

# Photomechanik flüssigkristalliner Elastomere und anderer Polymere\*\*

Tomiki Ikeda,\* Jun-ichi Mamiya und Yanlei Yu

**Stichwörter:**

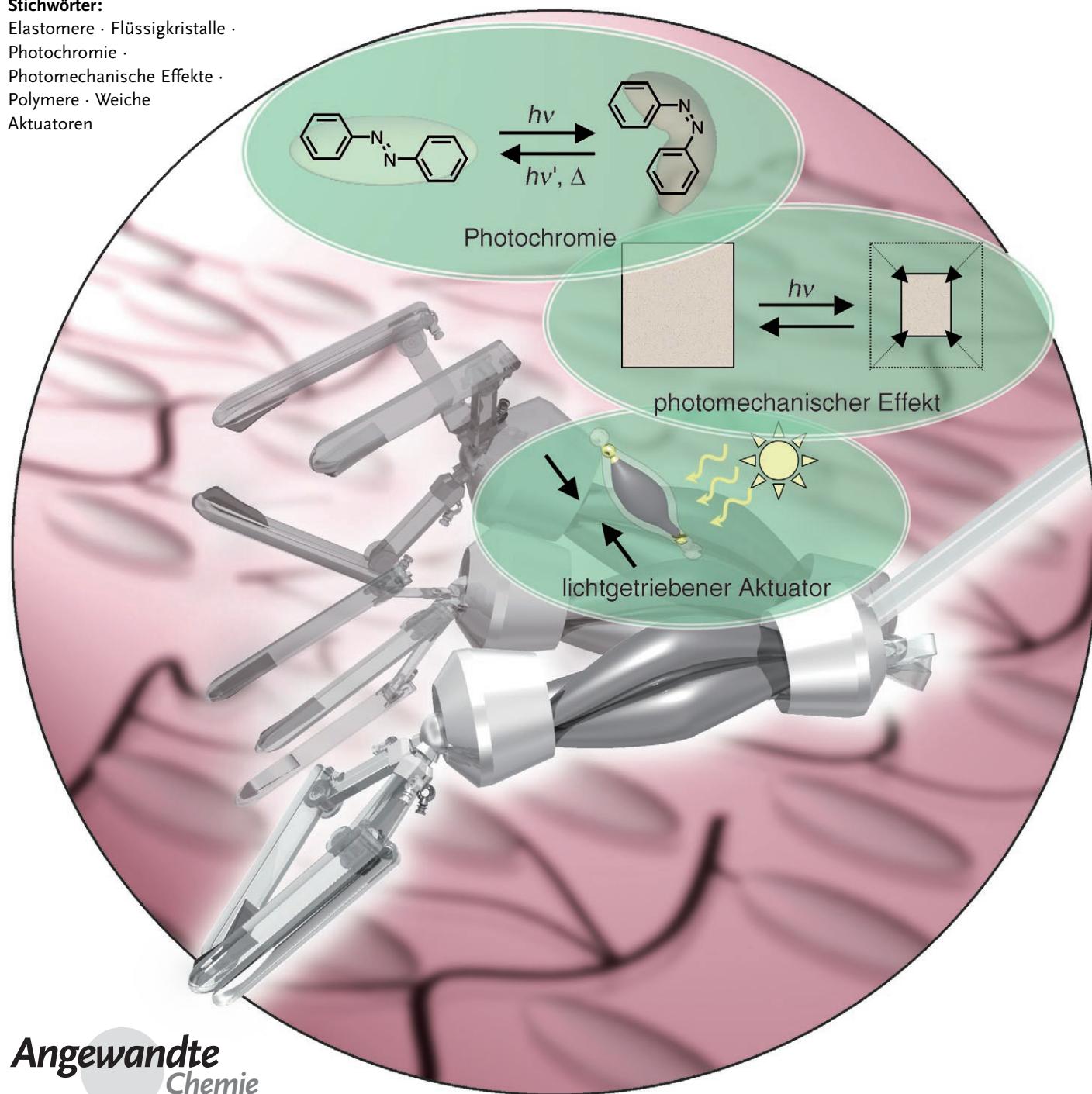
Elastomere · Flüssigkristalle ·

Photochromie ·

Photomechanische Effekte ·

Polymere · Weiche

Aktuatoren



**M**uskeln können chemische Energie in mechanische Arbeit umsetzen. Zur Entwicklung künstlicher Muskeln eignen sich weiche Materialien mit hoher mechanischer Flexibilität und Lebensdauer besser als harte Materialien wie Metalle. Für wirksame muskelähnliche Bewegungen sollten die Materialien Schichtstrukturen und einen hohen molekularen Ordnungsgrad aufweisen. Flüssigkristalline Elastomere (*liquid-crystalline elastomers, LCE*) sind diesbezüglich überlegene weiche Materialien, die die Ordnung von Flüssigkristallen und – da sie Polymernetzwerke enthalten – die Elastizität von Elastomeren in sich vereinen. Mit LCEs lassen sich kleine Mengen externer Energie in makroskopisch messbare mechanische Arbeit umwandeln. In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf Licht als Energiequelle und beschreiben die neuesten Fortschritte auf dem Gebiet weicher Materialien, die Licht direkt in mechanische Arbeit umwandeln können (photomechanischer Effekt), insbesondere die photomechanischen Effekte von LCEs unter dem Blickwinkel der Anwendungsentwicklung lichtgetriebener Aktuatoren.

## 1. Einleitung

Die Entwicklung von Aktuatoren zum Aufbau künstlicher Muskeln findet in jüngster Zeit immer mehr Interesse. Ein Aktuator ist ein Energiewandler, der eingetragene Energie in eine Vielzahl mechanischer Größen umwandeln kann, z.B. in Verschiebung, Dehnung, Geschwindigkeit oder Druck. Aktuatoren wurden bereits aus einer Vielzahl von Materialien hergestellt, darunter anorganische Materialien wie Formgedächtnislegierungen, elektrostriktive und piezoelektrische Materialien. Um jedoch muskelartige Bewegungen mit künstlichen Aktuatoren zu realisieren, sollten diese weich sein und sich als Reaktion auf äußere Reize wie elektrische Felder und Temperaturänderungen verformen.