

Seidi Helanterä

VALOAKTIIVISEN AINEEN SITOUTUMIS- TAVAN VAIKUTUS NESTEKIDE-ELAS- TOMEERIN LIIKKEESEEN JA OMINAI- SUUKSIIN

TIIVISTELMÄ

Helanterä Seidi

Valoaktiivisen aineen sitoutumistavan vaikutus nestekide-elastomeerin liikkeeseen ja ominaisuuksiin

Tampereen yliopisto

Tekniikka ja luonnontieteet

Kandidaatintyö

Toukokuu 2019

Työn tarkastajat: Arri Priimägi, Markus Lahikainen

Tässä työssä tutkittiin nestekide-elastomeereja (LCE). Nestekide-elastomeereissa käytetyt väriaineet olivat Disperse Red 1 (DR1), joka on doupattu muuhun LCE-rakenteeseen, ja DR1-akrylaatti, joka on kovalenttisesti sitoutunut LCE-rakenteeseen. Näytteet valopolymerisoitiin yksivaiheisella reaktiolla. Polymerointi suoritettiin lasikennossa, jolla kontrolloitiin nestekiteiden järjestystä. LCE-rakenteisiin voidaan synnyttää liikettä ulkoisen ärsykkeen avulla. Tässä työssä tarkasteltu liike oli taipumista näytteen pitkittäisessä suunnassa, mikä saatiin aikaan valolla. Aktuaatio eli taipuminen on käytetyillä väriaineilla fototermistä eli valon lämpövaikutuksesta aiheutuvaa. Väriaine muuttaa valon lämmöksi, joka kasvattaa molekyylien energiaa ja epäjärjestystä, joka saa aikaan LCE-materiaalin liikkeen. Aktuaatiota tarkasteltiin kuvien ja videoiden avulla. Työn muita tärkeitä mittausmenetelmiä olivat optinen polarisaatiomikroskopia sekä UV-Vis-spektroskopia.

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin, onko väriaineen sitoutumisella vaikutusta nestekide-elastomeerin toimintaan ja ominaisuuksiin kuten molekyylien järjestykseen, taipumiskulman suuruuteen, taipumisen nopeuteen, Youngin moduuliin tai väriaineen liukenemiseen erilaisiin orgaanisiin liuottimiin. Youngin moduulien määrittämisessä tutkittiin myös väriaineen konsentraation vaikutusta moduulin suuruuteen. Aktuaatiota tarkasteltiin sekä valon intensiteetin, että ajan funktiona. DR1- ja DR1-akrylaattinäytteiden aktuaation laajuudessa ja nopeudessa ei havaittu merkittävää eroa. Määritetyistä Youngin moduuleista huomataan, että DR1-näyte on pehmeämpi, mikä mahdollistaa suuremman aktuaation. Doupatulla väriaineella DR1 saavutetaan myös hieman parempi järjestys, sillä molekyylien on helpompi suuntautua, kun ne eivät ole kovalenttisesti sitoutuneena muuhun LCE-rakenteeseen. Suurta eroa molekyylien järjestäytyneisyydessä ei kuitenkaan ole. Väriaineen osuuden kasvattaminen LCE:ssä pienensi Youngin moduulia, eli rakenteesta tuli väriaineen suuremmilla mooliprosenttiosuuksilla pehmeämpi ja taipuisampi. Huomattava ero näytteissä havaittiin, kun tutkittiin väriaineiden liukoisuutta muusta polymeerirakenteesta asetonilla, kloroformilla ja tolueenilla. Doupattu DR1 liukeni näytteistä kokonaan, kun taas DR1-akrylaatin liukeneminen oli hyvin vähäistä. Tämä oli näytteiden merkittävin eroavaisuus ja tärkeä huomio esimerkiksi käyttökohteita sekä valmistusmenetelmiä mietittäessä.

Avainsanat: nestekide, nestekide-elastomeeri, järjestys, aktuaatio, liukoisuus

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. NESTEKITEIDEN JA NESTEKIDE-ELASTOMEERIEIN TEORIAA.....	2
2.1 Nestekiteet.....	2
2.2 Nestekide-elastomeerit	4
2.2.1 Aktuaatio.....	6
2.2.2 Sovellukset	7
3. KOKEELLISET MENETELMÄT	8
3.1 LCE-seoksien valmistus	8
3.2 Nestekidekennojen valmistus ja näytteiden polymerisointi	10
3.3 Optinen polarisaatiomikroskooppi	10
3.4 UV-Vis-spektrofotometri	11
3.5 Aktuaation tarkastelu.....	11
4. DR1 JA DR1-AKRYLAATTIA SISÄLTÄVIEN NÄYTTEIDEN VERTAILUA.....	13
4.1 Näytekalvojen nestekiteiden järjestäytyneisyys	13
4.2 Aktuaation riippuminen valon intensiteetistä.....	16
4.3 Aktuaation nopeus	18
4.4 Youngin moduuli	19
4.5 Väriaineiden liukeneminen	20
5. YHTEENVETO.....	23
LÄHTEET	25

LYHENTEET JA MERKINNÄT

DR1	Disperse Red 1
DR1-akrylaatti	Disperse Red 1 akrylaatti
LC	Nestekide
LCE	Nestekide-elastomeeri
LCP	Nestekidepolymeeri
POM	Optinen polarisaatiomikroskooppi
UV-Vis-NIR	Ultravioletti- ja näkyvä valo sekä lähi-infrapuna-alue
<i>A</i>	Pinta-ala
<i>A</i>	Absorptio, molekyylien suuntaan polaroidulla valolla
<i>A_⊥</i>	Absorptio, molekyylien järjestystä kohtisuoraan polaroidulla valolla
<i>E</i>	Youngin moduuli
<i>F</i>	Voima
<i>h</i>	Planckin vakio
<i>l</i>	Alkuperäinen pituus
Δl	Pituuden muutos
<i>n</i>	Optinen akseli
<i>S</i>	Järjestysparametri
<i>v</i>	Valon taajuus
θ	Optisen akselin ja nestekidemolekyylin välinen kulma
$\Delta\theta$	Aktuaation suhteellinen taipumiskulma

1. JOHDANTO

Nestekiteitä hyödynnetään arjestakin tutuissa sovelluksissa kuten erilaisissa televisio- ja tietokonenäytöissä. Nestekiteissä on sekä nesteille että kiinteille aineille ominaisia piirteitä. Ne ovat kuin kiteitä, mutta molekyylien järjestystä voidaan muuttaa rikkomatta ulkoista rakennetta. Molekyyleillä on siis järjestystä suuntautumisessa mutta ei paikassa. Järjestyksen muuttaminen perustuu valon polarisaatioon sekä sähkökenttään tai yksinkertaisiin termisiin reaktioihin, joilla kiteiden orientaatioon voidaan vaikuttaa. [1] Nestekiteitä voidaan myös yhdistää elastomeereihin eli taipuisiin polymeerirakenteisiin. Nestekide-elastomeereissa siis yhdistyy nestekiteiden järjestyneisyys ja mahdollisuus järjestyksen muuttamiseen sekä elastomeerien pehmeys ja helppo muokattavuus hyvien mekaanisten ominaisuuksien ansiosta. [2] Tämä tuo uusia mahdollisuuksia esimerkiksi valorobotiikan saralla, missä valoenergiaa muutetaan mekaaniseksi liikkeeksi [3]. Valorobotti voi olla esimerkiksi silmän iiristä mukaileva rakenne, jonka avautuminen ja sulkeutuminen perustuu valoon [4].

Nestekide-elastomeereja voidaan liikuttaa lämmön, valon tai sähkökentän avulla, jolloin ne voivat esimerkiksi taipua, kiertyä tai värähdellä [2]. Valmistamalla nestekide-elastomeereja eri lähtöaineista voidaan niille saada erilaisia ominaisuuksia, ja näin niitä voidaan käyttää erilaisissa sovel-luskohteissa. Tässä työssä nestekide-elastomeereihin liitetään valoaktiivisia molekyylijä, jolloin niitä voidaan liikuttaa valolla ja niiden voidaan sanoa olevan valorobotteja. [3] Valo on hyvä tapa stimuloida liikkeitä, sillä sen ominaisuuksia kuten aallonpituutta, intensiteettiä sekä polarisaatiota on helppo muuttaa [5]. Eri värisillä väriaineilla voidaan muun muassa vaikuttaa tarvittavan valon aallonpituuteen, jolla liike saadaan synnytettyä [2]. Väriaineita voidaan myös lisätä eri tavoin nestekide-elastomeerirakenteisiin. Tässä työssä käytetään yhdestä väriaineesta sen eri tavalla sitoutuneita muotoja, joista toinen on sitoutunut elastomeerirakenteeseen kovalenttisesti, ja toinen on sitoutumattomana muuhun rakenteeseen eli doupattu. Tavoitteena oli tutkia, onko väriaineen sitoutumisella tai konsentraatiolla vaikutusta nestekide-elastomeerin toimintaan ja ominaisuuksiin kuten järjestykseen, taipumiskulman suuruuteen, taipumisen nopeuteen, Youngin moduuliin tai väriaineen liukenemiseen erilaisiin orgaanisiin liuottimiin.

Tämän kandidaatintyön alkuosa käsittelee nestekiteiden ja nestekide-elastomeerien teoriaa, jossa keskitytään materiaalien ominaisuuksiin ja niiden liikkeeseen välittyviin vaikutuksiin. Lu-vussa 3 kuvataan kokeellisessa osuudessa valmistettujen näytteiden valmistusmenetelmiä, ka-rakterisointiin käytettyjä mittalaitteistoja sekä käytettyjä kemikaaleja. Työn loppuosa keskittyy mi-tattujen tulosten havainnollistamiseen, näytteiden vertailuun tulosten pohjalta sekä ominaisuuksilla saavutettaviin hyötyihin ja haittoihin.

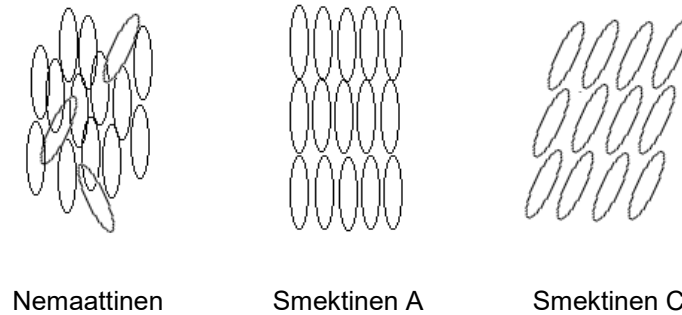
2. NESTEKITEIDEN JA NESTEKIDE-ELASTOMEERIEN TEORIAA

Tässä teorialuvussa käsitellään lyhyesti nestekiteiden (LC) sekä nestekide-elastomeerien (LCE) teoriaa kuten molekyylien järjestystä ja suuntautumista sekä materiaalin taipumista. Nestekide-elastomeerien yhteydessä tuodaan myös esille näiden materiaalien sovelluksia, jotka perustuvat valolla aiheutettuun liikkeeseen.

