

Weiche Aktuatoren auf der Basis flüssigkristalliner Elastomere

Yanlei Yu* und Tomiki Ikeda*

Stichwörter:

Biophysik · Elastomere · Flüssigkristalle · Lithographie · Phasenübergänge

Es besteht ein zunehmendes Interesse an der Entwicklung künstlicher muskelähnlicher Aktuatoren, die sich als ideale Systeme zur Ausführung von biomimetischen Bewegungen anbieten. Ihre Funktion beruht darauf, unter dem Einfluss eines elektrischen Potentials Form und Größe zu ändern. Eine herausragende Rolle kommt Polymeraktuatoren zu, die sich durch hohe Flexibilität, niedriges Gewicht, niedrige Kosten und geräuscharmen Betrieb auszeichnen.^[1] Mehrere Materialklassen werden gegenwärtig erforscht: Polymergele,^[1] konjugierte Polymere,^[2] Kohlenstoffnanoröhren^[3] und dielektrische Elastomere.^[4] Eine Reihe von chemischen und physikalischen Parametern wurde genutzt, um Form- und Größenänderungen bei Aktuatormaterialien auszulösen: pH-Wert, Lösungsmittel, Temperatur, elektrische und magnetische Felder und Licht. Besonders vielversprechende Materialien für biomimetische Aktuatoren sind Gele und elektrisch leitfähige Polymere. Allerdings wird die Leistungsfähigkeit von Gel-Aktuatoren durch niedrige Elastizitätsmoduln und niedrige Fließspannung der Gele deutlich eingeschränkt.

Bei batterieähnlichen, elektrisch leitenden Polymeren begrenzen Faraday'sche Prozesse einschließlich Festkörperdiffusion und Strukturveränderungen die Ladungsträgerschwindigkeit, die Lebensdauer und die Energieumwandlungseffizienz.

In jüngster Zeit sind weiche Aktuatoren auf Basis von flüssigkristallinen Elastomeren (LCEs) zunehmend in das Blickfeld gerückt. Grund ist die einmalige Kombination der anisotropen Eigenschaften der Flüssigkristallphasen und der Elastizität der polymeren Netzwerke. 1997 beschrieben erstmals de Gennes et al. theoretische Untersuchungen zur Verwendung von LCEs als künstliche Muskeln.^[5] Die Autoren schlugen vor, dass eine geringfügige Temperaturniedrigung am Übergang der isotropen Phase (I) zur flüssigkristallinen Phase (LC) eine starke uniaxiale Deformation der LCEs bei nahezu konstantem Volumen hervorrufen kann. Später berichteten Finkelmann und Kundler, dass polysiloxanhaltige nematische flüssigkristalline Elastomerfilme (NLCEs) spontan entlang der Hauptachse kontrahieren, wenn sie auf die Temperatur des Phasenübergangs von der nematischen zur isotropen Phase erwärmt werden (Abbildung 1).^[6a] Bei NLCE-Filmen, die durch Hydrosilylierung einer monofunktionalen Flüssigkristallkomponente und eines bifunktionellen Flüssigkristallpolyethers mit Polymethylhydrogensiloxan synthetisiert wurden, ließen sich Formänderungen von mehr als 300% erreichen.^[6b,c] Dieser thermomechanische Effekt wird auch bei seitenkettenhaltigen NLCE-Filmen und Polyacrylatfaser beobachtet.^[7a,b]

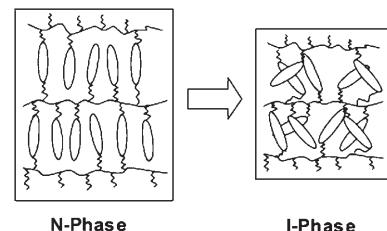


Abbildung 1. Schematische Darstellung der thermisch induzierten Kontraktion in LCEs; N = nematisch, I = isotrop.

