

Laura Lohtander

**POLYMEROINTIAALLONPITUUDEN  
VAIKUTUS NESTEKIDEPOLYMEERIN  
JÄRJESTÄYTYNEISYYTEEN**

Kandidaatintyö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Arri Priimägi  
Markus Lahikainen  
Marraskuu 2024

# TIIVISTELMÄ

Laura Lohtander: Polymerointiaallonpituuden vaikutus nestekidepolymeerin järjestytyneisyyteen  
The effect of polymerization wavelength the molecular order of liquid crystal network  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Tekniikan ja luonnontieteiden kandidaattiohjelma, teknis-luonnontieteellinen opintosuunta  
Marraskuu 2024

---

Nestekidepolymeerit voivat toimia valoaktuaattoreina, jolloin ne muuttavat valosta saamansa energian mekaaniseksi liikkeeksi. Tämä onnistuu esimerkiksi liittämällä nestekidepolymeeriin valokemiallista väriainetta, joista yleisimpiä ovat atsobentseenin johdannaiset. Valoaktuaatio perustuu tällöin atsobentseenin *trans-cis*-isomeroitumiseen. Isomeroituminen sauvamaisesta *trans*-muodosta taipuneeseen *cis*-muotoon saadaan tyypillisesti aikaan UV-valolla ja se aiheuttaa nestekidepolymeeriin epäjärjestyä. Epäjärjestyksen lisääntyminen voimistuu makroskooppiseksi liikkeeksi, kun polymeeriverkostossa on alun perin ollut riittävän suuri järjestyks. Nestekidepolymeereissä molekyyli-tason järjestyks perustuu nestekiteiden itsejärjestytyneisyyteen. Nestekidepolymeerejä voidaan valmistaa valopolymeeroinnilla, jossa useimmiten hyödynnetään UV-valoa. Nestekidepolymeerien tapauksessa tällöin polymerointiin ja atsobentseenin isomeroitumiseen tarvittavat aallonpituudet menevät osittain päällekkäin. Siten polymeroinnin aikana nestekidepolymeeriin tulee epäjärjestyä, vaikka tavoitteena olisi saada mahdollisimman hyvin järjestyneitä verkostoja.

Tässä työssä tutkittiin kokeellisesti, miten atsobentseenin *trans-cis*-isomeroituminen jo polymeroinnin aikana vaikuttaa nestekidepolymeerin järjestykseen. Tutkimusta varten laboratoriossa valmistettiin nestekidepolymeerikalvoja kahdella eri polymerointiaallonpituudella. Aallonpituudet valittiin siten, että toisella niistä atsobentseenin isomeroitui polymeroinnin aikana (405 nm) ja toisella ei (550 nm). Valmistettujen kalvojen ominaisuuksista tutkittiin järjestyksparametriä UV-vis-absorptiospektroskopiolla, niiden kykyä toimia aktuaattoreina, mekaanisia ominaisuuksia dynamic mechanical analysis (DMA) -mittauksella sekä polymeroitumisastetta infrapunaspektroskopiolla.

Tulokseksi saatiin, että atsobentseenin isomeroituminen polymeroinnin aikana heikentää nestekidepolymeerien järjestyä, sillä 550 nm:llä polymeroitaessa järjestyksparametriksi saatiin  $0,629 \pm 0,002$  kun 405 nm:llä polymeroitaessa saatiin vain  $0,286 \pm 0,002$ . Järjestyksparametrien ero oli myös osittain havaittavissa, kun tutkittiin kalvojen kykyä toimia aktuaattoreina. Eri aallonpituuksilla polymeroitujen nestekidepolymeerikalvojen vertailu oli kuitenkin haastavaa poikkeavien mekaanisten ominaisuuksien takia. Mekaaniset ominaisuudet olivat huomattavan erilaisia, koska eri polymerointiaallonpituuksilla jouduttiin käyttämään eri initiaattoreita. 550 nm:llä käytetty initiaattori toimi heikosti, jolloin polymeroituminen ei mennyt loppuun asti ja kalvo jäi pehmeämmäksi kuin 405 nm:llä polymeroitu näyte. Mekaanisten ominaisuuksien poikkeavuus vaikutti vähiten järjestyksparametrien vertailtavuuteen, joten siitä saatiin luotettavia tuloksia.

Avainsanat: nestekide, nestekidepolymeeriverkosto, aktuaatio, järjestyksparametri, valopolymeerointi, atsobentseeni

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check –ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO .....	1
2 NESTEKIDEPOLYMEERIEEN OMINAISUUDET JA VALMISTUS .....	3
2.1 Nestekiteet .....	3
2.1.1 Termotrooppisten nestekiteiden ominaisuudet .....	4
2.1.2 Järjestysparametri .....	5
2.2 Nestekidepolymeerit .....	6
2.2.1 Valmistus valopolymeroinnilla .....	7
2.2.2 Valokemiallinen aktuaatio .....	9
2.2.3 Mekaaniset ominaisuudet .....	10
3 KOKEELLISET MENETELMÄT .....	12
3.1 Näytteiden valmistus .....	12
3.2 Optinen polarisaatiomikroskopia .....	14
3.3 UV-vis-absorptiospektroskopia .....	15
3.3.1 Perustelu polymerointiaallonpituuksien valintaan .....	15
3.3.2 Järjestysparametrin määrittäminen .....	15
3.4 Infrapunaspektroskopia ja polymeroitumisaste .....	16
3.5 LED-Valonlähde .....	16
3.5.1 Näytteiden polymerointi .....	17
3.5.2 Aktuaation tutkiminen .....	18
3.6 Mekaanisten ominaisuuksien mittaaminen .....	19
4 ERI AALLONPITUUKSILLA POLYMEROITUJEN NÄYTTEIDEN VERTAILU .....	20
4.1 Polymerointiaallonpituuksien valinta .....	20
4.2 Nestekidepolymeerien järjestyneisyys .....	23
4.3 Mekaaniset ominaisuudet .....	24
4.4 Polymeroitumisasteen vertailu .....	27
4.5 Aktuaatio .....	30
5 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET .....	33
LÄHTEET .....	35

# 1 JOHDANTO

Polymeerien monipuolisuus materiaaleina on vertaansa vailla. Niiden lujuus voi vaihdella teräksen kaltaisesta lasikuituvahvisteisesta muovista pehmeisiin patjoihin tai sähkönjohtavuus eristeestä johteeksi. Monialaisella osaamisella polymeerien ominaisuudet voidaan suunnitella juuri haluttuun kohteeseen sopivaksi, minkä ansiosta niillä on laajasti käyttökohteita. [1]

Eräs kiinnostava ominaisuus, jota polymeereille on mahdollista saada, on molekyyli­tas­on jär­jestys. Se on mahdollista liittämällä nestekiteitä osaksi polymeerin rakennetta, koska nestekiteillä on taipumus itsejärjestäytyä [2]. Järjestys materiaalin molekyyli­tas­olla tuo sille uudenlaisia mielenkiintoisia ominaisuuksia, jotka ovat anisotrooppisia. Anisotropia tarkoittaa, että materiaalin ominaisuudet, esimerkiksi Youngin moduuli tai taitekerroin, ovat erilaiset riippuen siitä, minkä akselin suhteen niitä mitataan [3].

Molekyyli­tas­on jär­jestys polymeereissä mahdollistaa makroskooppisten muodonmuutosten tuottamisen ulkoisen ärsyksen avulla. Mikäli muodonmuutos on toistettava, tätä kutsutaan aktuaatioksi [4] ja se voidaan saada aikaan esimerkiksi magneettikentän [5], valon [6] tai kemiallisten reaktioiden [7] avulla. Valoaktuaatio on sovellusten kannalta kiinnostava, koska valon ominaisuuksia, kuten aallonpituutta ja intensiteettiä, on helppo muokata. [4]

Valoaktuaattoreina toimivilla nestekidepolymeereillä on paljon kiinnostavia sovelluskohteita, koska ne reagoivat ympäristönsä ärsykkeisiin. Nestekidepolymeerejä sovelletaan laajasti pehmeässä robotiikassa (*soft robotics*), jossa on tarkoituksena kehittää pehmeisiin materiaaleihin perustuvia, ulkoisilla ärsykkeillä ohjattavia robotteja. [4] Ne saavat usein inspiraationsa luonnosta. Näin on kehitetty esimerkiksi keinotekoinen iiris [8] ja karpäsloukku [9], joiden toiminta perustuu juuri nestekidepolymeerien valoaktuaatioon.

Valoaktuaatio voi perustua valokemialliseen tai valotermiseen ilmiöön. [4] Tässä työssä käsitellään valokemiallista ilmiötä, jossa aktuaatio perustuu nestekidepolymeerissä olevan väriainemolekyylin muodon muuttumiseen valosta saadun energian avulla. Eniten tutkittu ja sovelluksiin käytetty valokemiallinen väriaine on atsobentseeni ja sen erilaiset johdannaiset [4]. Atsobentseenin muoto muuttuu sauvamaisesta *trans*-muodosta taipuneeksi *cis*-muodoksi, kun se isomeroituu valosta saadun energian avulla.

Taipuneet molekyylit häiritsevät nestekiteiden asettumista rinnakkain, mikä lisää materiaalin epäjärjestyä. Se havaitaan materiaalin makroskooppisena muodonmuutoksena, kun materiaalissa oli alun perin järjestyä. Se, millaisesta muodonmuutoksesta on kyse, riippuu nestekiteiden alkuperäisestä järjestyksestä. [10] Atsobentseenin isomeroituminen *cis*-muotoon tapahtuu tyypillisesti UV-valolla ja takaisin *trans*-muotoon sinisellä valolla [3].

Nestekidepolymeerit valmistetaan usein valopolymeroinnilla, joka on radikaalipolymeroinnin muoto. Radikaalipolymeroinnissa polymerointireaktio käynnistetään käyttämällä initiaattoria, joka on mukana monomeeriseoksessa. Valopolymeroinnissa initiaattori aktivoidaan säteilyttämällä sitä tietyllä valon aallonpituudella, jolloin initiaattori-molekyylit hajoaa ja muodostaa radikaalin. Radikaalin muodostuminen käynnistää polymeroitumisen. [11] Valopolymeroinnissa käytetty säteily on tyypillisesti UV-säteilyä [12].

Tämän tutkimuksen aiheena on tutkia kokeellisesti polymerointiaallonpituuden vaikutusta nestekidepolymeerien järjestykseen. Koska polymeroinnin ja atsobentseenin *trans-cis*-isomeroitumisen aallonpituudet ovat usein päällekkäin, voi isomeroitumista alkaa tapahtua jo polymeroinnin aikana. Tutkimuksen tarkoituksena on selvittää, vaikuttaako tämä valmiin materiaalin järjestykseen ja kuinka paljon. Lisäksi tutkitaan vaikutusta materiaalin mekaanisiin ominaisuuksiin ja kykyyn toimia aktuaattorina. Tuloksista voidaan päätellä, olisiko nestekidepolymeerien valmistuksessa parempi käyttää sellaista initiaattoria, jolla polymerointiaallonpituus poikkeaa aktuaation tuottamisen aallonpituudesta.

Tutkimus tehtiin vertailemalla kahta nestekidepolymeerinäytettä, joiden ominaisuudet olivat muuten samat, mutta ne oli polymeroitu eri aallonpituuksilla. Polymerointiaallonpituudet valittiin niin, että toisella näytteistä polymerointiin käytetty valo sai aikaan atsobentseenin *trans-cis*-isomeroitumisen ja toisella ei. Työssä käsitellään ensin luvussa 2 nestekiteiden, nestekidepolymeerien ja valopolymeroinnin teoriaa. Luvussa 3 kuvataan, miten tutkimuksen kokeellinen osuus on toteutettu eli millaisia mittauksia laboratorioissa on tehty sekä mitä mittalaitteita on hyödynnetty. Mittauksista saadut tulokset esitellään ja analysoidaan luvussa 4 ja johtopäätökset esitellään luvussa 5.

## 2 NESTEKIDEPOLYMEERIEIN OMINAISUUDET JA VALMISTUS

Tässä luvussa käsitellään lyhyesti nestekidepolymeereihin ja niiden valmistamiseen liittyvää teoriaa. Ensin perehdytään nestekiteiden perusominaisuuksiin, jotta niiden käyttäytymistä osana polymeerin rakennetta voidaan ymmärtää paremmin. Sen jälkeen keskitytään nestekidepolymeereihin ja niiden valmistamiseen sekä ominaisuuksiin, joita tullaan mittaamaan tutkimuksen kokeellisessa osassa.

### 2.1 Nestekiteet

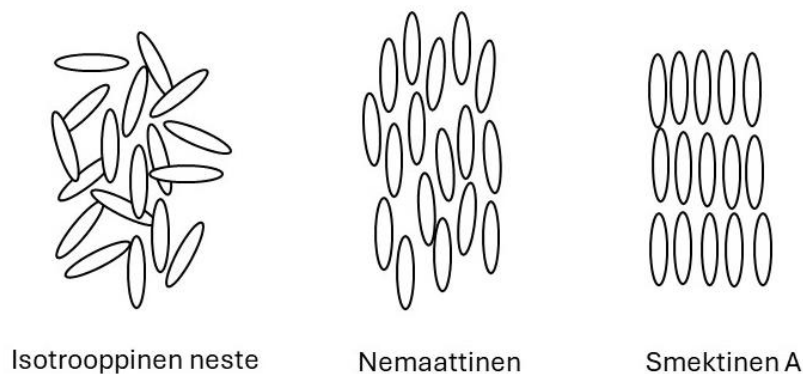
Puhtailla aineilla mielletään usein olevan kolme selvästi erotettavaa olomuotoa: kiinteä, neste ja kaasu. Kaikilla aineilla jako ei kuitenkaan ole näin yksinkertainen. Joillakin aineilla on olemassa myös faasi, jolla on sekä nesteelle että kiinteälle aineelle tyypillisiä ominaisuuksia. [2] Sitä kutsutaan nestekidefaasiksi tai mesofaasiksi, koska sen ominaisuudet ovat nesteen ja kiinteän aineen väliltä [13]. Mesofaasissa molekyylit voivat liukua toistensa ohi, ja aine ottaa astian muodon, mutta siinä säilyy osittain kiinteille aineille tyypillinen järjestäytyneisyys. [2]

Järjestystä voi olla molekyylien paikassa tai avaruudellisessa suuntautumisessa. Kiinteillä aineilla molekyylit ovat hilassa sidottuja paikkaan, minkä lisäksi niiden molekulaariset akselit osoittavat tiettyyn suuntaan. Isotrooppisessa nesteessä ei ole järjestystä. Nestekiteillä säilyy jonkin verran järjestystä avaruudellisessa suuntautumisessa sekä joillain nestekidefaaseilla myös paikassa. Sen vuoksi ne virtaavat kuin nesteet, mutta ne esimerkiksi kiertävät tasopolarisoitua valoa, kuten kiteiset kiinteät aineet. [2]

Siirtymä nestekidefaasiin voi tapahtua puhtaasti termisenä prosessina tai liuottimen vaikutuksesta. Termotrooppisiksi kutsutaan nestekiteitä, joilla faasitransitio tapahtuu pelkän lämpötilan muutoksen vaikutuksesta. [2] Lyotrooppisiksi taas kutsutaan nestekiteitä, jotka muodostavat nestekiteitä vain yhdessä liuottimen kanssa [13]. Kun lämpötilaa kasvatetaan, termotrooppiset nestekiteet siirtyvät ensin kiinteästä mesofaasiin ja sitten isotrooppiseksi nesteeksi. On myös mahdollista, että mesofaasissa tapahtuu faasitransitioita erilaisten nestekidefaasien välillä. [14] Tästä eteenpäin käsitellään termotrooppisia nestekiteitä, koska niitä hyödynnetään tässä työssä.