2.1 Nestekiteet

Aineet luokitellaan yleisesti kiinteisiin, nesteisiin ja kaasuihin. Nestekiteet ovat kuitenkin aineita, joilla on sekä kiinteille aineille että nesteille ominaisia piirteitä. Nestekiteissä säilyy osittainen kiinteille aineille ominainen järjestys, mikä näkyy molekyylien suuntautumisessa. Molekyylit pääsevät nesteelle ominaisesti liikkumaan suhteessa toisiinsa, sillä paikkaan sidottua järjestystä ei ole. Nestekiteet ovat siis järjestäytyneitä, mutta helposti muokattavia aineita. Tämän työn kannalta oleellisissa termotrooppisissa nestekiteissä nestekide- eli mesofaasi havaitaan lämpötilan vaikutuksesta aiheutuvassa faasimuutoksessa kiinteän kiteisen aineen sekä nestemäisen isotrooppisen aineen välissä. [1]

Nestekiteet voivat järjestyä eri tavoilla, ja näin voi muodostua eri faaseja. Termotrooppiset nestekiteet jaetaan nemaattiseen ja smektiseen faasiin, joita on havainnollistettu kuvassa 2.1. Nemaattinen faasi on yksinkertaisin pelkkään suuntautumiseen sidotun järjestäytymisen myötä sekä on tämän työn kannalta oleellisin. Nemaattinen faasi koostuu sauvamaisista molekyyleistä, jotka ovat järjestäytyneet samansuuntaisesti. Molekyyleillä ei ole paikkaan sidottua järjestystä, eli ne pääsevät liikkumaan kaikkiin suuntiin suhteessa toisiinsa. Smektinen faasi sisältää järjestäytyneisyyttä suuntautumisen lisäksi myös molekyylien paikoissa, sillä molekyylien keskipisteet ovat järjestäytyneet *tasoon*. Tällöin smektisessä faasissa molekyylien liike on rajoittunut tasoon, mutta paikkaan sidottua järjestystä ei ole. Nemaattinen ja smektinen faasi voidaan jakaa vielä moniin alakategorioihin. Smektisestä faasista yleisimpiä esimerkkejä ovat faasit A ja C. Faasissa A molekyylit ovat järjestäytyneet pitkittäisesti kohtisuorasti riveihin nähden, ja faasissa C molekyylien pitkittäinen suuntautuminen on riveihin nähden pienemmässä kulmassa. [1]

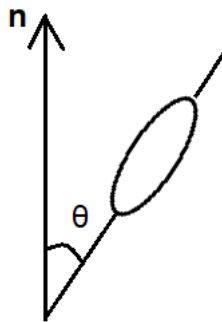


Kuva 2.1: Yleisimmät nestekidefaasit, joissa nestekiteet ovat järjestäytyneet samansuuntaisesti. Smektisissä faaseissa järjestäytyneisyyttä on myös tasoissa. Muokattu lähteestä [1].

Nestekidefaaseille voidaan määrittää järjestysparametri, joka kuvaa kuinka suuri osa molekyyleistä on järjestäytynyt samaan haluttuun suuntaan, jota on havainnollistettu kuvassa 2.2. Nestekiteiden haluttu suunta on pitkittäisen optisen akselin suunta, mihin nähden molekyylien pitkittäinen akseli kääntyy. Parametri voidaan määrittää kaavasta

$$S_{\theta} = \langle \frac{1}{2}(3 \cos^2(\theta) - 1) \rangle \quad (1)$$

missä θ (°) kuvaa molekyylin pitkittäisen akselin sekä optisen akselin välistä kulmaa. Parametri S_{θ} on keskiarvoistettu. [6] Täydellistä järjestystä kuvaa parametrin arvo 1 ja isotrooppiselle aineelle parametri saa arvon 0. Anisotrooppiselle aineelle, kuten nestekiteille, se on näiden arvojen välissä. [7]



Kuva 2.2: Optisen akselin n ja nestekidemolekyylin välinen kulma θ . Muokattu lähteestä [6].

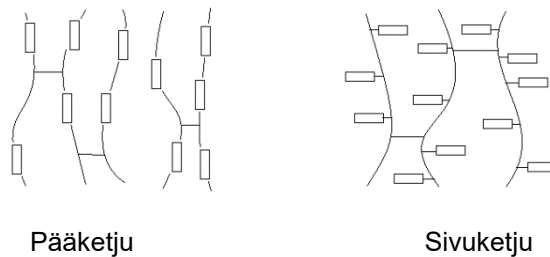
Kokeellisesti järjestysparametri voidaan määrittää näytteen absorptiospektristä. UV-Vis-spektrofotometrillä voidaan mitata näytteessä tapahtuvaa absorptiota kahdella eri polarisaatiolla, jotka ovat toisiaan vastaan kohtisuorassa. Järjestysparametri saadaan kaavasta

$$S_{exp} = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} \quad (2)$$

missä A_{\parallel} on absorptio, kun valo on polaroitu nestekiteiden optisen akselin suuntaan, ja A_{\perp} on absorptio, kun valo on polaroitu kohtisuorasti optiseen akseliin nähden. [6]

2.2 Nestekide-elastomeerit

Nestekide-elastomeerit (LCE) ovat materiaaleja, jotka yhdistävät nestekiteiden sekä elastomeerien ominaisuuksia [2]. Elastomeerit ovat taipuisia polymeerirakenteita, joita voidaan venyttää, mutta ne palautuvat alkuperäiseen muotoonsa. Elastomeerit ovat siis pehmeitä ja helposti muokattavia. Yhdistämällä näihin elastomeerien ominaisuuksiin nestekiteiden järjestäytyminen sekä järjestyksen muuttaminen ulkoisilla ärsykeillä, saadaan aikaan helposti muokattavia materiaaleja, joiden järjestystä voidaan muuttaa. [8] Näin nestekide-elastomeereihin voidaan saada aikaiseksi liikettä kuten taipumista, kiertymistä tai värähtelyä. Liikkeen laatu riippuu nestekidemolekyylien järjestäytyneisyydestä. Liike voidaan synnyttää lämmön, valon tai sähkökentän avulla. [2]



Kuva 2.3: Esimerkkikuva nestekiteiden sijoittumisesta polymeerirakenteen pää- ja sivuketjuun. Muokattu lähteestä [1].

LCE-rakenteissa nestekiteet voivat olla joko polymeerien pää- tai sivuketjuissa, kuva 2.3. Erilaisella sitoutumisella voidaan vaikuttaa LCE:n ominaisuuksiin. Elastomeerirakenteelta vaaditaan kuitenkin tiettyjä ominaisuuksia. Rakenteen tulee olla silloittunut, jotta materiaalin palautuminen alkuperäiseen muotoon on mahdollista. Liian voimakas silloittuminen kuitenkin jäykistää rakennetta ja estää tehokkaan liikkeen muodostumisen. [2] Voimakkaasti silloittuneita rakenteita kutsutaankin nestekidepolymeeriverkostoksi (LCP) [9]. Materiaalien elastisuutta kuvataan usein Youngin moduulilla. Youngin moduuli voidaan määrittää venyttävän voiman suhteena venymään, ja kaavamuodossa se voidaan lausua

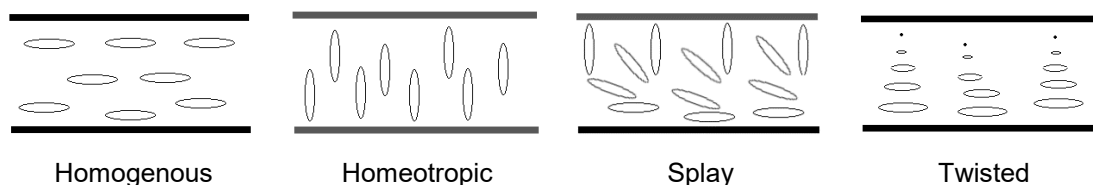
$$E = \frac{F}{A} \times \frac{l}{\Delta l} \quad (3)$$

missä F (N) on venyttävä voima, A (m^2) on kappaleen venyttävää voimaa kohtisuorassa oleva pinta-ala, l (m) kappaleen alkuperäinen pituus ja Δl (m) kappaleen pituuden muutos. [10] LCE:iden

Youngin moduulit ovat suuruusluokaltaan noin megapascalita ja LCP:iden noin gigapascalita [2].

LCE- ja LCP-rakenteiden polymerointi voidaan jakaa karkeasti kahteen luokkaan: yksi- ja kaksivaiheisiin reaktioihin. Kaksivaiheinen reaktio on tunnettu Finkelmannin prosessina ja yksivaiheisen prosessin on kehittänyt Broer et al. [11] Kaksivaiheisen reaktion ensimmäisessä vaiheessa polymeeri silloitetaan heikosti, joka jälkeen toisessa vaiheessa mekaanisella venytyksellä saadaan rakenteeseen järjestys. Järjestyksen synnyttämisen aikana tapahtuu myös lisää silloittumista. Kaksivaiheisessa reaktiossa käytetään usein lähtöaineena valmista nestekidepolymeeriä. Kaksivaiheisen polymeroinnin haaste on hyvän järjestyksen saavuttamisessa. Yksivaiheisessa polymeroinnissa nestekidemonomerit sekä silloittaja sekoitetaan radikaali-initiaattorin kanssa, jolloin polymerointi sekä silloittuminen tapahtuvat samaan aikaan. Polymerointi voidaan suorittaa säteilyttämällä seosta UV-valolla tai saavuttamalla tietty polymerointilämpötila. Polymerointiolosuhteet riippuvat initiaattorin valinnasta. [2] Lämpötilan tulee olla kuitenkin sellainen, jossa nestekidemuoto on olemassa. Yksivaiheisessa synteessissä järjestykseen saavuttaminen on huomattavasti helpompaa, mihin voidaan käyttää useita tekniikoita. [11] Molekyylien suuntaamista voidaan kontrolloida mekaanisesti hankaamalla nestekidekennon pinnoitetta, jolle LCE polymeroidaan. Hankaaminen synnyttää uurteita, joiden mukaan molekyylit suuntautuvat. [12] Suuntautumista voidaan kontrolloida myös valolla, jolloin polaroitu valo saa molekyylit kääntymään polariisaatiota vastaan kohtisuorasti [13].

Polymeroinnissa tulee ottaa huomioon myös molekyylien suuntautuminen. Molekyylien suuntautumisella on vaikutusta liikkeen muotoon sekä laajuuteen [14]. Näytteet voidaan jakaa karkeasti neljään luokkaan molekyylien suuntautumisen mukaan, jotka on esitetty kuvassa 2.4. Kuvassa 2.4 esitetyt suuntaukset saavutetaan käyttämällä erilaisia pinnoitteita valmistuskennoissa.



Kuva 2.4: Molekyylien suuntautuminen näytteissä. Muokattu lähteestä [14].

