

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Tilen KANCILJA

**VPLIV VELIKOSTI DELCEV Z OBLIKOVNIM
SPOMINOM NA TERMOMEHANSKE
LASTNOSTI KOMPOZITA IZ POLIMERNO
DISPERGIRANIH TEKOČEKRISTALNIH
ELASTOMEROV**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**VPLIV VELIKOSTI DELCEV Z OBLIKOVNIM
SPOMINOM NA TERMOMEHANSKE
LASTNOSTI KOMPOZITA IZ POLIMERNO
DISPERGIRANIH TEKOČEKRISTALNIH
ELASTOMEROV**

Diplomsko delo

Študent:	Tilen KANCILJA
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	doc. dr. Andraž REŠETIČ

Slovenj Gradec, september 2024

IZJAVA

Podpisani/a Tilen Kancilja izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem svojim staršem, bratu in puncu za vso podporo in spodbudo v času mojega študija.

Posebna zahvala gre tudi mojemu mentorju Andražu Rešetiču, ki me je skozi celoten proces diplomskega dela strokovno usmerjal, mi svetoval in z velikim potrpljenjem pomagal pri oblikovanju diplomske naloge.

Hvala tudi Betki Pohlin, ki je lektorirala moje delo in prispevala k njegovi končni obliki.

POVZETEK

Vpliv velikosti delcev z oblikovnim spominom na termomehanske lastnosti kompozita iz polimerno dispergiranih tekočekristalnih elastomerov

Polimerno dispergirani tekočekristalni elastomeri (PDTKE) so kompozitni material, izdelan iz tekočekristalnih elastomernih mikrometrskih vključkov porazdeljenih in magnetno urejenih v silikonski matriki. Sami tekočekristalni elastomeri (TKE) so mehki pametni material z oblikovnim spominom, odzivnim na spremembo temperature, kar jih naredi izredno primerne za uporabo kot mehki aktuatorji. Kot vključki, TKE privedejo do prenosa enakih termomehaskih (TM) lastnosti na PDTKE kompozit, prednost kompozitov v primerjavi s TKE pa je njihova enostavnejša izdelava, predvsem zmožnost vlivanja v poljubne velikosti in oblike. Velikost TKE vključkov močno vpliva na TM lastnosti kompozitov, kot tudi njihova tekočekristalna urejenost, tj. polidomenska ali monodomenska sestava TKE materiala. V diplomskem delu je s pomočjo mikroskopije predstavljeno določevanje velikostne porazdelitve TKE delcev glede na čas mletja ter raziskava TM odziva iz njih izdelanih PDTKE kompozitov. Prišli smo do ugotovitve, da daljši čas mletja privede do zmanjšanja TM odziva, medtem ko krajši čas ne zagotovi vedno enake porazdelitve velikosti delcev. TM meritve so tudi pokazale, da domenska sestava TKE delcev ne vpliva znatno na odziv PDTKE.

Ključne besede:

Polimerno dispergirani tekočekristalni elastomeri, tekočekristalni elastomeri, oblikovni spomin, velikostna porazdelitev, termomehanske meritve.

SUMMARY

Impact of shape-memory particle sizes on thermomechanical properties of polymer-dispersed liquid crystal elastomer composites

Polymer-dispersed liquid crystal elastomers (PDLCEs) are composite materials made from liquid crystal elastomer (LCE) micro-sized inclusions distributed and magnetically aligned within a silicone matrix. Liquid crystal elastomers (LCEs) themselves are soft smart materials with shape memory properties that respond to temperature changes, making them highly suitable for use as soft actuators. As inclusions, LCEs transfer the same thermo-mechanical (TM) properties to the PDLCE composite. The advantage of composites compared to LCEs lies in their simpler fabrication, especially the ability to cast them into arbitrary sizes and shapes. The size of the LCE inclusions significantly affects the TM properties of the composites, as does their liquid crystal order, i.e., the polydomain or monodomain structure of the LCE material. In this thesis, microscopy was used to determine the size distribution of LCE particles based on milling time, as well as to investigate the TM response of the resulting PDLCE composites. We found that longer milling times lead to a reduction in the TM response, while shorter times do not always ensure uniform particle size distribution. TM measurements also showed that the domain structure of LCE particles does not significantly affect the response of PDLCE.

Keywords:

Polymer-dispersed liquid crystal elastomers, liquid crystal elastomers, shape memory, size distribution, thermomechanical measurements.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Tekoči kristali	3
2.1.1	Faze	3
2.1.2	Vpliv zunanjega polja na ureditev	4
2.2	Nematski direktor	4
2.3	Parameter reda	4
2.4	Tekočekristalni elastomeri	5
2.4.1	Struktura tekočekristalnih elastomerov	6
2.4.2	Monodomenski in polidomenski TKE	7
2.5	Polimerno dispergirani tekočekristalni elastomeri	8
3	EKSPERIMENTALNI DEL	9
3.1	Sinteza tekočekristalnih elastomerov v magnetnem polju	9
3.2	Kriogeno mletje	9
3.3	Mikroskopija s polarizacijskim mikroskopom	11
3.4	Sinteza polimerno dispergiranih tekočekristalnih elastomerov	14
3.5	Termomehanska analiza	15
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	18
4.1	Optična mikroskopija	18
4.2	Termomehanska analiza polimerno dispergiranih tekočekristalnih elastomerov	22
5	SKLEP	28
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	29
	SEZNAM SLIK	31
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	32
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	33

1 UVOD

Pametni materiali so napredni materiali, ki se odzivajo na zunanje dražljaje, kot so svetloba, temperatura, hidracija ipd. Odzivi teh materialov se lahko kažejo v obliki spremembe optičnih, mehanskih ali drugih lastnosti. Med mehke pametne materiale sodijo polimeri z oblikovnim spominom ter tekočerkristalni elastomeri. Prvi predvsem temeljijo na izkoriščanju tvorjenja in razgradnje kristalitov v polimerni mreži, pod in nad temperaturo steklastega prehoda (T_g), za zapis in relaksacijo njihove oblike [1]. Tekočerkristalni elastomeri medtem združujejo elastičnost polimerov in anizotropne ter samoureditvene lastnosti tekočih kristalov [2]. To jim omogoča, da ob segrevanju spremenijo obliko, ko se vsebovana tekočerkristalna urejenost s temperaturo poruši, in se vrnejo nazaj v prvotno obliko, ko se ta z ohlajanjem ponovno vzpostavi.

Kljub izjemnim lastnostim imajo tekočerkristalni elastomeri nekaj pomembnih pomanjkljivosti, med katerimi je tudi njihova kompleksna sinteza. Proces izdelave TKE običajno zahteva velike količine topil ali pa se nanaša na UV polimerizacijo, kar omejuje njihovo sintezo na preproste oblike, predvsem na 2D-sisteme v obliki trakov ali tankih plasti [3]. PDTKE predstavljajo eno od rešitev za te težave [4]. Ti kompoziti so sestavljeni iz mikrometrskih tekočerkristalnih elastomerov, ki so magnetno urejeni v silikonski matriki. Prednost PDTKE v primerjavi s čistimi TKE je njihova enostavnejša izdelava, saj se jih lahko vliva in oblikuje v poljubne velikosti in oblike, podobno kot silikonske zmesi. Da se PDTKE kompoziti lahko TM deformirajo, morajo biti TKE delci v njih tudi ustrezno smerno urejeni tako, da njihova smer TM odziva kaže v enako smer. Samo tako bo kolektivni TM odziv delcev zadosti velik, da lahko deformira celotni PDTKE. To ureditev dosežemo s tem, da PDTKE suspenzijo polimeriziramo v zunanjem magnetnem polju. Tekočerkristalni red v TKE delcih je namreč dovzeten na magnetno polje in povzroči, da se delci hitro obrnejo v smeri polja, po polimerizaciji pa se njihova ureditev ohrani. Z magnetnim poljem torej lahko nadzorujemo smer končne deformacije PDTKE. Velikost TKE delcev je ključnega pomena pri pripravi PDTKE, saj manjši delci omogočajo večji vnos teh v kompozit, kar privede do večjega prenosa TM lastnosti na sicer TM inertno silikonsko matriko. Manjši delci vsebujejo tudi večjo urejenost vsebovanih tekočerkristalnih molekul (vsebujejo monodomensko tekočerkristalno urejenost), kar jim tudi omogoča večji TM odziv. V primeru, da delci ne vsebujejo dobro urejene tekočerkristalne porazdelitve (so polidomenski), se njihov TM odziv znatno zmanjša.

Kako ti parametri vplivajo na končni TM odziv PDTKE kompozitov, še ni bilo povsem določeno. Cilj tega diplomskega dela je torej raziskava vpliva porazdelitve velikosti delcev na končni termomehanski odziv tekočerkristalnih elastomerov ter vpliv njihove materialne strukture, tj. monodomenska ali polidomenska tekočerkristalna urejenost. Predpostavljamo, da je porazdelitev velikosti delcev odvisna od časa mletja, kjer naj bi daljši čas mletja proizvedel manjše delce, medtem ko je predviden termomehanski odziv odvisen od materialne strukture, pri čemer imajo PDTKE iz mletega monodomenskega TKE večji odziv.

V raziskavi smo za določanje velikostne porazdelitve delcev najprej izvedli kriogensko mletje mešanice tekočekristalnega elastomera (TKE) in silikona, ki služi kot matrika. To suspenzijo smo mleli v več časovnih korakih, med katerimi smo s pomočjo polarizacijskega optičnega mikroskopa določili statistično analizo velikostne porazdelitve delcev. Zatem je iz pridobljenih suspenzij sledila priprava PDTKE, kjer smo s pomočjo naprave za termomehansko analizo domače izdelave raziskali vpliv velikostne porazdelitve delcev na TM odziv PDKTE. To smo storili za mlete monodomenske TKE z dobro definirano tekočekristalno ureditvijo, kot za polidomenske TKE, ki so sestavljeni iz več, med seboj neurejenih tekočekristalnih domen. S tem smo tudi preverili vpliv velikosti delcev na ohranitev lastne domenske strukture in kako ta vpliva na končni TM odziv PDTKE kompozita.

2 TEORETIČNI DEL

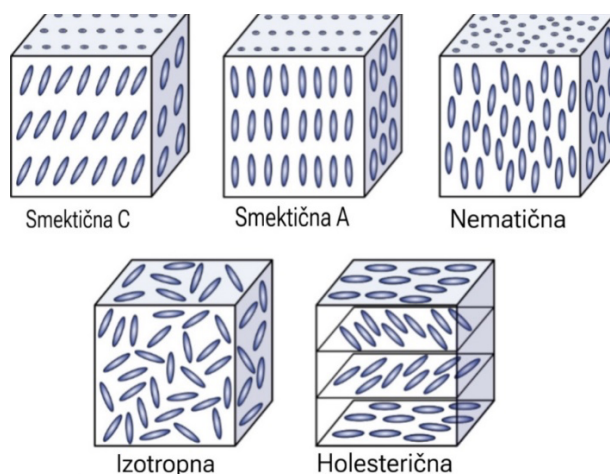
2.1 Tekoči kristali

Tekoči kristali (TK) so posebni materiali, ki združujejo lastnosti tekočin in trdnih snovi. Ti materiali se lahko prosto gibljejo kot tekočine, hkrati pa imajo nekatere lastnosti trdnih snovi, kot je dolgoročni red v orientaciji njihovih molekul. Na orientacijski red lahko vplivamo z zunanjimi dejavniki, kot so temperatura, električno in magnetno polje [2, 5]. Zaradi samourejevalnih lastnosti imajo TK neobičajne optične lastnosti. Ena od teh je dvolomnost, kjer se svetloba na TK lomi pod različnimi koti vzdolž in pravokotno na dolgo os TK molekule, kar tudi privede do polariziranosti svetlobe glede na smer TK urejenosti. To se predvsem izkorišča za uporabo TK v tekočokristalnih displejih in senzorskih napravah [6].

2.1.1 Faze

Ureditev tekočih kristalov delimo na tri glavne faze, in sicer nematično, smektično in holesterično, kot je prikazano na spodnji sliki (slika 1). Najpogostejša je nematična faza, kjer so molekule poravnane vzporedno, vendar brez ureditve v prostoru. Smektična faza ima bolj urejeno strukturo. Tu so molekule razporejene v slojih, pri čemer so v vsakem sloju orientacijsko urejene. Smektična faza se deli še na dva dela, in sicer smektična A in smektična C-faza, odvisno od nagiba molekularne orientacije med plastmi. Holesterična faza, znana tudi kot kiralna nematična faza, pa ima spiralno ureditev molekul, kjer se smer spreminja vzdolž osi, kar povzroča periodično spremembo orientacije [2, 7]. Večjo urejenost dosežemo pri nižjih temperaturah, medtem ko pri višjih temperaturah toplotna nihanja uničijo red v sami molekuli. Za TK brez orientacijske ureditve pravimo, da so v izotropni fazi.