Ebenfalls de Gennes et al. schlugen I-LC-I-Triblockcopolymere als Materialien zur Konstruktion von künstlichen Muskeln und Aktuatoren vor.^[5b] Auf der Grundlage dieser Idee verwendeten Li et al. seitenkettenhaltige Flüssigkristallpolymere zum Aufbau einer Flüssigkristalldomäne, die entlang der gesamten Probe homogen ausgerichtet ist, und synthetisierten ein seitenkettenhaltiges Triblockelastomer durch radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP). Eine thermisch induzierte Kontraktion des Elastomers wurde beobachtet, wenn der Flüssigkristallblock einen Übergang von der nematischen zur isotropen Phase ausführte.^[7c] Des Weiteren untersuchten Yusuf et al. die thermomechanischen Eigenschaften von LCEs, die in einem anisotropen Lösungsmittel, z.B. in niedermolekularen Flüssigkristallen (LMWLCs), gequellt worden waren.^[8]

Kürzlich gelang die photoinduzierte Kontraktion von Flüssigkristallen, die mit Azobenzoleinheiten ausgestattet waren, durch Bestrahlung mit UV-Licht.^[9] Dieser photomechanische Effekt wurde auf eine Abnahme des Ordnungsparameters bei einer photochemischen *trans*-*cis*-Isomerisierung zu-

[*] Prof. Dr. T. Ikeda
Chemical Resources Laboratory
Tokyo Institute of Technology
R1-11, 4259 Nagatsuta
Midori-ku, Yokohama 226-8503 (Japan)
Fax: (+81) 45-924-5275
E-Mail: tikeda@res.titech.ac.jp
Prof. Dr. Y. Yu
Department of Materials Science
Fudan University
220 Handan Road
Shanghai 200433 (China)
Fax: (+86) 21-5566-4576
E-Mail: ylyu@fudan.edu.cn

rückgeführt. Die stäbchenförmigen *trans*-Azobenzolreste stabilisieren die Ausrichtung der Flüssigkristalle, während die gebogenen *cis*-Formen den Ordnungsparameter des Flüssigkristalls vermindern (Abbildung 2a). In einer Folgestudie gelang es uns, bei azobenzolhaltigen NLCE-Filmen, die in geeigneten Lösungsmitteln gequellt oder an Luft auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) erwärmt worden waren, eine dreidimensionale Deformation in Form einer photoinduzierten Biegung zu erreichen.^[10] Die Krümmung kommt dadurch zustande, dass nur die Oberflächenregion Photonen absorbiert und kontrahiert wird (Abbildung 2b). Es folgten weitere Studien zur photoinduzierten Biegung von flüssigkristallinen Elastomeren.^[11]

Solche photoresponsiven LCEs sind vielversprechende Materialien für Hochgeschwindigkeitsaktuatoren, da der photochemische Phasenübergang der azobenzolhaltigen flüssigkristallinen Polymere unter optimierten Bedingungen im Nanosekundenbereich ablaufen kann.^[12] Mithilfe dieser Deformationen besteht eine Möglichkeit, Lichtenergie direkt in mechanische Energie umzuwandeln. Lichtgetriebene Deformationen erfordern weder Batterien noch Steuerungselemente, sodass es einfach sein sollte, photodeformierbare Systeme zum Abtrieb von Mikro- und Nanomaschinen zu miniaturisieren.

Eine weitere nützliche Eigenschaft von LCEs ist es, unter dem Einfluss

elektrischer Felder durch Umordnungs effekte die Form zu ändern (elektro mechanische Antwort). Erstmals berichtete Zentel 1986 über kleine Form änderungen von in LMWLCs gequellten LCEs unter dem Einfluss starker elektrischer Felder.^[13] Daraufhin beobachteten Barnes et al. eine 20-prozentige Kontraktion bei polydomänenhaltigen Elastomeren, die in isotropen LMWLCs gequellt worden waren.^[14] Kishi et al. führten quantitative Messungen der Formänderung gequellter polydomänenhaltiger LCEs in einem elektrischen Gleichstromfeld aus ($0.3 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$).^[15] Vor kurzem fanden Courty et al. einen relativ großen elektromechanischen Effekt in einem LCE mit eingebetteten Kohlenstoffnanoröhren, wobei allerdings ein starkes elektrisches Feld nötig war ($1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$).^[16] Yusuf et al. berichteten über messbare Formänderungen (bis zu 13 % Kontraktion) in LMWLC-gequellten LCEs bereits bei schwachen elektrischen Feldern ($0.01\text{--}1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$).^[17] Weiterhin untersuchten Zentel et al. elektromechanische Antwortsignale in trockenen freistehenden ferroelektrischen LCEs^[18] und erhielten eine 4-prozentige Verformung in ultradünnen Filmen mit einer Dicke von weniger als 100 nm bei einem elektrischen Feld von nur $1.5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

