

碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能

侯焱, 胡文婷, 王猛, 杨洪

引用本文:

侯焱,胡文婷,王猛,杨洪. 碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能[J]. *液晶与显示*, 2022, 37(2): 241–249.

HOU Yi, HU Wen-ting, WANG Meng, YANG Hong. Mechanical property of carbon nanotube/liquid crystal elastomer composite materials[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 241–249.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0295>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多壁碳纳米管掺杂的聚合物分散液晶光栅的电光特性

Electro-optical characteristics of polymer-dispersed liquid crystal gratings doped with multi-walled carbon nanotubes

液晶与显示. 2020, 35(11): 1095–1102 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203511.1095>

近红外光响应液晶纳米智能材料

Near-infrared light-responsive intelligent liquid crystal nanocomposites

液晶与显示. 2020, 35(7): 631–644 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203507.0631>

一种光学状态可由电场控制的液晶复合材料的制备与表征

Preparation and characterization of liquid crystal composite material with electrically controlled optical states

液晶与显示. 2018, 33(10): 870–876 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20183310.0870>

基于聚合物稳定液晶的智能调光膜研究进展

Research progress of smart windows based on polymer stabilized liquid crystals

液晶与显示. 2021, 36(9): 1225–1238 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0101>

基于液晶有序结构的高性能纳滤膜的制备

High-performance nanofiltration membranes derived from liquid crystals

液晶与显示. 2020, 35(7): 776–783 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203507.0776>

文章编号:1007-2780(2022)02-0241-09

碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能

侯 燚, 胡文婷, 王 猛*, 杨 洪*
(东南大学 化学化工学院, 江苏 南京 211189)

摘要:近年来,碳纳米管/液晶弹性体复合材料凭借其稳定高效的光热性能,成为目前刺激-响应液晶弹性体领域的一个重要研究方向,但目前研究者大多重点关注其光响应行为及使用场景,并未系统研究碳纳米管对液晶弹性体材料力学性能的影响。本文通过物理掺杂的方法制备了不同质量分数的碳纳米管/液晶弹性体复合材料,并利用傅里叶红外光谱、差示扫描量热仪、广角 X 射线衍射仪、动态热机械分析仪等对制备的复合材料进行热学、液晶性质和力学性能表征及分析。实验结果表明,碳纳米管的掺杂量对复合材料的力学性能有明显影响,其中掺杂质量分数 8% 的单壁碳纳米管的液晶弹性体复合材料的力学性能最为优异。在 30 °C 时,断裂强度为 5.62 MPa,断裂伸长率为 182%;在 85 °C (清亮点温度之上)时,其断裂强度为 1.62 MPa,断裂伸长率为 89%。相对于纯液晶弹性体薄膜材料而言,质量分数 8% 碳纳米管的液晶弹性体复合材料的断裂强度接近纯液晶弹性体薄膜的 3 倍,且可以实现最大收缩率为 45% 的可逆伸缩形变,在人造肌肉、软体机器人等智能材料领域表现出有良好的应用前景。

关键词:液晶弹性体;碳纳米管;力学性能;复合材料;可逆形变

中图分类号: O753+.2;TB381 **文献标识码:** A **doi:**10.37188/CJLCD.2021-0295

Mechanical property of carbon nanotube/liquid crystal elastomer composite materials

HOU Yi, HU Wen-ting, WANG Meng*, YANG Hong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: In recent years, carbon nanotube/liquid crystal elastomer (CNT-LCE) composite materials have received lots of scientific attention in the field of stimuli-responsive LCEs, due to the stable and efficient photothermal conversion properties. However, most researchers focused their attention on the stimuli-responsive behavior and application scenarios, but ignored the investigation of the effect of CNTs influencing on the mechanical properties of the LCE materials. Herein, a series of CNTs incorporated LCE composite films are prepared, and further characterized and analyzed by Fourier infrared spectroscopy, differential scanning calorimeter, wide-angle X-ray diffractometer and dynamic thermo-mechanical analyzer to explore the thermal, mesomorphic and mechanical properties of the composite films. The experimental results show that the doping amount of CNTs markedly influences the mechanical properties of these prepared CNT-LCE composite materials. Among them, the 8% (Mass fraction) CNTs incorporated LCE composite film exhibits the best me-

收稿日期:2021-11-22;修订日期:2021-12-20.

基金项目:国家自然科学基金(No.21971037, No.51903048, No.52173109)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.21971037, No.51903048, No.52173109)

* 通信联系人, E-mail: yangh@seu.edu.cn; wangm@seu.edu.cn

chanical properties. At 30 °C, the breaking strength of the composite film is 5.62 MPa, and the breaking elongation is 182%. Beyond the clear point temperature, the breaking strength of the composite film is 1.62 MPa, and the elongation at break is 89%. Particularly, the breaking strength of this 8% CNTs incorporated LCE film is almost three times that of the pure LCE film. Besides, the CNT-LCE composite film can achieve a reversible shrinking deformation with a maximum contraction rate of 45%, which endows this material with a good application prospect in the field of intelligent materials, such as artificial muscle and soft robots, etc.