<sup>[1]</sup> Polymere haben das größte Potenzial für den Aufbau künstlicher Muskeln: Sie sind weich, leicht verarbeitbar und korrodieren kaum; zudem ist ihre Herstellung einfach und kostengünstig. Viele Aktuatoren sind bereits auf der Grundlage von Polymeren hergestellt worden: Polymergele,<sup>[2–4]</sup> leitfähige Polymere,<sup>[5–7]</sup> Kohlenstoffnanoröhren<sup>[8–11]</sup> und dielektrische Elastomere,<sup>[12]</sup> die auf vielfältige äußere Reize reagieren. Unter diesen Materialien haben die Polymergele besonderes Interesse hervorgerufen, da sie in ihren dreidimensionalen Netzwerkstrukturen Flüssigkeiten speichern, die für Weichheit und hohe Bioverträglichkeit dieser Materialien sorgen; darüber hinaus führen starke Verformungen nur zu geringer Spannung. Polymergele, die auf elektrische Felder reagieren, sind anderen Materialien überlegen, da ihre Empfindlichkeit auf elektrische Felder besonders hoch ist und sie die elektrische Energie zu einem großen Teil in mechanische Arbeit umwandeln. Allerdings haben diese Materialien auch Nachteile: Ihre Verformung beruht auf dem Quellen in Flüssigkeiten und dem Schrumpfen in Zyklen, sodass die Reaktionszeiten im Allgemeinen lang sind und es schnell zur Materialermüdung kommt. Aus diesem Grund erscheinen tro-

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	513
2. Photomechanische Effekte in vielfältigen Systemen	514
3. Photomechanische Effekte in flüssigkristallinen Elastomeren	520
4. Zusammenfassung und Ausblick	532

ckene Aktuatoren vorteilhafter. Formgedächtnismaterialien aus vernetzten Polymeren beruhen auf der Kombination von Vernetzungsreaktionen und Polymerkristallisationen, die die Form des Polymers fixieren.<sup>[13]</sup> Darüber hinaus wurde eine Vielzahl äußerer Reize untersucht, die effektive Antworten bewirken, wie Hitze, Licht, elektrische und magnetische Felder sowie die Zusammensetzung der Flüssigkeiten.

Seit den 1960er Jahren wurde die lichtinduzierte Deformation (Kontraktion und Expansion) intensiv erforscht.<sup>[14–17]</sup> Licht als äußerer Reiz ermöglicht Fernsteuerung und schnelle Deformation des Materials. Darüber hinaus sind bei der Verwendung von Licht keine Kabel oder Anschlüsse nötig, was die Herstellung erleichtert und das Gewicht reduziert. Lichtgetriebene Polymer-Aktuatoren sind daher vielversprechend zum Aufbau von mikro- und makroskopischen Bauteilen. Allerdings ist die Verformung dieser isotropen Materialien ebenfalls isotrop, d.h., es gibt keine bevorzugte Verformungsrichtung; auch ist das Ausmaß der Verformung im Allgemeinen gering. Wenn die Materialien anisotrop sind, wird ihre Antwort auf einen äußeren Reiz ebenfalls anisotrop sein, also nur in einer Vorzugsrichtung auftreten, und wesentlich ausgeprägter sein als bei isotropen Materialien.