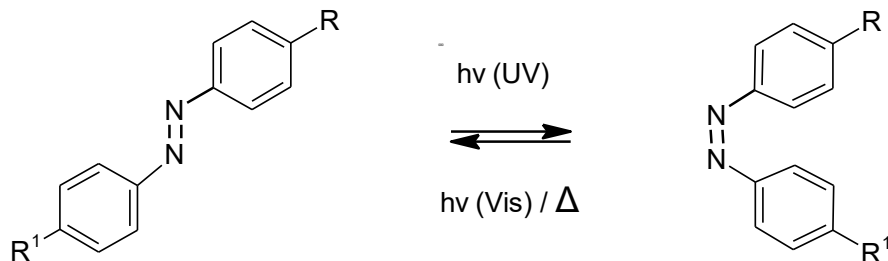
Molekyylit voidaan järjestää pinnan suuntaisesti (homogenous, planar) tai pintaa vastaan kohtisuorasti (homeotropic). Näytteeseen voidaan saada aikaan myös järjestys, joka yhdistää pinnan-suuntaisia sekä kohtisuoria molekyylejä. Splay-näytteessä molekyylit ovat kennon toisella pinnalla pinnan suuntaisia ja toisella pinnalla kohtisuoraan, ja näiden pintojen välissä molekyylit ovat 0-90° kulmassa pintoihin nähden. Twisted-näytteessä molekyylit ovat samassa tasossa, mutta niiden akselit ovat 0-90° kulmassa. Näytteillä, joissa molekyylien suuntautuminen vaihtelee, saavutetaan etuja muun muassa taipumiskulman suuruudessa, esimerkiksi Splay-näytteessä planar

pinnalla pääsee tapahtumaan laajeneminen ja homeotrooppisella pinnalla supistuminen. [14] Tässä työssä tarkastellaan sekä planar- että twisted-näytteitä.

2.2.1 Aktuaatio

Jotta nestekide-elastomeereissa voidaan saada aikaan valolla liikettä, tulee niiden sisältää valoaktiivista ainetta, joka absorboi valoa. Absorboitunut valo aiheuttaa järjestyneeseen polymeerirakenteeseen epäjärjestyksen ja saa aikaan liikkeen. Aktuaatio eli taipuminen voi tapahtua kahdella eri tavalla nestekide-elastomeereissa. [15] Taipuminen voi olla fotokemiallista tai fototermitä [11].

Fotokemiallisessa aktuaatiossa valoaktiivisessa molekyylissä tapahtuu muutos molekyylirakenteessa, mikä on usein cis-trans-isomeriaa [11]. Yleisimmin käytettyjä yhdisteitä fotokemiallisessa aktuaatiossa on atsobentseenit, joissa kaksi fenyyliyrhmää on yhdistynyt typen välisellä kaksoisidoksella, jossa cis-trans-muutos tapahtuu. Esimerkkimolekyylillä atsobentseenistä on esitetty kuvassa 2.5. [16] Valoaktiiviset aineet ovat tässä tapauksessa siis kemiallisesti sidottuja polymeerirakenteeseen ja usein itsekin nestekiteitä. Fotokemiallisessa aktuaatiossa absorboitu valo on usein UV-valon tai sinisen valon alueella, ja valoaktiivisten aineiden konsentraatio on korkea: useita mooliprosentteja. Aktuaatio tapahtuu fotokemiallisesti suhteellisen hitaasti, ja sen saavuttaminen voi kestää sekunneista minuutteihin. [11]



Kuva 2.5: Esimerkki atsobentseenistä sen trans- ja cis-muodoissa. Muokattu lähteestä [16].

Aktuaatio voidaan saada aikaan myös valosta aiheutuvan lämpövaikutuksen avulla eli fototermitä. Valoaktiivinen aine, kuten orgaaninen väriaine tai nanopartikkeli, absorboi valoa ja muuttaa valon energian lämmöksi. Lämpö kasvattaa molekyylien energiaa, ja näin LCE-rakenteen epäjärjestys kasvaa, mistä taipuminen aiheutuu. Lämpö saattaa aiheuttaa myös faasimuutoksen esimerkiksi nemaattisesta faasista isotrooppiseen faasiin, mikä kasvattaa myös epäjärjestyksiä. Nämä valoaktiiviset aineet voivat olla sitoutuneena polymeerirakenteeseen kemiallisesti, tai ne voivat olla rakenteen seassa sitoutumattomana eli douppattuna. [11] Tässä työssä tutkitaan, onko väriaineen sitoutumisella vaikutusta aktuaatioon. DR1 on paljon käytetty väriaine, joka on douppattu muuhun LCE-rakenteeseen, mutta myös kovalenttisesti sitoutuvaa DR1-akrylaattia on käytetty [17]. DR1-akrylaatti pääsee sitoutumaan muuhun LCE-rakenteeseen sen akrylaattiryhmän

kaksoissidoksen avulla. Väriaineiden rakenteet on esitetty taulukossa 3.1. Lähteessä [18] on vertailtu hieman DR1:n ja kovalenttisesti sitoutuvan vinyyliryhmän sisältävän DR1:n taipumisesta aiheutuvaa jännitystä. Kyseisen tutkimuksen mukaan kovalenttisesti sitoutuneen DR1:n jännitys taipumisessa on noin 0,5-1,6 kPa pienempi kuin doupatun DR1:n, mikä siis kertoo, että kovalenttisesti sitoutuneen DR1:n sisältävä näyte on jäykempi ja taipuu vähemmän. Tässä työssä käytettäville DR1 ja DR1-akrylaatille ei ole kuitenkaan tehty aiemmin vastaavaa vertailevaa tutkimusta. Fototerminen aktuaatio tapahtuu hyvin nopeasti millisekunneista sekunteihin, sekä palautuminen alkuperäiseen muotoon tapahtuu heti säteilytyksen loputtua. Myös aineiden absorboimat aallonpituudet kattavat koko UV- ja näkyvän valon sekä lähi-infrapuna alueen (UV-Vis-NIR), mikä mahdollistaa laajan käyttökohteen. [11] Taipuminen on myös hyvin tehokasta [11], sillä taipuminen saadaan hyvin aikaan myös, kun valoaktiivisen aineen osuus on muutamia mooliprosentteja tai jopa alle 1 mol-% [3] [4].

2.2.2 Sovellukset

Nestekide-elastomeereilla on laajat mahdollisuudet toimia erilaisissa sovelluskohteissa niiden laajan muokattavuuden ansiosta. Käytetyillä lähtöaineilla ja valmistusmenetelmillä voidaan vaikuttaa laajasti rakenteen järjestäytymiseen ja silloittumiseen sekä molekyylien suuntautumiseen. Nämä ominaisuudet vaikuttavat edelleen esimerkiksi LCE:ssä tapahtuvaan liikkeeseen, joka on tärkeä ominaisuus sovelluskohteissa. Myös käyttötarkoitukseen soveltuviin liikkeen aikaansaa- vissa ulkoisissa ärsykeissä on valinnanvaraa. Tämän työn kannalta mielenkiintoisimmat sovel- luskohteet ovat taipuvia LCE-rakenteita, joita stimuloidaan valolla.

Valoon reagoivista LCE:stä on paljon sovelluksia, jotka ovat esimerkiksi saaneet inspiraationsa luonnosta. Tällaisia esimerkkejä ovat muun muassa kärpäsloukku [3] sekä ihmisen silmää mu- kaileva iiris [4]. Iiriksessä aktuaatio perustuu näytteen suoraan säteilyttämiseen valolla [4], kun taas kärpäsloukun toiminta perustuu materiaalin saamaan optiseen takaisinkytkentään [3]. Tä- mänkaltaisia sovelluskohteita yleensä kutsutaankin valoroboteiksi [3] [4]. Aktuaatioon perus- tuen on tehty myös tuulimyllyä [19] muistuttava valorobotti. Tuulimyllyssä neljän sakaran sivuttai- nen aktuaatio saa aikaan jatkuvan pyörivän liikkeen [19]. Yksi mielenkiintoinen näkökulma on myös LCE-valorobottien kävely, mitä on tutkittu paljon. LCE-rakenteista on tehty erilaisia toukka- maisia kävelijöitä ja ryömijöitä [20] [21]. Tällaisia materiaaleja voidaan siis yleisesti käyttää niin sanottuina keinolihaksina, joissa havaittu liike seuraa materiaalin supistumisesta. [22]

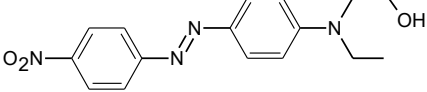
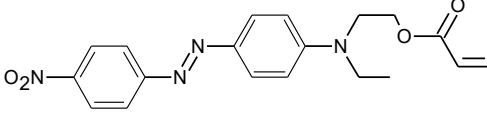
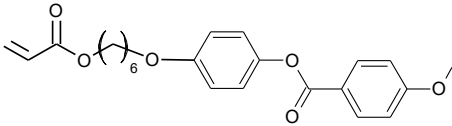
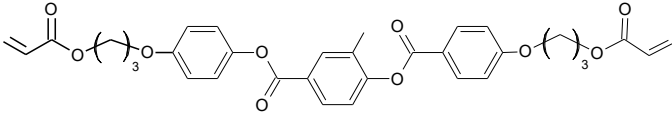
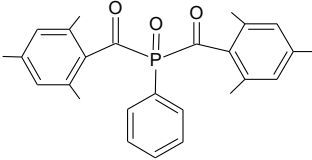
3. KOKEELLISET MENETELMÄT

Tutkittavat nestekide-elastomeerit valmistettiin nestekidekennoissa valopolymerisoimalla LCE-seos. Valmistettuja näytteitä karakterisoitiin UV-Vis-spektrofotometrillä sekä optisella polarisaatiomikroskoopilla. Näytteiden valmistus eli luvut 3.1 ja 3.2 pohjautuvat lähteisiin [3] ja [12].

3.1 LCE-seoksien valmistus

LCE-seokset valmistettiin kiinteistä aineista punnitsemalla ja sekoittamalla aineet. Aineet liuotettiin dikloorimetaaniin, jonka jälkeen seos siirrettiin teflonfiltterin läpi, jotta mahdolliset lähtöaineiden epäpuhtaudet saatiin suodatettua. Tämän jälkeen seokseen lisättiin valoherkkä initiaattori, ja lopuksi liuottimena toiminut dikloorimetaani haihdutettiin seoksesta. Kaikki käytetyt aineet on esitetty taulukossa 3.1.

Taulukko 3.1: LCE-kalvojen valmistamiseen käytetyt aineet, rakennekaavat sekä systemaattiset nimet.

a ₁) DR1	 <p>N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline</p>
a ₂) DR1-akrylaatti	 <p>2-[N-ethyl-4-[(4-nitrophenyl)diazenyl]anilino]ethyl prop-2-enoate</p>
b) Monomeeri	 <p>4-Methoxybenzoic acid 4-(6-acryloyloxyhexyloxy)phenyl ester</p>
c) Silloittaja-molekyylä	 <p>1,4-Bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene</p>
d) Initiaattori	 <p>Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide</p>

Molemmista taulukossa 3.1 esitetyistä väriaineista DR1 sekä DR1-akrylaatti valmistettiin 1 mol-%:n ja 2 mol-%:n näytteet. Lisäksi valmistettiin referenssinäyte, joka ei sisältänyt väriainetta. Kaikkien näytteiden lähtöaineiden mooliprosenttiosuudet on ilmoitettu taulukossa 3.2.

Taulukko 3.2: LCE-seoksien lähtöaineiden mooliprosenttiosuudet.