Diese Studien belegen, dass LCEs aussichtreiche Kandidaten für Anwendungen als weiche Aktuatoren mit hoher Deformierbarkeit und schnellen zwei- (Kontraktionen) oder dreidimen-

sionalen Bewegungen (Biegungen) sind. Alle bisher beschriebenen Systeme sind jedoch makroskopisch mit Größen im Milli- und Zentimeterbereich. Für viele Anwendungen stimuliresponsiver Materialien einschließlich LCEs wären jedoch mikro- oder nanometergroße Aktuatoren wünschenswert.

Kürzlich erzeugten nun Keller und Mitarbeiter mikrometergroße elastische Pfeiler auf Basis von flüssigkristallinen Elastomermaterialien durch eine als Abdruckgießen (replica molding) bezeichnete Lithographietechnik.^[19] Abbildung 3a zeigt den experimentellen Aufbau zur Herstellung der LCE-Pfeiler. Zuerst wurde der Weichguss aus Polydimethylsiloxan mit einer Anordnung von geeigneten Löchern (Durchmesser $20 \mu\text{m}$, Tiefe $100 \mu\text{m}$) durch Standardphotolithographietechniken unter Verwendung eines negativen Photowiderstandes hergestellt. Anschließend wurde der Guss auf die geschmolzene Mischung aus einem nematischen seitenkettenhaltigen Acrylat monomer und einem Vernetzer gepresst und die Monomeremischung langsam auf die Temperatur der nematischen Phase abgekühlt. Die UV-induzierte Polymerisation wurde in einem Magnetfeld ausgeführt, um die Hauptachse der nematischen Phase parallel zur Längsachse der Säulen auszurichten. Nach der Photopolymerisation wurde die weiche Gussform abgeschält und die seitenkettenhaltigen LCE-Pfeiler abgetrennt. Beim Erwärmen von der nematischen zur isotropen Phase gehen die in Silikonöl suspendierten LCE-Pfeiler eine Kontraktion von 30 bis 40 % ein (Abbildung 3b). Beim Abkühlen von der isotropen zur nematischen Phase erlangen die kontrahierten Pfeiler wieder ihre ursprüngliche Größe zurück. Mit abnehmender Größe der Pfeiler verläuft die Deformation immer schneller (bis zu weniger als 1 s), was auf einen besseren Wärmeaustausch mit der Umgebung zurückzuführen ist.

Flüssigkristalline Elastomermaterialien finden zunehmend Verwendung als muskelähnliche Aktuatoren, die auf Änderung der Temperatur, der Wellenlänge oder des elektrischen Feldes reagieren. Ein wichtiger Fortschritt auf diesem Gebiet ist die Arbeit von Keller und Mitarbeitern, die erstmals lithographische Techniken zur Herstellung von