V diplomu se bomo osredotočili predvsem na nematsko fazo, saj preučevani tekočokristalni elastomeri vsebujejo tekočokristalne komponente, ki s temperaturo prehajajo samo med nematsko in izotropno fazo.



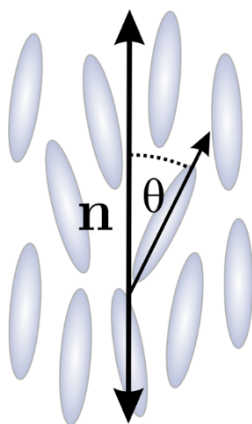
Slika 1: Različne faze tekočih kristalov [5]

2.1.2 Vpliv zunanjega polja na ureditev

Tekoči kristali imajo edinstveno lastnost, da se lahko njihova ureditev molekul spremeni pod vplivom zunanjega polja, kot sta električno ali magnetno polje. Zunanje polje povzroči premik in orientacijo molekul TK, tako da se molekule poravnajo v smeri polja. V nematski fazi se molekule orientirajo vzdolž smeri polja, kar zmanjšuje prosto energijo sistema. Vpliv zunanjega polja je ključnega pomena za številne aplikacije, kot so preprosti LCD-zaslони, kjer električno polje spreminja orientacijo TK in s tem njihove optične lastnosti. V našem primeru zlasti izkoriščamo magnetno polje za urejanje TKE delcev v kompozitih, saj se ti v magnetnem polju zavrtijo tako, da je njihov nematski red poravnan vzdolž polja [2].

2.2 Nematski direktor

Nematski direktor je vektor, ki opisuje povprečno smer poravnave dolgih osi molekul v nematični TK fazi (slika 2). Molekule v nematični fazi so podolgovate in se nagibajo k vzporedni poravnavi, čeprav nimajo urejenosti glede na položaj. Direktor označuje to povprečno smer poravnave in je ključen za opisovanje optičnih in drugih anizotropnih lastnosti nematskih TK. Direktor nima orientacije in se obravnava enako v obeh smereh, kar pomeni, da sta smeri $\mathbf{n}$ in $-\mathbf{n}$ ekvivalentni. Ta lastnost je ključnega pomena pri analizi odziva nematskih TK na zunanje polje [7].



Slika 2: Orientacija molekul glede na direktor $\mathbf{n}$. Nagib molekul glede na direktor je prikazan s kotom θ [5].

2.3 Parameter reda

Parameter reda S opisuje stopnjo urejenosti molekul v TK. V izotropni fazi, kjer so molekule naključno razporejene, je parameter reda enak nič. V nematični fazi, kjer se molekule povprečno usmerijo v isto smer, pa je parameter reda večji od nič in odraža stopnjo te usmerjenosti. Vrednost parametra reda se giblje od 0 v izotropni fazi do 1 v popolnoma urejeni fazi. Na splošno parameter reda izraža, kako zelo TK molekule odstopajo od splošne nematske urejenosti [2]. Enačba parametra reda se zapiše kot (enačba 1):

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

pri čemer je:

- S - nematski parameter reda,
- θ - kot med nematskim direktorjem in posamezno TK molekulo.

Lomljeni oklepaji nakazujejo izračun povprečne vrednosti po vseh molekulah v sistemu. V primeru PDTKE lahko določimo dodatni parameter reda, ki opisuje orientacijsko ureditev TKE delcev v kompozitu. Oba parametra sta si splošno matematično enaka, če je le nematski red v TKE delcih dobro definiran, tj. TKE delci so monodomenski.

2.4 Tekočekristalni elastomeri

Tekočekristalni elastomeri so mehki materiali, ki združujejo lastnosti tekočih kristalov in elastomerov. Tekoči kristali so znani po svoji sposobnosti urejanja molekul v določeno smer, medtem ko so elastomeri polimerni materiali, ki so izredno prožni in se lahko raztezajo ter nato vrnejo v prvotno obliko. Elastičnost TKE izhaja iz njihove strukture, kjer so TK molekule vgrajene v elastično polimerno mrežo. Ta struktura omogoča, da se material lahko prožno razteza in krči, podobno kot guma, hkrati pa ohranja samourejevalne lastnosti tekočih kristalov. Te se v TKE zato še vedno spontano urejajo, v našem primeru v nematsko fazo. Samourejanje prav tako prispeva k njihovi mehanski trdnosti in dolgotrajni stabilnosti, saj omogoča, da se struktura materiala spontano obnovi po odstranitvi zunanjih obremenitev [2, 7].

Združitev teh dveh lastnosti v TKE omogoča ustvarjanje materialov, ki se preoblikujejo po izpostavitvi zunanjemu dražljaju, kot je na primer povišana temperatura ali obsevanje z UV svetlobo, ter se vrnejo nazaj v prvotno obliko, ko dražljaj umaknemo. Deformacija TKE nastane zaradi porušitve nematskega tekočekristalnega reda v izotropno stanje, kar privede do skrčitve materiala v smeri prej vzpostavljenega nematskega reda. Zaradi elastičnosti sedaj deformirane polimerne mreže, pa se po umiku dražljaja TKE povrne nazaj v prvotno obliko. Medtem se nematski red v TKE tudi ponovno vzpostavi [2].

Zaradi reverzibilnega preoblikovanja je ena izmed glavnih prednosti TKE njihova sposobnost delovanja kot mehanski aktuatorji in senzorji. Zaradi njihove občutljivosti na zunanje dražljaje lahko TKE delujejo kot aktuatorji, ki pretvarjajo te dražljaje v mehanske premike. To je še posebej uporabno v robotiki, kjer so potrebni natančni in odzivni premiki, ter v medicinski opremi, kjer lahko TKE omogočajo nove možnosti za natančno manipulacijo in delovanje. Poleg tega lahko delujejo kot senzorji, ki zaznavajo spremembe v okolju in se nanje odzivajo s spremembo svoje oblike ali drugih fizikalnih lastnosti. Med najbolj obetavnimi aplikacijami TKE pa je uporaba v mikrorobotiki. TKE omogočajo izdelavo majhnih, natančno nadzorovanih struktur, ki lahko delujejo kot pogonski sistemi za mikrorobote. To je še posebej pomembno v

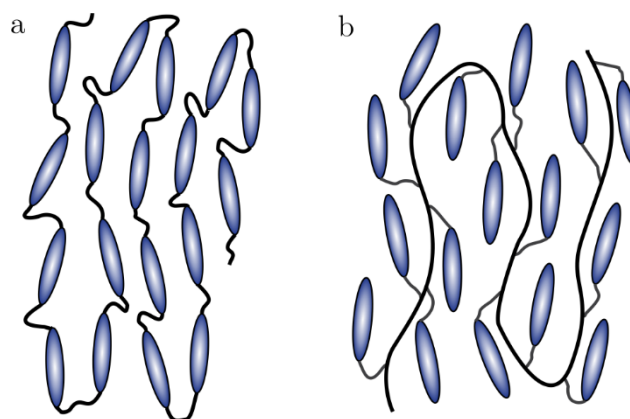
biomedicinskih napravah, kjer so potrebni majhni in natančni aktuatorji za izvajanje kompleksnih nalog [8, 9]. V medicini se lahko uporabljajo tudi za razvoj novih vrst biozdružljivih materialov, ki se lahko prilagajajo telesnim pogojem ali za dostavo zdravil, kjer sprememba oblike pomaga pri nadzorovanem sproščanju zdravilnih učinkovin. Zaradi svoje sposobnosti spreminjanja optičnih lastnosti ob mehanskem obremenjevanju ali obsevanju s svetlobo so TKE primerni za uporabo v optičnih napravah, kot so prilagodljive leče in optični modulatorji. Primerni so za uporabo v mikrofluidnih sistemih, kjer lahko aktivirajo mikroskopske ventile in črpalke, kar omogoča nadzor nad pretokom tekočin na mikroskopski ravni. Raziskave pa kažejo na potencial uporabe TKE v pametnih tekstilnih materialih, ki lahko spreminjajo svoje lastnosti (kot so barva in prepustnost) kot odziv na zunanje dražljaje [10].

TKE še niso povsem uporabni v vseh naštetih aplikacijah, predvsem zaradi njihove zapletene sinteze, saj je poleg težkega oblikovanja (omejeno zaradi večjih količin topil ali zaradi kratke prodornosti UV svetlobe v material med svetlobno polimerizacijo) treba še vpeljati postopek ureditve tekočerkristalnega reda z zunajim poljem ali mehanskim raztezanjem, če želimo imeti termomehanski odziv materiala. To pomeni, da so materiali večinoma narejeni v tankih plasteh in omejenih oblikah ali pa jih moramo 3D printati v zapletene strukture, kar pa onemogoča izdelavo večjih količin materiala in omejuje morebitno masovno izdelavo.

2.4.1 Struktura tekočerkristalnih elastomerov

Strukturno gledano, TKE vsebujejo polimerne verige, ki so lahko glavno verižne ali stransko verižne, prikazano na sliki spodaj (slika 3).

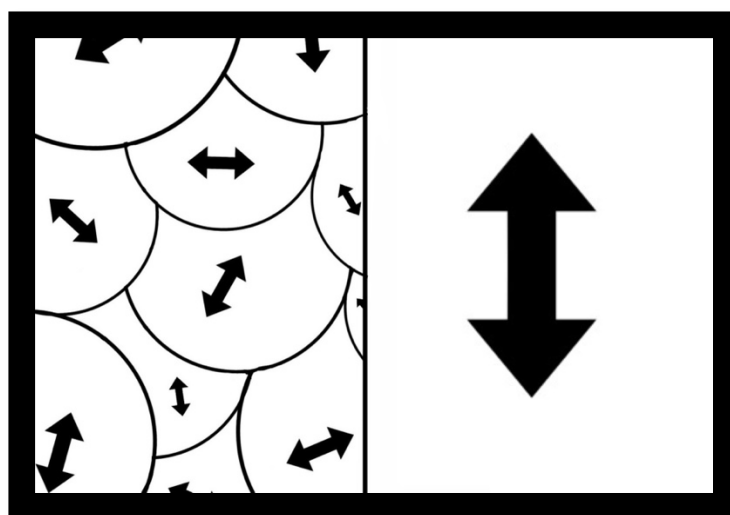
Za glavno verižne TKE je značilno, da so TK molekule del polimerne hrbtenice, kar lahko poveča togost in anizotropijo materiala. Višja anizotropija urejenosti TK molekul pripomore k višjim TM odzivom, zato se lahko glavno verižni TKE skrčijo tudi do dolžine štirikrat manjše od začetne. Po drugi strani pa je zaradi togosti teh struktur težje doseči zadostno fleksibilnost, ki je potrebna za elastičnost materiala. Stransko verižni TKE, kjer so TK molekule pritrjene na fleksibilno hrbtenico preko stranskih verig, imajo prednosti v večji fleksibilnosti. TK molekule se lahko prosto rotirajo okoli svoje pritrditve, kar omogoča boljšo prilagodljivost in izboljšano elastičnost materiala. Takšni elastomeri so pogosto bolj primerni za doseg viskoelastičnih lastnosti, a imajo znatno manjši TM odziv v primerjavi z glavno verižnimi TKE [2, 5]. V diplomu smo sintetizirali in preučevali samo stransko verižne TKE.



Slika 3: Glavnoverižni TKE (a) in stransko verižni TKE (b) [5]

2.4.2 Monodomenski in polidomenski TKE

Monodomenski TKE imajo enoten nematski direktor skozi celoten material, kar pomeni, da so tekočerkristalne molekule orientirane v enaki smeri po celotnem vzorcu (slika 4 desno). Ta enotna orientacija omogoča monodomenskim TKE, da pokažejo izrazite anizotropne lastnosti. Na primer, lahko kažejo bistveno različne mehanske in optične lastnosti vzdolž različnih smeri. Zaradi teh lastnosti so monodomenski TKE izjemno uporabni v aplikacijah, kjer je potrebna visoka stopnja nadzora nad materialnimi lastnostmi, kot so aktuatorji in senzorji. Polidomenski tekočerkristalni elastomeri imajo več domen (slika 4 levo), znotraj katerih so tekočerkristalne molekule usmerjene enotno, vendar so te domene orientirane naključno glede na druga drugo. To pomeni, da ima material v povprečju izotropne lastnosti, čeprav so posamezne domene anizotropne. V primerjavi z monodomenskimi so lažji za proizvodnjo, saj ni potrebno nadzirati orientacije skozi celoten material. Kljub temu pa lahko kažejo zapletene mehanske odzive na zunanje vplive, ker se lahko posamezne domene premikajo in rotirajo neodvisno [5].