Väriaine	Monomeeri	Silloittaja-molekyylä	Initiaattori
(mol-%)			
2	77	20	1
1	78	20	1
0	79	20	1

3.2 Nestekidekennojen valmistus ja näytteiden polymerisointi

Luvun 3.1 mukaan valmistetut LCE-seokset polymerisoitiin lasikennoissa. Lasikennoissa käytetyt lasilevyt puhdistettiin sonikoimalla kahdessa eri liuottimessa: asetonissa ja isopropanolissa molemmissa 20 minuuttia. Kahden kokoiset lasilevyt päällystettiin polyvinyylialkoholin (PVA) 1 w-% vesiliuoksella, jota käytettiin isommille lasilevyille 120 μl ja pienemmille 80 μl . Päällystäminen suoritettiin spin-coating-laitteistolla, jotta PVA saatiin levittymään lasille mahdollisimman tasaiseksi kerrokseksi. Laitteiston kierrosnopeus oli 4000 rpm. Päällystämisen jälkeen levyjä lämmitettiin 90 °C:ssa noin 5 minuuttia veden haihduttamiseksi.

Päällystämisen jälkeen lasilevyjä hangattiin samettiliinalla, jotta levyihin saatiin synnytettyä nestekiteiden järjestäytymistä edesauttavia uurteita. Mikroskoopilla sekä UV-Vis-spektrofotometrillä tehtävään karakterisointiin käytettävien näytteiden lasikennot hangattiin samansuuntaisesti pitkittäin (planar). Aktuaation tarkasteluun sekä Youngin moduulin määrittämiseen valmistettiin kohtisuorasti hangattuja kennoja (twisted), joissa isompi lasilevy oli hangattu pystysuuntaisesti sekä pienempi levy vaakasuunnassa. Lasikennot valmistettiin siis kahdesta hieman erikokoisesta lasilevystä, jotka liimattiin kulmista toisiinsa käyttäen UV-liimaa sekä lasikuulia. Lasikuulat tekivät kennosta mahdollisimman tasaisen sekä halutun paksuisen. Planar-kennoissa käytettiin halkaisijaltaan 10 μm kuulia, ja Twisted-kennoissa 30 μm kuulia. Liima kovetettiin 375 nm:n LED-lampulla.

Kennot täytettiin kapillari-ilmiön avulla kuumentamalla LCE-seos ja lasikenno 90 °C:een. Jäähdytys polymerointilämpötilaan 50 °C suoritettiin nopeudella 3 °C/min. Polymerointiin käytettiin 375 nm LED-lamppua, jonka intensiteetti oli 2,8 mW cm⁻². Ohuempia 10 μm :n näytteitä stabiloitiin 50 °C lämpötilassa 10 min ja polymeroitiin UV-valolla 10 min. Paksumpia 30 μm :n näytteitä stabiloitiin sekä polymerisoitiin 50 °C lämpötilassa 20 min. Saman paksuisten näytteiden polymerointiaika pidettiin täsmällisesti samana, jotta polymerisaatioaste olisi vertailtavissa näytteissä mahdollisimman sama.

3.3 Optinen polarisaatiomikroskooppi

Optisen polarisaatiomikroskoopin (POM) avulla voidaan tutkia LCE-kalvojen järjestäytyneisyyttä. Mikroskooppi sisältää kaksi polarisaattoria, jotka ovat toisiaan vastaan kohtisuorassa. Tällöin valo ei pääse läpi detektorille. [23] Anisotrooppinen LCE-kalvo muuttaa valon polarisaatiota, joten ensimmäisestä polarisaattorista läpi tullut valo muuttaa polarisaatiota näytteessä ennen seuraavaa polarisaattoria, ja osa valosta pääsee myös toisen polarisaattorin läpi. Näin kalvoja voidaan tarkastella mikroskoopilla.

Kun näyte on asetettu polarisaattoriin kohtisuorasti näytteen optiseen akseliin nähden, valo pääsee läpi vain vähän nestekidemolekyylien suuntautumisen takia. Kun näytettä käännetään, valon

polarisaatio muuttuu, ja suurin muutos havaitaan kulmassa 45° . Tässä kulmassa optisen akselin suunnassa ja sitä vastaan kohtisuorassa suunnassa voidaan ajatella olevan yhtä paljon valoa. Polarisaatio siis muuttuu optisen akselin suunnan korkean taitekertoimen sekä sitä vastaan kohtisuoran suunnan alhaisemman taitekertoimen erosta. Kun mikroskoopista nähdään, että valo läpäisee kalvon tasaisesti, eli värin muutos tapahtuu kaikkialla näytteessä samaan aikaan ja yhtä voimakkaasti, on näytteeseen saatu hyvä järjestys. [24] Etenkin kirkkausero kertoo hyvästä järjestyksestä, ja kauttaaltaan tasainen väri kertoo myös näytteen tasaisesta paksuudesta.

Mikroskoopilla voidaan myös löytää lämpötilaraja, jossa anisotrooppinen nestekidemuoto on olemassa. Lämmitettäessä näytettä yli faasitransitorajan molekyylien järjestys häviää ja aine muuttuu isotrooppiseksi. Näytettä jäähdyttäessä faasitransitiolämpötilan jälkeen näytteeseen muodostuu järjestäytyneet kiteet. [23] Tässä työssä käytetty optinen polarisaatiomikroskooppi oli Zeiss Axio Scope.A1.

3.4 UV-Vis-spektrofotometri

UV-Vis-spektrofotometriä käytettiin järjestysparametrin määrittämiseen, liukoisuuksien havainnointiin sekä maksimiabsorption aallonpituuden määrittämiseen. Käytetty laite oli Agilent Technologiesin Cary 60 UV-Vis spektrofotometri. UV-Vis-spektrofotometrissä näytettä siis valaistetaan näkyvän tai UV-valon aallonpituuksilla ja mitataan näytteessä tapahtuvaa absorptiota.

Järjestysparametria määrittäessä laitteistoon lisättiin polarisaattori, jotta absorptiot polaroidulle valolle saatiin mitattua. Absorptiota mitattiin siis aallonpituuden funktiona, mitä voidaan käyttää myös tavallisen spektrin määrittämiseen, mistä saadaan esimerkiksi määritettyä maksimiabsorption aallonpituus. Liukoisuutta seurattaessa valittiin monitorointiaallonpituus läheltä maksimiabsorption aallonpituutta, jolloin tarkastelussa mitattiin absorptiota ajan funktiona.

3.5 Aktuaation tarkastelu

Aktuaatiota eli taipumisen kulmaa tarkasteltiin kuvaamalla kameralla kuvia ja videoita erilaisilla valon intensiteeteillä. Näytteenä toimi $30\ \mu\text{m}$ paksu kohtisuorasti hangattu twisted-näyte. Aktuaation kulman muutosta tarkasteltiin kiinnittämällä $1\ \text{mm}$ leveä ja $5\ \text{mm}$ pitkä kaistale LCE-kalvoa reunasta lasilevyyn. Näyte suojattiin reunoilta lasilevyillä, jotta ilmavirran vaikutus saatiin minimoitua. Näytettä valaistiin $460\ \text{nm}$ aallonpituudella. Kuvat otettiin 11 eri intensiteeteillä välillä $0\text{--}453\ \text{mW cm}^{-2}$. Mittaukset suoritettiin molemmille näytteille kolme kertaa virherajojen analysoimiseksi. Kamerana toimi Canon 5D Mark III ja linssin edessä käytettiin oranssia filteriä kuvien onnistumisen takaamiseksi.

Aktuaation nopeuden määrittämisessä taipuminen kuvattiin videolle mittausjärjestelyn pysyessä muuten samana. Videoita kuvattiin intensiteeteillä $123, 273$ ja $453\ \text{mW cm}^{-2}$. Säteilytys tehtiin

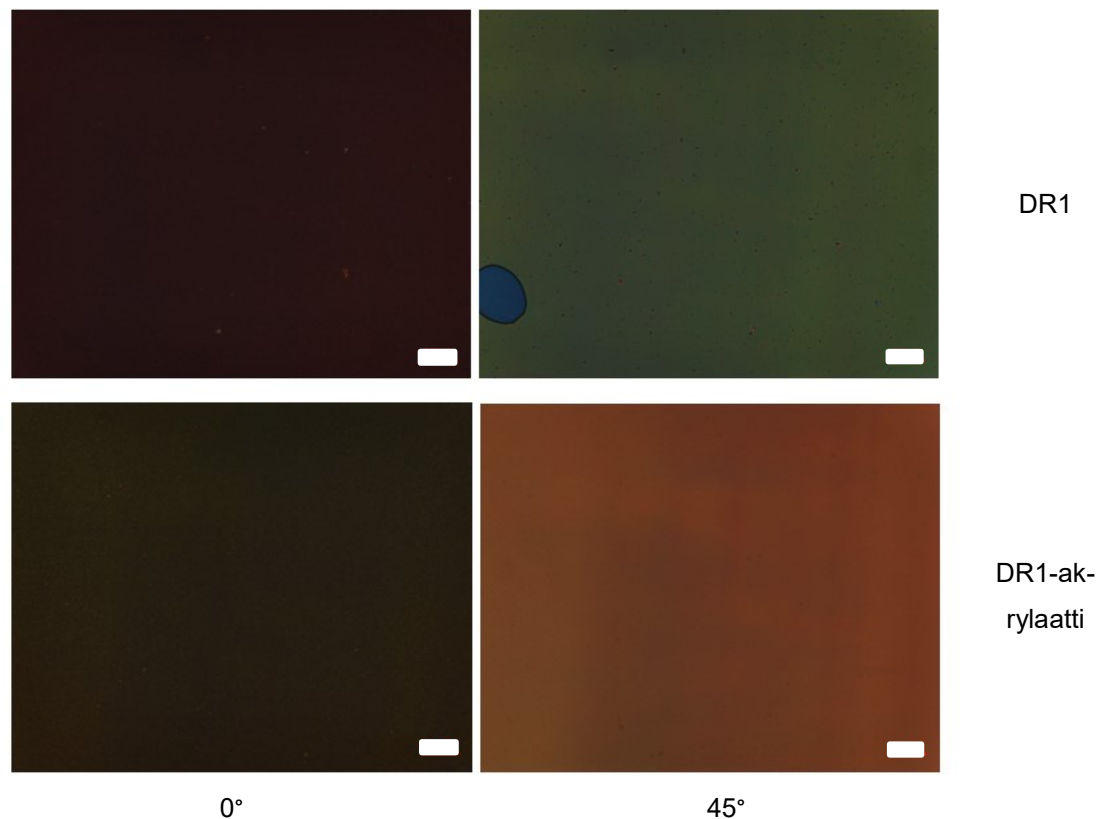
useamman kerran, ja kohdassa 4.3 tarkasteltu kuvaaja 4.7 piirrettiin toisesta säteilytyksestä, jotta näyte ehtii lämpenemään ja mahdolliset polymeroinnissa syntyneet jännitteet saadaan purettua. Näin saadaan havaittua suurin mahdollinen aktuaatio.

4. DR1 JA DR1-AKRYLAATTIA SISÄLTÄVIEN NÄYTTEIDEN VERTAILUA

Tähän lukuun on kerätty tulokset ja niiden analyysiä molekyylien järjestäytyneisyydestä, aktuaation laajuudesta ja nopeudesta, Youngin moduulista sekä liukoisuudesta. Kaikki mittaukset on tehty rinnakkaisille LCE-näytteille, joista toisessa on väriaineena DR1 ja toisessa DR1-akrylaatti. Youngin moduuli määritettiin myös näytesarjalle, jossa väriaineiden mooliosuudet vaihtelivat.