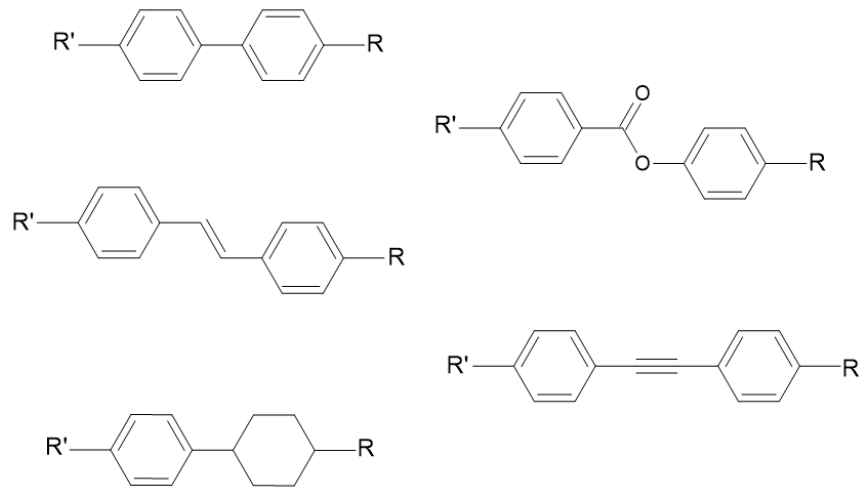
## 2.1.1 Termotrooppisten nestekiteiden ominaisuudet

Sauvamaiset termotrooppiset nestekiteet voidaan jakaa järjestyksen tyyppin perusteella kahteen faasiin: nemaattiseen ja smektiseen [14]. Nemaattinen faasi on kaikista yleisin, ja siinä esiintyy järjestystä vain molekyylien avaruudellisessa suuntautumisessa. Molekyylit voivat vapaasti liikkua toistensa lomitse, mutta niiden akselit pyrkivät osoittamaan samaan suuntaan. Smektinen faasi taas voidaan jakaa vielä useampaan alatyyppiin, mutta niitä kaikkia yhdistää se, että järjestystä on suuntautumisen lisäksi paikassa. [13] Nemaattisen- ja smektisen faasin sekä isotrooppisen nesteen rakenteita on havainnollistettu kuvassa 1.



**Kuva 1.** *Isotrooppisessa nesteessä molekyylit asettuvat satunnaisesti. Nemaattisessa nestekidefaasissa molekyylien akselit pyrkivät osoittamaan samaan suuntaan. Smektisessä nestekidefaasissa molekyyleillä on avaruudellisen suuntautumisen lisäksi järjestystä myös paikassa. Perustuu lähteeseen [2]*

Nestekiteitä muodostavat molekyylit ovat muodoltaan yleisimmin sauvamaisia eli niiden yksi akseli on selvästi kahta muuta pidempi. Lisäksi tunnetaan esimerkiksi kiekkomaisia nestekiteitä. Sauvamaisia nestekiteitä on tutkittu paljon. [2] Sauvamaisissa nestekiteissä on usein keskiosa, joka muodostuu jäykästä aromaattisesta rengasrakenteesta, sekä sauvan päissä taipuisat hiiliketjut sekä erilaisia funktionaalisia ryhmiä [13]. Molekyylien päissä voi olla alkyyliryhmien lisäksi esimerkiksi alkoksi- tai poolisia ryhmiä (CN, Cl, F). [14] Esimerkkejä tyypillisistä sauvamaisten nestekiteiden rakenteista on esitetty kuvassa 2. Kuvassa R tarkoittaa erilaisia molekyylin päissä olevia ryhmiä.



**Kuva 2.** Tyypillisiä nestekiteiden molekyylirakenteita. Perustuu lähteeseen [1]

Molekyylien väliset sidokset sekä molekyylien muoto vaikuttavat nestekidefaasin muodostumiseen [15]. Sauvamaiset molekyylit pyrkivät asettumaan vierekkäin toistensa kanssa, koska se on energeettisesti edullisinta. Se johtaa siihen, että molekyylien akseleilla on taipumus osoittaa samaan suuntaan. [16] Lisäksi molekyylien dipolimomentit mahdollistavat nestekidefaasin muodostumisen [14]. Näin syntyy nemaattisen faasin järjestystä molekyylien suuntautumisessa. Paikkaan sidottuun järjestykseen, eli smektisen faasin syntyyn, vaikutta voimakkaimmin molekyylien väliset sidokset. [16]

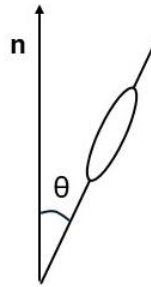
### 2.1.2 Järjestysparametri

Nestekidefaasissa järjestys ei ole yhtä täydellistä kuin kiteisellä kiinteällä aineella [2]. Yksiakselisille nestekiteille järjestyksen astetta voidaan kuvata kvantitatiivisesti järjestysparametrillä  $S$ . Nemaattisen faasin muodostavia sauvamaisia nestekiteitä voidaan pitää yksiakselisina, koska niiden kaksi muuta akselia ovat niin paljon lyhyempiä eikä niiden suunnalla ole merkitystä. [17] Järjestysparametri kuvaa, kuinka samaan suuntaan molekyylien akselit osoittavat. Suuntaa verrataan aineen optiseen akseliin, joka on molekyylin akseleiden keskimääräinen suunta. Suunnan osoittaa yksikkövektori  $\mathbf{n}$ . Järjestysparametrille pätee yhtälö

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

jossa on  $\theta$  molekyylin akselin ja optisen akselin  $\mathbf{n}$  välinen kulma [18]. Järjestysparametrin määrittäminen on havainnollistettu kuvassa 3. Järjestysparametri pienenee, kun molekyylien keskimääräinen kulma optiseen akseliin kasvaa. Aineessa jokaisella molekyylillä on hieman erilainen kulma, joka myös vaihtelee ajan suhteen, joten yhtälö (1) kuvaa

kaikkien molekyylien kulmien keskiarvosta laskettua järjestysparametriä [18]. Yhtälö (1) on määritelty niin, että se antaa kiinteälle kiteiselle aineelle arvon 1 ja isotrooppiselle nesteelle arvon 0 [17].



**Kuva 3.** Kulma  $\theta$  on optisen akselin  $n$  ja nestekiteen akselin välinen kulma. Perustuu lähteeseen [18]

Järjestysparametri voidaan määrittää nestekiteille kokeellisesti absorptiospektroskopian avulla. Siinä hyödynnetään lineaarisesti polarisoitua valoa, koska järjestäytyneellä aineella on erilainen taipumus absorboida valoa järjestyksen suunnassa kuin järjestystä vasten kohtisuorassa. [18] Aineesta mitataan siis absorptiospektrit järjestyksen suuntaan ja järjestystä vasten kohtisuoraan lineaarisesti polarisoidulla valolla. Tällöin järjestysparametri lasketaan yhtälöllä

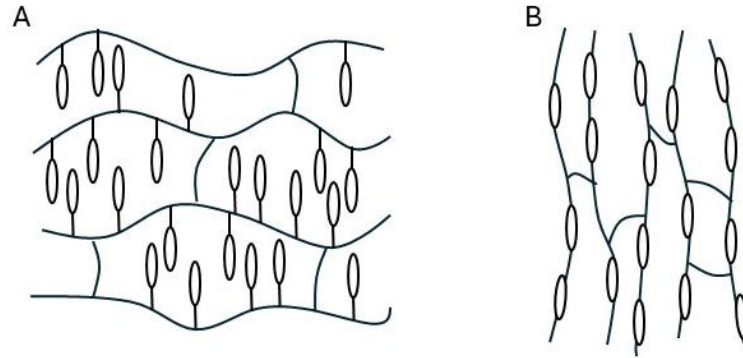
$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}, \quad (2)$$

jossa  $A_{\parallel}$  on absorptio, kun valo on polarisoitu järjestyksen suuntaan, ja  $A_{\perp}$  absorptio polarisaation ollessa järjestystä vasten kohtisuoraan [18].

## 2.2 Nestekidepolymeerit

Nestekiteitä voidaan liittää osaksi polymeerin rakennetta, jolloin saadaan yhdistettyä molekyyli-tason järjestys polymeerien mekaanisten ominaisuuksien kanssa [19]. Näin myös polymeereille saadaan anisotrooppisia ominaisuuksia [20]. Niitä voivat olla esimerkiksi erilaiset optiset tai mekaaniset ominaisuudet [3].

Nestekiteet voivat olla polymeerin pääketjussa, jolloin puhutaan MCLCP:stä (*main-chain liquid crystal polymer*), tai sivuketjuissa, jolloin puhutaan SCLCP:stä (*side-chain liquid crystal polymer*). Myös näiden yhdistelmät ovat mahdollisia. [2] Erilaisia nestekidepolymeerien rakenteita on esitetty kuvassa 4.



**Kuva 4.** Nestekiteet voivat olla sitoutuneena esimerkiksi polymeerien (A) sivuketjuihin tai (B) pääketjuihin. Perustuu lähteeseen [2]

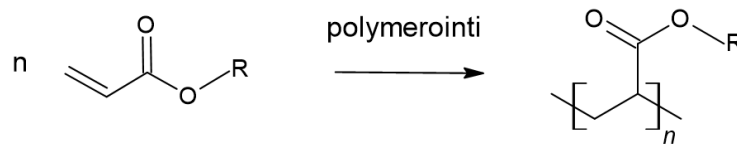
Nestekidepolymeereistä puhuttaessa käytetään useita termejä. Nestekidepolymeeri LCP (*liquid crystal polymer*) termillä tarkoitetaan usein lineaarista silloittumatonta polymeeriä. Kun nestekidepolymeerin rakenne on silloittunut puhutaan nestekidepolymeeriverkostosta LCN (*liquid crystal network*). LCE (*liquid crystal elastomer*) taas tarkoittaa nestekide-elastomeeriä eli silloittunutta nestekidepolymeeriverkostoa, jonka muodonmuutokset ovat elastisia. [20] Tässä työssä käsitellään silloittuneita nestekidepolymeeriverkostoja, joten käytetään termiä LCN.

### 2.2.1 Valmistus valopolymeroinnilla

Nestekidepolymeerejä voidaan valmistaa yksi- tai kaksivaiheisesti. Yksivaiheisessa valmistuksessa käytetään usein kationista- tai radikaalipolymerointia [20]. Tässä työssä käsitellään yksivaiheista valolla aktivoitavaa radikaalipolymerointia, jota kutsutaan myös valopolymeroinniksi. Radikaalipolymerointi kuuluu ketjupolymerointiin, jossa saadaan nopeasti suuren moolimassan polymeerejä. Polymeroitumisreaktio alkaa initiaattorin avulla, kun initiaattori molekyyli hajoaa ja muodostaa radikaalin. Radikaali tarttuu monomeeriin muodostaen radikaalin yhdessä sen kanssa. Reaktio jatkuu siten, että aina uusi monomeeri reagoi ketjun päässä olevan radikaalin kanssa ja liittyy ketjuun. Polymeroituminen päättyy, kun monomeerit loppuvat tai tapahtuu sivureaktioita. [1]

Valopolymeroinnissa initiaattori hajotetaan radikaaliksi näkyvästä valosta saatavan energian avulla. Käytetty aallonpituus riippuu initiaattorista, mutta useimmiten tarvittava valo on UV-valoa [12]. Valopolymerointi toimii nestekidepolymeereillä hyvin, koska ne on polymeroitava lämpötilavälillä, jossa ne ovat nestekidefaasissa. Siksi termisesti aktivoitava radikaalipolymerointi on haastavampi toteuttaa nestekidepolymeereille, vaikkakin se on mahdollista. [20] Nestekiteissä on oltava polymeroitava ryhmä tai useampia ryhmiä, jotta ne voidaan polymeroida osaksi LCN:n rakennetta. Valopolymerointi perustuu usein akrylaatti- ja metakrylaattiryhmiin, joissa hiili-hiili-

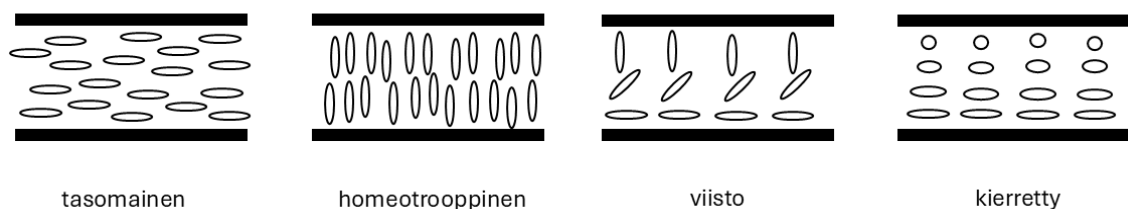
kaksoissidos mahdollistaa polymeroinnin. [4] Kuvassa 5 on esitetty akrylaattiryhmän polymeroituminen.



**Kuva 5.** Akrylaattiryhmän polymeroituminen. Perustuu lähteeseen [1]

Yksivaiheisen valmistusmetodin huomattavana etuna verrattuna kaksivaiheiseen on laajemmat mahdollisuudet nestekiteiden suuntaamisessa. Kaksivaiheisessa, siloksaaniin perustuvassa, polymeroinnissa valmistetaan ensin heikosti silloittunut nestekiteitä sisältävä polysiloksaanigeeli, minkä jälkeen sitä venytetään järjestyksen aikaansaamiseksi. Toisessa vaiheessa geeliä silloitetaan lisää järjestyksen kiinnittämiseksi. Kaksivaiheisella valmistuksella on siten mahdollista valmistaa vain uniakiaalisesti järjestäytyneitä nestekidepolymeerejä. [4]

Yksivaiheisessa polymeroinnissa taas nestekiteiden suuntaamiseen käytetään hyväksi urien hankaamista pinnalle, jolla nestekiteet ovat. Se on myös nestekidenäytöissä hyödynnetty tekniikka järjestyksen aikaansaamiseen. [20] Nestekidepolymeerit polymeroidaan usein kennossa, jonka molempiin levyihin on hangattu uria. Erilaisia tapoja suunnata nestekiteitä ennen polymerointia on esitetty kuvassa 6. [4]



**Kuva 6.** Erilaisia tapoja suunnata nestekiteet ennen polymerointia. Perustuu lähteeseen [21]

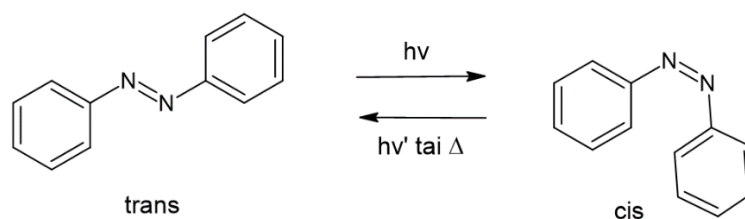
Nestekiteet voidaan ohjata samansuuntaisesti kuten tasomaisesti tai homeotrooppisesti. Sen lisäksi käytettyjä suuntaustapoja on viistosti tai kiertyen. Eri suuntaustapoja on mahdollista myös yhdistellä ja kennon levyjen pintaan voidaan tehdä haluttuja kuvioita. Nestekiteiden suuntautumisella on vaikutusta LCN:n ominaisuuksiin, erityisesti aktuaatioon [4], jota käsitellään seuraavassa alaluvussa.