Flüssigkristalline Elastomere (*liquid-crystalline elastomers, LCE*) sind eine neue Art von Materialien, die die Ei-

[\*] Prof. Dr. T. Ikeda, Dr. J. Mamiya  
Chemical Resources Laboratory  
Tokyo Institute of Technology  
R1-11, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503 (Japan)  
Fax: (+81) 45-924-5275  
E-Mail: takeda@res.titech.ac.jp  
Homepage: <http://www.res.titech.ac.jp/polymer>  
Prof. Dr. Y. Yu  
Department of Materials Science  
Fudan University  
220 Handan Road, Shanghai 200433 (China)

[\*\*] Teilweise vorgetragen zur Eröffnung der 21. Internationalen Flüssigkristallkonferenz in Keystone (USA) vom 2. bis 7. Juli 2006.

genschaften von Flüssigkristallen und Elastomeren vereint; für ihre Elastomereigenschaften ist dabei ihr teilweiser Aufbau aus Polymernetzwerken verantwortlich. LCEs enthalten Mesogene, die wegen ihrer flüssigkristallinen Eigenschaften ausgerichtet sind; diese Ausrichtung wird mit den Netzwerkstrukturen des Polymers kombiniert und ergibt so die charakteristischen Eigenschaften der LCEs. Je nach Art der Ausrichtung unterscheidet man nematische, smektische, cholesterische LCEs usw. Erwärmst man einen nematischen LCE-Film, so nimmt die nematische Ordnung ab und bricht bei der Phasenumwandlung in die isotrope Phase ganz zusammen; die Mesogene sind dann vollständig ungeordnet. Bei der Phasenumwandlungstemperatur ziehen sich LCE-Filme im Allgemeinen entlang der Vorzugsrichtung der Mesogene zusammen; wenn der Film unter die Umwandlungs temperatur abgekühlt wird, dehnt er sich wieder aus und nimmt seine ursprüngliche Form an. Das Ausmaß dieser anisotropen Verformung kann sehr groß sein, was LCEs zu vielversprechenden Materialien für künstliche Muskeln macht.<sup>[18,19]</sup> Der Einbau von photochromen Resten in LCEs, der zu einer Abnahme der nematischen Ordnung (im Extremfall sogar zum Übergang in die isotrope Phase) führen kann, bewirkt aufgrund von photochemischen Reaktionen der photochromen Reste eine Kontraktion des LCE-Films, wenn dieser mit UV-Licht bestrahlt wird.<sup>[20–22]</sup> Darüber hinaus wurde über eine dreidimensionale Bewegung (Biegung) beim Einbau von photochromen Resten in LCEs berichtet.<sup>[23,24]</sup> Lichtgetriebene Aktuatoren auf der Grundlage von LCEs sind in letzter Zeit intensiv erforscht worden, wobei viele unterschiedlich wirkende Aktuatoren entwickelt wurden.

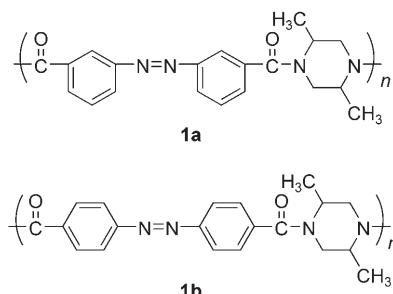
In diesem Aufsatz beschreiben wir die photomechanischen Effekte, die in einer Vielzahl von Materialien beobachtet wurden; einen Schwerpunkt bilden dabei lichtgetriebene LCE-Aktuatoren. In Abschnitt 2 fassen wir die photomechanischen Effekte in Monoschichten, Gelen und Polymeren zusammen. In Abschnitt 3 beschreiben wir LCEs, ihre Herstellung und allgemeinen Eigenschaften sowie ihre Reaktion auf vielfältige äußere Reize außer Licht. Im letzten Abschnitt dieses Aufsatzes diskutieren wir die Reaktion von LCEs auf Licht und konzentrieren uns dabei auf die aktuellen Fortschritte auf diesem Gebiet.

## 2. Photomechanische Effekte in vielfältigen Systemen

### 2.1. Monoschichten

Azobenzol ist ein klassisches photochromes Molekül, das bereits vielfach eingesetzt wurde, um Materialien photoempfindlich zu machen: Die *cis-trans*-Isomerisierung führt zur Änderung einer Reihe physikalisch-chemischer Eigenschaften wie der Moleküllänge und -polarität. Auch in Polymeren führt der Einbau von Azobenzolresten zu faszinierenden photoempfindlichen Systemen. Monoschichten aus Azobenzolpolymeren lassen sich leicht an Luft-Wasser-Grenzflächen herstellen. In einer Monoschicht sind die molekulare Gestalt und Ausrichtung direkt an Filmeigenschaften gekoppelt, z. B. an die Filmfläche und den Oberflächendruck. Die molekulare Bewegung von Azobenzolresten in Polymeren an Grenzflächen überträgt sich schließlich auf die makroskopische Ebene des Materials.