Slika 4: Polidomenski TKE (levo), monodomenski TKE (desno). Puščice predstavljajo nematske direktorje.

2.5 Polimerno dispergirani tekočekristalni elastomeri

Polimerno dispergirani tekočekristalni elastomeri so kompozitni materiali, sestavljeni iz mehke elastomerne matrice, kot je polidimetilsiloksan (PDMS), v kateri so vgrajeni tekočekristalni elastomeri v obliki mikroskopskih delcev. Ti delci delujejo kot koloidni vključki (dopanti), ki material naredijo termomehansko aktiven, ko so vsi delci smerno urejeni tako, da njihov nematski direktor kaže v isto smer. Ta smer narekuje tudi njihovo smer deformacije oziroma skrčka. Delce usmerimo tako, da PDTKE disperzijo izpostavimo vplivom magnetnega polja pred zamreževanjem. Po zamreževanju se njihova orientacija za stalno ohrani. Po ponovnem gretju se tako urejeni delci kolektivno skrčijo v isti smeri, ta deformacija pa se prenese na celotni kompozit, ki se prav tako skrči v smeri ureditve. Ta metoda priprave PDTKE odpravlja potrebo po mehanski manipulaciji med strjevanjem za urejanje tekočekristalne anizotropnosti in omogoča oblikovanje mehkih, termomehansko aktivnih predmetov različnih oblik [4]. To omogoča njihovo praktično uporabo v prihodnjih aplikacijah, npr. umetnih mišicah za človeško telo [11, 12].

Same TKE vključke preprosto pridobimo z mletjem monodomenskih ali polidomenskih TKE, ti pa po mletju zadržijo predhodno strukturo TKE materiala. Sinteza polidomenskega TKE materiala zahteva samo mešanje komponent in polimerizacijo pri povišani temperaturi. Dejstvo, da so polidomenski TKE delci po tekočekristalni urejenosti ekvivalentni monodomenskim, pomeni, da se lahko izognemo zelo nepraktični sintezi samega monodomenskega TKE materiala, kar naredi postopek priprave PDTKE še toliko preprostejši [5].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Sinteza tekočekristalnih elastomerov v magnetnem polju

»Za naše raziskave smo pripravili nematske stransko-verižne TKE. Taki monodomenski TKE imajo nematsko-izotropni prehod pri 352 K, njihova dolžina pa se pri prehodu skrči za približno 40 %. Njihov modul je odvisen od temperature in se giblje od 200 kPa pri sobni temperaturi, 110 kPa v nematski fazi in 210 kPa v izotropni fazi« [11].

Sinteza polidomenskih tekočekristalnih elastomerov se pripravi tako, da se vmeša 1 mmol polimerne mreže (hidroksimetil-polisiloksan, proizvajalca Sigma-Aldrich), 15 %mmol V1 zamreževala (1,4-bis (undec-10-en-1-iloksi) benzen, proizvajalca TCI chemicals) in 85 % mmol tekočega kristala oziroma mezogena (4-metoksifenil 4-(but-3-en-1-iloksi) benzoat, proizvajalca TCI chemicals) v 2 mL brezvodnega toluena. Zmesi se doda 30 μ l katalizatorja (71 mmol/l raztopine dikloro (1,5-ciklooktadien)platine (II), proizvajalca Fischer Scientific, v CH_2Cl_2) in se jo sfiltrira v dve teflonski kivetki. Odprte kivetke se postavi v pečico segreto na 70 °C in pusti čez noč. Naslednji dan se iz kivet odstrani nastali TKE material, nareže na tanke koščke in postavi nazaj v pečico pri 70 °C za 24 ur, da toluen popolnoma izhlapi.

Monodomenski TKE so bili pripravljeni na popolnoma enak način, le da so bile kivetke nameščene na JMR sondo, ki se jo vstavi v JMR magnet segret na 70 °C. Uporabljen magnet je bil super prevodni magnet z močjo 12 T (Bruker Advance III 500 MHz visokoločljivostni trdni JMR spektrometer). Polimerizacija poteka čez noč, nakar se TKE material odstrani, nareže na tanke koščke in se jih suši v pečici na 70 °C za dodatnih 24 ur. V tako pripravljenem materialu se tekočekristalne komponente zaradi prisotnega magnetnega polja formirajo v večje nematsko urejene domene. »Te so dokazano večje od delcev, ki jih pridobimo že z ročnim mletjem TKE materiala (velikostni red nekaj 100 μ m), zato smatramo tak material in pridobljene delce kot monodomenske« [4, 13].

3.2 Kriogeno mletje

CryoMill Retsch je naprava za izvajanje kriogenkega mletja, tj. mletje s prisotnostjo tekočega dušika, primerno za mletje zelo mehkih snovi, ki jih z običajnimi postopki ne moremo. Naprava deluje tako, da tekoči dušik kroži skozi zaprt sistem do držala za posodo za mletje, kjer jo po zunanosti ohlaja. Posoda za mletje vsebuje vzorec in mlinsko kroglico, med delovanjem pa posoda radialno niha v vodoravnem položaju, kar povzroči udarjanje mlinskih kroglic v material vzorca na zaobljenih koncih posode, ki se zdrobi v prah. Posoda za mletje se ves čas pred in med postopkom kriogenkega mletja hladi s tekočim dušikom iz vgrajenega hladilnega sistema. Naslednja slika (slika 5) prikazuje kriogeni mlin, ki smo ga uporabljali.



Slika 5: Kriogeni mlin znamke Retsch

Priprava vzorcev za mletje je potekala tako, da smo s skalpelom narezali TKE na milimetrske koščke in natehtali potrebno količino. Koščke smo prenesli v posodo za mletje (v tem primeru je to bila 35 ml posoda) in dodali tekoči silikon oziroma PDMS (polidimetilsiloksan – Sylgard® 184 Silicon Elastomer Kit, proizvajalca Dow Corning). Silikon smo dodali tako, da smo posodico s silikonom postavil na analizno tehtnico in pričeli z odvzemanjem silikona in ga v potrebnem masnem razmerju za določeni eksperiment vnesli naravnost v posodico za mletje. Izkaže se, da moramo TKE material mleti skupaj s PDMS za učinkovito disperzijo delcev v silikonski matriki, »drugače se posamezno mleti TKE delci ne vmešajo dobro v PDMS, kar negativno vpliva na končni TM odziv kompozitov« [5]. Posodo za mletje smo na koncu zaprli in dobro pretresli. To storimo, da se vzorec lepo porazdeli po steni posode in okoli kroglice za mletje v njej.

Potrebna razmerja med TKE materialom in silikonom smo računali po enačbi 2:

$$m_B = m_{TKE} \left(\frac{1}{w_{TKE}} - 1 \right) \quad (2),$$

pri čemer je:

- w_{TKE} - masni delež tekočerkristalnih elastomerov,
- m_{TKE} - masa tekočerkristalnih elastomerov (mg),
- m_B - masa silikona PDMS (mg).

Kot primer, smo za začetna poskusna mletja (ta niso bila uporabljena v meritvah v diplomski) predvideli masno razmerje TKE pri $w_{TKE} = 0,55$. Za to smo natehtali 149,6 mg TKE-ja in po izračunu dodali 122,4 mg PDMS.

Samo mletje je potekalo tako, da smo posodo za mletje pritrdili v držalo ter zagotovili dovod tekočega dušika. To smo naredili tako, da smo najprej zaprli ventil za odzračevanje, nato odprli ventil za dovod tekočega dušika do mlina in nazadnje odprli še ventil za samodejno vzpostavljanje tlaka v jeklenki z dušikom. Pozorni smo morali biti na tlak v jeklenki, ki je moral imeti pred in med samim procesom optimalnih 0,75 bara pritiska. Tega smo uravnavali z reguliranjem ventila za vzpostavljanje tlaka. Mletje smo nato izvedli na predhodno nastavljenih parametrih, ki so bili za vsako mletje vedno enaki.

Parametri kriogenskega mletja:

- en cikel mletja,
- avtomatsko predhlajenje (pre-cooling) pri 5 Hz,
- mletje (milling) pri 30 Hz.

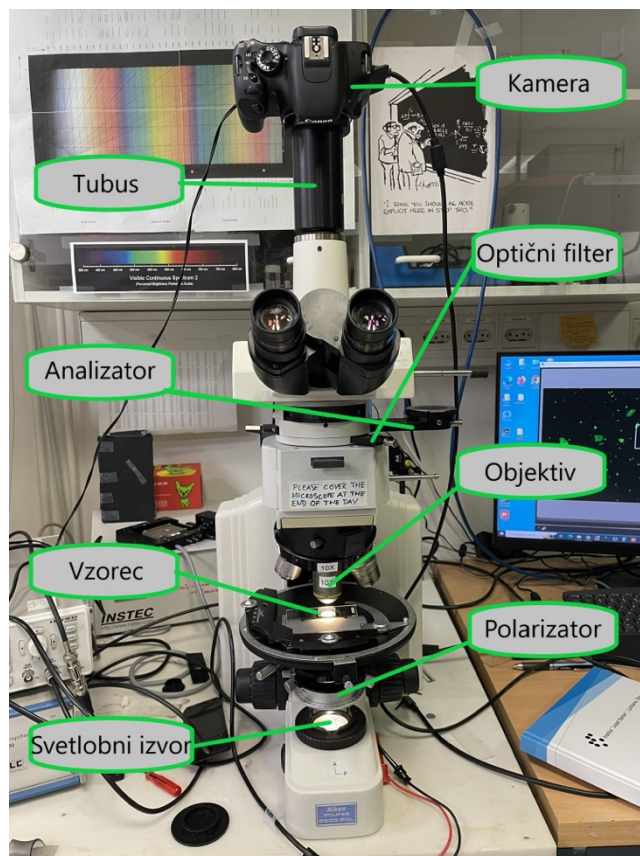
Po zaključenem mletju je bilo potrebno počakati, da se posoda za mletje segreje do primerne temperature za delo, nakar smo iz nje odstranili primerno količino zmletega vzorca.

3.3 Mikroskopija s polarizacijskim mikroskopom

Za potrebe mikroskopije smo PDTKE suspenzijo mleli v več zaporednih časovnih intervalih, med katerimi smo iz posode vzeli 1 mg do 2 mg vzorca za namen mikroskopije, ostali vzorec pa z lopatico postrgali s sten in v sami posodi rahlo premešali. S tem se prepreči morebitno slabo prihodnje mletje, saj se zaradi rahlega topljenja ohlajenega silikona med mletjem tvori plast suspenzije po celotni steni posode, ki pa se ne melje tako učinkovito. Odvzetemu vzorcu smo ponovno dodali približno 100 mg PDMS. Naš vzorec se je ob mešanju na urnem steklu lepo razporedil v homogeno zmes, koncentracija delcev pa se je primerno zmanjšala za opazovanje pod mikroskopom.

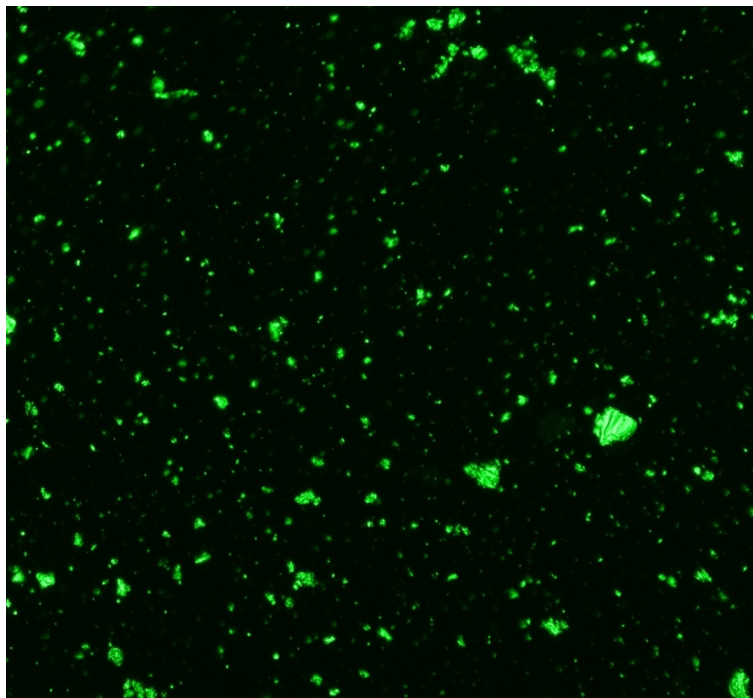
Mikroskopijo smo opravljali na polarizacijskem mikroskopu znamke Nikon (slika 6). Mikroskop ima univerzalni okvir, ki je zasnovan tako, da lahko sprejme različne nastavke za analitično in kvantitativno mikroskopiranje s polarizirano svetlobo. Mikroskopija s polarizirano svetlobo velja za kontrastno metodo, ki med drugim omogoča oceno tridimenzionalnih struktur in sestave anizotropnih vzorcev, tj. informacij, ki jih z opazovanjem z nepolarizirano svetlobo ne moremo pridobiti. Anizotropni materiali so »smerno odvisni«, kar pomeni, da je njihovo obnašanje odvisno od smeri. Tak primer so tekoči kristali, ki zaradi orientacijske samourejenosti polarizirajo svetlobo v smeri ureditve tekočokristalnih molekul. Poleg analize topoloških lastnosti in urejenosti v tekočih kristalih in TKE nam v našem primeru uporaba

polarizirane svetlobe omogoča vzpostavitev visokega kontrasta med ozadjem in anizotropnimi TKE delci, kar je idealno za kontrastno analizo velikosti delcev.