4.1 Näytekalvojen nestekiteiden järjestäytyneisyys

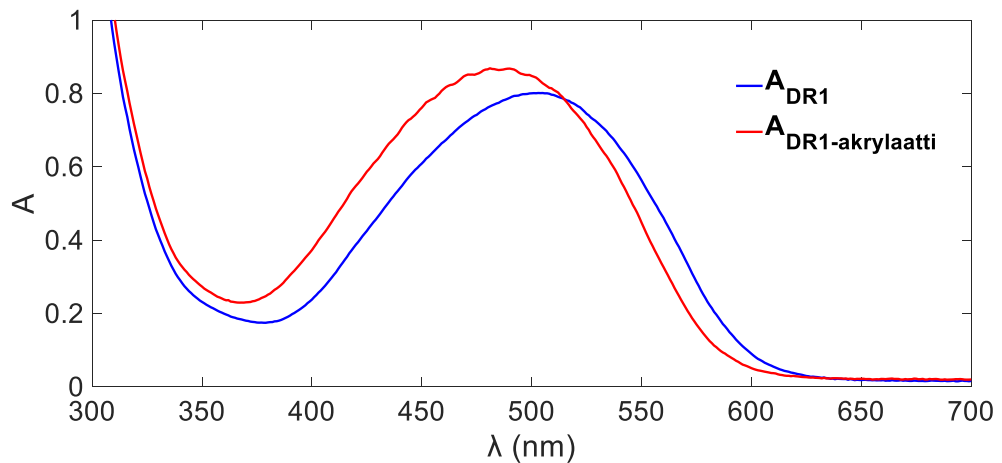
LCE-näytteiden järjestäytyneisyyttä voidaan tutkia kvalitatiivisesti optisella polarisaatiomikroskopiolla sekä kvantitatiivisesti määrittämällä näytteille järjestysparametrit. Optisella polarisaatiomikroskopiolla määritettiin näytteille faasitransitiolämpötilat, joiden yläpuolella tapahtuu muutos nemaattisesta nestekidefaasista isotrooppiseksi. DR1-näytteen faasitransitiolämpötilaksi saatiin 59°C ja DR1-akrylaatin 61°C. Optiset polarisaatiomikroskooppikuvat otettiin 10 µm:n näytteistä, jotka oli hangattu samansuuntaisesti (planar). Kuvan 4.1 kirkkautta on lisätty, jotta tarkastelu onnistuu paremmin.



Kuva 4.1: Optiset polarisaatiomikroskooppikuvat DR1 (ylhällä) ja DR1-akrylaattia (alhaalla) sisältäville näytteille. Vasemmalla polarisaatio on kulmassa 0° hankaussuuntaan nähden ja oikealla kulmassa 45°. Kuvien mittakaava on 100 µm (valkoinen palkki).

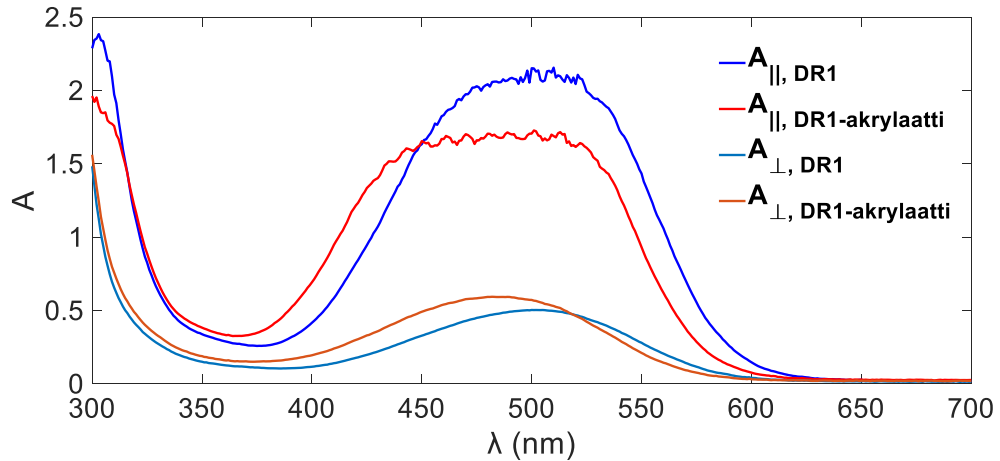
Kuvassa 4.1 havaitaan selkeä kirkkausero molemmissa näytteissä, kun näytettä on käännetty polarisaattorien välissä, mikä kertoo molekyylien hyvästä järjestyksestä. Kirkkaus on muuttunut molemmissa näytteissä hyvin tasaisesti. 45°:een kulmassa otetuissa kuvissa näkyy pientä sävyeroa kuvien keskiosien sekä reunojen välillä, mikä aiheutuu mikroskoopin epätäydellisestä linjauksesta. DR1-näytteen 45° kulmassa otetussa kuvassa näkyy vasemmassa alareunassa sininen kohta, joka on kalvoon jäänyt pieni reikä.

Kvantitatiivisesti molekyylien järjestäytyneisyyttä voidaan tarkastella määrittämällä järjestysparametrit, jotka määritettiin 10 μm planar näytteistä, joissa väriaineina oli DR1 sekä DR1-akrylaatti. Kuvassa 4.2 on esitetty näytteiden absorptiospektrit ilman polarisaattoria maksimiabsorption määrittämiseksi. Maksimiabsorption aallonpituudet on kirjattu molemmille näytteille taulukkoon 4.1.



Kuva 4.2: UV-Vis-spektrofotometrillä mitatut absorptiospektrit DR1- ja DR1-akrylaatinäytteille aallonpituuden funktiona ilman polarisaattoria.

Järjestysparametrin määrittämiseksi näytteiden absorptiot mitattiin kahdella eri polarisaatioilla UV-Vis-spektrofotometrillä ja parametrit määritettiin kaavalla 2. Absorptiospektrit on esitetty kuvassa 4.3 aallonpituuden funktiona.



Kuva 4.3: UV-Vis-spektrofotometrillä mitatut absorptiospektrit aallonpituuden funktiona kahdella toisiaan vastaan kohtisuoralla polarisaatiolla.

Järjestysparametri keskiarvoistettiin taulukossa 4.1 esitettyjen aallonpituusalueiden yli. Taulukossa on esitetty myös näytteiden maksimiabsorptiot sekä järjestysparametrit. Järjestysparametrien virhe on saatu keskihajonnasta.

Taulukko 4.1: UV-Vis-spektrofotometrillä mitattujen maksimiabsorptioiden aallonpituudet λ_{max} (nm), sekä järjestysparametrit S virherajoiheen, sekä niiden määrittämiseen käytetty aallonpituusalue $\lambda_{vaihtelu}$ (nm).

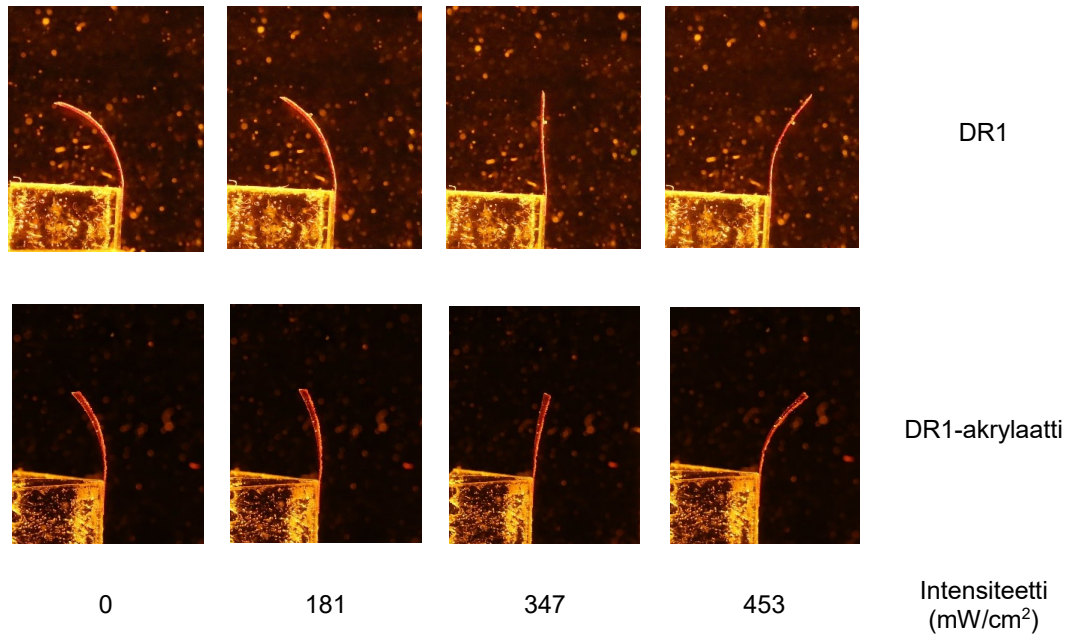
Näyte	λ_{max} (nm)	$\lambda_{vaihtelu}$ (nm)	S
DR1	503	542-552	$0,57 \pm 0,01$
DR1-Akrylaatti	490	537-546	$0,53 \pm 0,01$

Taulukosta 4.1 nähdään ero absorptiomaksimeissa, mikä aiheuttaa eroa myös järjestysparametrien määrittämiseen käytettyyn aallonpituusalueeseen. Järjestysparametrien arvot ovat hyvin lähellä toisiaan, jolloin näytteiden järjestyksissä ei ole merkittävää eroa. Pientä eroa parametreihin voi synnyttää esimerkiksi valmistuksessa tapahtuneet epätarkkuudet, kuten PVA:lla pinnoitettuihin lasilevyihin tehtävien uurteiden syvyys.

Polarisaatiomittauksilla voi tehdä myös kvalitatiivista analyysiä näytteiden järjestyneisyydestä. Kuvasta 4.3 havaitaan, että nestekiteiden järjestystä vastaan kohtisuorasti polaroidulla valolla DR1-akrylaattia sisältävän näytteen absorptio on voimakkaampaa, mutta nestekiteiden järjestyksen suuntaan polaroidun valon absorptio on suurempaa DR1:tä sisältävässä näytteessä. Järjestys on siis parempi DR1:tä sisältävässä näytteessä, mitä voidaan selittää väriaineen sitoutumisella. DR1 on rakenteessa doupattuna ja DR1-akrylaatti on sitoutunut LCE-rakenteeseen kovalenttisesti. Väriainemolekyylien kovalenttinen sitoutuminen tekee polymeerirakenteesta jäykemmän, jolloin molekyylien suuntautuminen jää heikommaksi.