Key words: liquid crystal elastomer; carbon nanotube; mechanical property; composite material; reversible deformation

1 引言

液晶弹性体(Liquid Crystal Elastomer, LCE),是液晶聚合物经过适度交联后,可以在其液晶态或各向同性态表现出弹性的一类高分子材料^[1-2]。作为一类新型的智能材料,液晶弹性体结合了弹性体和液晶材料的弹性、各向异性等特点,具有独特的双向形状记忆功能^[3-5]。当受到外界条件(热、光、电、磁、pH、湿度等)刺激时,液晶弹性体的相态或分子结构会产生变化,进而改变液晶基元的排列顺序,导致整个材料本身发生一定的宏观形变(收缩、弯曲、扭曲等),当移除外界刺激后,液晶弹性体又可以恢复到初始状态。这种独特的双向形状记忆功能使得液晶弹性体在人造肌肉、软体机器人等智能仿生材料领域具有广阔的应用前景^[6-18]。

近年来,基于光热转换的光响应液晶弹性体逐渐引起科学家的兴趣。在液晶弹性体体系中掺杂光热转换试剂,在一定波长的光照射下,光能被光热转换试剂吸收后,一部分能量以光子的形式释放,另一部分则转变为热能,使液晶弹性体的温度提升到清亮点之上,完成液晶相到各向同性相的转变,从而实现液晶弹性体的光致形变^[19-20]。光热转换材料的种类较多,其中碳纳米管是一种由石墨烯卷成的管状材料,重量轻,六边形结构连接完美,具有优异的力学、电学和化学性能^[21-23]。碳纳米管作为一种光热转换材料,其主要优点在于稳定的光热性能,碳纳米管在受到激光长时间的辐射后,其依然可以保持较好的光热转换性能,所以碳纳米管/液晶弹性体复合材料是目前刺激响应液晶弹性体领域的一个研究热点。

Gong 和 Chen 等^[24]报道了首例具有近红外光响应行为的碳纳米管/液晶弹性体复合材料,在

较低的负载量(质量分数 0.1%~0.2%)下,整个复合材料能够在近红外光照射下实现大幅度(strain ~ 30%)的可逆收缩形变。Terentjev 等^[25-26]利用苈基修饰碳纳米管,极大地提高了碳纳米管在液晶弹性体基体中的溶解度,并制备了一种主链型碳纳米管/液晶弹性体复合材料,研究了其对近红外光的响应行为。Yang 等^[27]利用两步交联法制备了一种碳纳米管/聚硅氧烷偶氮液晶弹性体复合材料,其在热/近红外光刺激下产生完全可逆的二维收缩/伸展形变,在紫外光照射下产生可逆的三维弯曲行为。

目前关于碳纳米管/液晶弹性体复合材料的报道中,研究者大多重点关注液晶弹性体的光响应行为以及扩展液晶弹性体的形变模式及使用场景,但是并未进一步系统地研究碳纳米管对液晶弹性体材料力学性能的影响。液晶弹性体作为一种典型的双向形状记忆材料,虽然具有形变大、形变可逆等技术优点,在仿生器件、软机器人等领域有很好的应用前景,但是其研究一直停留在实验室层面,并未实现工业化应用,其中主要的原因之一就是液晶弹性体在形变过程中产生的应力太小,无法满足实际应用场景的力学性能需求。因此,研究如何提升液晶弹性体材料的力学性能,对液晶弹性体走向实际应用具有重要的科学意义。基于前人工作,本文通过在主链型液晶弹性体中掺杂单壁碳纳米管,制备出一系列不同质量分数的碳纳米管/液晶弹性体复合材料,并对其热学、可逆形变及力学性能等进行研究,总结了碳纳米管对液晶弹性体的力学性能的影响规律。

2 实验

2.1 原料和试剂

1,4-双-[4-(3-丙烯酰氧基丙氧基)苯甲酰氧

基]-2-甲基苯(RM257),购自石家庄斯迪亚诺精细化工有限公司。3,6-二氧杂-1,8-辛烷二硫醇(EDDET)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PETMP),购自阿拉丁公司。单壁碳纳米管(CNT),购自江苏先丰纳米材料科技有限公司。二丙胺(DPA),购自 TCI 试剂有限公司。二氯甲烷(DCM)、正己烷(NHX),购自国药集团化学试剂有限公司。

2.2 测试与表征

傅里叶红外光谱仪(FT-IR):美国热电公司 Nicolet 5700 型。将干燥后的样品与 KBr 研磨进行压片,分辨率优于 0.1 cm^{-1} ,波数范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。差示扫描量热仪(DSC):美国 TA 公司 DSC-25 型。在氮气氛围下,升温速率和降温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升降温范围为 $-50\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。广角 X 射线散射仪(WAXS):安东帕商贸有限公司 SAXSpoint 2.0 型。对液晶弹性体薄膜进行 1D-WAXS 和 2D-WAXS 测试,铜靶 X 射线密封管,升温速率和降温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,使用 TC-Stage 控温台调节温度范围为 $30\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。扫描电子显微镜(SEM):美国赛默飞集团公司 FEI Inspect F50 型。动态热机械分析仪(DMA):美国 TA 公司 DMA-Q800,使用拉伸夹具,拉伸速率为 $4\text{ mm}/\text{min}$,温度区间为 $30\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 碳纳米管/液晶弹性体复合材料的制备