Slika 6: Mikroskop Nikon Eclipse E600 POL

Polarizacijski mikroskop vsebuje dva polarizatorja, t. i. polarizator in analizator, med njima pa je postavljen vzorec na vrteči mizi. Svetloba najprej potuje skozi polarizator, ki jo polarizira pravokotno na smer analizatorja. V tej konfiguraciji analizator ne prepušča svetlobe. Če med njiju postavimo monodomenski TKE material, ta spremeni polarizacijo svetlobe, tako da postane vidna pod različnimi koti. Največjo intenziteto svetlobe opazimo pod kotom 45° glede na polarizator in analizator. V opazovani TKE zmesi so zato delci, ki ne ležijo vzporedno s polarizatorjema, kontrastno dobro ločeni od ozadja, kot je prikazano na sliki (slika 7).



Slika 7: TKE vidni pod polarizacijskim mikroskopom

Samo mikroskopiranje je izgledalo tako, da smo pripravljeno zmes z lopatico nanесли na objektno steklo in ga razporedili po sredini tega. Nanj smo nato položili še krovno steklo in pripravljen vzorec pritrdili na mikroskopsko mizico. Za opazovanje vzorcev se je uporabljalo 10-kratno povečavo, slike pa smo posneli z digitalno kamero, pritrjeno na tubus, ki sliko še dodatno poveča z 2,3-kratno povečavo. Pri slikanju smo uporabil tudi filter, ki prepušča samo ozek spekter zelene svetlobe. Delci se zato manj bleščijo, to pa nam je omogočalo lažje opazovanje in analiziranje velikosti delcev. Z mikrometrskim in makrometrskim vijakom smo pred vsakim posnetkom izostrili sliko, da je ta vsebovala večje število izostrenih delcev, ter posneli 10 slik z različnih delov opazovanja.

Slike se je nato analiziralo s pomočjo programa »ImageJ«, s katerim smo pridobili število in površino delcev. Da smo to dosegli, smo predhodno izračunali velikost posameznega piksla na zajeti sliki. To smo izračunali po enačbi 3:

$$p_{\text{slika}} = \frac{p_{\text{CCD}}}{Z_{\text{skupaj}}} \quad (3),$$

pri čemer je:

- p_{slika} - velikost piksla zajete slike pri dani povečavi,
- p_{CCD} - velikost piksla na digitalni kameri,
- Z_{skupaj} - velikost skupne povečave.

Za vrednost p_{CCD} smo vzeli vrednost 4,29 μm , kar je velikost piksla na CCD-kameri digitalnega fotoaparata, povzeta iz opisa karakteristik uporabljenega fotoaparata CANON 550D. Program »ImageJ« glede na razliko kontrasta delcev in ozadja, sešteje

število pikslov v posameznem delcu in na podlagi podatka velikosti piksla iz enačbe 3 izračuna njegovo površino. Podatke se nato analizira v programu »Microsoft Excel«, s katerimi smo ustvarili histograme površin delcev v zajetih slikah.

3.4 Sinteza polimerno dispergiranih tekočerkristalnih elastomerov

Magnet za jedrsko magnetno resonanco (JMR) smo uporabljali le za orientacijsko ureditev TKE delcev v suspenziji in polimerizacijo le-te v TKE kompozite. Tekočerkristalna ureditev v TKE delcih je namreč občutljiva na magnetno polje, v katerem se tekočerkristalne molekule uredijo vzporedno z zunanjim magnetnim poljem. Ker imajo TKE delci že v njih zapisano tekočerkristalno ureditev, se v močnem magnetnem polju (v tem primeru 12 T) celotni delci zavrtijo tako, da njihova tekočerkristalna ureditev kaže v smeri polja. TKE delci se s temperaturo krčijo v isti smeri kot njihova tekočerkristalna ureditev, tako pripravljen kompozit pa se zaradi kolektivnega krčenja vsebovanih, magnetno orientiranih, delcev posledično tudi termomehansko krči v isti smeri.

Za pripravo PDTKE suspenzije smo tekočerkristalne elastomere najprej zmelili v kombinaciji s PDMS matriko na mikrometrške delce. Masno razmerje med TKE in PDMS je bilo vedno 1 : 1, oziroma je zmes vsebovala $w_{\text{TKE}} = 0,50$ masnega deleža TKE delcev. Pridobljeno zmes smo po mletju vedno segreli na grelni plošči na 90 °C in jo dobro premešali. »Tako zagotovimo dobro razporeditev TKE delcev v PDTKE suspenziji« [5]. Za pripravo vzorca smo običajno vzeli od 60 do 80 mg prvotne zmesi in ji dodali zamreževalca (zamreževalna komponenta od uporabljenega silikona Slygard 184) v razmerju 45 : 1 (enačba 4), dobro premešali in vstavili v eksikator, kjer s pomočjo pretoka vode ustvarimo delni vakuum. Postopek vakuumiranja se je ponovil vsaj trikrat. Z vakuumom smo se želeli znebiti zračnih mehurčkov v zmesi. Zatam smo narezali teflonsko folijo, katero smo zvili ter vstavili v stekleno 3-centimetrovsko cevko, da je zadržala cilindrično obliko. V pripravljeno formo smo z lopatico previdno vnašali zmes, da ni prišlo do ponovnega nastanka zračnih mehurčkov. Cevko smo nato s teflonskim trakom zatesnili na obeh straneh.

$$V_h = \frac{m_B}{45 \times \rho_h} \quad (4),$$

pri čemer je:

- m_B - masa PDMS (mg),
- V_h - količina zamreževalca (μL),
- ρ_h - gostota zamreževalca ($\text{mg}/\mu\text{L}$).

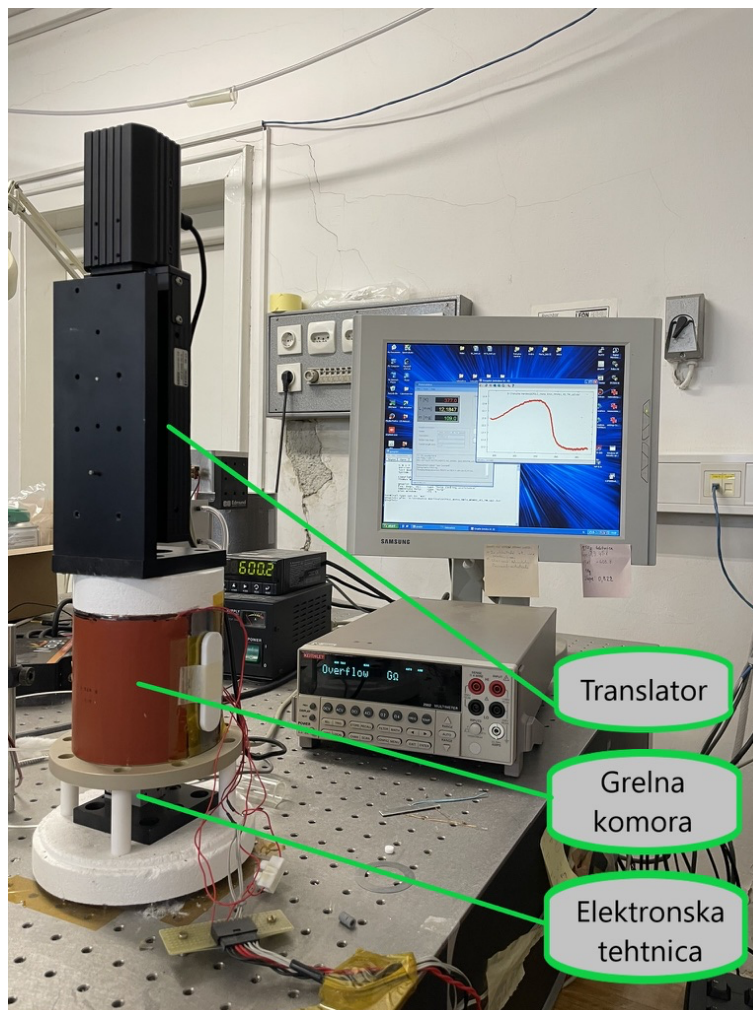
Predhodno se je komoro v JMR magnetu skupaj z vstavljenjo sondo segrelo na 320 K. S tem smo preprečili čakanje na zakasneli dvig temperature pri vnosu samega vzorca v magnet. Ko je bil vzorec pripravljen, smo iz JMR-ja vzeli sondo ter nanjo pritrdili vzorec tako, da je cilindrična forma z dolgo osjo vzporedna z magnetnim poljem v JMR. Sondo smo vstavili nazaj v magnet in čez noč pri temperaturi 320 K pustili, da se vzorec

uredi in polimerizira. »Postopek opravljamo v JMR-ju zaradi magnetnega polja in tako se pred samim postopkom polimerizacije TKE delci že v nekaj sekundah uredijo v smeri polja« [5]. Za uspešno termomehansko aktivnost kompozita morajo biti TKE smerno poravnani, tj. njihovi nematski direktor, ki opisuje smer notranje tekočerkristalne ureditve, mora biti usmerjen v isto splošno smer, sicer PDTKE ostane termomehansko inerten. To pomeni, da se obnaša kot običajen elastomer in se njegova dolžina ne skrči z višanjem temperature.

S tem postopkom smo pripravili PDTKE vzorce cilindrične oblike, ki so se po segrevanju reverzibilno skrčili v smeri urejenosti vsebovanih TKE delcev, tj. po dolžini cilindričnega vzorca.

3.5 Termomehanska analiza

Za določanje termomehanskega odziva pripravljenih PDTKE vzorcev smo uporabljali ekstenzometer – na inštitutu narejeni napravi za izvajanje termomehanskih meritev (slika 8). Ekstenzometer je posebno prilagojen za opravljanje meritev termomehanskih lastnosti in opravljanja nateznih preizkusov tekočerkristalnih elastomerov in ostalih mehkih materialov z Youngovim modulom manjšim od ≈ 100 MPa. Naprava je sestavljena iz grelnice komore, v kateri je vpet vzorec med dvema nosilcema. Spodnji nosilec je pritrjen na elektronsko tehniko, ki zaznava spremembo sile v obeh smereh (natezanje in kompresija, ločljivost $>10^{-4}$ mg), zgornji nosilec pa je pritrjen na translator, ki skrbi za poganjanje in zaznavanje premikov (ločljivost $>10^{-1}$ μm). Princip delovanja je enak običajnim napravam za termomehansko analizo. Pri merjenju termomehanskih lastnosti naprava meri odziv materiala na spremembo temperature, pri nateznem preizkusu pa s translatorjem raztegujemo ali stiskamo vzorec in medtem merimo premik zgornjega nosilca in zaznavamo spremembo sile na tehnicu.



Slika 8: Naprava za merjenje termomehanskih lastnosti domače izdelave

Nosilci so dveh oblik, vzorce lahko vpnemo v klešče ali pa jih prilepimo na površini valjastih nosilcev, odvisno od oblike vzorca in vrste eksperimenta (natezanje ali stiskanje). Zaradi cilindrične oblike vzorcev se je tokrat uporabljala tehnika z lepljenjem vzorca na nosilce z valjastim koncem. Pri tem smo bili pozorni, da uporabimo le malo lepila, da ta ne prekriva robov vzorca, ter ga nanesti v zelo tanki plasti. Ker je lepilo veliko trše v primerjavi z mehkiimi vzorci, to v veliki meri ni vplivalo na mehanske in termomehanske meritve. Ko je bil vzorec prilepljen in lepilo posušeno, smo mu pomerili dolžino in širino, in ju vnesli v program za upravljanje z napravo. Vzorec smo z nosilci pritrdili na tehniko in translator ter naredili kalibracijo dolžine in ponastavili taro, ki samodejno odšteje maso spodnjega nosilca (1970 mg), tako da ekstenzometer meri samo težo vzorca in prisotne napetosti med meritvijo. Opravljali smo samo termomehanske meritve, kjer se je vse vzorce segrevalo in ohlajevalo v temperaturnem intervalu med 300 K in 393 K oziroma med sobno temperaturo, 27 °C in 120 °C. Ker nam postopek hlajenja poda zanesljivejše rezultate (raztezki, še vedno morebitno prisotni po vpenjanju materiala v ekstenziometer, se z gretjem TKE v izotropno fazo popolnoma sprostijo), smo te uporabili za nadaljnjo analizo na računalniku.