## 2.2.2 Valokemiallinen aktuaatio

Erityisen kiinnostava ominaisuus, jonka LCN:n molekyyllitason järjestys mahdollistaa, on materiaalin toimiminen aktuaattorina. Aktuaatio tarkoittaa, että materiaaliin voidaan tuottaa mekaanista liikettä ulkoisen ärsyksen avulla [4]. Aktuaatiota voidaan tuottaa esimerkiksi magneettikentän [5], valon [6] tai kemiallisten reaktioiden [7] avulla. Aktuaatio perustuu mikrotason reversiibleihin muodonmuutoksiin, jotka saadaan molekyyllitason järjestyksen ansiosta vahvistumaan makroskooppiseksi liikkeeksi [3]. Aktuaatiossa mikroskooppisten muutosten reversiibeliys on oleellista, jotta makroskooppiset muodonmuutokset ovat palautuvia. Lisäksi polymeerimateriaalin sopiva silloittuminen mahdollistaa makroskooppisen liikkeen olevan palautuvaa. [4]

Aktuaation tuottamiseen valo on sovellusten kannalta erityisen kiinnostava, koska sen ominaisuuksia, kuten aallonpituutta ja intensiteettiä, on helppo muokata [4]. Lisäksi valoaktuaatio saadaan aikaan ilman kontaktia. Valoa on myös helppo ohjailta, sillä se on mahdollista kohdistaa tarkasti sekä kytkeä päälle ja pois. [3]

Valoaktuaatio voi perustua valokemialliseen tai valotermiseen ilmiöön. Tässä työssä käsitellään valokemiallista väriainetta. Niillä aktuaatio perustuu väriainemolekyylin muodon muuttumiseen valosta saadun energian avulla [4]. Eniten tutkittu ja sovelluksiin käytetty valokemiallinen väriaine on atsobentseeni ja sen erilaiset johdannaiset [4]. Atsobentseenin johdannaiset toimivat nestekidepolymeereissä hyvin, koska ne voivat myös itse toimia nestekiteinä. Tällöin ne eivät häiritse nestekiteiden järjestymistä ja järjestyvät muiden kanssa samaan suuntaan. [10] Kuvassa 7 on esitetty, miten atsobentseenin *cis-trans*-isomeroituminen vaikuttaa molekyylin muotoon.



**Kuva 7.** Atsobentseenin *trans-cis*-isomeroituminen. Valon fotonilla on energia  $h\nu$ . Perustuu lähteeseen [4]

Atsobentseeni voidaan muuttaa tietyllä valon aallonpituudella sauvamaisesta *trans*-muodosta taipuneeksi *cis*-muodoksi [10]. Molekyylin muodonmuutos on huomattava, sillä sen pituus muuttuu 9 Å:stä 5,5 Å:iin [4]. *Trans-cis*-isomeroitumisen aallonpituus on tyypillisesti UV-valon alueella. *Cis*-muotoon siirtyminen lisää nestekidepolymeerin epäjärjestyttä, koska taipuneet molekyylit häiritsevät nestekiteiden asettumista

rinnakkain. Järjestyneessä tilassa nestekiteitä yhdistävät polymeeriketjut ovat suoristuneina, mutta epäjärjestyksen lisääntyessä ne kiertyvät kerälle maksimoidakseen entropian. Tämä havaitaan makroskooppisena muodonmuutoksena. Sauvamaisten nestekiteiden tapauksessa epäjärjestyksen lisääntyminen lyhentää materiaalin pituutta järjestyksen suunnassa ja vastaavasti kasvattaa muissa suunnissa. [4] Molekyylit saadaan isomeroitumaan *cis*-muodosta *trans*-muotoon toisella valon aallonpituudella, joka on tyypillisesti sinistä valoa. Isomeroituminen takaisin *trans*-muotoon tapahtuu myös ajan kuluessa, koska se on hieman energeettisesti edullisempi. [3]

Makroskooppisen muodonmuutoksen tyyppi aktuaatiossa riippuu nestekiteiden alkuperäisestä järjestyksestä. [3] Järjestyksen asteella on myös vaikutusta aktuaation laajuuteen, koska suurempi ero järjestyksestä epäjärjestykseen aiheuttaa suuremman makroskooppisen muodonmuutoksen. Nestekiteiden suuntautumista voidaan ohjata ennen polymeroinnin aloittamista [21]. Erilaisia nestekidepolymeerien järjestyksen suuntia on havainnollistettu kuvassa 6.

Kun nestekiteet ovat asettuneet kaikki osoittamaan samaan suuntaan, kuten tasomaisessa ja homeotrooppisessa suuntauksessa, makroskooppiset muodonmuutokset ovat yleensä venymistä/supistumista. Muodonmuutokset voivat olla myös taipumista, jos valo ei pääse tunkeutumaan koko materiaalin läpi. LCN kalvoon syntyy epähomogeenista jännitystä, kun järjestys pienenee vain osassa kalvoa. Tällöin syntyy absorptio gradientti, joka aiheuttaa kalvoa taivuttavan voiman, ja näyte taipuu kohti valoa. Viistosti tai kiertyen järjestyneillä nestekidepolymeereillä aktuaatio on taipumista tai kiertymistä riippuen leikkaussuunnasta suhteessa järjestykseen. [4]

### 2.2.3 Mekaaniset ominaisuudet

Kiinteiden aineiden mekaanisia ominaisuuksia mitataan perinteisesti erilaisten moduulien avulla [1]. Eräs yleisimmistä on Youngin moduuli, joka kuvaa materiaalin jäykkyyttä lineaarisen voiman suunnassa, kun kappaletta venytetään tai puristetaan. Se lasketaan yhtälöllä

$$E = \frac{\text{voima}}{\text{venymä}} = \frac{L}{A} \frac{dF}{dL}, \quad (3)$$

jossa  $L$  on kappaleen pituus,  $A$  poikkipinta-ala ja  $F$  voima, joka on poikkipinta-alaa vasten kohtisuorassa. [22] Youngin moduuli on lämpötilariippuvainen, ja erityisesti polymeereillä lämpötila vaikuttaa ratkaisevasti mekaanisiin ominaisuuksiin [1]. Siksi polymeerien moduulia on mielekästä tarkastella lämpötilan funktiona. Sitä voidaan tehokkaasti tehdä DMA (*dynamic mechanical analysis*) -mittauksilla. [23]

DMA-mittauksessa näytteeseen kohdistetaan jaksollista sinimuotoista voimaa ja seurataan, miten materiaali reagoi siihen. Moduuli mitataan jokaisen siniaallon kohdalla. Näin saadaan tietoa materiaalin visko-elastisesta luonteesta sekä polymeerien tapauksessa esimerkiksi lasittumislämpötilasta. DMA:lla mitattu moduuli ei ole täysin vastaava Youngin moduulin kanssa vaan siinä määritetään materiaalin varastomoduli  $E'$ , sen imaginääriosaa eli häviömoduuli  $E''$  sekä edellisten suhde  $\tan \delta = E''/E'$  materiaalin reaktiosta sinimuotoiseen voimaan. Näistä saadaan tarkempaa tietoa materiaalin kyvystä palauttaa ja hävittää energiaa kuin pelkästä Youngin moduulista. [23]

Polymeereille voidaan määrittää lasittumislämpötila, jossa polymeerin mekaaniset ominaisuudet muuttuvat selvästi. Lasittumislämpötilan eri puolilla moduulilla on tyypillisesti usean kertaluokan ero. [23] Lasittumislämpötilan alapuolella polymeerit ovat kovia ja pieneenkin venymään tarvitaan suuri voima. Lasittumislämpötilan yläpuolella ne ovat joustavampia ja elastisten muodonmuutosten alue on suurempi. [1]

Nestekidepolymeerien mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavat lisäksi järjestyksen suuruus, nestekiteiden sitoutumistapa sekä polymeerien silloittumisaste [24]. Nestekidepolymeerit venyvät enemmän järjestyksen suunnassa kuin järjestystä vasten kohtisuoraan [25]. Sitoutumistapa vaikuttaa siihen, että MCLCP:t venyvät enemmän verrattuna SCLCP: in. Silloittumisaste vaikuttaa myös suoraan LCN:n jäykkyyteen, jolloin enemmän silloittunut rakenne on jäykempää ja venyy vähemmän [24].

## 3 KOKEELLISET MENETELMÄT

Tutkimuksen kokeellisessa osassa valmistettiin nestekidepolymeerikalvoja valopolymeroinnilla kahdella eri polymerointiaallonpituudella. Kalvoja karakterisoitiin UV-vis-spektroskopian, optisen polarisaatiomikroskopian ja DMA mittausten avulla. Lisäksi tutkittiin polymeroitumisen etenemistä infrapuna (IR) -spektroskopian avulla sekä kalvojen kykyä toimia aktuaattoreina. Tässä luvussa kuvataan näytteiden valmistus ja karakterisointi sekä niihin käytetyt laitteet.

### 3.1 Näytteiden valmistus

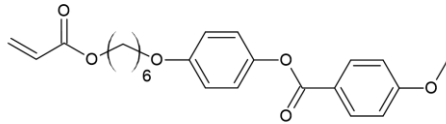
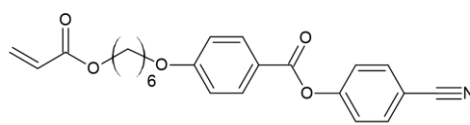
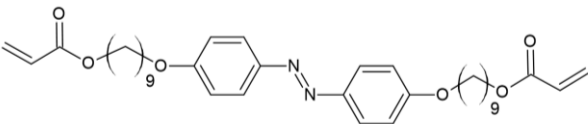
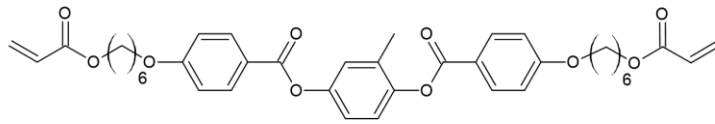
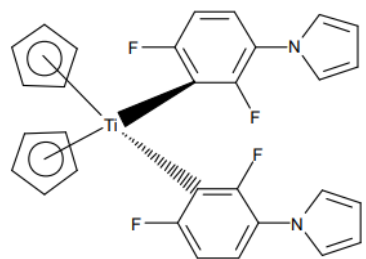
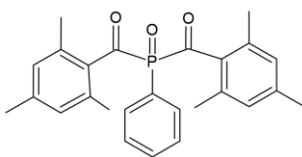
Näytteiden valmistukseen tarvittiin polymeroitavat monomeeriseokset ja polymerointiin soveltuvia lasikennoja. Lasikennojen tarkoitus on tehdä näytteistä tietyn paksuisia ja ohjata nestekiteiden suuntautumista halutuksi. Osalla näytteistä käytettiin kaupallisia 2 µm kennoja, mutta 50 µm ja 100 µm kennot valmistettiin itse.

Lasikennojen valmistus aloitettiin leikkaamalla halutun kokoisia lasilevyjä. Lasilevyt laitettiin sonikaattoriin puhdistumaan, jossa niitä puhdistettiin ensin 15 minuuttia asetonilla ja sitten 15 minuuttia isopropanolilla. Levyt päällystettiin toiselta puolelta polyvinyylialkoholin (PVA) 1 m-% vesiliuoksella spin coating -laitteella tasaisen PVA kerroksen aikaansaamiseksi. Isompien lasilevyjen päälle annosteltiin ilmamäntäpipetillä 120 µl PVA-vesiliuosta ja pienempien päälle 80 µl, minkä jälkeen niitä pyöritettiin 1 min kierrostaajuudella 4000 1/min. Pyörittämisen jälkeen levyjä kuumennettiin vähintään 5 minuuttia 90°C levyllä veden haihduttamiseksi.

Ennen levyjen liimausta kennoiksi niihin hangattiin uria samettiliinalla. Urat hangattiin molempiin levyihin samansuuntaisesti, koska haluttiin valmistaa tasomaisia kennoja (kuva 6). Kun lasilevyjä oli hangattu, ne puhdistettiin pölystä typpikaasulla ja liimattiin kennoiksi UV-liimalla. Kennoista saatiin halutun paksuisia sekoittamalla liimaan pieniä lasikuulia. Liima kovetettiin altistamalla kenno 375 nm valolle 5 minuutiksi.

Näytteitä varten valmistettiin kaksi lähes samanlaista monomeeriseosta, joissa kaikki monomeerit toimivat nestekiteinä. Ne poikkesivat toisistaan vain initiaattorin osalta. Taulukossa 1 on esitetty seoksen komponenttien tehtävät, rakennekaavat sekä systemaattiset nimet englannin kielellä. Käytetyt aineet ja niiden osuudet perustuvat lähteeseen [26]. Seoksen komponenteille on myös annettu lyhenteet.

**Taulukko 1.** Työssä käytettyjen aineiden lyhenteet, tehtävät, kemialliset rakenteet sekä englanninkieliset systemaattiset nimet

Lyhenne	Tehtävä	Rakennekaava ja englanninkielinen systemaattinen nimi
M1	nestekide monomeeri	 <p>4-Methoxybenzoic acid 4-(6-acryloyloxyhexyloxy)phenyl ester</p>
M2	nestekide monomeeri	 <p>4[4(6-Acryloxyhex-1-yl)oxyphenyl] carboxybenzonitrile</p>
M3	nestekide monomeeri, silloitin, valokemiallinen väriaine	 <p>1,4-Bis-[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene</p>
M4	nestekide monomeeri, silloitin	 <p>4,4'-Bis[9(acryloyloxy)nonyloxy]azobenzene</p>
IRG748	Initiaattori	 <p>Bis(2,6-difluoro-3-(1-hydropyrrol-1-yl)phenyl)titanocene</p>
IRG819	Initiaattori	 <p>Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide</p>

Kemikaalien määrät on valittu niin, että molemmissa seoksissa aineilla on samat mooliosuudet. Komponentit punnittiin analyysivaa'alla 0,1 mg:n tarkkuudella. Seosten komponenttien moolimassat ja mooliosuudet on esitetty taulukossa 2.

**Taulukko 2.** Monomeeriseoksten komponenttien moolimassat sekä mooliprosenttiset osuudet. Seokseen laitettiin vain toista initiaattoria.

komponentti	M1	M2	M3	M4	IRG784	IRG819
M (g/mol)	398,46	393,44	606,79	672,76	534,4	418,5
mol-%	53	18	6	21	2	2

Seokseen punnittiin ensin kaikki muut komponentit initiaattoria lukuun ottamatta. Seosta lämmitettiin 95°C levyllä noin 15 min ja sekoitettiin magneettisekoittajan avulla noin 10 min. Sen jälkeen määritettiin seoksen faasitransitiolämpötila isotrooppisesta nesteestä nestekidefaasiin optisen polarisaatiomikroskoopin avulla. Tämä on kuvattu luvussa 3.2. Initiaattorit voitiin lisätä faasitransitiolämpötilan määrittämisen jälkeen. Initiaattoreiden lisäyksen jälkeen oli huolehdittava, että seokset eivät altistu UV- tai siniselle valolle, jotta polymeroituminen ei ala liian aikaisin. Niinpä purkit suojattiin valolta ja avonaisten astioiden kanssa työskenneltiin vain punavalloissa. Näytteiden polymerointi on kuvattu luvussa 3.5.1.