液晶单体 RM257、交联剂 PETMP、扩链剂 EDDT 和催化剂 DPA 的分子结构式如图 1(a)所示,碳纳米管/液晶弹性体复合材料的制备流程如图 1(b)所示。称取 $376.8\text{ mg}(0.64\text{ mmol})$ 的 RM257, $107.6\text{ mg}(0.59\text{ mmol})$ 的 EDDT, $14.5\text{ mg}(0.03\text{ mmol})$ 的 PETMP 和 26.3 mg 的单壁碳纳米管置于 10 mL 的菌种瓶中,加入 2 mL 二氯甲烷后混合均匀,再向上述混合溶液中加入 $6.0\text{ }\mu\text{L}$ 二丙胺,然后超声 5 min 分散均匀。将混合溶液倒入到聚四氟乙烯(PTFE)模具(长 $3\text{ cm}\times$ 宽 $2\text{ cm}\times$ 深 1.5 cm)中,超声充分除去气泡后再放置于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中反应 1.5 h 以完成预交联反应。待冷却至室温后,从 PTFE 模具中小心取出预交联的液晶弹性体薄膜,裁剪成长条,将其拉伸至原始长度的 240% ,两端用胶带固定,放在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中继续反应 10 h ,得到碳纳米管/液晶弹性体(CNT-LCE)复合材料。参照上述方法,通过改变单壁碳纳米管的投料量,分别制备了碳纳米管质

量分数为 $0, 5\%, 8\%, 12\%$ 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料。

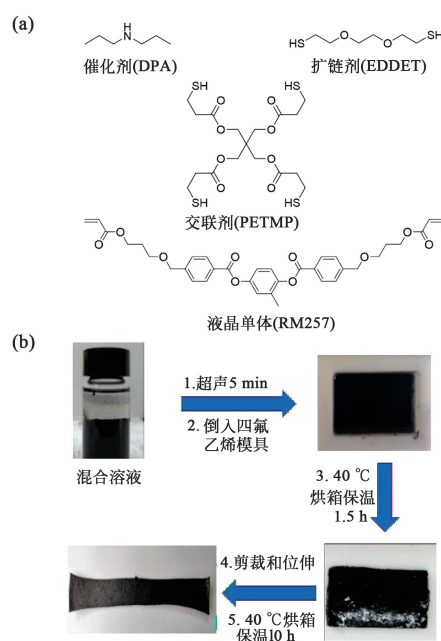


图 1 (a)液晶单体 RM257、扩链剂 EDDT、交联剂 PETMP 及催化剂 DPA 的分子式;(b)碳纳米管/液晶弹性体复合材料的制备流程图。

Fig.1 (a) Molecular structures of the LC acrylate monomer RM257, the chain extender EDDT, the crosslinker PETMP and the catalyst DPA; (b) Schematic illustration of preparing the CNT-LCE composite film.

3 结果与讨论

3.1 碳纳米管/液晶弹性体复合材料的红外谱图

为了判断交联反应是否进行完全,我们对液晶单体 RM257、交联剂 PETMP、扩链剂 EDDT、纯液晶弹性体以及质量分数为 5% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料样品进行了红外谱图表征。如图 2 所示,液晶单体 RM257 在 $1\ 409\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰,为末端碳碳双键的特征峰;扩链剂 EDDT 和交联剂 PETMP 均在 $2\ 558\text{ cm}^{-1}$ 处出现巯基的特征峰,说明扩链剂 EDDT 和交联剂 PETMP 均存在巯基。在纯液晶弹性体以及碳纳米管/液晶弹性体复合材料样品的红外谱图中,在 $1\ 409\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 558\text{ cm}^{-1}$ 处的属于碳碳双键和巯基的特征峰均消失不见,表明体系中基于硫烯点击化学的交联反应已完全

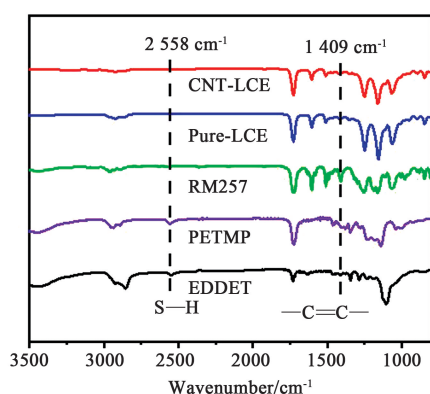


图 2 液晶单体 RM257、交联剂 PETMP、扩链剂 EDDET、纯液晶弹性体薄膜和质量分数 5% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料的红外谱图。

Fig.2 FTIR spectra of the LC monomer RM257, the crosslinker PETMP, the chain extender EDDET, the pure LCE film and the 5% CNTs incorporated LCE composite film.