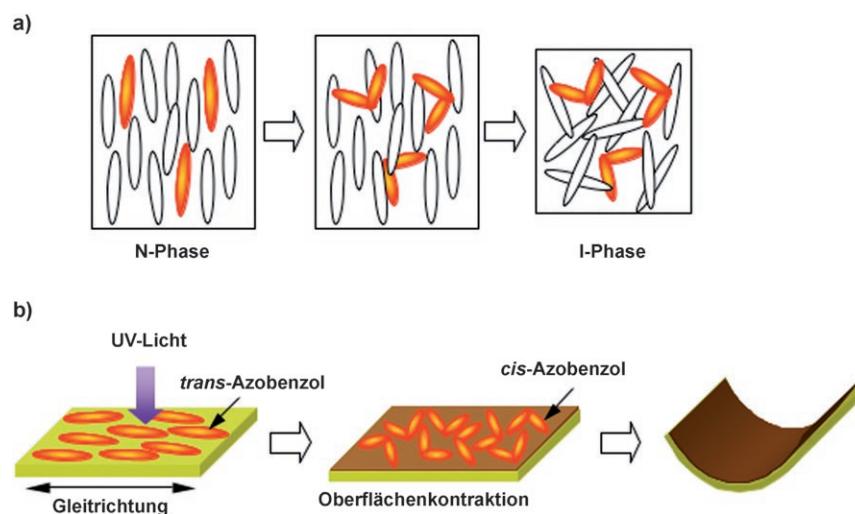


Abbildung 2. Photomechanische Effekte von azobenzolhaltigen LCEs: a) photoinduzierte Kontraktion durch einen photochemischen Phasenübergang; b) vermutlicher Mechanismus des photoinduzierten Biegeverhaltens.

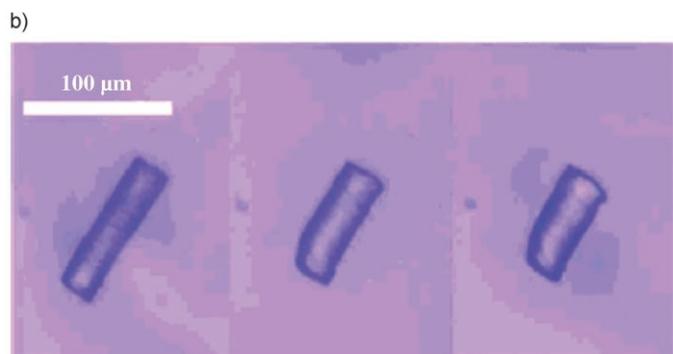
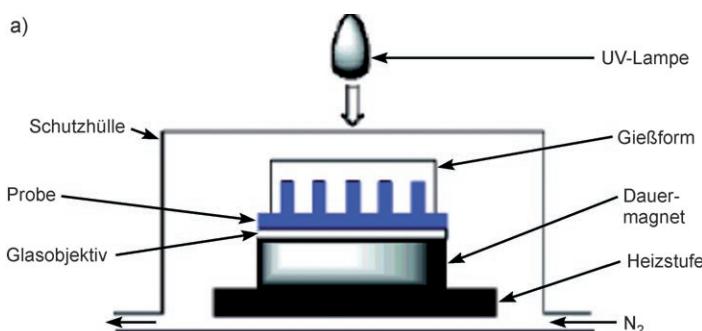


Abbildung 3. Thermomechanische Effekte bei mikrometergroßen lithographisch erzeugten LCE-Pfeilern: a) experimenteller Aufbau zur Herstellung thermoresponsiver Pfeiler; b) ein einzelner Pfeiler (20 μm Durchmesser), der auf unterschiedliche Temperaturen erwärmt wurde, wird entlang seiner Hauptachse um bis zu 35 % kontrahiert (von links nach rechts: $T = 100, 120, 130^\circ\text{C}$).

mikrometergroßen LCEs einsetzen. Signifikante Verbesserungen wurden kürzlich bei Extrem-UV(EUV)-Resists erzielt,^[20] mit denen gruppierte und isolierte Linien mit Auflösungen von 30 bzw. 25 nm erhalten wurden. Damit sollte es möglich sein, nanometergroße LCE-Aktuatoren durch EUV-Lithographie zu erzeugen. Auf der anderen Seite ist zu berücksichtigen, dass sich durch Einbau von Chromophoren in LCEs eine photochemisch induzierte Änderung der Flüssigkristallordnung erreichen lässt, die eine sehr viel schnellere Deformation der LCEs bewirkt als bei einer thermischen Deformation.