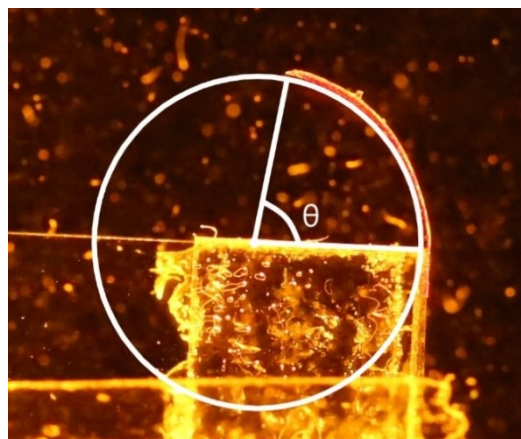
4.2 Aktuaation riippuminen valon intensiteetistä

Aktuaation laajuutta eli taipumiskulman suuruutta tutkittiin säteilyttämällä näytteitä eri intensiteeteillä. Käytetyn valon aallonpituus oli 460 nm ja mittapisteen sijoittivat intensiteetivälille 0-453 mW cm⁻². Näytteestä otettiin jokaisella intensiteetillä kuva, ja mittasarja suoritettiin kolme kertaa. Kuvassa 4.4 on esitetty taipuminen ilman säteilytystä, suurimmalla intensiteetillä sekä kahdella muulla arvolla.



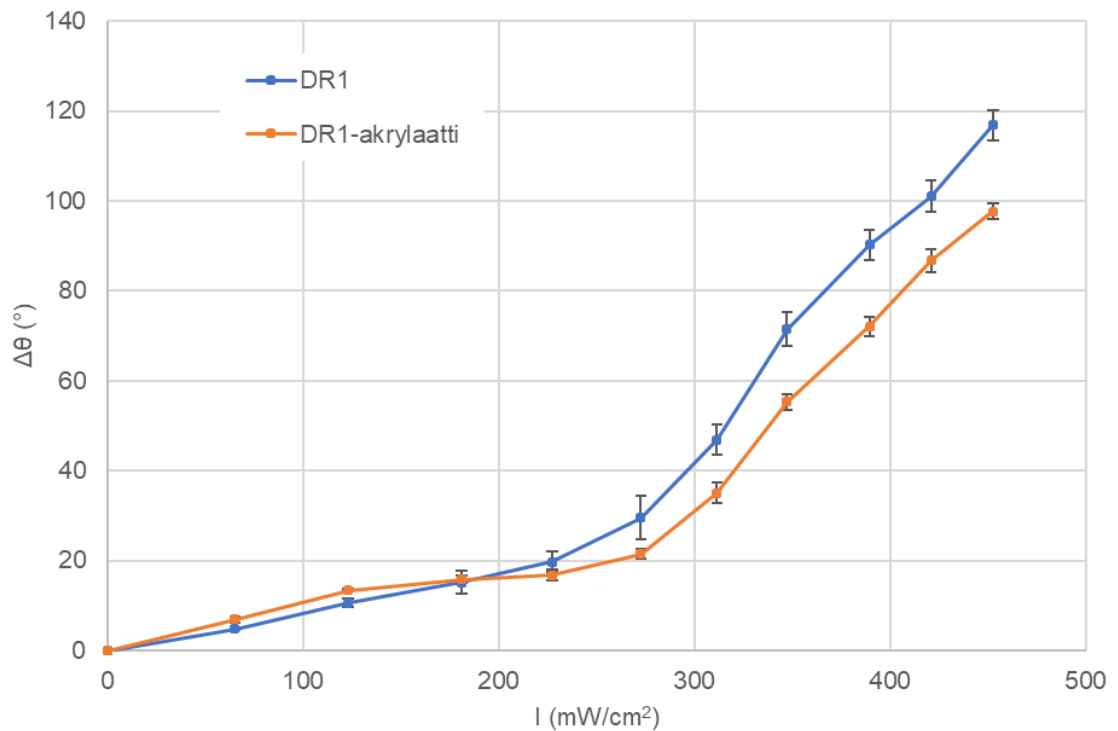
Kuva 4.4: DR1 ja DR1-akrylaatin aktuaatio intensiteeteillä 0, 181, 347 ja 453 mW/cm².

Kuvan 4.4 näytteitä säteilytettiin oikealta puolelta ja taipuminen tapahtui oikealle valo kohteen molekyylien järjestyksen mukaan. Tarkasteltu aktuaation kulma esitetty kuvassa 4.5.



Kuva 4.5: Määritetty aktuaation kulma.

Kuvan 4.5 mukaan mitatuista kulman arvoista laskettiin keskiarvot sekä keskihajonnat virherajojen määrittämiseksi. Taipumiskulmat normeerattiin ensimmäisen kulman mukaan, jolloin näytettä ei ollut vielä säteilytetty eli taipuminen oli luonnollista. Luonnollinen taipuminen aiheutuu, kun näyte jäähdytetään polymerointilämpötilasta huoneenlämpötilaan. Tällöin näytteen eri pinnoilla jäähtyminen on erilaista johtuen erilaisista lämpölaajenemiskertoimista. Näytteiden luonnolliset taipumiskulmat nähdään kuvan 4.4 alussa, jolloin intensiteetti on 0 mW cm^{-2} . Taipumiskulman suhteellinen muutos intensiteetin funktiona on esitetty kuvassa 4.6.



Kuva 4.6: Suhteelliset taipumiskulmat $\Delta\theta$ ($^\circ$) käytetyn valon intensiteetin I (mW/cm^2) funktiona. Sininen mittasarja kuvaa DR1-näytteen taipumista ja oranssi mittasarja DR1-akrylaatin taipumista. Virherajat saatiin suorittamalla mittaukset kolme kertaa ja määrittämällä keskihajonta.

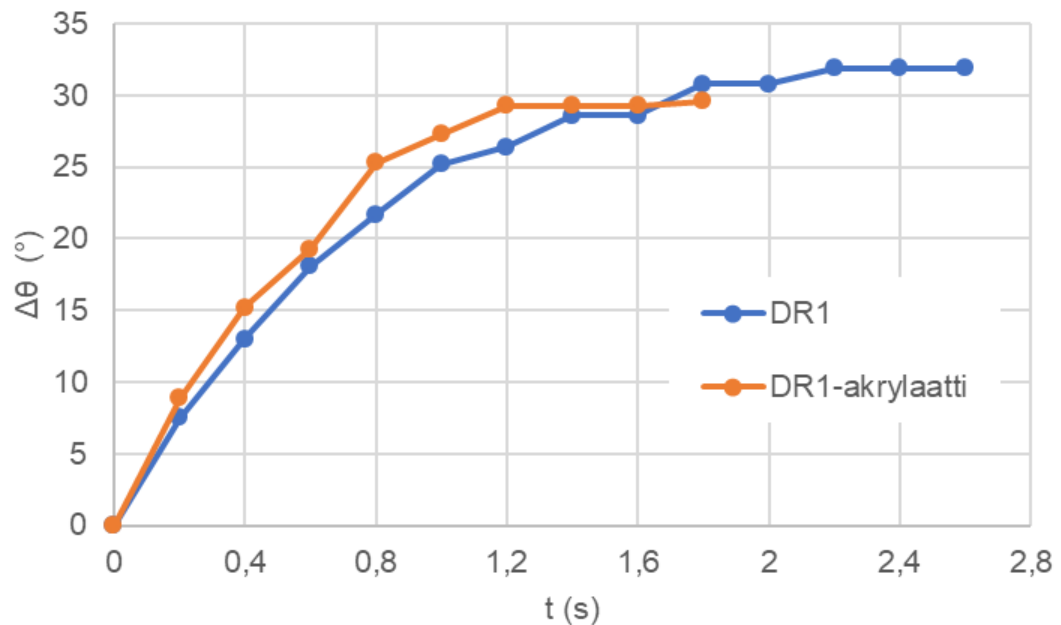
Kuvasta 4.6 huomataan, että valon aikaansaamassa suhteellisessa taipumiskulmassa ei ole suurta eroa näytteiden välillä. Suurin ero suhteellisessa kulmassa tapahtuu valon suurimmalla intensiteetillä ja tällöin ero näytteiden välillä on noin 20° . Pienin ero kulmassa syntyy intensiteetin ollessa noin 180 mW cm^{-2} , jolloin suhteellinen muutos on lähes sama noin 15° . Tässä pisteessä huomataan myös kuvaajien järjestyksen muuttuminen. Intensiteettiä 180 mW cm^{-2} pienemmillä intensiteeteillä DR1-akrylaatin taipuminen on hieman suurempaa, mutta tätä suuremmilla intensiteeteillä DR1 taipuu enemmän.

Eroa taipumiskulmiin aiheutuu väriaineiden erilaisesta absorptiosta. Käytetty valon aallonpituus oli 460 nm ja kuvasta 4.2 nähdään, että DR1-akrylaattia sisältävän näytteen absorptio on voimak-

kaampaa, kun aallonpituus on alle 515 nm. DR1-akrylaatti siis absorboi käytettyä valon aallonpituutta voimakkaammin kuin DR1. Kuvan 4.2 mukaan aallonpituudella 460 nm DR1-akrylaatin absorptio on noin 0,81 ja DR1:n 0,67. Eroa absorptioissa on siis 0,14 yksikköä. Nyt kuitenkin suurilla intensiteeteillä DR1-akrylaatin taipuminen on pienempää suuremmasta absorptiosta huolimatta. DR1-akrylaatin vähäisempää taipumista voi selittää näytteen jäykempi rakenne, joka huomataan esimerkiksi suuremmasta Youngin moduulista, joka on määritetty luvussa 4.4 verrattuna DR1-näytteeseen. Jäykempi rakenne johtuu DR1-akrylaatin kovalenttisestä sitoutumisesta muuhun polymeerirakenteeseen. Lisäksi kuvasta 4.4 huomataan DR1-näytteen suurempi luonnollinen taipumiskulma, jolloin DR1-näytteeseen osuu pienillä intensiteeteillä vähemmän valoa. Näytteen taipuessa lisää siihen osuu siis enemmän valoa, jolloin taipumista pääsee tapahtumaan enemmän suuremmilla intensiteeteillä. Tämä selittää DR1-akrylaatin jäykkyyden ohella kuvan 4.6 kuvaajien järjestyksen muuttumista.

4.3 Aktuaation nopeus

Aktuaation nopeutta tutkittiin mittamalla taipumiskulmaa ajan funktiona. Käytetyn valon aallonpituus oli 460 nm ja intensiteetti 273 mW cm^{-2} . Taipumisen kulma määritettiin taipumisen aikana 0,2 s välein. Tulokset on esitetty kuvassa 4.7.