进行。

3.2 碳纳米管/液晶弹性体复合材料的表面

为了观察不同质量分数的碳纳米管/液晶弹性体复合材料的表面微观结构,我们对液晶弹性体复合材料的表面进行了扫描电镜测试。图 3(a)是纯液晶弹性体表面的 SEM 图,可以看出纯液晶弹性体表面平整光滑,没有明显的缺陷存在;从图 3(b)和图 3(c)可以看出,随着碳纳米管的加入,液晶弹性体复合材料表面的光滑程度降低,并出现一些褶皱现象,但是没有出现明显的碳纳米管团聚现象和缺陷,表明在掺杂量较少的情况下,碳纳米管均匀分布在液晶弹性体中,没有产生大的缺陷;图 3(d)是质量分数 12% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料的表面形貌图,可以发现随着碳纳米管质量分数的进一步增加,碳纳米管的局部分散性变差,开始出现团聚和相分离现象,导致液晶弹性体复合材料出现缺陷进而表面变得粗糙。

3.3 碳纳米管/液晶弹性体复合材料的液晶性质

采用 DSC、1D-WAXS 和 2D-WAXS 来系统研究了碳纳米管/液晶弹性体复合材料的热学及液晶性质,测试结果分别如图 4、图 5 所示。图 4(a)是未掺杂碳纳米管的液晶弹性体的 DSC 曲线,在升温过程中,纯液晶弹性体薄膜在 $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处

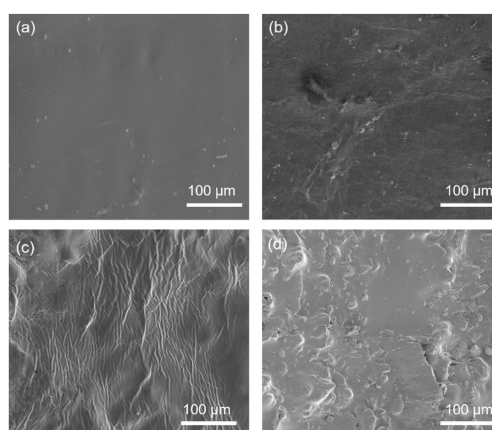


图 3 纯液晶弹性体(a)、质量分数 5%(b)、质量分数 8%(c)和质量分数 12%(d)的碳纳米管/液晶弹性体复合材料的表面形貌图。

Fig.3 Surface images of the pure LCE (a), the mass fraction of 5% (b), 8% (c) and 12% (d) CNTs incorporated LCE composite film.

出现玻璃化转变,温度达到 $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时发生液晶相到各向同性相的转变;在降温过程中,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 由各向同性相态转变为液晶态,降温到 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,出现玻璃化转变峰。图 4(b)是掺杂质量分数 5% 碳纳米管的液晶弹性体复合材料的 DSC 曲线,在升温过程中,碳纳米管/液晶弹性体复合材料在 $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现玻璃化转变,在 $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生液晶相到各向同性相的转变;在降温过程中,在 $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ 由各向同性态转变为液晶态,降温到 $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,出现玻璃化转变峰。图 4(c)是掺杂质量分数 8% 碳纳米管的液晶弹性体复合材料的 DSC 曲线,在升温过程中,碳纳米管/液晶弹性体复合材料在 $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现玻璃化转变,在 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生液晶相到各向同性相的转变;在降温过程中,在 $59\text{ }^{\circ}\text{C}$ 由各向同性态转变为液晶态,降温到 $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,出现玻璃化转变峰。DSC 测试结果表明,在升降温过程中,纯液晶弹性体和碳纳米管/液晶弹性体复合材料都具有液晶相,但加入碳纳米管会导致复合材料的玻璃化转变温度下降和清亮点温度上升,进而拓宽了其液晶相区间。

为了进一步探究碳纳米管/液晶弹性体复合材料的液晶性,我们对质量分数为 5% 和 8% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料进行了 1D-WAXS 和 2D-WAXS 表征。从质量分数 5% 和 8% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料的 1D-WAXS 图谱

中(图 5(a~d))可以看出,在升温过程中,其小角区域没有明显的衍射峰,而在广角区域出现明显的弥散峰信号;在降温过程中,同样只在广角区域存在弥散峰。这说明碳纳米管/液晶弹性体复合材料不存在层状结构,表现出典型的向列相特征。图 5(e)和图 5(f)分别是质量分数 5% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料在 30 °C 和 110 °C 的 2D-WAXS 图,可以看出,在 30 °C 下,2D-WAXS 图像在经纬方向上有一对对称的

圆弧光斑,说明复合材料内部的液晶基元沿着长轴方向取向较好。根据有序度 S 的计算公式: $S = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1)$, 其中 α 表示方位角,可得有序度 $S = 0.60$ 。在 110 °C 下,即温度达到清亮点温度之上时,圆弧光斑消失,出现了一个明显的弥散圆环,说明碳纳米管/液晶弹性体复合材料内部取向消失,液晶基元处于各向同性态。相类似地,质量分数 8% 的碳纳米管/液晶