Parametri gretja:

- začetna temperatura: 295 K,
- končna temperatura: 393 K,
- hitrost segrevanja: 0,5 K/min,
- konstantna obremenitev vzorca: 100 mg.

Parametri hlajenja:

- začetna temperatura: 393 K,
- končna temperatura: 295 K,
- hitrost hlajenja: 0,2 K/min,
- konstantna obremenitev vzorca: 100 mg.

Pridobljene podatke smo analizirali s programom »Microsoft Excel«, kjer smo odziv materiala računali po enačbi 5:

$$\lambda = 100 \left(\frac{L}{L_{\min}} - 1 \right) \quad (5),$$

pri čemer je:

- λ - termomehanski odziv oz. skrček (%),
- L - dolžina vzorca (mm),
- $L_{\min}$ - najmanjša dolžina vzorca (mm).

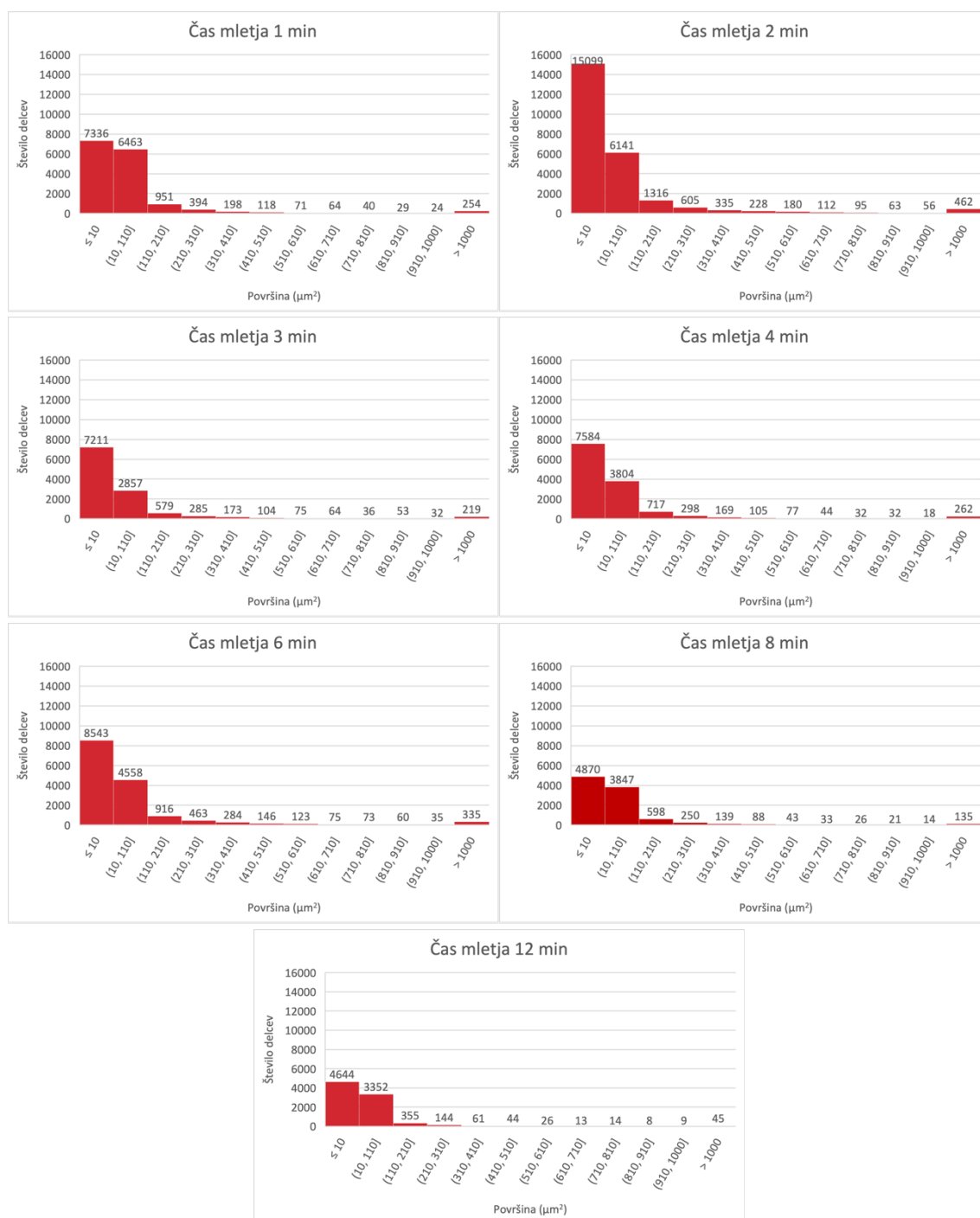
Zatem smo rezultate prenesli v grafe, ki nam prikazujejo termomehanski odziv materiala glede na segrevanje ali ohlajanje.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Glavni cilj raziskave je bil preveriti vpliv velikosti delcev tekočerkristalnih elastomerov na termomehanski odziv polimerno dispergiranih tekočerkristalnih elastomerov. Najprej smo poskusili ugotoviti, kako različni časi mletja vplivajo na velikostno porazdelitev delcev in posledično na TM lastnosti kompozitov. Poleg tega smo preučevali tudi vpliv izbire med polidomenskim in monodomenskim materialom na TM lastnosti, saj delci iz polidomenskega materiala lahko tudi po mletju vsebujejo več domen, medtem ko monodomenski material vedno privede do monodomenskih delcev.

4.1 Optična mikroskopija

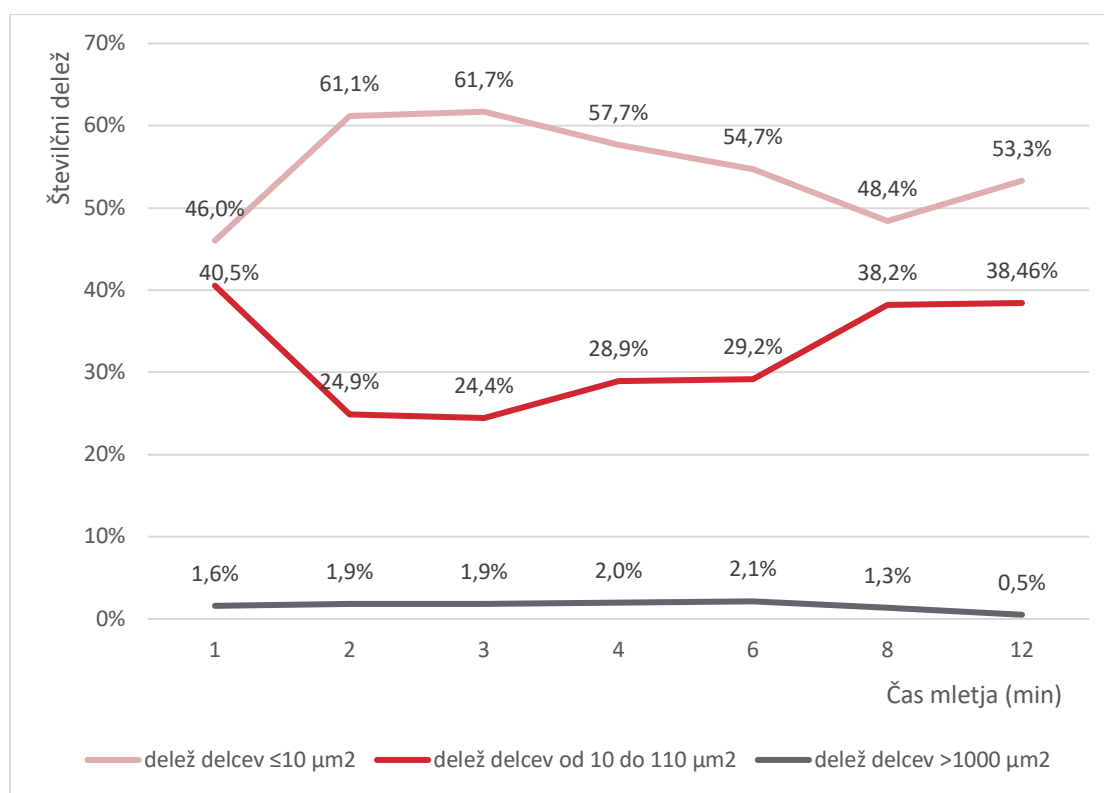
Pri optični mikroskopiji smo vse rezultate analiz vnesli v grafe in jih primerjali med seboj. Postopek smo naredili v več časovnih korakih. Začeli smo z minutnim mletjem in ga za minuto podaljševali do četrtega mletja. Od tu naprej smo opravili dve mletji s sekvenco dveh minut, nato pa sekvenco povečali na tri minute in tako prišli do končnih dvanajstih minut mletja. Vedno smo mleli isti material in po vsaki sekvenci mletja odvzeli nekaj tega za optično analizo velikosti delcev. Za določitev velikostne porazdelitve delcev smo mleli le polidomenske TKE. Zaradi že znanih primerljivih mehanskih lastnosti poli- in monodomenskega materiala ni razloga, da bi eksperiment morali ponoviti tudi za monodomensko strukturo posebej [5]. Na sliki 9 je prikazana porazdelitev delcev po površini v posameznih sekvencah mletja. Površino delcev smo prikazali s histogramom s širino posameznih sklopov enakim $100\ \mu\text{m}^2$. Jasno se opazi, da je po vsakem mletju večina delcev s površino pod $\leq 10\ \mu\text{m}^2$ in $110\ \mu\text{m}^2$, zaznana pa je tudi znatna količina zelo velikih delcev s površino večjo od $1000\ \mu\text{m}^2$.



Slika 9: Škupek grafov porazdelitve velikosti delcev po prvem mletju

Za boljšo predstavo površinske porazdelitve smo število delcev v posameznih velikostnih kategorijah delili s skupnim številom vseh opazovanih delcev ter tako dobili delež posameznih površin za dani poskus. Slika 10 prikazuje delež delcev treh posameznih, najpomembnejših kategorij ($\leq 10 \mu\text{m}^2$, $10\text{--}110 \mu\text{m}^2$ in $> 1000 \mu\text{m}^2$) v odvisnosti od časa mletja. Mletje po zgolj minuti nam pokaže, da je pri delcih $\leq 10 \mu\text{m}^2$ delež teh v materialu 46 % in pri delcih v kategoriji $10\text{--}110 \mu\text{m}^2$ 41 %. Podaljšanje mletja za eno minuto pripomore k temu, da se delež najmanjših delcev poveča na 61 %, iz grafa je razvidno, da ti delci nastanejo iz delcev v kategoriji $10\text{--}110 \mu\text{m}^2$ ali z