### 3.2 Optinen polarisaatiomikroskopia

Optista polarisaatiomikroskopiaa (POM, *polarized optical microscopy*) käytettiin työssä selvittämään, missä lämpötilassa monomeeriseos siirtyy isotrooppisesta nesteestä mesofaasiin. Faasitransitiolämpötila tarvitsee tietää, koska näytteet tulee polymeroida lämpötilassa, jossa ne ovat nestekidefaasissa. Työssä käytetty laite oli Zeiss Axio Scope.A1. POM on paljon käytetty menetelmän mesofaasien tutkimiseen [1]. Faasitransition lämpötilan määrittämisessä hyödynnetään järjestäytyneen rakenteen taipumusta kääntää tasopolarisoitua valoa. Nestekidefaasissa säilyvä pieni järjestys riittää kääntämään valoa, joten sitä voidaan tutkia POM:n avulla.

Ensin POM:ssa olevat lineaariset polarisaattorit käännettiin 90° kulmaan toisiinsa nähden, jolloin yhtään valoa ei pääse läpi. Jos polarisaattoreiden välissä on ainetta, joka kääntää tasopolarisoitua valoa, osa valosta pääsee läpi. Monomeeriseosta laitettiin kahden lasilevyn väliin. Lasilevyt asetettiin mikroskooppiin kahden polarisaattorin väliin. Faasitransitio haluttiin määrittää isotrooppisesta nesteestä nestekidefaasiin, joten seos lämmitettiin ensin 90°C:een, koska siinä lämpötilassa mikroskoopilla nähtiin kokonaan musta kuva. Sen jälkeen lämpötilaa alettiin laskemaan hitaasti, ja seurattiin aineen

siirtymistä nestekidefaasiin. Faasitransition lämpötila on se, missä ensimmäiset valoisat kohdat tulevat näkyviin. Faasitransition lämpötilan havaittiin olevan 77°C.

### 3.3 UV-vis-absorptiospektroskopia

UV-vis-absorptiospektroskopiaa käytettiin työssä haluttujen polymerointiaallonpituuksien valitsemiseen sekä polymeroitujen näytteiden järjestysparametrien määrittämiseen. Työssä käytetty laite oli Agilent Technologies Cary 60 UV-vis spektrofotometri.

#### 3.3.1 Perustelu polymerointiaallonpituuksien valintaan

Sopivien polymerointiaallonpituuksien etsimiseen tarvitaan tietoa siitä, millä aallonpituudella atsobentseeni isomeroituu. Sen lisäksi tarvitaan käytettyjen initiaattoreiden aallonpituudet, joilla ne hajoavat radikaaleiksi ja aloittavat polymerointireaktion. Edellä mainittuja voidaan tutkia UV-vis-spektroskopialla mittaamalla aineiden absorptiospektrit.

Atsobentseenille täytyy mitata kaksi spektriä: *trans*-muodon ja *cis*-muodon spektrit. Atsobentseenistä valmistettiin  $2,0 \times 10^{-5} M$  liuos kloroformiin. Absorptiospektri mitattiin ensin *trans*-muodossa olevalle atsobentseenille, koska säilytyksessä se on energeettisesti hieman edullisemmassa *trans*-muodossa. Sen jälkeen liuosta valaistiin muutaman minuutin ajan 460 nm valolla, jotta atsobentseeni isomeroitui *cis*-muotoon. Nyt *cis*-muodon absorptiospektri voitiin mitata. Molemmille spektreille vertailunäytteenä käytettiin puhdasta kloroformia.

Initiaattoreiden absorptiospektrit kertovat siitä, millä aallonpituuksilla ne hajoavat radikaaleiksi. IRG784 initiaattorista valmistettiin asetonitriliin noin 0,010 massaprosenttinen liuos, josta absorptiospektri mitattiin. IRG819 initiaattorista valmistettiin samalla tavalla noin 0,010 massaprosenttinen liuos asetonitriliin ja sen absorptiospektri mitattiin. Molemmille initiaattoreille vertailunäytteenä käytettiin puhdasta asetonitriliä.

#### 3.3.2 Järjestysparametrin määrittäminen

Järjestysparametrin määrittämisessä hyödynnettiin lineaarisesti polarisoitua valoa, koska sen absorboituminen näytteeseen on erilaista riippuen sen kulmasta suhteessa näytteen järjestyksen suuntaan. Järjestysparametri voidaan kokeellisten mittausten perusteella määrittää yhtälöllä (2). Laboratoriossa olevaan UV-vis-spektrometriin lisättiin valonsäteelle ennen näytettä lineaarinen polarisaattori, jonka kulmaa säädettiin käsin.

Järjestysparametri määritettiin 2  $\mu\text{m}$  näytteistä. Näytteet polymeroitiin kennoissa, minkä jälkeen kennot avattiin niin, että polymeerikalvo jäi toisen levyn pintaan kiinni. Levy, jonka pinnassa polymeerikalvo oli, asetettiin UV-vis-spektrometriin. Absorptiospektrit mitattiin lineaarisesti polarisoidulla valolla kahdella eri polarisaation kulmalla:  $0^\circ$  sekä  $90^\circ$  suhteessa näytteen järjestykseen. Mittauksissa käytettiin vertailunäytteenä pelkkää lasilevyä, joka oli kennon toinen levy.

### 3.4 Infrapunaspektroskopia ja polymeroitumisaste

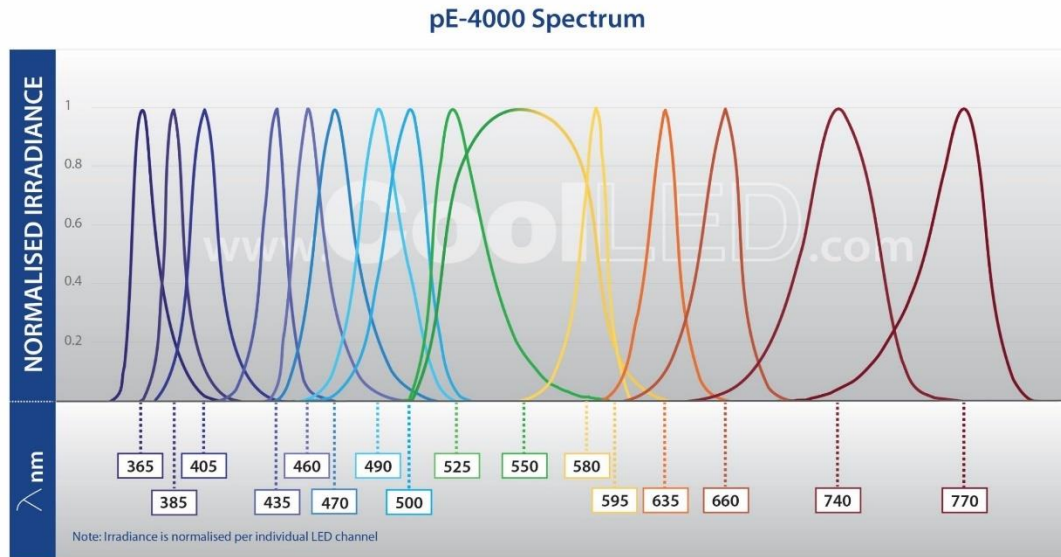
Näytteiden polymeroitumista tutkittiin IR-spektroskopian avulla. Käytetty laite oli Bruker Invenio R. Laitteeseen kiinnitettiin valonlähde, jotta seosta saatiin polymeroitua yhtä aikaa IR-spektrin mittaamisen kanssa. IR-spektrometrin mittauskohdan levyn lämpötila asetettiin  $60^\circ\text{C}$  polymerointilämpötilan mukaisesti.

IR-mittauksissa mitattiin absorptiota eikä transmissiota, koska absorptio on suoraan verrannollinen konsentraatioon, kun taas transmissiolla verrannollisuus on logaritminen. Näin polymeroitumisen aikana konsentraation muuttumisen nopeus hahmottuu selvemmin kuvaajalla. IR-spektroskopiassa käytetään perinteisesti y-akselilla transmissiota, mutta absorptio mittauksissa piikit tulevat samoihin kohtiin, joten spektrin tulkintaan voidaan käyttää samoja tietoja.

Monomeeriseos lämmitettiin lämpölevyllä  $90^\circ\text{C}$ , minkä jälkeen sitä laitettiin spaattelin avulla pisara IR-spektrometrin mittauskohdan päälle. IR-mittaus aloitettiin niin, että ensimmäinen spektri mitattiin ennen valon kytkemistä päälle. Sen jälkeen valo kytkettiin päälle, jolloin polymeroituminen alkaa, ja IR-spektrejä mitattiin 15 s välein yhteensä 10 minuutin ajan. Sama mittaus suoritettiin molemmille seoksille niille valituilla polymerointiaallonpituuksilla: IRG784 sisältävälle 550 nm:llä ja IRG819 405 nm:llä. Sen lisäksi mittaus tehtiin IRG784 initiaattoria sisältävälle seokselle 405 nm:llä.

### 3.5 LED-Valonlähde

Kokeellisen osan useassa eri mittauksessa tarvittiin valonlähdettä, josta voidaan valita haluttu aallonpituus. Tässä työssä käytössä oli CoolLED pE-4000-laite, jossa oli valittavana 16 eri aallonpituutta. Valonlähteeltä tulevat aallonpituudet eivät ole täysin monokromaattista säteilyä vaan aallonpituuskaistoja. Kuvassa 8 on laitevalmistajan sivuilta otettu kuva valonlähteeltä saatavista todellisista aallonpituusalueista.



**Kuva 8.** CoolLED pE-4000-laitteesta saatavat aallonpituudet ja niiden todelliset aallonpituuskaistat [27]

Työssä valonlähdettä tarvittiin polymerointiin, koska seoksissa käytettiin initiaattoreita, jotka hajotetaan radikaaliksi tietyn aallonpituuden valon avulla. Lisäksi valonlähdettä tarvittiin valoaktuaation tutkimiseen sekä atsobentseenin absorptiospektrien mittaamisessa isomeroimaan atsobentseeni *trans*-muodosta *cis*-muotoon.

### 3.5.1 Näytteiden polymerointi

Näytteet polymeroitiin valopolymeroinnilla käyttämällä valittuja aallonpituuksia. Jokaiselle näytteelle polymerointiolosuhteet pyrittiin pitämään mahdollisimman samoina, jotta näytteet ovat mahdollisimman hyvin vertailtavissa keskenään. Ensin halutun paksuinen kenno täytettiin monomeeriseoksella. Sitä varten monomeeriseosta sulatettiin ja sekoitettiin 90°C lämpölevyllä. Lasikenno asetettiin myös lämpölevylle, jotta seos pysyy nesteinä kennon täyttymisen ajan. Kenno täytettiin kostuttamalla sen reunoja seoksella, jolloin se täyttyy kapillaari-ilmion avulla. Kun kenno oli täyttynyt, siirrettiin se polymeroinnissa käytettävälle lämpölevylle. Levyn ylle kiinnitettiin valonlähteessä kiinni oleva valokuitu ja sen päähän linssi kohdistamaan valo mahdollisimman tarkasti kennon alueelle.

Kennoa lämmitettiin ensin 90°C:een nopeudella 10°C/s ja pidettiin siinä 1 minuutin ajan. Tämän tarkoituksena oli saada seos siirtymään kokonaan isotrooppiseen nestefaasiin. Sen jälkeen lämpötilaa laskettiin 3°C/s nopeudella kohti polymerointilämpötilaksi valittua 60°C:tta. Hitaan jäähtymisen tarkoituksena on antaa nestekiteille riittävästi aikaa

järjestäytyä kennon urien suuntaisesti. Kennoa pidettiin vielä 5 minuutin ajan 60°C:ssa. Sen jälkeen valo kytkettiin päälle ja näyte alkoi polymeroitumaan.

Eri paksuisille näytteille käytettiin eri polymerointiaikoja. Paksummille näytteille pidempi aika on tarpeellinen, jotta näyte polymeroituisi myös syvemältä eikä vain pinnasta. Eri paksuisille näytteille käytetyt polymerointiajat, valon intensiteetit sekä näytteiden käyttötarkoitukset on kerätty taulukkoon 3.

**Taulukko 3.** Eri paksuisten näytteiden polymerointiolosuhteet sekä käyttötarkoitus

<b>kalvon paksuus (µm)</b>	<b>polymerointi aika (min)</b>	<b>intensiteetti (mW/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>näytteen tarkoitus</b>
2	10	27,3	järjestysparametrin määrittäminen
50	30	30,5	aktuaation tutkiminen
100	60	54,4	mekaanisten ominaisuuksien tutkiminen

Eri aikojen lisäksi 50 µm ja 100 µm näytteillä polymeroinnin alkaessa valo kytkettiin päälle 30 s ajaksi, minkä jälkeen kenno käännettiin toisin päin ja valaisua jatkettiin. Kennon kääntö tehtiin siksi, että polymeroituminen alkaisi tasaisesti molemmilta puolilta. Valon intensiteettien vaihtelu eri näytteillä johtuu siitä, että käytetty valokaapeli ei ollut sama.

### 3.5.2 Aktuaation tutkiminen

Aktuaation tutkimista varten valmistetuista näytteistä leikattiin noin 1,5 mm leveät ja 2,1 mm pitkät suikaleet. Suikaleet leikattiin kalvon keskeltä, jossa järjestys oli hyvä. Suikaleet kiinnitettiin lasilevyn reunaan toisesta päästä kaksipuoleisella teipillä. Lasilevy asetettiin pidikkeeseen ja suikaleeseen kohdistettiin valo.

Aktuaatiota tutkittiin ajan funktiona. Aktuaation tutkimisessa käytettiin aallonpituuksia 385 nm ja 460 nm. Mittauksissa käytetyn valon intensiteetti oli molemmilla aallonpituuksilla 108,7 mW/cm<sup>2</sup>. Ensin 385 nm valoa pidettiin päällä 30 s, sitten valo sammutettiin 30 s ajaksi. Sen jälkeen näytettä valaistiin 15 s 460 nm valolla ja lopuksi valo laitettiin pois. Aktuaation tutkimisesta otettiin video, josta voi tarkastella eri ajanhetkiä. Sama mittaus toistettiin molemmille näytteille erikseen.

### 3.6 Mekaanisten ominaisuuksien mittaus

Näytteiden mekaanisia ominaisuuksia tutkittiin DMA:n avulla. Mittauksiin käytetty laite oli Anton Paar MCR 702e. Laitteen avulla tutkittiin varastomoduulia, siihen liittyvää häviömoduulia sekä näiden suhdetta  $\tan \delta$ . Mittaus suoritettiin lämpötilan funktiona välillä -15–90 °C.