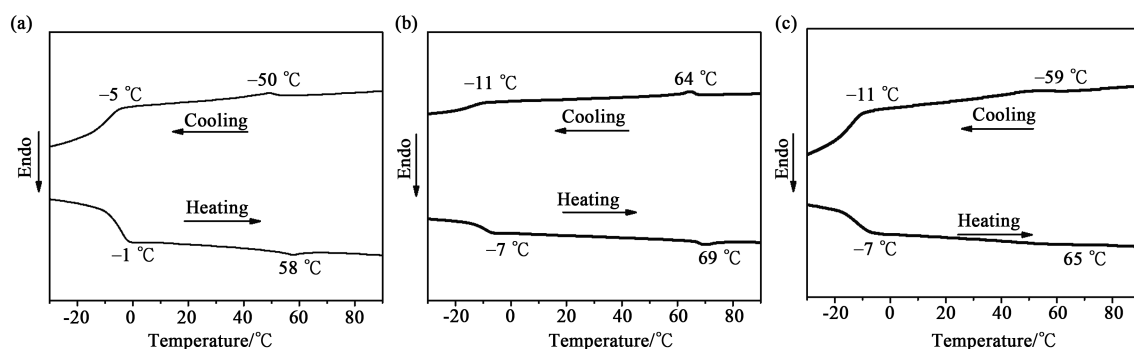


图 4 纯液晶弹性体(a)、质量分数 5%(b)和质量分数 8%(c)的碳纳米管/液晶弹性体复合材料的 DSC 曲线。
Fig.4 DSC curves of the pure LCE film (a), the mass fraction of 5% (b) and 8% (c) CNTs incorporated LCE composite film.

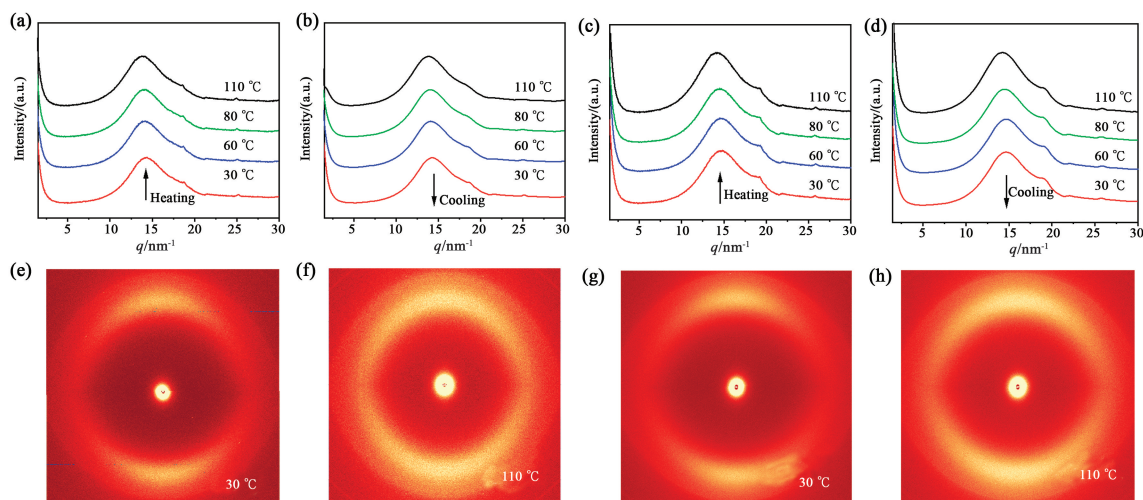


图 5 质量分数 5% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料在升温(a)和降温(b)过程和质量分数 8% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料在升温(c)和降温(d)过程的一维 WAXS 图,质量分数 5% 的复合材料在 30 °C (e) 和 110 °C (f) 和质量分数 8% 的复合材料在 30 °C (g) 和 110 °C (h) 下的二维 WAXS 图。

Fig.5 1D WAXS patterns of the mass fraction of 5% CNTs incorporated LCE composite film measured at different temperatures during the heating (a) and cooling (b) cycle, 1D WAXS patterns of the mass fraction of 8% CNTs incorporated LCE composite film measured at different temperatures during the heating (c) and cooling (d) cycle, 2D WAXS patterns of the 5% CNTs incorporated LCE composite film measured at 30 °C (e) and 110 °C (f), 2D WAXS patterns of the mass fraction of 8% CNTs incorporated LCE composite film measured at 30 °C (g) and 110 °C (h).

弹性体复合材料在 30 °C 时表现出较好的单轴取向(图 4(g)),有序度为 0.58,在 110 °C 时为各向同性态(图 4(h))。综合 DSC 和 WAXS 数据可以看出,碳纳米管/液晶弹性体复合材料在升降温过程中表现出向列相液晶态,且复合材料的取向良好。

3.4 碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能

为了系统研究碳纳米管及其质量分数对液晶弹性体材料力学性能的影响,我们利用 DMA 对不同质量分数的碳纳米管/液晶弹性体复合材料在不同温度下的力学性能进行了测试及分析。从图 6(a)可以看出,不掺杂碳纳米管的纯液晶弹性体薄膜的断裂强度会随着温度的升高而降低。在 30 °C 时,纯液晶弹性体的断裂强度为 1.95 MPa,断裂伸长率达到了 150%;在 65 °C(清亮点附近)时,纯液晶弹性体的断裂强度为 0.73 MPa,断裂伸长率为 67%;在 85 °C(清亮点以上)时,其断裂强度为 0.69 MPa,断裂伸长率为 91%。图 6(b)是质量分数为 5% 的碳纳米管/液晶弹性体在不同温度下的应力-应变曲线,从图可知,随着温度的升高,其断裂强度降低,断裂伸长率呈现增大的趋势,在 30 °C 时,其断裂强度为 1.58 MPa,断裂伸长率为 124%;在 65 °C(清亮点附近)时,其断裂强度为 0.35 MPa,断裂伸长率为 208%;在 85