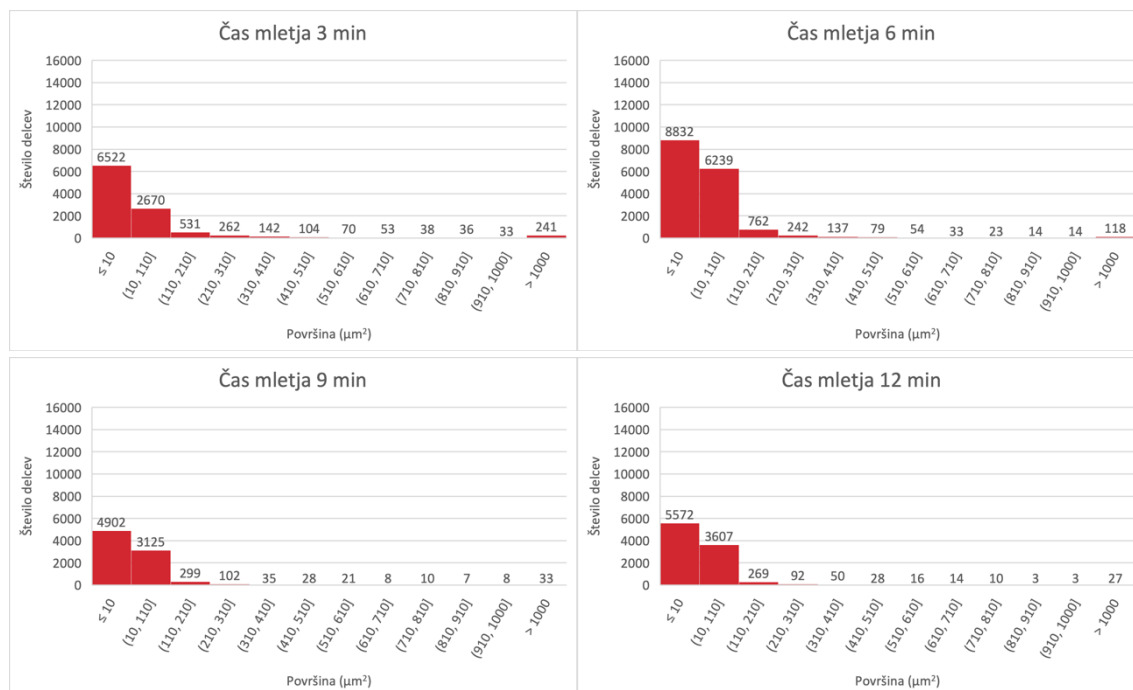
nekoliko večjo površino, kjer delež teh precej pade. Nadaljnje podaljšanje mletja za eno minuto ohrani približno enake rezultate, ki pa se s podaljševanjem mletja pričnejo spreminjati. Pri štirih minutah mletja delež najmanjših delcev začne upadati, opazimo, da posledično naraste delež delcev z večjo površino (temno rdeča krivulja). To bi lahko bila posledica spajanja manjših delcev, ki z nadaljnjim mletjem tvorijo večje agregate. To se dogaja vse do osmih minut mletja, kjer se delež delcev $\leq 10 \mu\text{m}^2$ ponovno začne povečevati. Opazimo tudi, da količina delcev s površino $>1000 \mu\text{m}^2$ (siva krivulja) do meje šestih minut mletja ostane približno enaka in se nato znatno zmanjša. Predvidevamo lahko, da se šele po daljših intervalih mletja veliki delci začnejo drobiti v manjše. Poudariti je treba, da smo šele po četrti minuti podaljšali intervale mletja na dve minuti, po osmi minuti pa na štiri minute. Iz grafa lahko opazimo, da se res šele takrat zmanjša delež velikih delcev in znatno poveča delež manjših.



Slika 10: Delež delcev posameznih velikostnih kategorij (prvo mletje)

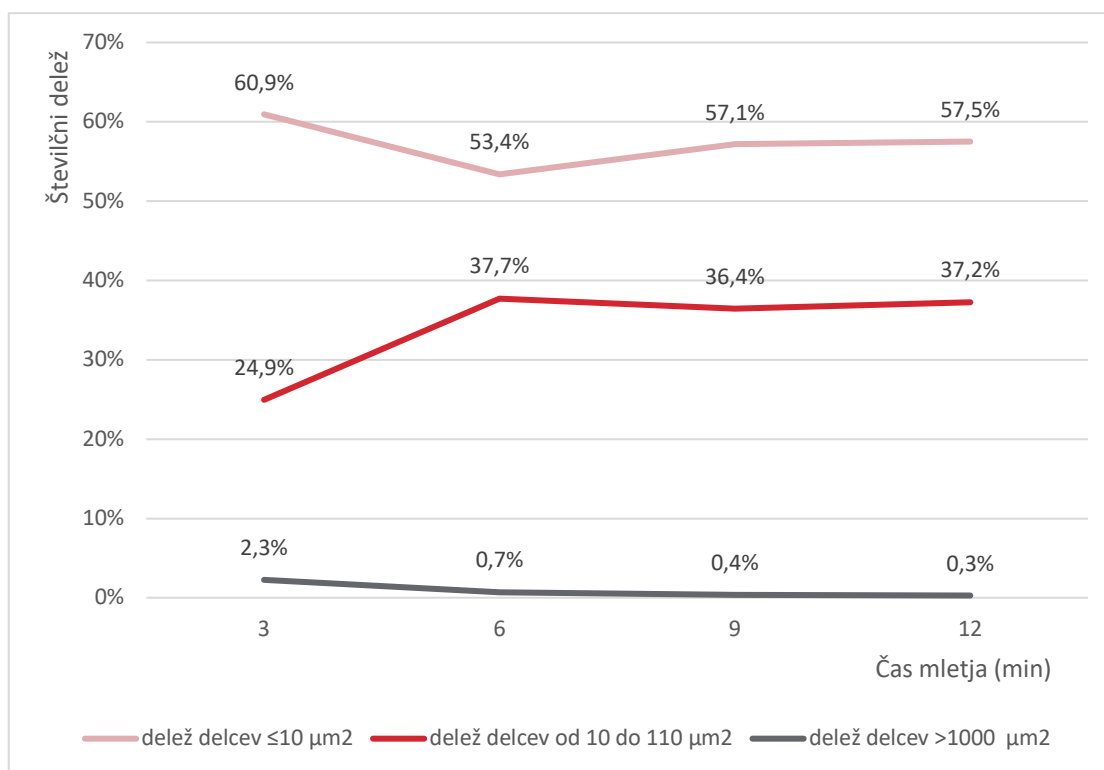
Na osnovi teh ugotovitev smo se odločili, da poskus še enkrat ponovimo, tokrat z daljšimi, 3-minutnimi intervali mletja, in s tem preverimo, v kolikšni meri drobljenje velikih delcev vpliva na splošno porazdelitev velikosti.

Iz slike 11, ki prikazuje porazdelitve površin delcev mlete v triminutnih intervalih, lahko opazimo, da se na splošno oblika porazdelitve ne razlikuje dosti od prejšnjih (slika 9), a vseeno po nekaj mletjih opazimo, da imamo zelo malo prisotnih delcev s površino večjo od $1000 \mu\text{m}^2$.

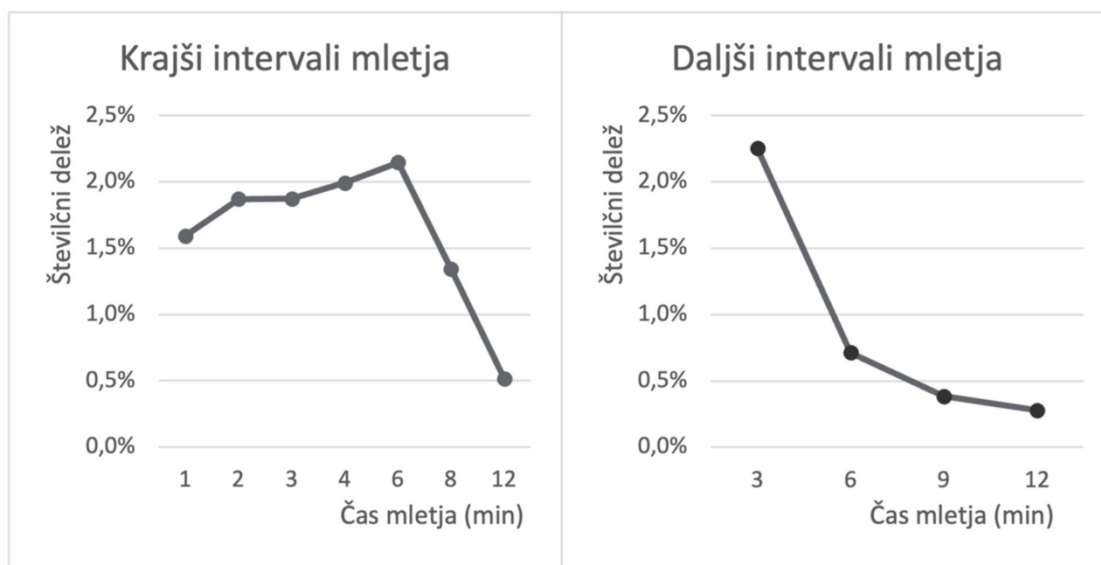


Slika 11: Škpek grafov porazdelitve velikosti delcev po drugem mletju

Če primerjamo delež delcev posameznih velikostnih kategorij (slika 12), opazimo, da po prvih treh minutah mletja dobimo skoraj enako porazdelitev velikosti delcev, kot smo jo dobili v prejšnjem poskusu. V obeh primerih smo dobili približno 60 % delcev z najmanjšo površino ($\leq 10 \mu\text{m}^2$), 25 % srednje velikih delcev ($10\text{--}110 \mu\text{m}^2$), ter 2 % zelo velikih ($> 1000 \mu\text{m}^2$). Z nadaljnjim mletjem pa ne prihajamo do večjega števila najmanjših delcev ($\leq 10 \mu\text{m}^2$), vendar povečujemo število srednje velikih delcev ($10\text{--}110 \mu\text{m}^2$). Razlog za povečanje lahko najdemo v večjem drobljenju največjih delcev ($> 1000 \mu\text{m}^2$) v srednje velike, saj število največjih delcev medtem skoraj izgine. Vpliv dolžine intervalov mletja na drobljenje velikih delcev se še nekoliko bolj opazi, če pogloblje primerjamo deleže največjih delcev med mletjem s kratkimi in daljšimi intervali mletja (slika 13). Število največjih delcev eksponentno pada, če jih meljemo z daljšimi intervali mletja (slika 13 desno), pri krajših intervalih pa se število največjih delcev celo povečuje, dokler intervali niso podaljšani (slika 13 levo, opazno po šestih minutah mletja). To ponovno nakazuje na tvorjenje večjih agregatov z daljšim mletjem, medtem ko bolj intenzivno mletje (v našem primeru je to daljši, neprekinjen interval mletja) prepreči tvorjenje zelo velikih agregatov. Glede na to, da se z mletjem v vseh primerih delež srednje velikih delcev povečuje na račun najmanjših, lahko sklepamo, da predolgo mletje, tj. daljše od treh minut, neugodno vpliva na stabilnost delcev, manjših od $10 \mu\text{m}^2$.



Slika 12: Delež delcev posameznih velikostnih kategorij (drugo mletje)



Slika 13: Delež delcev največjih velikosti ($> 1000 \mu\text{m}^2$) za mletje v kratkih (levo) in daljših intervalih (desno)

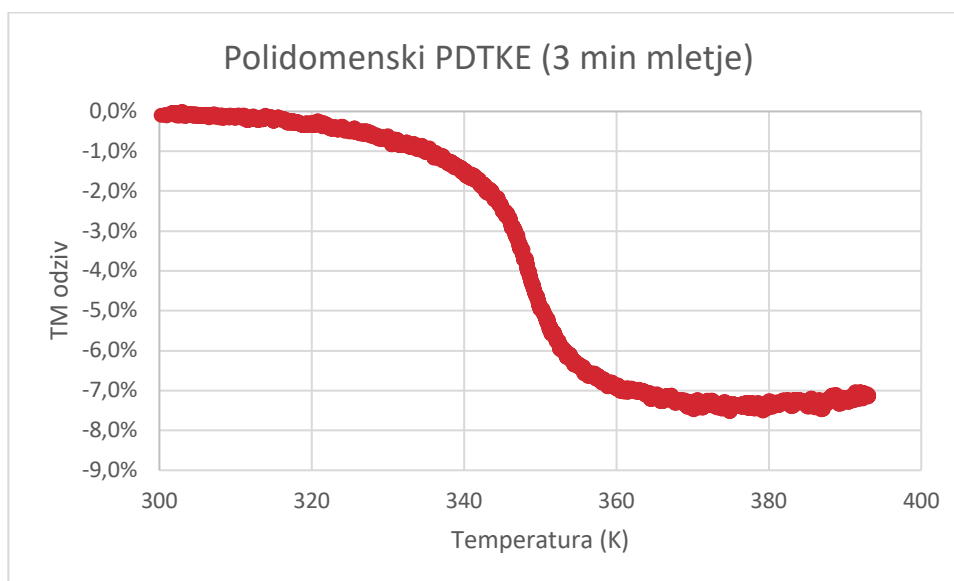
4.2 Termomehanska analiza polimerno dispergiranih tekočokristalnih elastomerov

Analiza sledečih grafov nam bo pokazala termomehanske lastnosti monodomenskih in polidomenskih PDTKE, kjer polidomenski material tvori polidomenske in monodomenske delce, medtem ko monodomenski material vedno samo monodomenske delce. »Iz literature je znano, da so tipične velikosti domen v