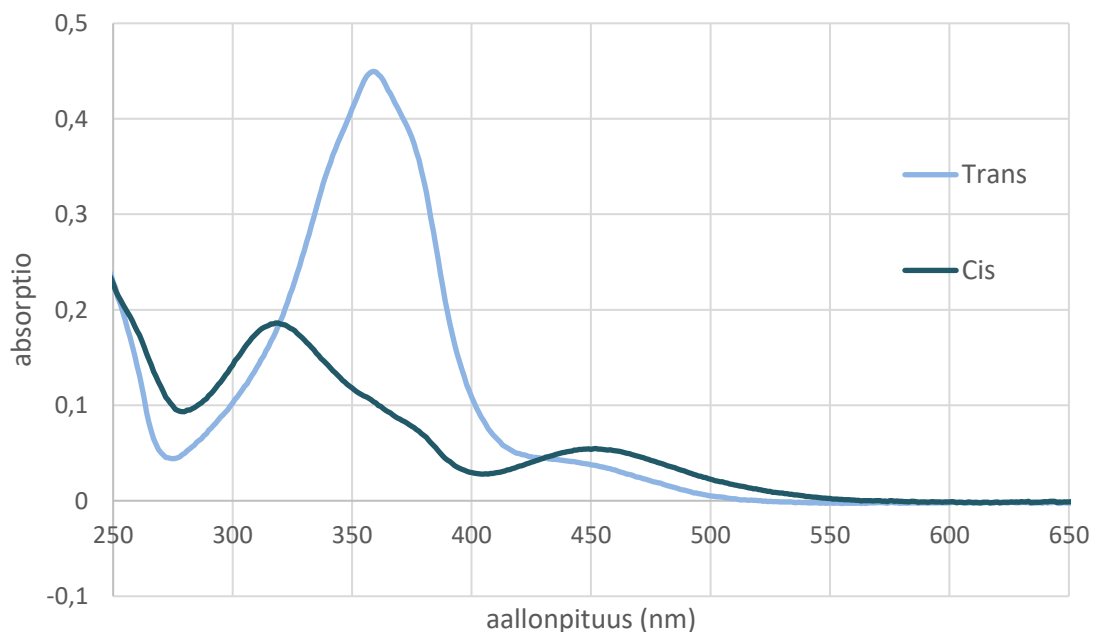
DMA-mittauksia varten 100 µm paksuisesta näytteestä leikattiin 2–3 mm leveitä suikaleita sekä järjestyksen suunnassa että järjestystä kohti vastasuoraan. Suikaleiden leveys ja paksuus mitattiin työntömitan avulla ja syötettiin mittausohjelmaan. Suikale kiinnitettiin mittalaitteeseen, minkä jälkeen laite suoritti mittaukset. Mittauksessa käytettiin taajuutena 1 Hz.

## 4 ERI AALLONPITUUKSILLA POLYMEROITUJEN NÄYTTEIDEN VERTAILU

Tässä osiossa esitellään ja analysoidaan kokeellisen tutkimuksen tulokset. Ensin perustellaan polymerointiaallonpituuksien valinta. Sitten käsitellään järjestysparametrin tulokset, jotka ovat tämän työn tärkeimmät. Sen jälkeen analysoidaan näytteiden mekaanisia ominaisuuksia sekä polymeroitumisastetta. Aktuaation tulokset on käsitelty viimeisenä, koska niihin vaikuttaa sekä järjestysparametri että mekaaniset ominaisuudet.

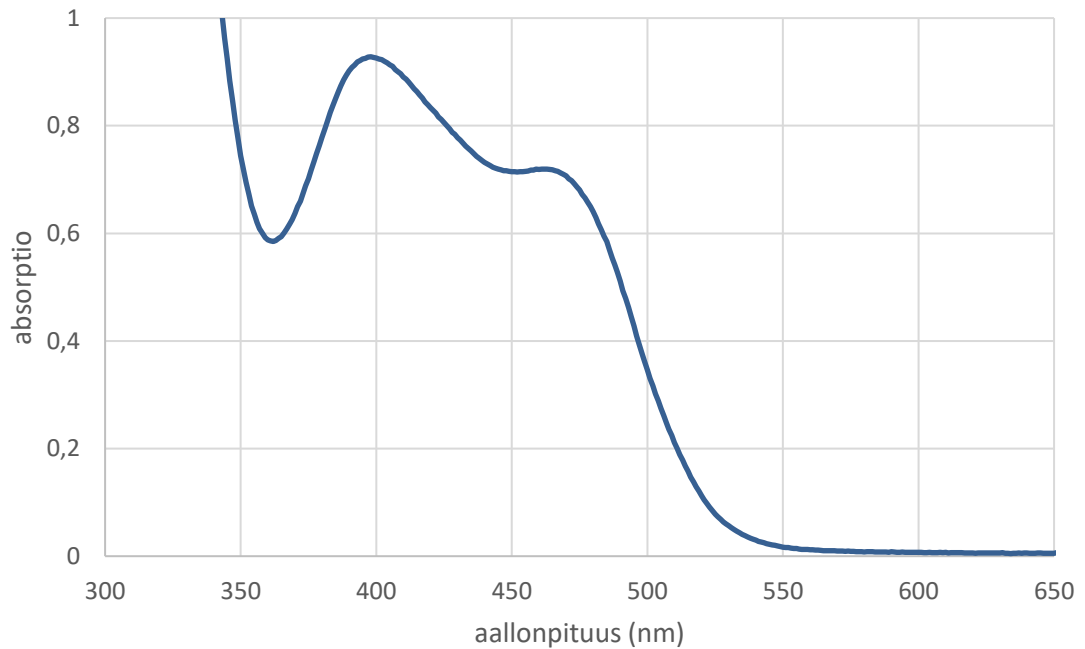
### 4.1 Polymerointiaallonpituuksien valinta

Työssä vertailtaville kahdelle näytteille halutaan löytää sellaiset polymerointiaallonpituudet, että toisella atsobentseeni isomeroituu jo polymeroinnin aikana ja toisella ei. Valintaan vaikuttaa atsobentseenin isomeroitumisaallonpituuksien lisäksi käytettävissä olevien initiaattoreiden absorptioalueet, eli aallonpituudet, joilla ne hajoavat radikaaleiksi. Valittavissa olevat aallonpituudet riippuvat myös käytetystä valonlähteestä, joka on luvussa 3.5 esitelty CoolLED pE-4000. Kuvasta 8 nähdään laitteelta valittavissa olevat aallonpituudet. Atsobentseenin absorptiospektrit *trans*- ja *cis*-muodoille on esitetty kuvassa 9.



**Kuva 9.** Atsobentseenin absorptiospektrit sen *trans*- ja *cis*-muodoille  $2 \times 10^{-5} M$  kloroformiliuoksessa. *Trans*-muoto isomeroitiin *cis*-muodoksi 460 nm valolla.

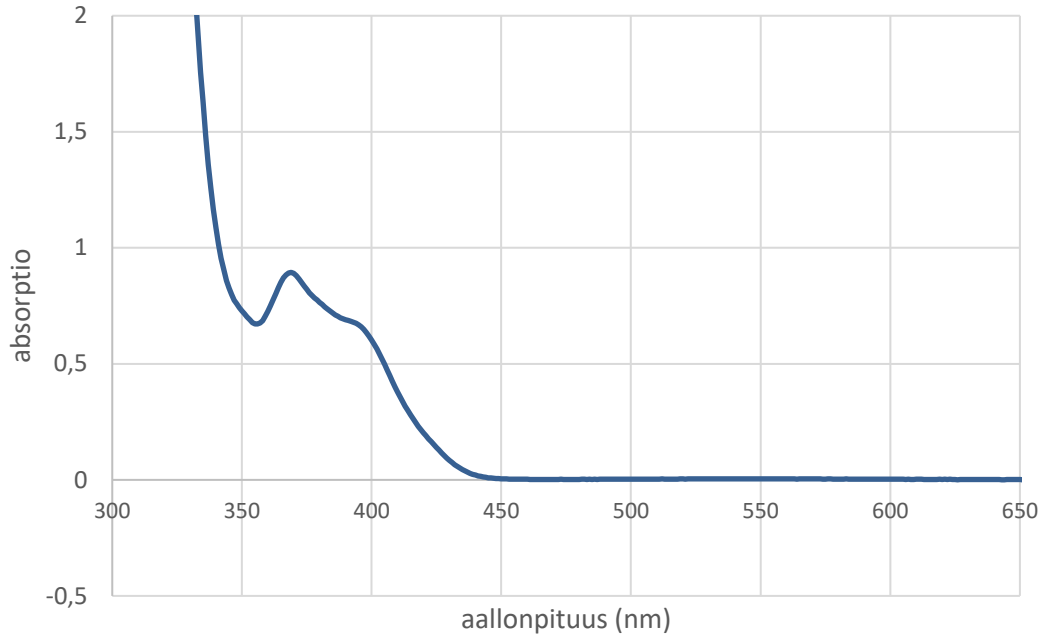
Kuvasta 9 nähdään, että 500 nm:ä suuremmilla aallonpituuksilla *trans*-muodon absorptio menee lähes nolnaan. Tämän perusteella polymerointiaallonpituuden, jolla isomeroitumista *cis*-muotoon ei tapahdu, on oltava suurempi kuin 500 nm. Kuvasta 9 nähdään myös, että polymerointiaallonpituudeksi, jolla isomeroitumista tapahtuu, soveltuisi noin 360–420 nm, koska sillä välillä *trans*-muoto absorboi voimakkaammin kuin *cis*-muoto. Näillä ehdoilla initiaattoriksi voisi soveltua IRG784. IRG784:n absorptiospektri on esitetty kuvassa 10.



**Kuva 10.** IRG784 initiaattorin absorptiospektri ~0,010 m-% liuoksesta asetonitriilissä

Kuvan 10 perusteella IRG784 initiaattori hajoaisi radikaaliksi 550 nm:ä pienemmillä aallonpituuksilla eli sillä voidaan polymeroida näyte halutulla >500 nm sekä toinen näyte 360–420 nm. Polymerointiaallonpituuksiksi valittiin CoolLED-laitteelta saatavista vaihtoehtoista 550 nm ja 405 nm.

Valituilla aallonpituuksilla tehtiin polymerointitestejä ja havaittiin, että 550nm:llä IRG784:ää sisältävä seos polymeroitui muodostaen kalvon, mutta 405 nm:llä näyte jäi lähes kokonaan polymeroitumatta. Tästä syystä 405 nm:llä jouduttiin käyttämään eri initiaattoria. IRG819 initiaattorin absorptiospektri on esitetty kuvassa 11.



**Kuva 11.** IRG819 initiaattorin absorptiospektri ~0,010 massaprosenttisesta liuksesta asetonitrilissä

Kuvasta 11 nähdään, että IRG819 initiaattori toimii alle 450 nm alueella, joten se soveltuu valopolymerointiin 405 nm:llä. IRG819 initiaattoria sisältävästä seoksesta tehtiin vielä testipolymerointi, jossa havaittiin seoksen polymeroituvan hyvin. Taulukkoon 4 on kerätty tiedot näytteiden polymerointiaallonpituuksien ja initiaattoreiden valinnasta.

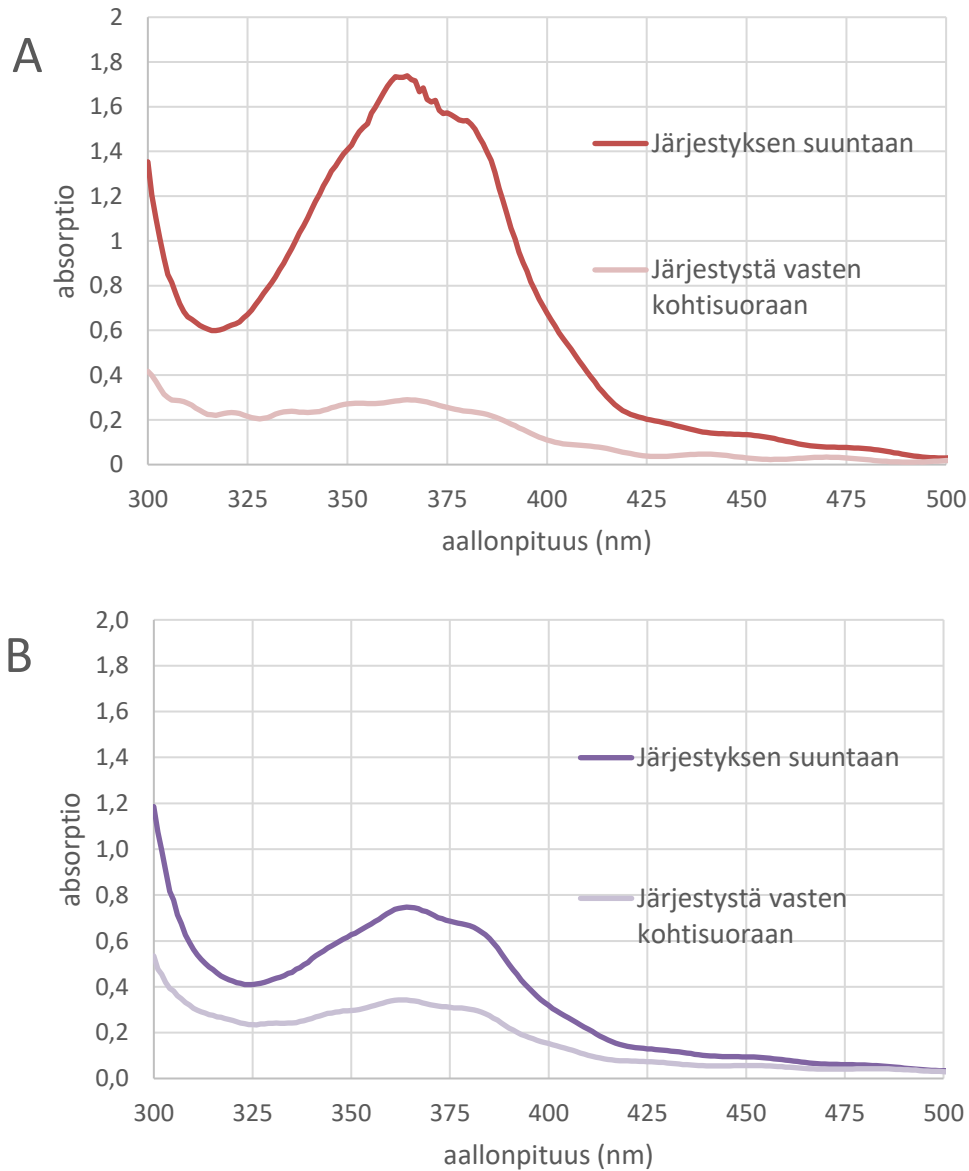
**Taulukko 4.** Vertailtaville näytteille valitut polymerointiaallonpituudet, aallonpituuksille soveltuvat initiaattorit sekä tapahtuuko valokemiallisen väriaineen *trans-cis-*isomeroitumista valitulla polymerointiaallonpituudella

Näytteen nimi	<i>Trans-cis-</i> isomeroituminen polymerointi-aallonpituudella	Valittu polymerointi-aallonpituus	Soveltuva initiaattori
pol550	ei	550 nm	IRG784
pol405	kyllä	405 nm	IRG819

Näytteiden vertailukelpoisuuden kannalta olisi ollut parempi, jos molemmilla olisi voitu käyttää samaa initiaattoria. Laboratoriossa ei kuitenkaan ollut muita käyttökelpoisia initiaattoreita, joilla olisi ollut absorptiokaista sekä 500–550 nm:llä että 360–420 nm:llä, joten ainoa vaihtoehto oli käyttää eri initiaattoreita.

## 4.2 Nestekidepolymeerien järjestäytyneisyys

Näytteiden molekyyllitason järjestystä tutkittiin määrittämällä niille järjestysparametrit UV-vis-spektroskopian avulla. Mitatut absorptiospektrit vertailunäytteille on esitetty kuvassa 12.