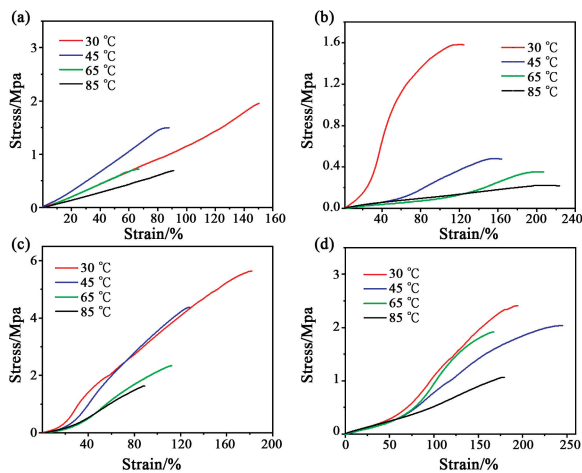


图 6 纯液晶弹性体(a)、质量分数 5%(b)、质量分数 8%(c)和质量分数 12%(d)的碳纳米管/液晶弹性体在不同温度下的应力-应变曲线。

Fig.6 Stress-strain curves of the pure LCE(a), the mass fraction of 5% (b), 8% (c) and 12% (d) CNTs incorporated LCE composite film measured at different temperatures.

°C(清亮点以上)时,其断裂强度 0.22 MPa,断裂伸长率为 222%。图 6(c)是质量分数为 8% 的碳纳米管/液晶弹性体在不同温度下的应力-应变曲线,可以发现,随着温度升高,断裂强度和断裂伸长率均有所下降。在 30 °C 时,复合材料的断裂强度为 5.62 MPa,断裂伸长率为 182%;在 65 °C 时,其断裂强度为 2.31 MPa,断裂伸长率为 111%;而在 85 °C 时,其断裂强度为 1.62 MPa,断裂伸长率为 89%。图 6(d)是质量分数为 12% 的碳纳米管/液晶弹性体在不同温度下的应力-应变曲线,可以发现,随着温度升高,断裂强度有所下降。在 30 °C 时,复合材料的断裂强度为 2.44 MPa,断裂伸长率为 196%;在 65 °C 时,其断裂强度为 1.96 MPa,断裂伸长率为 169%;在 85 °C 时,其断裂强度为 1.098 MPa,断裂伸长率为 180%。

表 1 纯液晶弹性体和质量分数 8% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能对比

Tab.1 Mechanical properties of the pure LCE and the 8% CNTs incorporated LCE composite film

温度/°C	类别	断裂强度/MPa	断裂伸长率/%
30	纯液晶弹性体	1.95	150
	质量分数 8% 的碳纳米管/液晶弹性体	5.62	182
65	纯液晶弹性体	0.73	67
	质量分数 8% 的碳纳米管/液晶弹性体	2.31	111
85	纯液晶弹性体	0.69	91
	质量分数 8% 的碳纳米管/液晶弹性体	1.62	89

通过对比发现,随着碳纳米管质量分数的增加,碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能主要呈现出先增加后降低的趋势,这表明适当的掺杂碳纳米管可以有效地增加液晶弹性体的力学性能,但是掺杂量过高会对复合材料的力学性能造成损伤。当碳纳米管掺杂量为质量分数 8% 时,碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能最好,与纯液晶弹性体的对比见表 1。可以看出,在 30 °C 时,掺杂质量分数 8% 的碳纳米管的液晶弹性体复合材料的断裂强度是纯液晶弹性体薄膜的近

3 倍,断裂伸长率也得以提升;即使在清亮点温度附近及以上时,复合材料的断裂强度仍然达到纯液晶弹性体的 3 倍左右。综合前面的测试数据和文献报道^[28],我们认为质量分数 5% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料较纯液晶弹性体力学性能稍微降低的原因,主要是在掺杂少量的碳纳米管时,材料内部液晶基元的有序度对液晶弹性体力学性能的影响占主要作用,掺杂质量分数 5% 的碳纳米管减低了液晶弹性体内部液晶基元的有序度,导致了碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能略低于纯液晶弹性体;而随着碳纳米管的质量分数达到 8% 时,碳纳米管的增强组份作用进一步明显,其对液晶弹性体复合材料力学性能的影响占据了主导地位,导致了碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能增强;随着碳纳米管质量分数的进一步增加至 12% 时,碳纳米管在液晶弹性体中局部分散性开始变差,出现了较为明显的团聚和相分离,造成了液晶弹性体复合材料内部的缺陷,进而导致了碳纳米管/液晶弹性体复合材料力学性能的下降。

3.5 碳纳米管/液晶弹性体复合材料的可逆形变性能

为了验证碳纳米管/液晶弹性体复合材料的可逆形变性能,我们在控温热台上对纯液晶弹性体和质量分数为 8% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料进行加热冷却循环来比较其形变能力。

