda = L/L_0$ 的关系图^[20]
 P 为螺距; λ_m 为达到宏观取向的最大形变
($\lambda < \lambda_m$: 多畴样品, $\lambda > \lambda_m$: 单畴样品)

LCE 的软的杨氏模量可能会导致全新的压电传感器的应用。

2.4 光学性质^[21, 22]

应力作用下的光学性质是液晶弹性体的又一特性,应力作用下的光学性质研究用双折射 (Δn) 和单位应力下双折射 (C) 与温度乘积 ($C \cdot T$) 来表征:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (1)$$

$$C = \Delta n / \sigma \quad (2)$$

其中, Δn 为双折射; $n_{\parallel}$ 和 $n_{\perp}$ 分别是平行和垂直于择优取向方向的折光指数; C 是单位应力作用下的双折射; σ 是应力; 根据 Kuhn 和

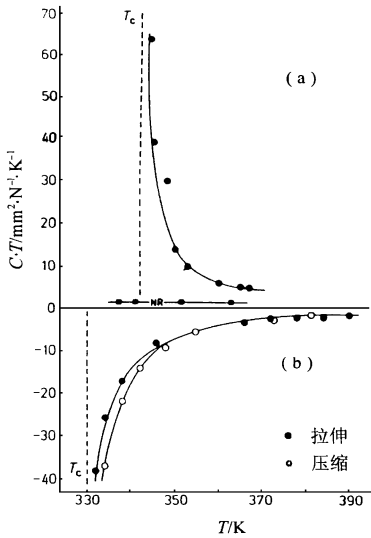
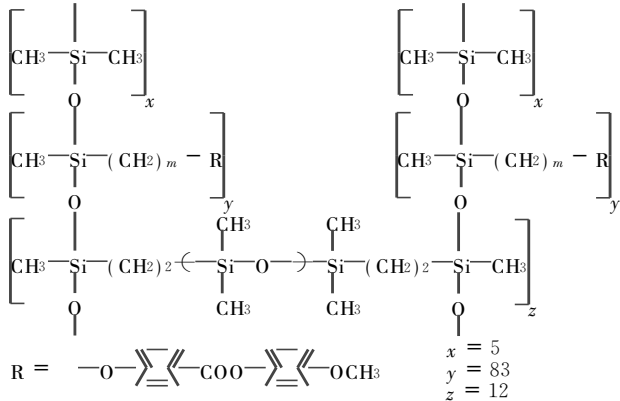


图5 $C \cdot T$ 的温度依赖性^[22]

图5的样品的分子结构



(a): m 为 4; (b): m 为 3; NR 为天然橡胶

Grun 理论^[23], $C \cdot T$ 不随 T 变化:

$$C \cdot T = 2\pi n^2 + 2) (\alpha \cdot \alpha) / 45k \cdot n \quad (3)$$

其中, n 平均折光指数, α , α 分别是平行和垂直拉伸方向的极化率, k 是玻尔兹曼常数。

图 5 是液晶弹性体性的 $C \cdot T$ 与温度的依赖关系。在各向同性态时 ($T > T_g + 30^\circ\text{C}$), LCE 表现出与普通弹性体在室温下相同的应力-光性质, 当 LCE 从各向同性态降温并逼近 T_g 时, $C \cdot T$ 迅速增大或减小, 这是由于预转变的向列型液晶群聚体的应变诱导取向所致; 并且, 双折射信号与入射光方向有关, 这是由于介晶基团的择优取向方向的变化所致。

液晶弹性体在介晶态的应力-光行为是由其在液晶态的光学性质决定的, 交联结构不起主要作用。由于 LCE 在液晶态的混乱性, 使得其在液晶态的光弹性研究较各向同性态的研究困难得多。

2.5 力学性质^[7,24]

与普通弹性体相似, LCE 的交联密度随交联度的增加而增加。在 T_g 以上, LCE 与普通弹性体相同; 在液晶相, 其力学性质强烈地依赖于时间和温度。例如, 当 T 由清亮点降低到 T_g 时, LCE 的模量迅速增加, 显然, 液晶弹性体的行为是受其液晶性影响的, 当大分子与介晶基团之间的作用弱时, 介晶基团沿主链平行取向, 当大分子与介晶基团之间的作用强时, 介晶基团沿主链垂直取向。

对液晶弹性体施加一个外力, 达到一定的伸长率时, 应力会迅速降至一个稳定值, 这并不是普通弹性体的应力松弛所致, 而是由于介晶基团取向至最大所致; 另一方面, 如外力恒定, 当 T 由 T_g 降至 T_g 时, 应变增大。这种现象可以解释为在介晶态时, 分子取向度越高, 温度越低, 另外, LCE 的弹性的各向异性使得其弹性值与形变方向有关。