- [1] *Polymer Gels and Networks* (Hrsg.: Y. Osada, A. R. Khokhlov), Marcel Dekker, New York, **2002**.
- [2] a) R. H. Baughman, *Synth. Met.* **1996**, 78, 339–353; b) E. Smela, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 481–494.
- [3] a) R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D.

De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **1999**, 284, 1340–1344; b) Y. Zhang, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3472–3475; c) G. M. Spinks, G. G. Wallace, L. S. Fifield, L. R. Dalton, A. Mazzoldi, D. De Rossi, I. I. Khayrullin, R. H. Baughman, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1728–1732.

- [4] R. Pelnine, R. Kornbluh, Q. Pei, J. Joseph, *Science* **2000**, 287, 836–839.
- [5] a) P.-G. de Gennes, M. Hebert, R. Kant, *Macromol. Symp.* **1997**, 113, 39–49; b) P.-G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIb* **1997**, 324, 343.
- [6] a) I. Kundler, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 677–686; b) S. M. Clarke, A. Hotta, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 061702; c) A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Eur. Phys. J. E* **2001**, 6, 181–188.
- [7] a) D. L. Thomsen III, P. Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, B. R. Ratna, *Macromolecules* **2001**, 34, 5868–5875; b) J. Naciri, A. Srinivasan, H. Jeon, N. Nikolov, P. Keller, B. R. Ratna, *Macromolecules* **2003**, 36, 8499–8505; c) M.-H. Li, P. Keller, J. Yang, P.-A. Albouy, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1922–1925.
- [8] a) Y. Yusuf, Y. Sumisaki, S. Kai, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 382, 198–202; b) Y. Yusuf, Y. Ono, Y. Sumisaki, P. E. Cladis, H. R. Brand, H. Finkelmann, S. Kai, *Phys. Rev. E* **2004**, 69, 021710; c) Y. Yusuf, P. E. Cladis, H. R. Brand, H. Finkelmann, S. Kai, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 389, 443–448.
- [9] a) H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 015501; b) P. M. Hogan, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 041720; c) J. Cvirkinski, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Eur. Phys. J. E* **2002**, 9, 427–434; d) M. Warner, E. Terentjev, *Macromol. Symp.* **2003**, 200, 81–92; e) M.-H. Li, P. Keller, B. Li, X. Wang, M. Brunet, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 569–572.
- [10] a) T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 201–205; b) Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145; c) Y. Yu, M. Nakano, A. Shishido, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1637–1643; d) Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 1435–1445; e) M. Kondo, Y. Yu, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1406–1410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1378–1382.
- [11] a) M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, M. Shelley, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 307–310; b) K. D. Harris, R. Cuypers, P. Scheibe, C. L. van Oosten, C. W. M. Bastiaansen, J. Lub, D. J. Broer, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 5043–5048; c) N. Tabiryan, S. Serak, X. M. Dai, T. Bunning, *Opt. Express* **2005**, 13, 7442–7448.
- [12] a) T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2037–2057; b) T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, 268, 1873–1875.
- [13] R. Zentel, *Liq. Cryst.* **1986**, 1, 589–592.
- [14] N. R. Barnes, F. J. Davis, G. R. Mitchell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 168, 13–25.
- [15] R. Kishi, Y. Suzuki, H. Ichijo, O. Hirasa, *Chem. Lett.* **1994**, 2257–2260.
- [16] S. Courty, J. Mine, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Europhys. Lett.* **2003**, 64, 654–660.
- [17] Y. Yusuf, J.-H. Huh, P. E. Cladis, H. R. Brand, H. Finkelmann, S. Kai, *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 061702.
- [18] W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Kruger, M. Losche, F. Kremer, *Nature* **2001**, 410, 447–450.
- [19] A. Buguin, M.-H. Li, P. Silberzan, B. Ladoux, P. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1088–1089.
- [20] P. P. Naulleau, C. Rammeloo, J. P. Cain, K. Dean, P. Denham, K. A. Goldberg, B. Hoef, B. La Fontaine, A. R. Pawloski, C. Larson, G. Wallraff, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2006**, 6151, 61510Y.