图 7(a) 是纯液晶弹性体在热刺激下的可逆形变图。可以看出,当温度升高到 100 °C (清亮点温度上) 时,纯液晶弹性体沿着长轴方向收缩,其最大收缩率可以通过 $(L_0 - L_{iso})/L_{iso}$ 计算得到, L_0 是在室温下达到的最大长度, L_{iso} 是各向同性相中达到的最短长度,由图 7(a) 算得纯液晶弹性体的最大收缩率约为 49%。图 7(b) 是加热-冷却循环中纯液晶弹性体长度与温度的关系图,其中 L 为薄膜在某一温度下的长度,可以看出,在升温过程中, L/L_{iso} 的值在 45~75 °C 范围内变化急剧,从 1.99 降为 1.07;在降温过程中, L/L_{iso} 在 70~40 °C 温度范围,从 1.07 迅速变为 1.92。从升降温过程中 L/L_{iso} 值的变化可以看出,纯液晶弹性体在热刺激下可以实现可逆的伸缩形变,几乎可以收缩到初始长度的 1/2。图 7(c) 是质量分数 8% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料在热刺激下可逆形变的实物图。当温度升高到 100 °C (清亮

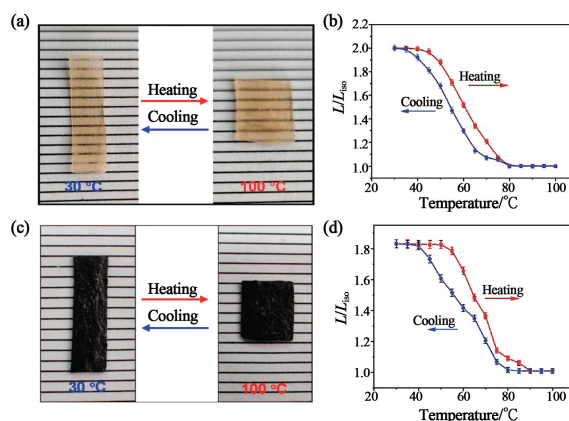


图 7 纯液晶弹性体(a)和质量分数 8% 碳纳米管/液晶弹性体复合样品(c)在热刺激下可逆形变;在加热-冷却循环过程中,纯液晶弹性体(b)和质量分数 8% 碳纳米管/液晶弹性体复合样品(d)在不同温度下的形变 L/L_{iso} 。

Fig.7 Reversible thermal-induced shrinking deformation of the pure LCE (a) and the mass fraction of 8% CNTs incorporated LCE composite film (c); Shape deformation L/L_{iso} of the pure LCE (b) and the 8% CNTs incorporated LCE composite film (d).

点以上)时,其沿着长度方向发生了收缩形变,其最大收缩率约为 45%。从图 7(d) 可以看出质量分数 8% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料在升温过程中,在 50~85 °C 范围内 L/L_{iso} 值迅速由 1.83 降到 1.06;在降温过程中,在 80~35 °C 范围内 L/L_{iso} 值由 1.06 快速变化为 1.83。结果表明,质量分数 8% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料在热刺激下可以实现可逆的伸缩形变,但是其比纯液晶弹性体样品的可逆收缩形变量略少,这主要是由于碳纳米管这种无机材料刚性较强,在一定程度上限制了液晶弹性体薄膜的收缩形变。

4 结 论

本文通过掺杂不同质量分数的碳纳米管到液晶弹性体中,制备了一系列碳纳米管/液晶弹性体复合材料,并对其热学、液晶性质及力学性能进行表征和分析。结果发现,碳纳米管的掺杂量对制备的碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能有明显影响,随着掺杂量的增加,液晶弹性体的力学性能主要表现出先增加后降低的变化趋势。当掺杂质量分数 8% 的碳纳米管时,碳纳米管/液晶弹性

体复合材料的力学性能最为优异,在 30 °C 时,断裂强度为 5.62 MPa,断裂伸长率为 182%;在清亮点温度之上时,其断裂强度为 1.62 MPa,断裂伸长率为 89%。相对于纯液晶弹性体薄膜材料而言,质