3 液晶弹性体的可能应用领域

作为功能性弹性体, 液晶弹性体的独特的

性质, 如机械力场取向的性质, 取向和流动并存的液晶性及 T_g 以下取向结构的可冻结性等决定其在许多领域显示了可观的应用前景。

铁电液晶弹性体的压电性, 即在一定条件下, 可将机械力场转变为光电信号的特性, 可望在光开关或波导领域应用。

LCE 还可用作高选择性和高透过性的无孔膜^[25]。对于混合物的分离, 无孔膜越来越受到重视, 这种分离膜要求具有高选择性和高透过性, 结晶或玻璃态的膜可以满足高选择性膜的要求, 与之相对, 准液态膜则具有高透过性和选择性差的特点, 液晶弹性体则正是具备了上述两种膜的特点, 通过适当改变弹性体的化学结构, 可望制得符合要求的具有高选择性和高透过性的无孔分离膜。

另外, 将具有非线性光学特性的生色基元引入到液晶弹性体中, 利用液晶弹性体在应力场、电场、磁场作用下取向的特性, 可望制得具有非中心对称结构的取向的液晶弹性体, 因而, 液晶弹性体可望在非线性光学领域如二次谐波或 Pockels 元件领域有应用^[26,27]。

4 结 语

液晶弹性体集弹性和液晶性于一身, 是一种新型的超分子体系, 引起了人们的关注, 在短短的十几年的研究中, 取得了可喜的进展, 但是, 有关液晶弹性体的物理化学行为的基础性研究尚待深入。液晶弹性体的可能的应用前景的开发与研究必定会促进人们在这一领域研究的深入。

5 参考文献

- 1 Finkelmann H, Rock H J, Rehage G. Makromol Chem, Rapid Commun, 1981, 2: 317
- 2 Zentel R, Schmidt G F, Meyer J, et al. Liq Cryst, 1987, 2: 651
- 3 Bualek S, Schmidt G F, Zentel R. Mol Cryst Liq Cryst, 1988, 155: 47
- 4 Hanus K H, Stoll B, Zentel R. Colloid Polym Sci, 1990, 268: 222

- 5 Loffler R, Finkelmann H· Makromol Chem, Rapid Commun, 1990, 11, 32
- 6 Davis F J, Gilbert A, Mitchell· J Chem Soc, Chem Commun, 1986, 1333
- 7 Mitchell G R, Davis F J, Ashman A· Polymer, 1987, 28, 639
- 8 Zentel R, Benalia M· Makromol Chem, 1987, 188, 665
- 9 Zentel R, Reckert G· Makromol Chem, 1986, 187, 1915
- 10 Canessa G, Reck B, Zentel R· Makromol Chem, Makromol Symp, 1986, 4, 91
- 11 Kishi R, Sisido M, Tazuka S· Macromolecules, 1990, 23, 779
- 12 Zentel R, Kapitza H, Vallerian S U· in Functional Liquid Crystalline Polymers, Washington: Am Chem Soc DC, 1990
- 13 Talroze R V, Gubana T I, Shibaev V P· Makromol Chem, Rapid Commun, 1990, 11, 67
- 14 Talroze R V, Zubarev E R, Merekelov A S· Polym Prep, 1996, 37(1), 54
- 15 Keller P· Chem Materials· 1990, 2, 3
- 16 Bualek S, Zentel R· Makromol Chem, 1988, 189, 791
- 17 Barnes N R, Davis F J, Mitchell G R· Mol Cryst Liq Cryst, 1989, 168, 13
- 18 Kaufhold W, Finkelmann H, Brand H R· Makromol Chem, 1991, 192, 2555
- 19 de Gennes P G, Hebd C R· Seances Acad Sci Ser, 1975, B28, 101
- 20 Brand H R· Makromol Chem, Rapid Commun, 1989, 10, 441
- 21 Gleim W, Finkelmann H· Makromol Chem, 1987, 188, 1489
- 22 Finkelmann H, Kock H, Rehage G· Makromol Chem, Rapid Commun, 1984, 5, 287
- 23 Kuhn W, Grun G· Kolloid Z, 1942, 101, 248
- 24 Davis F G, Mitchell G R· Polym Commun, 1987, 28, 8
- 25 Loth H, Euschen A· Makromol Chem, Rapid Commun, 1988, 9, 35
- 26 Hirschmann H, Velasco D, Finkelmann H· Jour de Phys, 1991 II(1), 559
- 27 Benne I, Semmler K, Finkelmann H· Macromolecules, 1995, 28, 1854

Recent Advances in Liquid Crystalline Elastomers

Li Min, Qiu Hongjin

(*Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130023*)

Summary This short review describes the most recent advances in the study on liquid crystalline elastomers(LCE)· LCE exhibits liquid crystalline state that resembles to its precursor in the uncrosslinked state, also its elastic properties are different from conventional elastomers· The most interesting phenomena of smectic C^{*} LCE is piezoelectric property which might be useful in waveguide and piezoelectric sensor·

Key words Liquid crystalline elastomers, Elasticity, Liquid crystallinity, Piezo electricity