**Kuva 12.** Absorptiospektrit järjestyksen suuntaan sekä järjestystä vasten kohtisuoraan lineaarisesti polarisoidulla valolla A) 550 nm:llä polymeroidulle näytteelle sekä B) 405 nm:llä polymeroidulle näytteelle

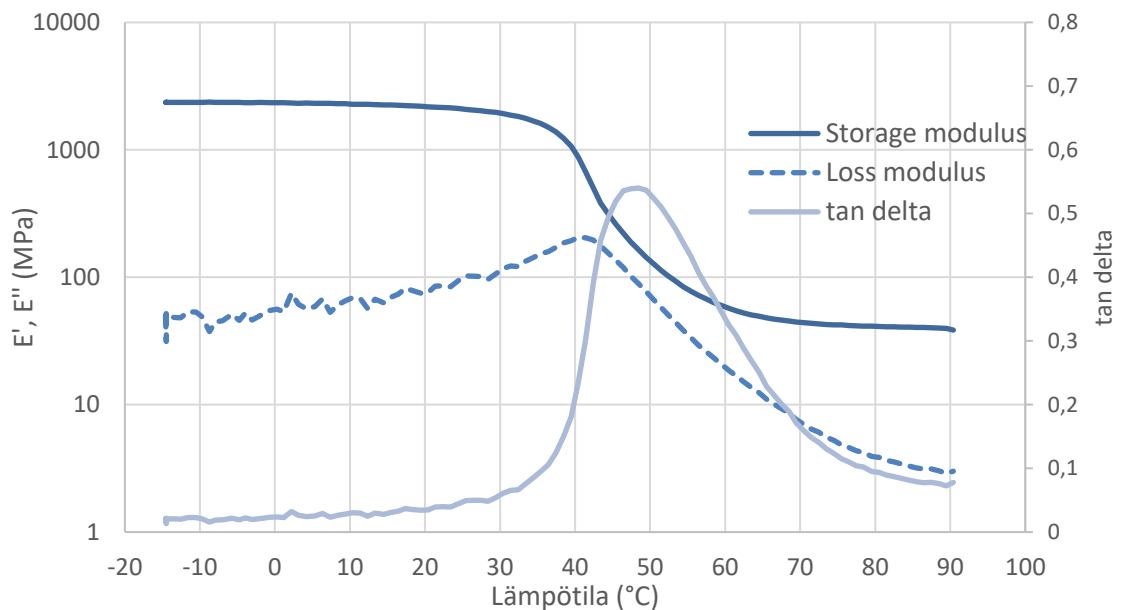
Järjestysparametrin määrittästä häiritä absorptiospektreissä esiintyvä interferenssi, joka nähdään kuvissa aaltoiluna. Interferenssi tuli näkyväksi, koska mitattava näyte oli niin ohut ja se oli lasilevyn pinnassa kiinni. Järjestysparametri määritetään yleensä absorptiohuipusta, mutta se voidaan määrittää myös muista

kohdista, joissa tapahtuu absorptiota. Taulukkolaskentaohjelmaa hyödyntäen järjestysparametrit laskettiin 400–375 nm alueella ja niistä otettiin keskiarvo. Laskemiseen käytettiin yhtälöä (2). Järjestysparametreille laskettiin myös keskiarvon keskivirhe.

Järjestysparametriksi saatiin pol550 näytteelle  $S=0,629\pm 0,002$  ja pol405 näytteelle  $S=0,286\pm 0,002$ . Tulosten perusteella pol550 näytteessä on selvästi parempi järjestys eli atsobentseenin *trans-cis*-isomeroituminen polymeroinnin aikana näyttää vaikuttavan huomattavasti järjestysparametriin.

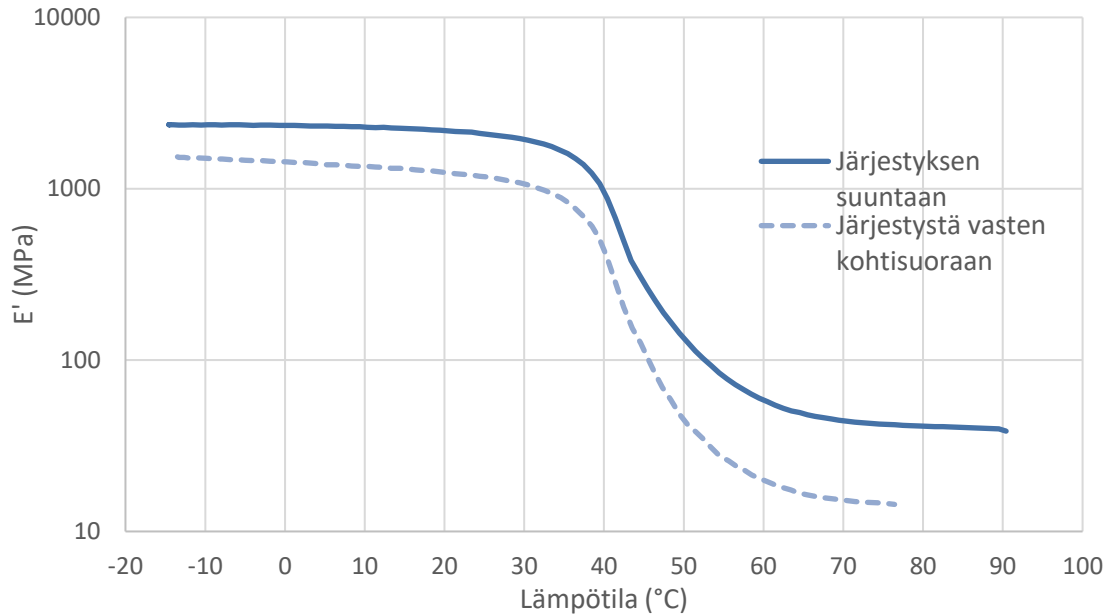
### 4.3 Mekaaniset ominaisuudet

Mekaanisia ominaisuuksia tutkittiin DMA-mittauksilla näytteistä. Koska materiaalissa on järjestystä, on mekaanisia ominaisuuksia kiinnostava tutkia järjestyksen suunnassa sekä järjestystä vasten kohtisuoraan. DMA:lla mitattiin varasto moduulia  $E'$ , häviömoduulia  $E''$  sekä  $\tan \delta$ . DMA mittaukset suoritettiin lämpötilavälillä  $-15\text{--}90^\circ\text{C}$ , mutta osa näytteistä katkesi jo huomattavasti ennen loppulämpötilaa. Kuvassa 13 on esitetty 405 nm:llä polymeroidun näytteen DMA mittauksen tulokset järjestyksen suunnassa.



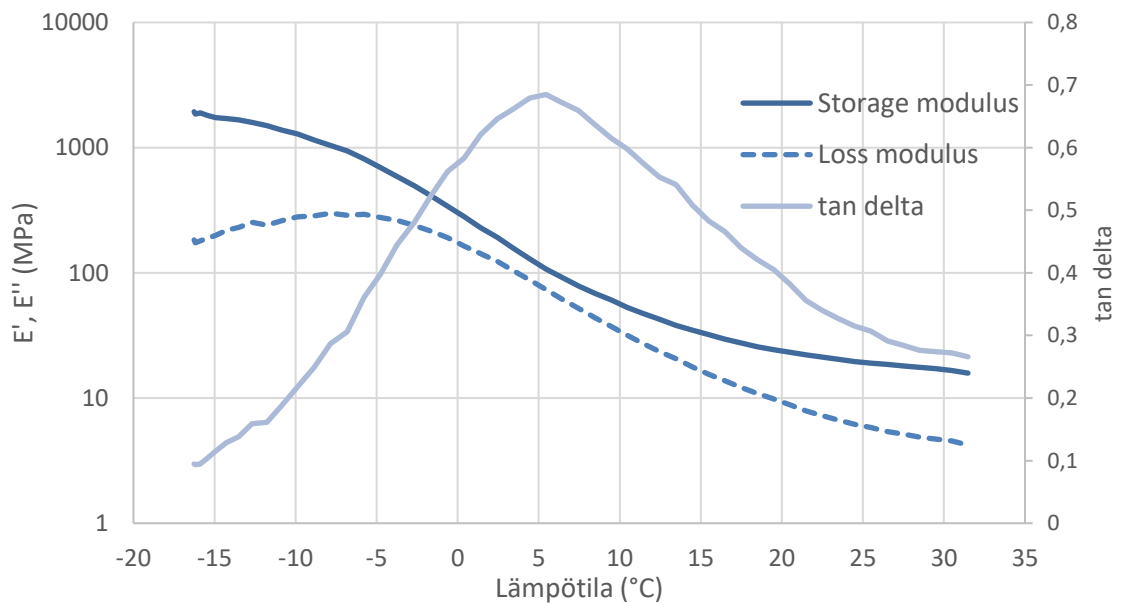
**Kuva 13.** DMA-mittauksen tulokset 405 nm:llä polymeroidulle näytteelle järjestyksen suunnassa

Kuvasta 13 voidaan lukea näytteen lasittumislämpötila kuvaajan huipusta. Se on noin  $48^\circ\text{C}$ . Lasittumislämpötilan jälkeen varasto moduulin arvo putoaa useamman kertaluokan. Kuvassa 14 on esitetty 405 nm:llä polymeroidun näytteen varastomoduliit järjestyksen suunnassa sekä järjestystä vasten kohtisuoraan.



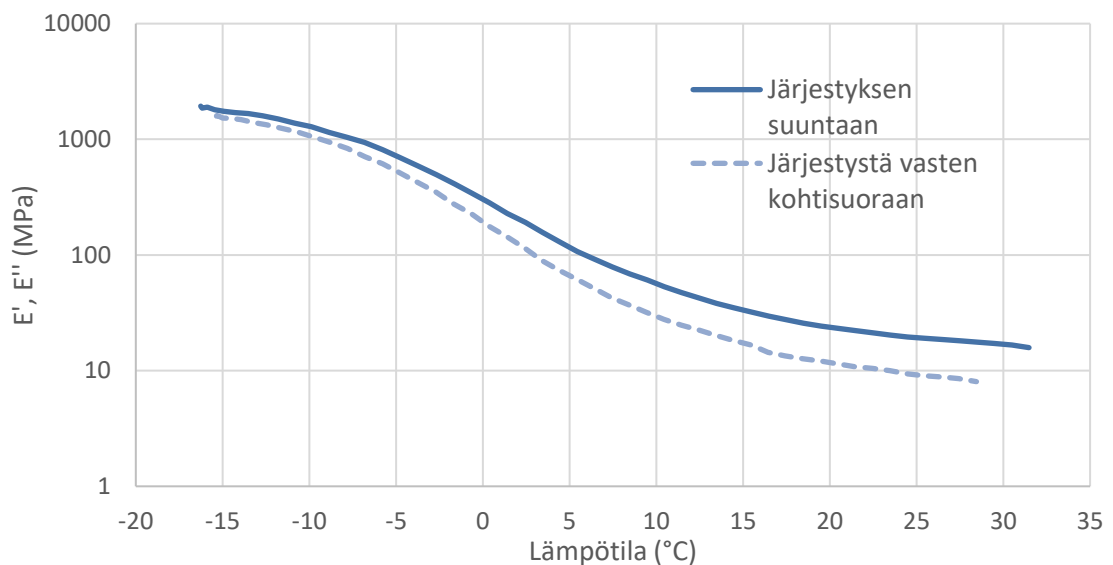
**Kuva 14.** Varasto moduulien (storage modulus) vertailu 405 nm:llä polymeroidulle näytteelle järjestyksen suunnassa ja järjestystä vasten kohtisuoraan

Kuvasta 14 nähdään, että varasto moduuli on suurempi järjestyksen suunnassa. Tämä on odotettu tulos. Huoneenlämpötilassa näytteen varastomoduurin arvo on järjestyksen suunnassa noin 2 GPa ja järjestystä vasten kohtisuoraan noin 1 GPa. Järjestystä vasten kohtisuoraan leikattu suikale on katkennut mittauksessa hieman ennen 80°C lämpötilaa. Kuvassa 15 on esitetty DMA mittauksen tulokset 550 nm:llä polymeroidulle näytteelle järjestyksen suunnassa.



**Kuva 15.** DMA mittauksen tulokset 550 nm:llä polymeroidulle näytteelle järjestyksen suunnassa

Näytteelle, joka polymeroitiin 550 nm:llä, DMA mittaukset eivät onnistuneet kunnolla. Kalvo oli niin pehmeä, että se oli haastavaa saada ehjänä mittalaitteeseen kiinni. Kuvasta 15 nähdään myös, että varasto moduulin kuvaajalle ei muodostu tyypillistä tasaista aluetta ennen lasittumislämpötilaa ja sen jälkeen. Näyte oli niin hauras, että se katkesi jo 30°C jälkeen, vaikka mittaus oli tarkoitus suorittaa 90 °C asti. Lasittumislämpötila on kuvaajalta katsottuna noin 5 °C, mikä tarkoittaa, että huoneenlämpötilassa näyte on pehmeä eikä pidä muotoaan mekaanisessa käsittelyssä. Tämä oli havaittavissa myös laboratoriossa, sillä näyte venyi ja katkesi helposti. Kuvassa 16 on vielä vertailtu 550 nm:llä polymeroidun näytteen varastomoduuleja järjestyksen suunnassa ja järjestystä vasten kohtisuoraan.



**Kuva 16.** Varasto moduulien (storage modulus) vertailu 550 nm:llä polymeroidulle näytteelle järjestyksen suunnassa ja järjestystä vasten kohtisuoraan

Kuvasta 16 nähdään, että myös 550 nm:llä polymeroidun näytteen varastomoduuli on suurempi järjestyksen suunnassa. Kuvista 15 ja 16 nähdään, että huoneenlämpötilassa näytteen varastomoduulin arvo on ~10 MPa, mikä on huomattavasti vähemmän kuin 405 nm:llä polymeroidun näytteen varastomoduuli, joka oli ~1 GPa. DMA mittauksen tuloksia 550 nm:llä polymeroidulle näytteelle ei voi pitää kovinkaan onnistuneina tai luotettavina, mutta ne antavat suuntaa sekä vahvistavat silmämääräisesti näytteistä tehtyjä havaintoja.

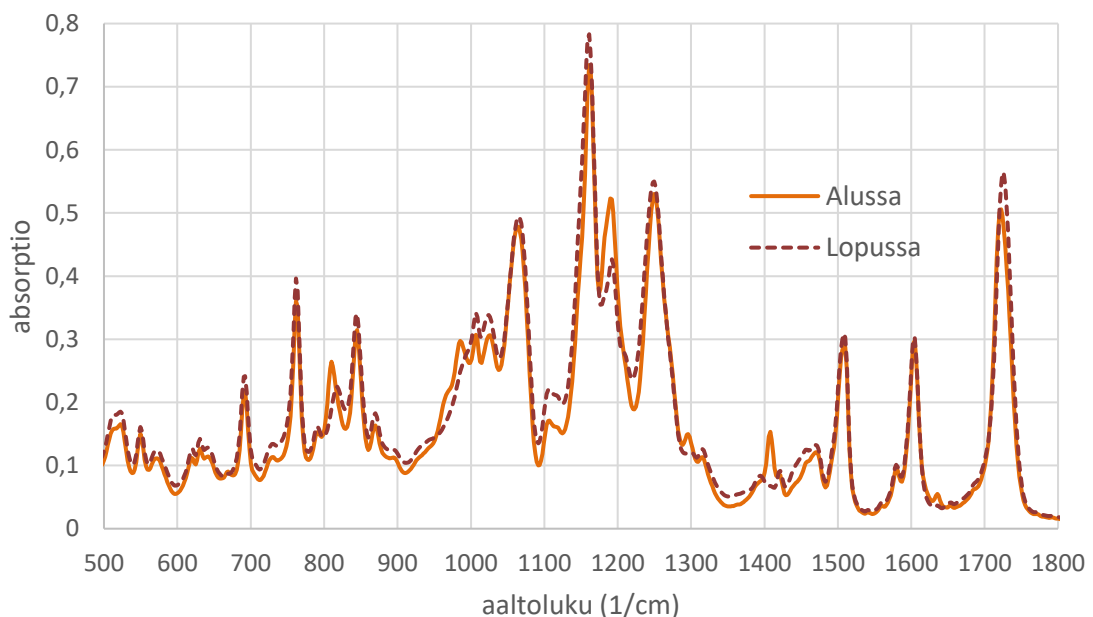
DMA-mittaukset vahvistavat laboratoriossa tehdyt havainnot vertailunäytteiden huomattavan poikkeavista mekaanisista ominaisuuksista. 405 nm:llä polymeroitu näytteen havaittiin olevan kiiltävä ja jäykkä. Sitä oli helppo käsitellä eikä se revennyt käsittelyssä. 550 nm:llä polymeroitu näyte taas oli samea ja pehmeä, minkä lisäksi se oli todella hauras ja repesi helposti. Mittauksissa määritetyt lasittumislämpötilat vahvistavat

tätä: pol550 näyte oli huoneenlämpötilassa lasittumislämpötilansa alapuolella ja pol405 näyte lasittumislämpötilansa yläpuolella.