量分数 8% 的碳纳米管/液晶弹性体复合材料的断裂强度是纯液晶弹性体的 3 倍,且可以实现最大收缩率为 45% 的可逆伸缩形变,在人造肌肉、软体机器人等方面表现出有良好的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] WHITE T J, BROER D J. Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(11): 1087-1098.
- [2] 陆海峰,王猛,黄帅,等.环氧液晶弹性体材料的制备与力学性能研究[J].*高分子学报*,2021,52(3):304-311.
LU H F, WANG M, HUANG S, *et al.* Synthesis and mechanical property investigation of epoxy liquid crystal elastomer material [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2021, 52(3): 304-311. (in Chinese).
- [3] QIN L, LIU X J, YU Y L. Soft actuators of liquid crystal polymers fueled by light from ultraviolet to near infrared [J].*Advanced Optical Materials*, 2021, 9(7): 2001743.
- [4] 徐婉娴,尹若元,林里,等.液晶弹性体刺激形变研究[J].*化学进展*,2008,20(1):140-147.
XU W X, YIN R Y, LIN L, *et al.* Stimuli-responsive deformation of liquid-crystalline elastomers [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(1): 140-147. (in Chinese).
- [5] OLIVER K, SEDDON A, TRASK R S. Morphing in nature and beyond: a review of natural and synthetic shape-changing materials and mechanisms [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(24): 10663-10689.
- [6] 廖军秋.新型氰基二苯乙烯光致形变液晶弹性体的制备与性能研究[D].湘潭:湘潭大学,2019.
LIAO J Q. Synthesis and properties of novel α -cyanostilbene based photodeformable liquid crystalline elastomers [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2019. (in Chinese).
- [7] ZHU J C, HAN T, GUO Y, *et al.* Design and synthesis of luminescent liquid crystalline polymers with “Jacketing” effect and luminescent patterning applications [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(10): 3668-3679.
- [8] LIU L, LIU M H, DENG L L, *et al.* Near-infrared chromophore functionalized soft actuator with ultrafast photo-responsive speed and superior mechanical property [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(33): 11333-11336.
- [9] BUSHUYEV O S, SINGLETON T A, BARRETT C J. Fast, reversible, and general photomechanical motion in single crystals of various Azo compounds using visible light [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(12): 1796-1800.
- [10] ILIEVSKI F, MAZZEO A D, SHEPHERD R F, *et al.* Soft robotics for chemists [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(8): 1890-1895.
- [11] KAISER A, WINKLER M, KRAUSE S, *et al.* Magnetoactive liquid crystal elastomer nanocomposites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(4): 538-543.
- [12] 杨梦园,杨潇,封伟,等.近红外光响应液晶纳米智能材料[J].*液晶与显示*,2020,35(7):631-644.
YANG M Y, YANG X, FENG W, *et al.* Near-infrared light-responsive intelligent liquid crystal nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(7): 631-644. (in Chinese).
- [13] DE HAAN L, VERJANS J M N, BROER D J, *et al.* Humidity-responsive liquid crystalline polymer actuators with an asymmetry in the molecular trigger that bend, fold, and curl [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(30): 10585-10588.
- [14] MICHAL B T, MCKENZIE B M, FELDER S E, *et al.* Metallo-, thermo-, and photoresponsive shape memory and actuating liquid crystalline elastomers [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(10): 3239-3246.
- [15] CHAMBERS M, FINKELMANN H, REMŠKAR M, *et al.* Liquid crystal elastomer-nanoparticle systems for actuation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(11): 1524-1531.
- [16] NACIRI J, SRINIVASAN A, JEON H, *et al.* Nematic elastomer fiber actuator [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(22): 8499-8505.
- [17] 翟飞,封伟.4D打印液晶弹性体软体机器人及其热致运动行为[J].*应用化学*,2021,38(10):1389-1396.

- ZHAI F, FENG W. 4D printed liquid crystal elastomer soft robot and its thermal derived motion behavior [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1389-1396. (in Chinese).
- [18] 张帅, 杨洋, 吉岩, 等. 磁响应液晶弹性体材料研究进展[J]. *应用化学*, 2021, 38(10): 1299-1309.
- ZHANG S, YANG Y, JI Y, *et al.* Research process on magneto-responsive liquid crystalline elastomers [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1299-1309. (in Chinese).
- [19] JI Y, MARSHALL J E, TERENTJEV E M. Nanoparticle-liquid crystalline elastomer composites [J]. *Polymers*, 2012, 4(1): 316-340.
- [20] HU Y, LIU J Q, CHANG L F, *et al.* Electrically and sunlight-driven actuator with versatile biomimetic motions based on rolled carbon nanotube bilayer composite [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(44): 1704388.
- [21] IIJIMA S, ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [J]. *Nature*, 1993, 363(6430): 603-605.
- [22] 王猛, 马丹阳, 王成杰. 近红外光响应液晶弹性体[J]. *化学进展*, 2020, 32(10): 1452-1461.
- WANG M, MA D Y, WANG C J. Near-infrared light responsive liquid crystal elastomers [J]. *Progress in Chemistry*, 2020, 32(10): 1452-1461. (in Chinese).
- [23] CAMARGO C J, CAMPANELLA H, MARSHALL J E, *et al.* Localised actuation in composites containing carbon nanotubes and liquid crystalline elastomers [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32(24): 1953-1959.
- [24] YANG L Q, SETYOWATI K, LI A, *et al.* Reversible infrared actuation of carbon nanotube-liquid crystalline elastomer nanocomposites [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(12): 2271-2275.
- [25] JI Y, HUANG Y Y, RUNGSAWANGR, *et al.* Dispersion and alignment of carbon nanotubes in liquid crystalline polymers and elastomers [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(31): 3436-3440.
- [26] MARSHALL J E, JI Y, TORRAS N, *et al.* Carbon-nanotube sensitized nematic elastomer composites for IR-visible photo-actuation [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(5): 1570-1574.
- [27] WANG M, SAYED S M, GUO L X, *et al.* Multi-stimuli responsive carbon nanotube incorporated polysiloxane azobenzene liquid crystalline elastomer composites [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(2): 663-671.
- [28] NIE Z Z, ZUO B, WANG M, *et al.* Light-driven continuous rotating Möbius strip actuators [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 2334.

作者简介:



侯 燚(1996—),男,湖北孝感人,硕士研究生,2018年于长江大学获得学士学位,主要从事液晶高分子材料的研究,E-mail: 1304534843@qq.com



杨 洪(1980—),男,江苏盐城人,博士,教授,2007年于美国科罗拉多大学博德分校获得博士学位,主要从事功能高分子材料研究,E-mail: yangh@seu.edu.cn



王 猛(1991—),男,江苏盐城人,博士,副研究员,2017年于东南大学获得博士学位,主要从事液晶弹性体材料研究。E-mail: wangm@seu.edu.cn