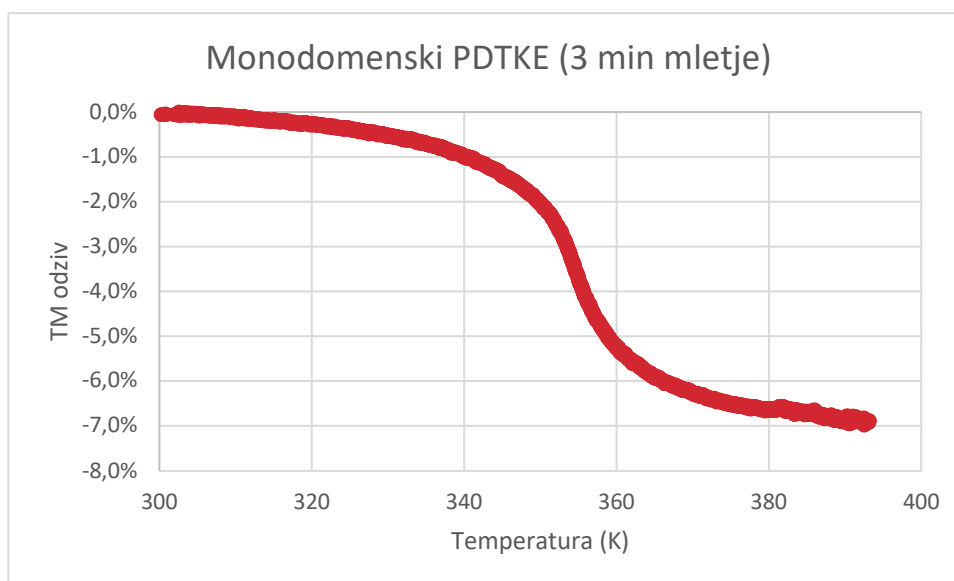
polidomenskih TKE pod $1\ \mu\text{m}^2$ » [2], je pa velikost odvisna od več dejavnikov, kot so na primer: molekularna struktura tekočokristalnih molekul, stopnja zamreženosti, temperatura pri sintezi ter ostalih dejavnikov povezanih s pripravo materiala. Glede na raziskave porazdelitev velikosti delcev v prejšnjem poglavju predvidevamo, da bodo k TM odzivu največ prispevali delci v velikostni kategoriji $\leq 10\ \mu\text{m}^2$. To tudi še ne pomeni, da večji polidomenski delci ne doprinesejo k TM odzivu, saj so domene v takih delcih med seboj še vedno lahko delno orientacijsko urejene. »Taki delci imajo le zmanjšan lastni TM odziv v primerjavi z monodomenskimi, ki se za naš uporabljen TKE material skrčijo za okoli 40 % v smeri nematskega reda« [5].

Za pripravo PDTKE z vsebovanimi različnimi velikostnimi porazdelitvami TKE delcev smo polidomenski in monodomenski material zaporedno zmleli v štirih korakih. Za pripravo vzorcev smo torej uporabili dve, tri, šest in devet minut mletje disperzijo. Kot je bilo že omenjeno, smo za analize odziva uporabili postopek hlajenja, ki poda zanesljivejše rezultate, saj se raztezki, še vedno morebitno prisotni po vpenjanju materiala v ekstenziometer, z gretjem popolnoma sprostijo.

Na slikah 14 in 15 je prikazan primer TM odziva pri ohlajanju vzorca od 393 K na sobno temperaturo za PDTKE narejenega iz polidomenskega (slika 14) in monodomenskega TKE materiala (slika 15), mletega tri minute. Vzorec se začne krčiti pri 310 K, popolnoma pa se skrči pri 370 K, kjer delci v kompozitu popolnoma preidejo v izotropno fazo. Iz grafa je razvidno tudi, da je v obeh primerih TM odziv okoli 7 %. Temperaturni prehod iz nematske v izotropno fazo se določi na sredini TM odziva vzorca in se nekoliko razlikuje med polidomenskim, kjer je prehod okoli 348 K, in monodomenskim primerom, kjer je nekoliko višji, pri 353 K. To lahko pripišemo manjšim razlikam pri pripravi TKE materiala in ni nujno, da je to lastnost domenske sestave delcev.

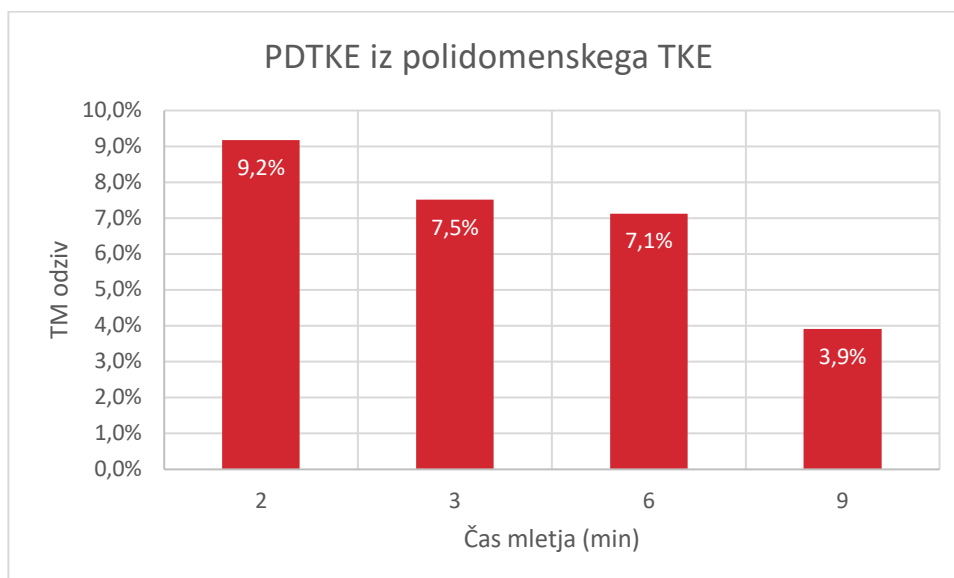


Slika 14: Odziv 3 minute mletega polidomenskega PDTKE na spremembo temperature

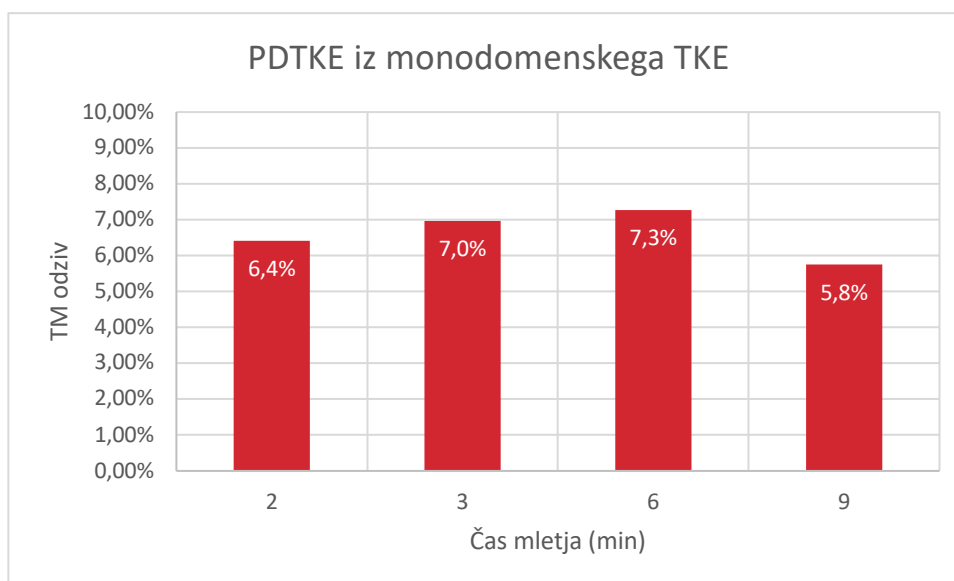


Slika 15: Odziv 3 minute mletega monodomenskega PDTKE na spremembo temperature

Sliki 16 in 17 prikazujeta primerjavo TM odziva v odvisnosti od časa mletja PDTKE disperzije za polidomenski (slika 16) in monodomenski primer (slika 17). TM odziv v t. i. polidomenskem PDTKE skoraj linearno pada s časom mletja, medtem ko se za monodomenski primer odziv nekoliko povečuje do devetih minut mletja, kjer nato precej pade. V obeh primerih so pri treh in šestih minutah mletja odzivi podobni (okoli 7 %). Iz njih lahko sklepamo, da so si delci v obeh primerih ekvivalentni, torej monodomenski.



Slika 16: Odzivi polidomenskega PDTKE pri različnih časih mletja



Slika 17: Odzivi monodomenskega PDTKE pri različnih časih mletja

Če se osredotočimo na devetminutno mletje, opazimo, da rezultat analize monodomenskega vzorca pri istem času mletja kaže nekoliko večji odziv od polidomenskega, kar lahko pripišemo napaki meritve in manjših razlik v pripravi vzorca. V obeh primerih pa lahko sklepamo, da je za močan padec odziva pri devetminutnem mletju krivo tvorjenje agregatov, ki zmanjšajo odziv. To se povsem sklada z rezultati meritev velikostne porazdelitve delcev, kjer med šestimi in devetimi minutami mletja zaznamo povečan delež srednje velikih delcev ($10\text{--}100\ \mu\text{m}^2$) in padec manjših ($\leq 10\ \mu\text{m}^2$). Tvorjeni agregati bodo na splošno imeli izotropno orientacijsko porazdelitev domen, saj pri mletju ni prisotnega nobenega urejevalnega polja, ki bi delce privedel do samoureditve v monodomenske strukture, tudi v primeru, če so delci sami po sebi monodomenski. Pri dveh minutah dobimo presenetljivo največji odziv za polidomenske vzorce, za monodomenske pa manjši. Pričakovali bi, da ohranitev monodomenske strukture delcev iz monodomenskega TKE prispeva k odličnemu TM odzivu ne glede na velikosti delcev. Na sliki 18 lahko najdemo razlog, zakaj dobimo tako različen TM odziv. Po vizualnem pregledu preseka PDTKE z delci mletimi dve (levi vzorec v sliki 18) in tri minute (desni vzorec v sliki 18) ugotovimo, da je bilo pri dvominutnem vzorcu prisotnih kar precej ogromnih delcev. Ti delci tudi niso bili statistično opredeljeni, saj so bili preveliki za ogled pod mikroskopom. Razlika v homogenosti med vzorcema na sliki 18 je očitna, zato predvidevamo, da je do tako velikega TM odziva v polidomenskem PDTKE prišlo zaradi nekaj zelo velikih, delno urejenih delcev z znatnim TM odzivom, ki v visoki meri vplivajo na celotni skrček PDTKE. Poudariti je treba, da imajo monodomenski TKE material 40 % TM odziv, torej četudi imamo opravka s polidomenskimi TKE delci, imajo ti lahko še vedno velik odziv (recimo 10 %). Druga razlaga je tudi, da nehomogena struktura kompozita vpliva na razlike v koncentraciji delcev, ki lahko privede do bolj optimalnega odziva. V našem primeru smo zaradi praktičnih razlogov izdelovali vzorce z $w_{el} = 0.50$ masnim deležem TKE v PDTKE, medtem ko je »optimalni odziv zaznan pri $w_{el} = 0.53$ z okoli 10 % TM odzivom« [4]. Po dveh minutah mletja je zaradi nehomogene porazdelitve delcev težko zagotoviti

enake TM lastnosti PDTKE. Na te faktorje pri tako majhnih časih mletja in majhnih količinah materiala žal nimamo vpliva, prav tako bi morali za določitev vpliva napak pri pripravi to večkrat ponoviti, a to je izven sklopa tega diplomskega dela.