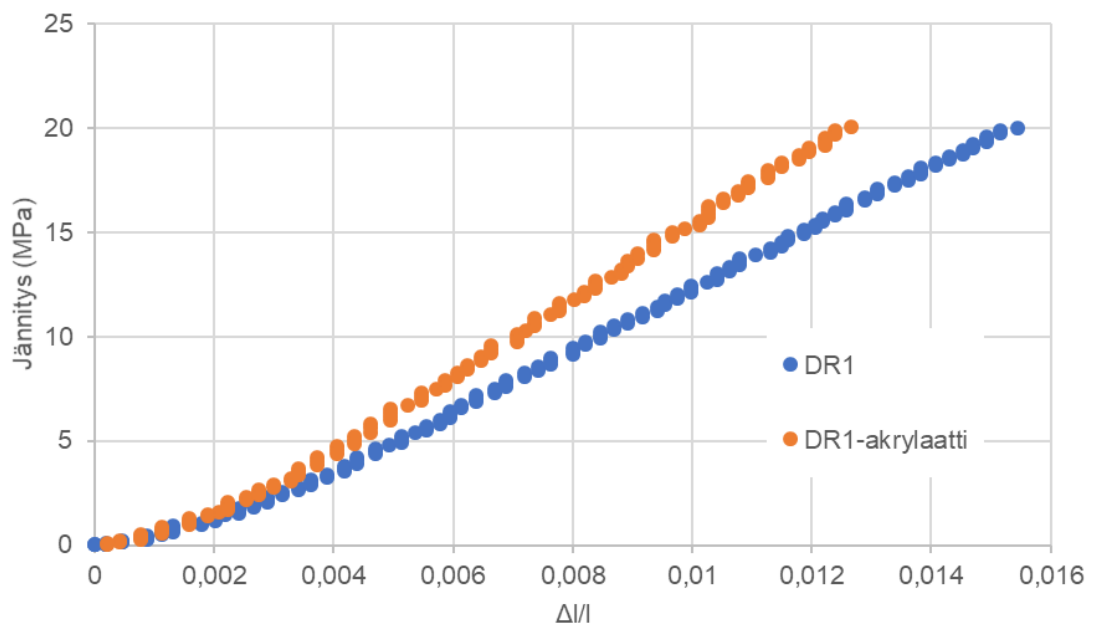
Kuva 4.7: Suhteelliset taipumiskulmat $\Delta\theta$ (°) ajan t (s) funktiona. Sininen mittasarja kuvaa DR1-näytteen taipumista ja oranssi mittasarja DR1-akrylaatin taipumista.

Kuvasta 4.7 nähdään, että fototerminen aktuaatio on nopeaa: muutamia sekunteja. DR1-akrylaatin maksimitaipumiskulma saavutetaan noin 1,2 s:ssä, mikä on nopeammin kuin DR1-näytteellä,

joka taipuu 1,2 s:iin asti samalla tavalla kuin DR1-akrylaatti. Tämän jälkeen lopullisen kulman saavuttaminen eli taipuminen hidastuu. DR1:n maksimitaipumiskulma voidaan katsoa saavutettavan 2,2 s:ssä, mikä on noin sekunnin hitaampaa kuin DR1-akrylaatissa. DR1-näytteen maksimitaipumiskulma on suurempi, joka selittää pidempää taipumisaikaa. DR1:tä sisältävä näyte on myös rakenteeltaan pehmeämpi verrattuna DR1-akrylaattia sisältävään näytteeseen DR1-akrylaatin kovalenttisen sitoutumisen vuoksi. Seuraavassa luvussa 4.4 on vertailtu rakenteiden ominaisuuksia Youngin moduulin avulla. DR1-näytteellä kestää siis hieman pidempään saavuttaa maksimiaktuaatio, sillä se saavuttaa suuremman taipumiskulman ja on joustavampi. Aikavakioiden ero olisi luultavasti pienempi, mikäli mittapisteisiin sovitettaisiin sovite.

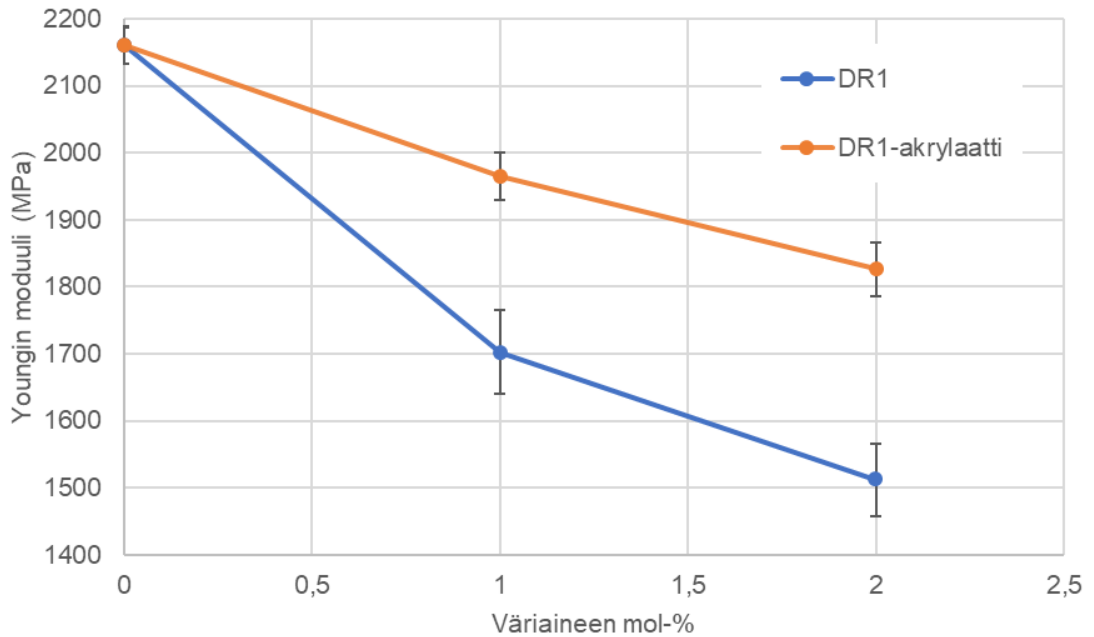
4.4 Youngin moduuli

Youngin moduuli määritettiin näytteille mittaamalla tensiometrillä venyttävää voimaa näytteen venymän funktiona. Youngin moduulit määritettiin näytesarjoille, joissa väriaineiden osuudet olivat 0, 1 ja 2 mol-%. Mittauksista saatavat esimerkkikuvaajat on esitetty kuvassa 4.8.



Kuva 4.8: Tensiometrillä mitattu jännitys (MPa) venymän $\Delta l/l$ funktiona. Esimerkkivenytykset ovat näytteistä, joissa oli 2 mol-% väriaineita DR1 ja DR1-akrylaatti.

Kuvasta 4.8 nähdään, että käyrät ovat lineaarisia lukuun ottamatta venytyksen alkua, jolloin venymä on vielä pieni. Mittaustuloksia rajattiin reilusti kuvaajan alusta paremman lineaarisuuden saavuttamiseksi. Jokaisen mittauksen sovite rajattiin välille 0,002-0,014. Youngin moduulit määritettiin siis kuvan 4.8 käyrien kulmakertoimista ja on esitetty kuvassa 4.9. Virherajat kuvaan 4.9 on saatu venyttämällä kukin näyte 3 kertaa ja määrittämällä Youngin moduulien keskihajonta.



Kuva 4.9: Youngin moduulit (MPa) väriaineen mooliprosenttiosuuden (mol-%) funktiona. Sininen mittasarja kuvaa DR1-näytettä ja oranssi mittasarja DR1-akrylaatinäytettä. Virherajat saatiin suorittamalla mittaukset kolme kertaa ja määrittämällä keskihajonta.

Kuvasta 4.9 nähdään, että Youngin moduulin muutos väriaineen mooliprosentin funktiona muuttuu molemmilla väriaineilla toisiaan vastaavalla tavalla. Muutokset välillä 0-1 mol-% ovat suurempia kuin muutokset välillä 1-2 mol-%. Kuvasta 4.4 nähdään myös, että DR1-akrylaattia sisältävän näytteen Youngin moduuli on suurempi kuin DR1:tä sisältävän näytteen. 1 mol-%:n näytteissä eroa on noin 250 MPa ja 2 mol-%:n näytteissä noin 300 MPa. Eroa voidaan selittää DR1-akrylaatin kovalenttisellä sitoutumisella LCE-rakenteeseen. Kovalenttinen sitoutuminen tekee polymeerirakenteesta sitoutuneemman ja jäykemmän, jolloin tarvitaan suurempi venyttävä voima saman venymän saavuttamiseksi. Näin siis vahvemalla DR1-akrylaattia sisältävällä näytteellä on suurempi Youngin moduuli.

4.5 Väriaineiden liukeneminen

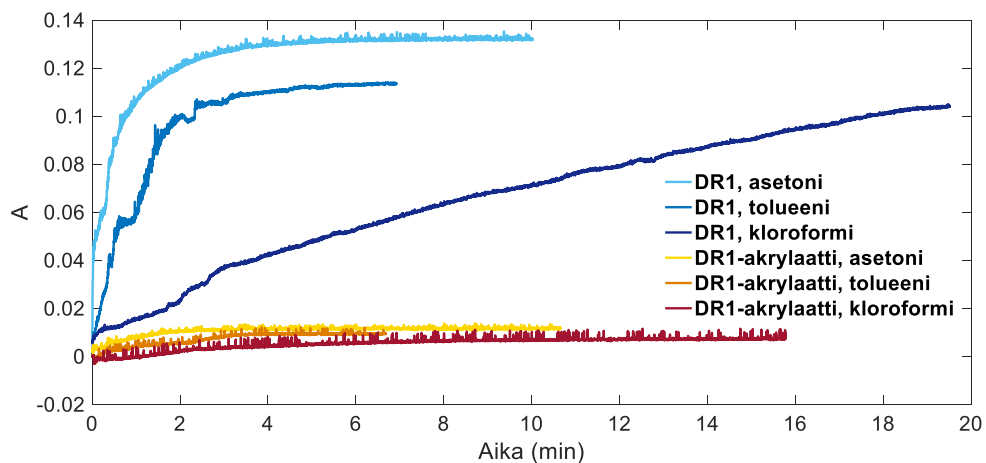
Väriaineiden liukenemista LCE-kalvoista tutkittiin kolmella orgaanisella liuottimella: asetonilla, kloroformilla sekä tolueenilla. Liukenemista tarkasteltiin mittaamalla absorptiota UV-Vis-spektrofotometrillä, missä absorption muutos syntyi väriaineen liukenemisestä. Mittauksen aikana liuotinta sekoitettiin rauhallisesti magneettisekoittajalla nopeudella 100 rpm. Näytteen koko oli 6 mm² ja paksuus 30 µm. Liuottimia käytettiin 2,5 ml. Väriaineiden liukeneminen käytettyihin liuotimiin on esitetty taulukossa 4.2, missä väriaineen liukenemista kuvaa "+" -merkki, ja tilannetta, jossa väriainetta ei liuennut kuvaa "-" -merkki.

Taulukko 4.2: DR1 ja DR1-akrylaatin liukeneminen asetoniin, kloroformiin sekä tolueeniin.

Liuotin	Liukenemisen tulos	
	DR1	DR1-Akrylaatti
asetoni	+	-
kloroformi	+	-
tolueeni	+	-

Taulukosta 4.2 huomataan, että doupattu DR1-väriaine liukeni näytteistä kaikilla liuottimilla, ja kovalenttisesti sitoutunut DR1-akrylaatti ei liuenut mihinkään liuottimista. Liukeneminen havaittiin myös silmämääräisesti liuoksen värin muutoksesta. DR1-akrylaatinäytteen liuotuksessa liuottimen väri ei muuttunut. Tilanne vastasi hyvin myös ennako-odotuksia, sillä DR1-akrylaatti sitoutuu kovalenttisesti polymeerirakenteeseen molekyylin päädyssä olevalla kaksoissidoksella. Näin syntyvä sidos on kovalenttinen, jolloin liuottimet eivät ole riittävän voimakkaita hajottamaan väriaineen ja polymeerin välistä sidosta. Tarkemmin kuvailtuna liuottimien ja LCE-rakenteen välille syntyvät heikot dispersiivoimat tai dipoli-dipolisidokset eivät riitä hajottamaan vahvaa kovalenttista sidosta. Liuottimen ollessa voimakas se hajottaa koko polymeerirakenteen ja näyte hajoaa.