Mekaaniset ominaisuudet olivat niin poikkeavat, että mittaustuloksista ei pystytä näkemään eri suuruisen järjestyksen vaikutusta vertailunäytteiden mekaanisiin ominaisuuksiin. Mekaanisten ominaisuuksien poikkeavuus on niin huomattava, että se ei voi pelkästään johtua eri suuruista järjestysparametreistä. Kokeellisessa osassa kiinnitettiin myös huomiota siihen, että polymerointiolosuhteet, kuten aika ja intensiteetti, pysyisivät mahdollisimman samoina näytteiden välillä. Näytteiden välillä oli eroa vain initiaattorissa sekä polymerointiaallonpituudessa, joten näytteiden polymeroitumisastetta päätettiin tutkia IR-spektroskopian avulla.

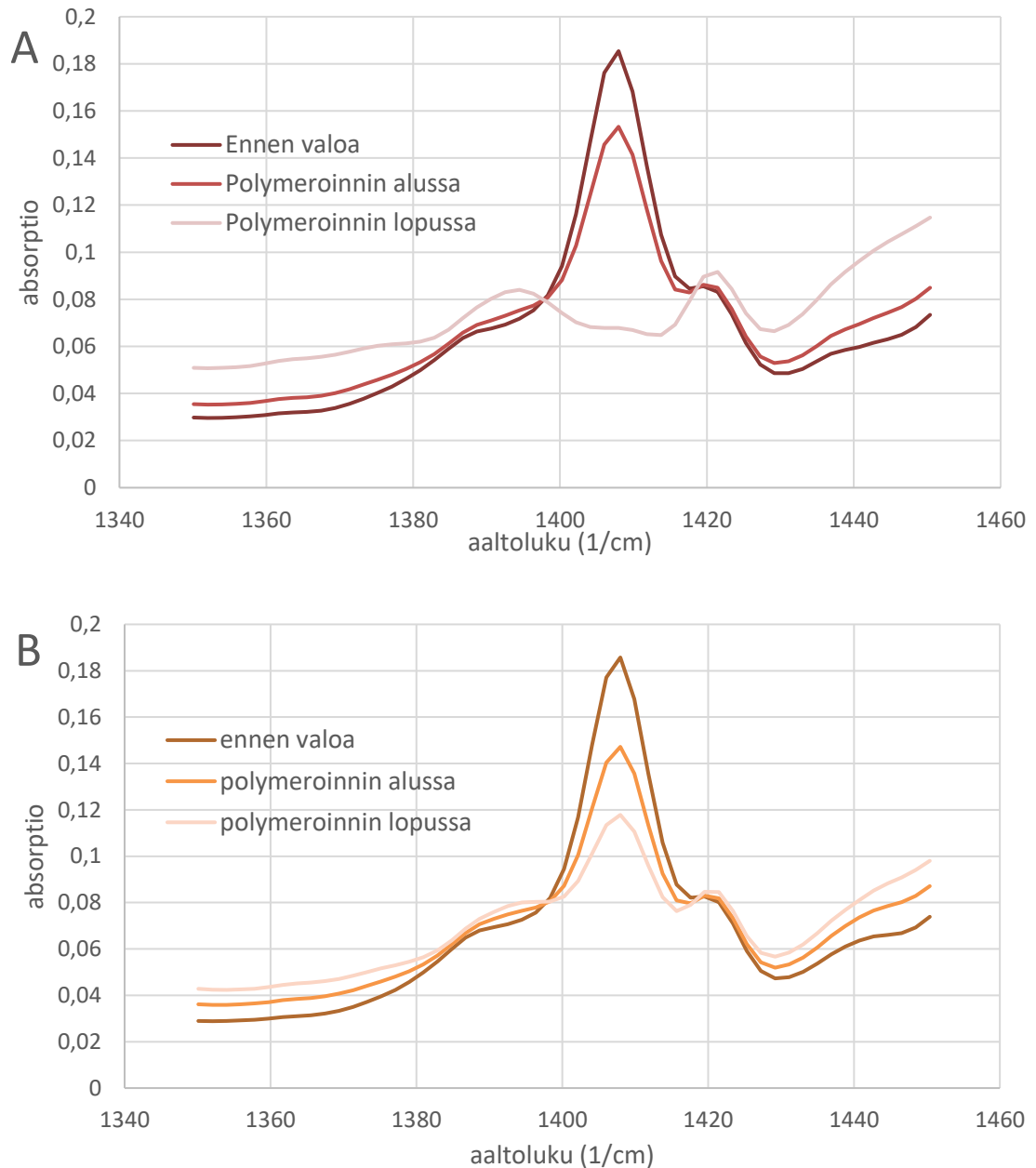
#### 4.4 Polymeroitumisasteen vertailu

Laboratoriossa tehtyjen havaintojen perusteella vaikutti siltä, että 550 nm polymerointiaallonpituudella näyte ei polymeroidu loppuun asti. Havainnon vahvistamiseksi näytteistä mitattiin IR-spektriä polymeroinnin aikana ja seurattiin hiili-hiili-kaksoissidoksen absorptiopiikin muuttumista. Kyseinen piikki valittiin tarkasteluun, koska polymeroituminen tapahtuu akrylaatti ryhmien välillä (kuva 5). Niissä on hiili-hiili-kaksoissidos, joka aukeaa polymeroinnissa, joten hiili-hiili-kaksoissidoksen piikin absorption pieneneminen kertoo polymeroitumisesta. Kuvassa 17 on 405 nm:llä polymeroidun näytteen koko IR-spektri.



**Kuva 17.** 405 nm:llä polymeroidun näytteen IR-spektri polymeroinnin alussa sekä polymeroinnin lopussa

Kuvasta 17 nähdään, että näytteen IR-spektri muuttuu polymeroitumisen aikana. Selvä muutos tapahtuu spektrissä noin  $1400\text{ cm}^{-1}$  kohdalla, jossa oleva piikki häviää polymeroinnin aikana. Se on hiili-hiilikaksoissidoksen piikki. Loput tässä luvussa esitetyt kuvaajat on rajattu tarkasteltavan piikin läheisyyteen. Kuvassa 18 on esitetty molempien vertailunäytteiden IR-spektrit ennen polymerointia eli ennen kuin valo on kytketty päälle, polymeroinnin alussa sekä polymeroinnin lopussa. Polymerointiaikana käytettiin 10 minuuttia.

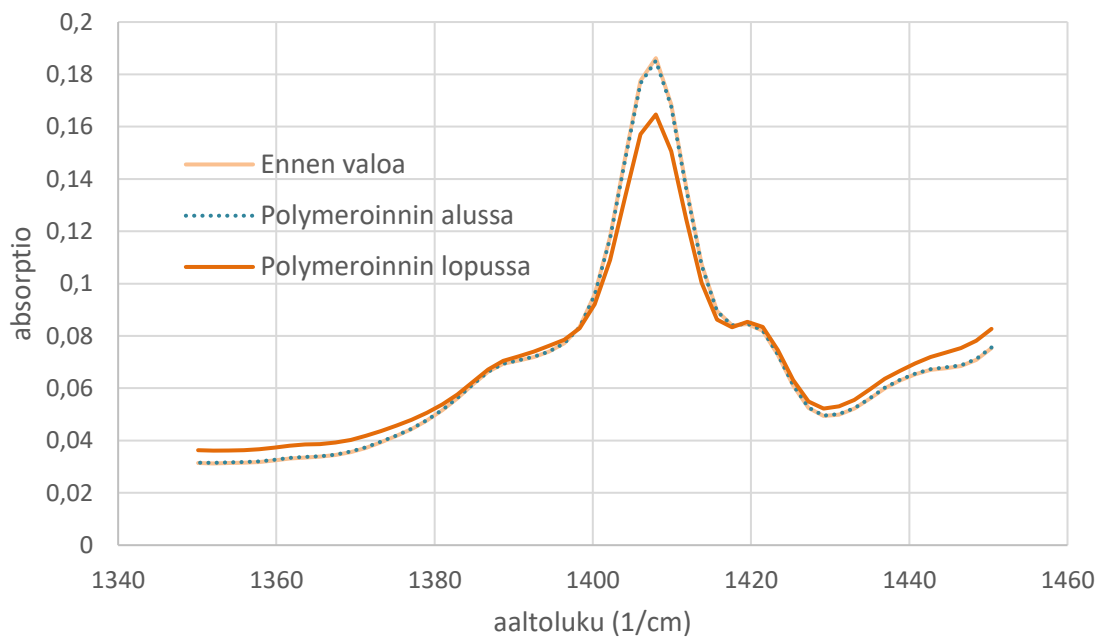


**Kuva 18.** IR-spektrit ennen polymerointia, polymeroinnin alussa sekä polymeroinnin lopussa näytteelle, jonka polymerointiaallonpituus on A) 405 nm ja B) 550 nm

Kuvasta 18 nähdään, että pol405 näytteellä hiili-hiili-kaksoissidoksen-piikki katoaa käytännössä kokonaan eli lähes kaikki akrylaattiryhmät polymeroituvat.

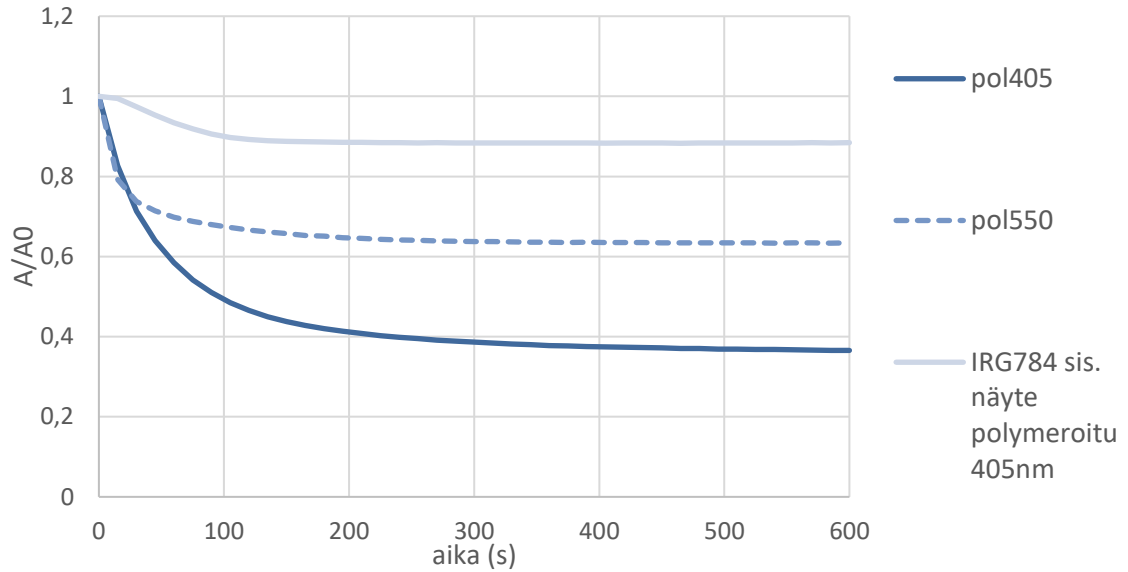
Polymeroituminen menee siis loppuun asti. Pol550 näytteellä taas hiili-hiili-kaksoissidoksen piikki madaltuu polymeroinnin aikana, mutta ei yhtä paljon. Siispä polymeroitumisaste jää alhaisemmaksi ja seokseen jää huomattavasti enemmän polymeroitumattomia monomeerejä. Matalampi polymeroitumisaste selittää pol550 näytteen pehmeyttä ja haurautta. Näytteen sameus selittyy sen sisältämällä polymeroitumattomilla monomeereillä.

IR-spektroskopiaa hyödynnettiin vielä varmentamaan havainto siitä, että IRG784 initiaattorilla ei saatu polymeroitua minkäänlaista kalvoa 405 nm aallonpituudella, vaikka teoreettisesti sen tulisi toimia. Tämä on esitetty kuvassa 19.



**Kuva 19.** IRG784 initiaattoria sisältävän seoksen IR-spektrit ennen polymerointia, polymeroitumisen alussa sekä lopussa, kun polymerointiaallonpituutena käytettiin 405 nm

Kuvasta 19 nähdään, että piikki ei madallu paljoa. IRG784 initiaattorilla ei siis saada polymeroitua monomeeriseoksta, kun polymerointiaallonpituutena käytetään 405nm. Kuvaan 20 on vielä koottu kaikista kolmesta IR-mittauksesta hiili-hiili-kaksoissidospiikin huipun absorption muuttuminen ajan suhteen. Muutos on kuvattu suhteellisena, jossa A0 on absorptio ennen polymeroinnin aloittamista.



**Kuva 20.** Hiili-hiili-kaksoissidoksen piikin huipun absorptio suhteellinen muutos polymeroinnin aikana eri näytteille

Kuvasta 20 näkyy selvästi myös edellä tehdyt päätelmät vertailunäytteiden eri polymeroitumisasteista. Kuvasta nähdään myös, että suurin muutos absorptiossa tapahtuu melko nopeasti eli polymeroituminen tapahtuu suurimmalta osin ensimmäisten muutaman minuutin aikana.

IRG784 initiaattori ei toiminut hyvin tässä tutkimuksessa kummallakaan polymerointiaallonpituudella. IRG784 tulisi valmistajan mukaan toimia vihreästä valosta UV-valoon. Sen käyttöä kuitenkin rajoittaa herkkyys hapelle ja näkyvälle valolle [28]. Tässä työssä initiaattorin kanssa työskenneltiin vain punavalot päällä, mutta normaalissa laboratorio ilmassa. IRG784 on ollut kosketuksissa hapen kanssa koko työskentelyn ajan. Yksi selitys initiaattorin toimimattomuudelle voisi siten olla se, että merkittävä osa siitä on hajonnut tai reagoinut valoinitiaattorina toimimattomiksi yhdisteiksi jo ennen polymerointia. Tällöin toimivien initiaattorimolekyylien mooliprosenttinen osuus on ollut liian pieni näytteen polymeroimiseen kokonaan. IRG819 initiaattorin käytössä ei ollut ongelmia.