Slika 18: Presek 2-minutnega polidomenskega PDTKE vzorca (levo) in 3-minutnega polidomenskega vzorca (desno)

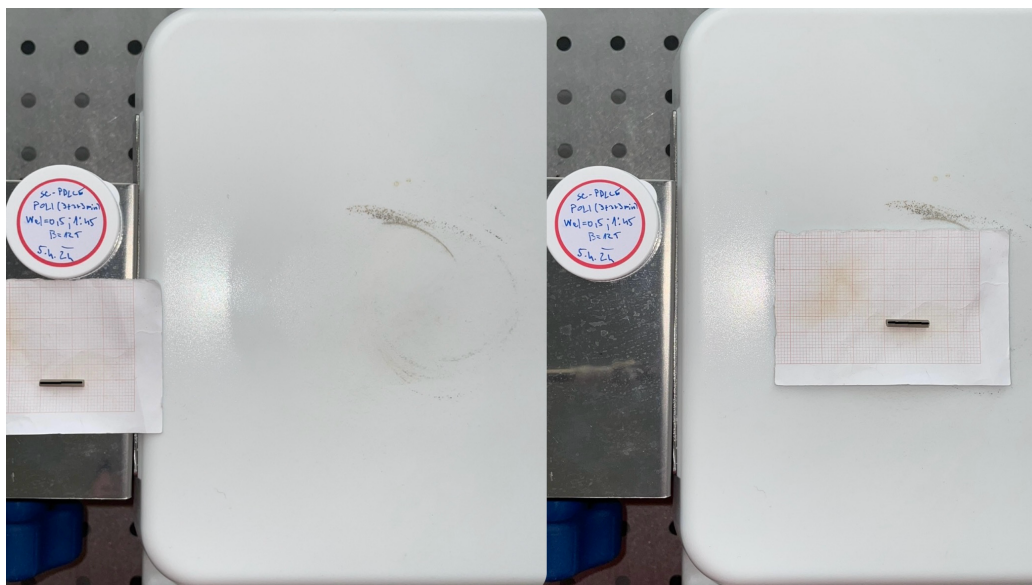
Odziv vseh pripravljenih PDTKE smo dodatno preverili še vizualno in s tem preverili, če vpenjanje vzorca v ekstenziometer vpliva na končni skrčec materiala. To smo preprosto izvedli tako, da smo vse merjene vzorce slikali pri sobni temperaturi in pri 120 °C, tako da smo jih postavili na segreto grelno ploščo (slika 19). Vedno smo pazili, da smo slikali vzorce z iste višine. To smo poskrbeli tako, da smo kamero pritrdili na stojalo nad vzorcem. Enaka višina nam zagotovi, da lahko v slikovnem programu določimo dolžino vzorcev v slikovnih točkah (pikslih) in jih med seboj in med samimi meritvami tudi lahko primerjamo. S spodnjim izračunom (enačba 6) smo izračunali TM odziv posameznih vzorcev.

$$\lambda = 100 \left(\frac{L_{px}}{L_{px-min}} - 1 \right) \quad (6),$$

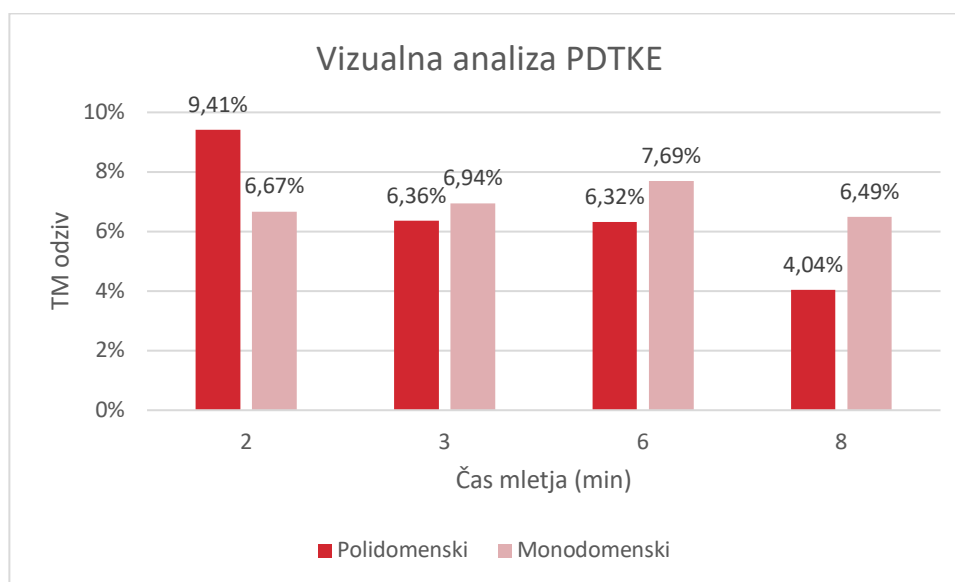
pri čemer je:

- λ – termomehanski odziv oz. skrčec (%),
- L_{px} – dolžina vzorca v pikslih,
- L_{px-min} – najmanjša dolžina vzorca v pikslih.

Rezultati, prikazani na sliki 20, so povsem primerljivi z meritvami, opravljenimi z ekstenziometrom (sliki 16 in 17). Vrednosti posameznih TM odzivov so pričakovano malenkost drugačne, saj vzorec tukaj ni bil napet z nobeno silo kot v ekstenziometru, kjer moramo vzorec med meritvijo rahlo obtežiti (v našem primeru s 100 mg), da se izognemo morebitnemu zvijanju vzorca med TM meritvijo.



Slika 19: Vzorec na sobni temperaturi (levo) in vzorec po segrevanju (desno)



Slika 20: Vizulana analiza TM odziva

5 SKLEP

V tej raziskavi smo hoteli ugotoviti vpliv porazdelitve velikosti delcev tekočokristalnih elastomerov na termomehanski odziv iz njih izdelanih kompozitov PDTKE. TKE material smo mleti v različnih časovnih intervalih in s polarizacijsko mikroskopijo določili velikostno porazdelitev pridobljenih delcev. Iz mletih TKE suspenzij smo pripravili več PDTKE kompozitov in preverili njihov TM odziv v odvisnosti od časa mletja TKE suspenzije oziroma od velikostne porazdelitve vsebovanih TKE delcev. To smo storili za dve različni strukturi TKE, polidomensko in monodomensko. Po mletju monodomenskega materiala vedno pridobimo monodomenske TKE delce, ki imajo tudi največji TM odziv, medtem ko mora biti polidomenski drobljen na delce manjših velikosti od prisotnih nematskih domen v materialu, če hočemo doseči monodomensko strukturo TKE mikrodelcev. V nasprotnem primeru se njihov TM odziv zmanjša glede na orientacijsko urejenost vsebovanih domen v samem delcu.

Naša prva hipoteza, da daljši čas mletja proizvede manjše delce in pripomore k bolj optimalni porazdelitvi velikosti delcev za doseg največjega TM odziva kompozita, se je izkazala za delno pravilno. Z mletjem, dolgim tri minute, pridobimo največji delež delcev manjših od $10\ \mu\text{m}^2$, ki tudi največ prispevajo k TM odzivu, a nadaljnje mletje ta delež znatno zmanjša in lahko opazimo povečano količino srednje velikih delcev ($10\text{--}100\ \mu\text{m}^2$) ter tudi zelo velikih ($>1000\ \mu\text{m}^2$). To nakazuje na tvorjenje večjih TKE struktur oziroma agregatov z daljšim mletjem. Tem se lahko delno izognemo z daljšimi zaporednimi intervali mletja, ki znatno zmanjšajo število agregatov večjih od $1000\ \mu\text{m}^2$.

Predvidevali smo, da velikostna porazdelitev z več delci reda velikosti posameznih domen (velikostni red nekaj μm^2) vpliva ugodneje na termomehanski odziv. To se je izkazalo za pravilno, saj največji TM odziv (okoli 7 % skrček) pridobimo za PDTKE z delci mletimi 3 ali 6 minut, kjer tudi zaznamo največji delež delcev manjših od $10\ \mu\text{m}^2$. Zelo kratki časi mletja ($<3\ \text{min}$) ne zagotovijo vedno zadostne homogenosti porazdelitve delcev, medtem ko daljši časi od 6 minut privedejo do manjšega TM odziva kompozitov, najverjetneje na račun tvorjenja večjih, nematsko neurejenih TKE agregatov.

Pričakovali smo, da bo domenska struktura TKE materiala znatno vplivala na TM odziv PDTKE, a se je izkazalo, da razlik med PDTKE iz poli- in monodomenskega TKE ne opazimo. Domnevamo, da že s kratkim mletjem pridobimo zadostno količino delcev, podobnih monodomenskim, ki privedejo do podobnega TM odziva v obeh primerih. Večji vpliv na TM odziv PDTKE je torej opaziti v velikostni porazdelitvi TKE delcev oziroma v samem času mletja TKE materiala.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] A. Lendlein, O.E.C. Gould, Reprogrammable recovery and actuation behaviour of shape-memory polymers, *Nat Rev Mater* 4 (2019) 116–133. <https://doi.org/10.1038/s41578-018-0078-8>.
- [2] E.M. Terentjev, M. Warner, *Liquid Crystal Elastomers*, Rev. Ed. (International Series of Monographs on Physics, 120), Oxford University Press, New York, 2007.
- [3] A. Rešetič, Shape programming of liquid crystal elastomers, *Commun Chem* 7 (2024) 56. <https://doi.org/10.1038/s42004-024-01141-2>.
- [4] A. Rešetič, J. Milavec, B. Zupančič, V. Domenici, B. Zalar, Polymer-dispersed liquid crystal elastomers, *Nat Commun* 7 (2016). <https://doi.org/10.1038/ncomms13140>.
- [5] A. Rešetič, *POLYMER-DISPERSED LIQUID CRYSTAL ELASTOMERS*, Ljubljana, 2016.
- [6] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1992. <https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9780511622496>.
- [7] M. Kleman, O.D. Lavrentovich Springer, *Soft Matter Physics: An Introduction*, Springer, New York, 2002.
- [8] S. Umerova, D. Kuscer, M. Bobnar, N. Derets, B. Zalar, A. Rešetič, Shear flow-controlled shape memory of polymer resin dispersed liquid crystal elastomer microparticles, *Mater Des* 207 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109836>.
- [9] S. Petsch, R. Rix, B. Khatri, S. Schuhladen, P. Müller, R. Zentel, H. Zappe, Smart artificial muscle actuators: Liquid crystal elastomers with integrated temperature feedback, *Sens Actuators A Phys* 231 (2015) 44–51. <https://doi.org/10.1016/J.SNA.2014.10.014>.
- [10] W.H. De Jeu, *Liquid Crystal Elastomers - Materials and Applications*, Springer, Berlin, 2014.
- [11] A. Rešetič, J. Milavec, V. Domenici, B. Zupančič, A. Bubnov, B. Zalar, Stress-strain and thermomechanical characterization of nematic to smectic A transition in a strongly-crosslinked bimesogenic liquid crystal elastomer, *Polymer (Guildf)* 158 (2018) 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.049>.
- [12] M. Bobnar, N. Derets, S. Umerova, V. Domenici, N. Novak, M. Lavrič, G. Cordoyiannis, B. Zalar, A. Rešetič, Polymer-dispersed liquid crystal elastomers as moldable shape-programmable material, *Nat Commun* 14 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36426-y>.
- [13] A. Rešetič, J. Milavec, V. Domenici, B. Zupančič, A. Bubnov, B. Zalar, Deuteron NMR investigation on orientational order parameter in polymer dispersed liquid

crystal elastomers, Physical Chemistry Chemical Physics 22 (2020) 23064–23072. <https://doi.org/10.1039/D0CP04143B>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Različne faze tekočih kristalov [5]	3
Slika 2: Orientacija molekul glede na direktor n. Nagib molekul glede na direktor je prikazan s kotom θ [5].	4
Slika 3: Glavoverižni TKE (a) in stransoverižni TKE (b) [5]	7
Slika 4: Polidomenski TKE (levo), monodomenski TKE (desno). Puščice predstavljajo nematske direktorje.	7
Slika 5: Kriogenski mlin znamke Retsch	10
Slika 6: Mikroskop Nikon Eclipse E600 POL	12
Slika 7: TKE vidni pod polarizacijskim mikroskopom	13
Slika 8: Naprava za merjenje termomehanskih lastnosti domače izdelave	16
Slika 9: Skupek grafov porazdelitve velikosti delcev po prvem mletju	19
Slika 10: Delež delcev posameznih velikostnih kategorij (prvo mletje)	20
Slika 11: Skupek grafov porazdelitve velikosti delcev po drugem mletju	21
Slika 12: Delež delcev posameznih velikostnih kategorij (drugo mletje)	22
Slika 13: Delež delcev največjih velikosti ($>1000 \mu\text{m}^2$) za mletje v kratkih (levo) in daljših intervalih (desno)	22
Slika 14: Odziv 3 minute mletega polidomenskega PDTKE na spremembno temperature	23
Slika 15: Odziv 3 minute mletega monodomenskega PDTKE na spremembno temperature	24
Slika 16: Odzivi polidomenskega PDTKE pri različnih časih mletja	24
Slika 17: Odzivi monodomenskega PDTKE pri različnih časih mletja	25
Slika 18: Presek 2-minutnega polidomenskega PDTKE vzorca (levo) in 3-minutnega polidomenskega vzorca (desno)	26
Slika 19: Vzorec na sobni temperaturi (levo) in vzorec po segrevanju(desno)	27
Slika 20: Vizulana analiza TM odziva	27

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ρ - gostota (mg/ μ L)

m - masa (mg)

V - volumen (μ L)

mg - miligram

μ L - mikroliter

T_g - steklasti prehod

min - minuta

K - kelvin

$^{\circ}C$ - stopinje Celzija

μm^2 - kvadratni mikrometer

Hz - herc

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

TK - tekoči kristali

TKE - tekočekristalni elastomeri

PDTKE - polimerno dispergirani tekočekristalni elastomeri

PDMS - polidimetilsiloksan

mTKE - tekočekristalni elastomeri v obliki mikroskopskih delcev

S184 - silikon Sylgard 184, Dow Corning

JMR - jedrska magnetna resonanca

TM - termomehanske