Liukenemisen nopeutta tarkasteltiin mittaamalla liuoksen absorptiota ajan funktiona. Mittauksissa käytetyt aallonpituudet valikoitiin läheltä väriaineiden maksimiabsorptioita. Monitorointiaallonpituus oli DR1-näytteelle 501 nm ja DR1-akrylaatille 491 nm. Liukenemisen nopeutta on havainnollistettu kuvassa 4.10.

**Kuva 4.10:** Liuottimien absorptio ajan funktiona eri väriaineita sisältäville näytteille.

Kuvasta 4.10 huomataan hyvin, että DR1 liukenee käytettyihin liuottimiin, sillä liuoksen absorptio kasvaa. Liuottimen ollessa asetoni absorptio tasaantui kohti arvoa 0,13 ja tolueenilla 0,11. Kloroformissa liukeneminen on hitaampaa, joten absorptio ei ehtinyt tasaantua. Kuvasta huomataan myös DR1-akrylaatin erittäin vähäinen liukeneminen, joka aiheutuu DR1-akrylaattimolekyyleistä,

joita eivät ole polymerisoituneet osaksi muuta rakennetta. DR1-akrylaattia liukenee kuitenkin eniten asetoniin ja vähiten kloroformiin, eli vastaavassa järjestyksessä kuin DR1. Väriaineiden liukemisen järjestystä voidaan selittää liuottimien ja materiaalin välille syntyvien vuorovaikutusten perusteella. Väriaineet liukenevat poolisina molekyyleinä voimakkaimmin asetoniin, joka on liuottimista poolisin. Poolisten molekyylien välille syntyy dispersiovoimia vahvempia dipoli-dipolisidoksia ja DR1:n kanssa myös vetysidoksia.

5. YHTEENVETO

Tässä kandidaatin työssä tutkittiin väriaineen sitoutumistavan vaikutusta nestekide-elastomeerin ominaisuuksiin sekä toimintaan. Tarkastelun kohteena toimi LCE-rakenteeseen doupattu väriaine DR1 sekä LCE-rakenteeseen kovalenttisesti sitoutunut DR1-akrylaatti. Väriaine on siis sama, mutta sitoutumistapa muuttuu. Tulee kuitenkin huomata, että sitoutumistapa muuttaa aineen maksimiabsorptiota, sekä näytteissä havaitaan myös silmämääräinen väriero. Käytetyllä väriaineella näytteissä tapahtuva aktuaatio eli taipuminen on fototermistä, eli valon lämpövaikutuksesta aiheutuvaa. Fototermisen aktuaation etuja ovat nopea taipuminen ja palautuminen, sekä käyttöön soveltuva laaja aallonpituusalue [11]. Valo on myös erinomainen ulkoinen ärsyke liikkeen aikaan saamiseksi, sillä esimerkiksi sen aallonpituutta, intensiteettiä sekä polarisaatiota on helppo muuttaa [5].

Näytteitä karakterisoitiin optisella polarisaatiomikroskoopilla sekä UV-Vis-spektrofotometrillä, joilla tarkasteltiin molekyylien järjestyneisyyttä. Järjestysparametrien sekä POM-kuvan perusteella DR1-näytteellä on hieman parempi järjestys, mutta merkittävää eroa DR1- ja DR1-akrylaatinäytteiden välillä ei ollut. DR1:n parempaa järjestystä voidaan selittää sen sitoutumattomuudella, jolloin väriainemolekyylit suuntautuvat helpommin tavoiteltuun suuntaan.

Keskeisenä tarkastelun kohteena oli LCE:issä tapahtuva aktuaatio. Aktuaation laajuutta tarkasteltiin määrittämällä suhteelliset taipumiskulmat intensiteetin funktiona, ja aktuaation nopeutta määrittämällä suhteelliset taipumiskulmat ajan funktiona. Suurin ero aktuaation laajuudessa saavutettiin suurimmalla käytetyllä intensiteetillä 453 mW cm^{-1} , jolloin DR1-näytteen suhteellinen taipumiskulma oli 20° suurempi. DR1-näytteen aktuaation maksimin saavuttaminen tietyllä intensiteetillä myös kesti noin 1 s pidempään taipumiskulman ollessa suurempi. Näitä eroja voidaan myös selittää väriaineiden sitoutumisella. DR1-väriaine ei ole kovalenttisesti sitoutunut, mikä tekee näytteestä pehmeämmän, joka näkyy myös määritetyistä Youngin moduuleista. Pehmeämpi DR1-näyte pääsee näin taipumaan enemmän verrattuna DR1-akrylaatinäytteeseen, jonka kovalenttinen sitoutuminen jäykistää rakennetta. DR1-akrylaatinäytteen jäykempi rakenne tosin mahdollistaa hieman nopeamman aktuaation, sillä aktuaatiokulman tasaantuminen on nopeampaa. Eroa aktuaatioon aiheuttaa myös väriaineiden erilainen absorptio sekä erilainen luonnollinen taipumiskulma.

Tarkastelun kohteena oli myös väriaineiden liukeneminen orgaanisiin liuottimiin eli asetoniin, kloroformiin sekä tolueeniin, mikä on tärkeä näkökulma, kun pohditaan väriaineiden käyttökelpoisuutta erilaisiin sovellutuskohteisiin. Doupattu väriaine DR1 liukeni näytteistä kokonaan kaikilla tarkastelluilla liuoksilla, kun taas DR1-akrylaatin liukeneminen oli hyvin vähäistä. DR1-akrylaatti pysyi näytteessä hyvin kovalenttisen sitoutumisensa ansiosta. Liukoisuuden huomioon ottaminen on tärkeä osa, kun mietitään sovelluksien käyttökohteita sekä valmistusmenetelmiä ja -vaiheita.

Jos valoaktiivinen aine pääsee liukenemaan LCE-rakenteesta pois, se vaikuttaa tietenkin rakenteen toiminnallisuuteen sekä ominaisuuksiin. Jos valoaktiivinen väriaine liukenee rakenteesta kokonaan pois, ei liikettä kuten taipumista pystytä enää synnyttämään näytteeseen.

LÄHTEET

- [1] Dunmur D, Singh S. *Liquid Crystals Fundamentals*. World scientific, Singapore 2002, 517 p.
- [2] Ohm C, Brehmer M, Zentel R. Liquid crystalline elastomers as actuators and sensors. *Advanced materials*, Vol. 22, No. 31, 2010, pp. 3366-3387.
- [3] Wani OM, Zeng H, Priimägi A. A light-driven artificial flytrap. *Nature Communications*, Vol. 8, 2017.
- [4] Zeng H, Wani OM, Wasylczyk P, Kaczmarek R, Priimägi A. Self-regulating iris based on light-actuated liquid crystal elastomer. *Nature Communications*, Vol. 8, 2017.
- [5] Lahikainen M, Zeng H, Priimägi A. Reconfigurable photoactuator through synergistic use of photochemical and photothermal effects. *Nature communications*, Vol. 9, 2018.
- [6] Sims MT, Abbott LC, Cowling SJ, Goodby JW, Moore JN. Dyes in liquid crystals: Experimental and computational studies of a Guest–Host system based on a combined DFT and MD approach. *Chemistry – A European Journal*. Vol. 21, No. 28, 2015, pp. 10123-10130
- [7] Blinov LM. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer, Dordrecht 2011, 431 p.
- [8] Warner M, Terentjev EM, *Liquid Crystal Elastomers*. Oxford University Press, 2007, 381 p.
- [9] White TJ, Broer DD. Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers. *Nature Materials*. Vol. 14, No. 11, 2015, pp. 1087-1098
- [10] Young's modulus, *Britannica Academic*. Saatavissa: <https://academic.oup.com/levels/collegiate/article/Youngs-modulus/78084> (viitattu 14.4.2019)
- [11] Zeng H, Lahikainen O, Wani OM, Berdin A, Priimägi A. *Liquid Crystal Polymer Networks and Elastomers for Light-Fueled Robotics, Photoactive Functional Soft Materials: Preparation, Properties, and Applications*. pp. 197-226
- [12] Vantomme G, Gelebart AH, Broer DJ, Meijer EW. Preparation of liquid crystal networks for macroscopic oscillatory motion induced by light. *Journal of Visualized Experiments*, Vol. 127, 2017
- [13] Babakhanova G, Turiv T, Guo Y, et al. Liquid crystal elastomer coatings with programmed response of surface profile. *Nature Communications*. Vol. 9, No. 1, 2018, pp. 1-9
- [14] Vantomme G, Gelebart AH, Broer DJ, Meijer EW. Self-sustained actuation from heat dissipation in liquid crystal polymer networks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 56, No 13, 2018, pp. 1331-1336
- [15] Martella D, Parmeggiani C. Advances in cell scaffolds for tissue engineering: The value of liquid crystalline elastomers. *Chemistry – A European Journal*. Vol. 24, No. 47, 2018, pp. 12206-12220
- [16] Watson LE. *Azobenzene: Aspects, Applications, and Research*. Nova Science Publishers, Hauppauge, New York 2017, 133 p.
- [17] Oosten v, CL Casper, Bastiaansen CC, Broer DD. Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light. *Nature Materials*. Vol. 8, No. 8, 2009, pp. 677-682

- [18] Marshall JE, Terentjev EM. Photo-sensitivity of dye-doped liquid crystal elastomers. *Soft Mater.* Vol. 9, 2013, pp. 8547-8551
- [19] Vantomme G, Gelebart AH, Broer DJ, Meijer EW. A four-blade light-driven plastic mill based on hydrazone liquid-crystal networks. *Tetrahedron.* Vol. 73, No. 33, 2017, pp. 4963-4967
- [20] Kohlmeyer RR, Chen J. Wavelength-Selective, IR Light-Driven hinges based on liquid crystalline elastomer composites. *Angewandte Chemie International Edition.* Vol. 52, No. 35, 2013, pp. 9234-9237.
- [21] Zeng H, Wani OM, Wasylczyk P, Priimagi A. Light-Driven, Caterpillar-Inspired miniature inching robot. *Macromolecular Rapid Communications.* Vol. 39, No. 1, 2018.
- [22] Li M_H, Keller P. Artificial muscles based on liquid crystal elastomers. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* Vol. 364, No. 1847, 2006, pp. 2763-2777
- [23] R.J. Ross, *Microelectronics Failure Analysis Desk Reference*, 6th ed. ASM International, 2011, 674 p.
- [24] Tanaka K, Yonetake K, Masuko T, Akiyama R. Shearing microscopy using polarized optical microscope with shear stage and spectral analyser to study liquid crystalline polymers. *Journal of Microscopy.* Vol. 205, No. 1, 2002, pp. 15-20.