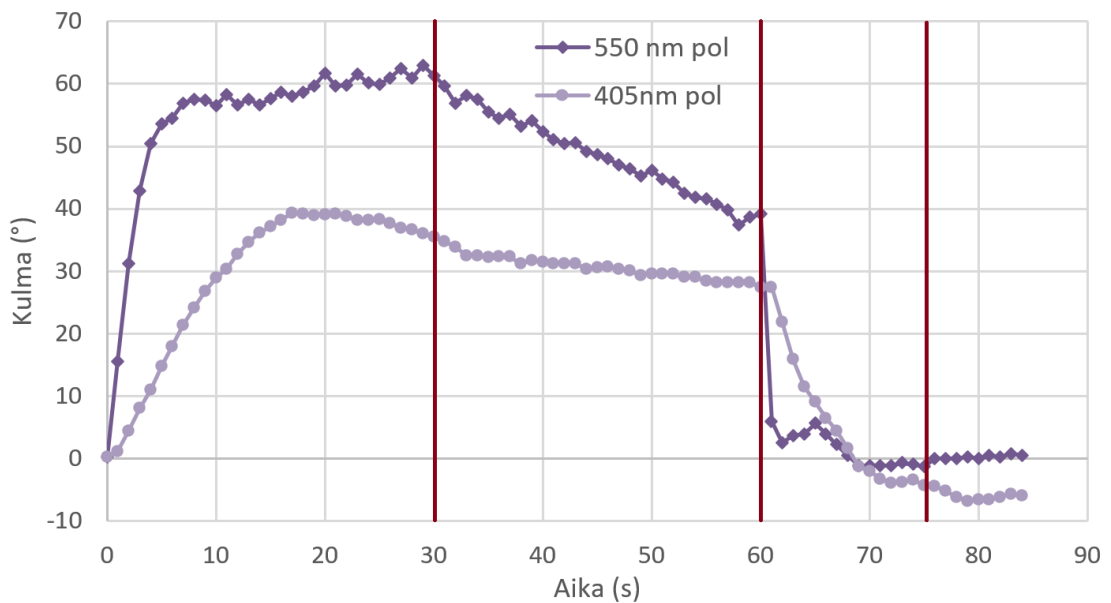
## 4.5 Aktuaatio

Aktuaation mittaamisesta otetun videon avulla määritettiin mittaustulokset aktuaatiosta ajan funktiona. Videolta otettiin kuvia 1 s välein ja kuvista määritettiin näytesuikaleen taipumisen kulma kuvan 21 mukaisesti. Suikaleen taipumisen kulma aktuaation aikana määritettiin suhteessa suikaleen asentoon ennen valon kytkemistä päälle.



**Kuva 21.** Aktuaation taipumiskulman määrittäminen. Näytteen taipumisen kulma mitattiin suhteessa alku tilanteeseen ennen valon kytkemistä päälle.

Taipumiskulmasta piirrettiin ajan funktiona kuvaaja, joka on esitetty kuvassa 22. UV-valo kytkettiin päälle kuvaajan ajanhetkellä 0. Se sammutettiin 30 s kohdalla. Sininen valo kytkettiin päälle 60 s kohdalla ja sammutettiin 75 s kohdalla.



**Kuva 22.** Aktuaation taipumiskulma ajan funktiona vertailtaville näytteille. UV-valo kytkettiin päälle hetkellä 0 s ja sammutettiin 30 s kohdalla. Sininen valo kytkettiin päälle 60 s kohdalla ja sammutettiin 75 s kohdalla.

Kuvasta 22 nähdään kolme selvää eroa näytteiden välillä. Ensimmäinen havainto on, että pol550 näytteellä aktuaatio on suurempaa. Se taipui mittauksessa maksimaaliseen asentoon eli vaakasuoraan toisin kuin pol405 näyte. Tämä havainto voi kertoa paremmasta järjestyksestä, koska järjestyksen suuruus on verrannollinen aktuaation laajuuteen. Lisäksi näytteen mekaaniset ominaisuudet vaikuttavat taipumisen laajuuteen

siten, että pehmeämmässä näytteessä syntyvä *cis*-isomeerigradientin aiheuttama voima jaksaa taivuttaa näytettä enemmän. Jäykempi näyte siis pääsee taipumaan vähemmän. Toinen havainto on, että pol550 näytteellä aktuaatio tapahtuu selvästi nopeammin kuin pol405 näytteellä.

Kolmanneksi huomataan, että valon ollessa pois päältä pol550 näyte relaxoituu nopeammin. Tämä voi selittyä huonommalla polyeroitumisasteella, jolloin silloittuminen on jäänyt vähäisemmäksi ja polymeerin rakenne on pehmeämpi. Edellisten havaintojen lisäksi huomataan, että pol405 näyte alkaa noin 20 s jälkeen suoristumaan, vaikka valo on edelleen päällä. Tämä johtuu siitä, että valo pääsee tunkeutumaan syvemmälle kalvoon, jolloin *cis*-isomeerigradientti muuttuu ja sen aiheuttama voima saa näytteen suoristumaan. Havainnot sopivat yhteen järjestysparametrien tulosten kanssa, mutta pelkkää järjestysparametrin vaikutusta aktuaatioon on haastavaa vertailla, koska vertailtavilla näytteillä oli niin erilaiset mekaanisten ominaisuudet ja polyeroitumisaste.

## 5 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin polymerointiaallonpituuden vaikutusta atsobentseeniä sisältävän nestekidepolymeerin järjestysparametriin. Lisäksi tutkittiin valmistettujen näytteiden mekaanisia ominaisuuksia sekä kykyä toimia aktuaattorina, koska järjestysparametrin arvolla on niihin vaikutusta. Tutkimuksen aihe on kiinnostava, koska atsobentseenin *trans-cis*-isomeroituminen sekä nestekidepolymeerien valopolymerointiin käytettävät aallonpituudet menevät osittain päällekkäin. Tästä seuraa oletus, että tietyllä polymerointiaallonpituudella atsobentseeni isomeroituu jo polymeroinnin aikana, mikä heikentää näytteen järjestystä. Näytteisiin kuitenkin haluttaisiin mahdollisimman hyvä järjestys, jotta ne olisivat hyviä valoaktuaattoreita, joten oletusta tutkittiin tässä työssä.

Tutkimuksen kokeellisessa osiossa valmistettiin valopolymeroinnilla nestekidepolymeerikalvoja kahdella eri polymerointiaallonpituudella: 550 nm, joka ei aiheuta atsobentseenin *trans-cis*-isomeroitumista, ja 405 nm, jolla isomeroitumista tapahtuu. Kokeellisten tulosten perusteella on mahdollista, että polymerointiaallonpituuden valinnalla on huomattava merkitys nestekidepolymeeriin saatavaan järjestykseen, kun valmistetaan atsobentseenin *trans-cis*-isomeroitumiseen perustuvaa valoaktuaattoria. Tulokseksi saatiin, että 550 nm:llä polymeroitaessa järjestysparametri oli  $0,629 \pm 0,002$  ja 405 nm:llä polymeroitaessa vain  $0,286 \pm 0,002$ . Tulosten analysointi oli haastavaa muiden ominaisuuksien kuin järjestysparametrin osalta johtuen haasteista näytteiden valmistuksessa.

Kokeellisten mittausten aikana huomattiin, että teoreettisesti tietyllä aallonpituudella toimiva initiaattori ei välttämättä todellisuudessa toimikaan: IRG784 initiaattorin olisi pitänyt absorptiospektrin perusteella toimia 550 nm:ä pienemmillä näkyvän valon aallonpituuksilla, mutta 405 nm:llä seos ei polymeroitunut. Se johti tässä työssä siihen, että eri polymerointiaallonpituuksilla jouduttiin käyttämään eri initiaattoreita.

Näytteiden vertailtavuutta häiritsi merkittävästi se, että näytteiden mekaaniset ominaisuudet poikkesivat toisistaan: 550 nm:llä polymeroitu näyte oli samea ja pehmeä kun taas 405 nm:llä polymeroitu oli kiiltävä ja kova. Mekaanisten ominaisuuksien poikkeavuus näkyi myös selvästi DMA mittauksissa. Samea ja pehmeä näyte viittaa siihen, että se ei ole polymeroitunut loppuun asti. Silmämääräinen havainto vahvistettiin IR-spektroskopian avulla: 550 nm näytteeseen jäi polymeroitumattomia monomeerejä kun taas 405 nm:llä niitä ei jäänyt. Mekaanisten ominaisuuksien eroavaisuus johtui siis

eri polymeroitumisasteista. Tästä voidaan päätellä, että IRG784 initiaattori ei toiminut työssä kunnolla millään aallonpituudella.

Poikkeavien mekaanisten ominaisuuksien takia kokeellisten mittausten perusteella ei saatu luotettavaa tietoa, miten polymerointiaallonpituus ja eri järjestysparametri vaikuttavat mekaanisiin ominaisuuksiin ja aktuaatioon. Polymerointiaallonpituuden vaikutuksesta järjestysparametriin kuitenkin saatiin tulos, sillä polymeroitumisasteen erolla sekä mekaanisilla ominaisuuksilla ei ole niin merkittävää vaikutusta siihen. Järjestysparametrin tulosten luotettavuutta voisi parantaa toistamalla mittauksia useampia kertoja useista näytteistä.

Jos lisämittausten perusteella tultaisiin siihen tulokseen, että työssä käytetyillä seoksilla polymerointiaallonpituudella on huomattava vaikutus järjestysparametriin, tulisi seuraavaksi ottaa selvää, miksi polymeroitumisaste jäi IRG784 initiaattorilla ja 550 nm:n valolla turhan alhaiseksi. IRG784 initiaattori on tarkoitettu käytettäväksi vihreästä valosta UV-valoon, eikä se tässä tutkimuksessa toiminut kunnolla kummallakaan. Tai, jos IRG784 osoittautuu vaikeasti käytettäväksi, voisi etsiä vaihtoehtoisia initiaattoreita, jotka toimisivat paremmin yli 500 nm:llä polymeroitaessa. Nyt suuremman järjestyksen näytteelle ei saatu hyviä mekaanisia ominaisuuksia. Tämän tutkimuksen voisi toistaa, kun molemmilla aallonpituuksilla näytteet saadaan polymeroitumaan loppuun asti.

# LÄHTEET

- [1] Koltzenburg S, Maskos M, Nuyken O. *Polymer Chemistry*. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Nature; 2017.
- [2] Singh S, Dunmur D (David A). *Liquid crystals: fundamentals*. 1st ed. New Jersey: World Scientific; 2002.
- [3] Qin L, Liu X, Yu Y. Soft Actuators of Liquid Crystal Polymers Fueled by Light from Ultraviolet to Near Infrared. *Advanced optical materials*. 2021;9(7).
- [4] Zeng H, Lahikainen M, Wani OM, Berdin A, Priimagi A, Li Q. Liquid Crystal Polymer Networks and Elastomers for Light-Fueled Robotics. In: *Photoactive Functional Soft Materials*. Germany: John Wiley & Sons, Incorporated; 2019. p. 197–226.
- [5] Tottori S, Zhang L, Qiu F, Krawczyk KK, Franco-Obregón A, Nelson BJ. Magnetic Helical Micromachines: Fabrication, Controlled Swimming, and Cargo Transport. *Advanced materials (Weinheim)*. 2012;24(6):811–6.
- [6] Mourran A, Zhang H, Vinokur R, Möller M. Soft Microrobots Employing Nonequilibrium Actuation via Plasmonic Heating. *Advanced materials (Weinheim)*. 2017;29(2)
- [7] Maeda S, Hara Y, Sakai T, Yoshida R, Hashimoto S. Self-Walking Gel. *Advanced materials (Weinheim)*. 2007;19(21):3480–4.
- [8] Zeng H, Wani OM, Wasylczyk P, Kaczmarek R, Priimagi A. Self-Regulating Iris Based on Light-Actuated Liquid Crystal Elastomer. *Advanced materials (Weinheim)*. 2017;29(30).
- [9] Wani OM, Zeng H, Priimagi A. A light-driven artificial flytrap. *Nature communications*. 2017;8(1):15546–15546.
- [10] Pilz da Cunha M, van Thoor EAJ, Debije MG, Broer DJ, Schenning APHJ. Unravelling the photothermal and photomechanical contributions to actuation of azobenzene-doped liquid crystal polymers in air and water. *Journal of materials chemistry C, Materials for optical and electronic devices*. 2019;7(43):1352–9.
- [11] Fried JR. *Polymer science and technology*. Third edition. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall; 2014.
- [12] Christmas BK, Idacavage MJ. *Photopolymerization: fundamental polymer chemistry & industrial applications*. DEStech Publications; 2023. Luku 2.5
- [13] Lagerwall JPF, Scalia G. A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology. *Current applied physics*. 2012;12(6):1387–412.
- [14] Blinov LM. *Structure and properties of liquid crystals*. 1st ed. 2011. Dordrecht, the Netherlands; Springer; 2011.
- [15] Sims MT, Abbott LC, Cowling SJ, Goodby JW, Moore JN. Molecular Design Parameters of Anthraquinone Dyes for Guest–Host Liquid-Crystal Applications: Experimental and Computational Studies of Spectroscopy, Structure, and Stability. *Journal of physical chemistry C*. 2016;120(20):11151–62.
- [16] Amrutha AS, Achalkumar AS, Li Q, Li Q. Light-Driven Phase Transitions in Liquid Crystals and Their Applications. In: *Photoactive Functional Soft Materials*. Germany: John Wiley & Sons, Incorporated; 2019. p. 227–83.

- [17] Yang DK, Wu ST. Fundamentals of liquid crystal devices. Second edition. Chichester, England: Wiley; 2015.
- [18] 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*. 2015;21(28):10123–30.
- [19] Ohm C, Brehmer M, Zentel R. Liquid Crystalline Elastomers as Actuators and Sensors. *Advanced materials (Weinheim)*. 2010;22(31):3366–87.
- [20] White TJ. Photomechanical effects in liquid crystalline polymer networks and elastomers. *Journal of polymer science Part B, Polymer physics*. 2018;56(9):695–705.
- [21] Pang X, Lv J, Zhu C, Qin L, Yu Y. Photodeformable Azobenzene-Containing Liquid Crystal Polymers and Soft Actuators. *Advanced materials (Weinheim)*. 2019;31(52)
- [22] Mansfield M, O'Sullivan C. Understanding physics. Third edition. Hoboken, NJ: Wiley; 2020.
- [23] Menard KP, Menard NR. Dynamic mechanical analysis. Third edition. Boca Raton, FL: CRC Press; 2020.
- [24] Supardi S, Harsojo H, Yusuf Y. Influence of cross-linker concentration on physical properties of main-chain liquid crystalline elastomers. *Materials research (São Carlos, São Paulo, Brazil)*. 2017;20(6):1541–7.
- [25] Oh SW, Guo T, Kuenstler AS, Hayward R, Palffy-Muhoray P, Zheng X. Measuring the five elastic constants of a nematic liquid crystal elastomer. *Liquid crystals*. 2021;48(4):511–20.
- [26] Lahikainen M, Zeng H, Priimagi A. Reconfigurable photoactuator through synergistic use of photochemical and photothermal effects. *Nature communications*. 2018;9(1):4148–8.
- [27] CoolLED pE-4000. Saatavilla: <https://www.cooled.com/products/pe-4000/#spectral-data>. Viitattu: 28.10.2024.
- [28] Ciba Irgacure 784 photoinitiator. Saatavilla: <http://www.xtgchem.cn/upload/20110629045535.pdf>. Viitattu: 20.10.2024.