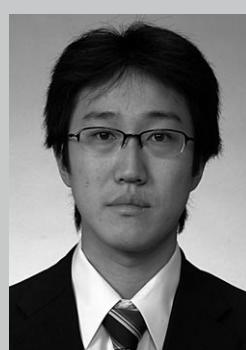
Über photomechanische Effekte einer Monoschicht aus Polyamid mit Azobenzoleinheiten in der Kette (**1**) wurde



zuerst von Blair et al. berichtet.<sup>[25,26]</sup> An der Luft-Wasser-Grenzfläche führte die Bestrahlung mit UV-Licht zu einer Verringerung der Spannung, was auf eine Kontraktion der Monoschicht hindeutet; im Dunkeln nahm die Spannung wieder zu. Dieser Zyklus konnte viele Male wiederholt werden. Man nimmt an, dass die Azobenzolreste flach auf der Wasseroberfläche liegen. Die photomechanischen Effekte resultieren aus der *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzolreste sowie daraus, dass das gestrecktere *trans*-Isomer eine größere Fläche einnimmt als das *cis*-Isomer.



Tomiki Ikeda studierte Polymerchemie an der Kyoto University und promovierte 1978 bei S. Okamura und H. Yamaoka. Als Postdoc forschte er bei C. H. Bamford und A. Ledwith an der University of Liverpool (Großbritannien) in Zusammenarbeit mit Imperial Chemical Industries (ICI). 1981 ging er an das Tokyo Institute of Technology und arbeitete auf den Gebieten Polymerchemie, Photochemie und Materialchemie. 1994 wurde er zum Professor für Polymerchemie ernannt. 2003 wurde er Vizepräsident der Japanischen Flüssigkristallgesellschaft sowie 2005 Vizepräsident und schließlich 2006 leitender Vizepräsident der Japanischen Chemischen Gesellschaft.



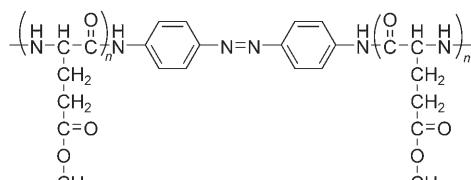
Jun-ichi Mamiya promovierte 2004 unter der Anleitung von T. Ikeda am Tokyo Institute of Technology. Anschließend arbeitete er als Postdoc am RIKEN-Institut für Physikalische und Chemische Forschung in der Gruppe Supramolekulare Wissenschaften von T. Wada. Zurzeit ist er Assistentenprofessor am Tokyo Institute of Technology. Sein Forschungsinteresse gilt photomechanischen Effekten vernetzter photochromer flüssigkristalliner Polymere.

Higuchi et al. stellten eine Polypeptid-Monoschicht aus zwei stäbchenförmigen,  $\alpha$ -helicalen Poly( $\gamma$ -methyl-L-glutamat)-Einheiten her, die durch einen Azobenzolrest miteinander verbunden waren (**2**).<sup>[27]</sup> Die *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Photoisomerisierung und die daraus resultierende Änderung der Geometrie des Azobenzolrestes führte zu einer Verbiegung der Hauptkette des Moleküls. Der durch die UV-Bestrahlung induzierte Winkel zwischen den beiden  $\alpha$ -helicalen Stäbchen wurde auf rund 140° geschätzt. Die gebogene Struktur führte wegen des geringen Abstandes zwischen den beiden Enden des Moleküls zu einer Verringerung der von **2** eingenommenen Fläche an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass die photoinduzierte Änderung der Monoschichtfläche langsamer vonstatten ging als die Änderung der Spektren der Azobenzolreste. Die Änderung der Fläche resultierte also aus der geänderten Anordnung der gebogenen Moleküle von **2**; die Biegung ihrerseits resultierte aus der Photoisomerisierung der Azobenzolreste in der Hauptkette. Ursache der verringerten Geschwindigkeit der Neuanordnung können intermolekulare Wechselwirkungen von **2** in dem festen, kondensierten Film sein.

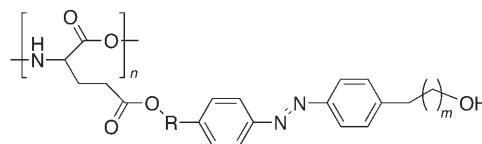
Das photoinduzierte Verhalten verwandter Polypeptide, bei denen sich der Azobenzolrest in einer Seitenkette befindet, wurde von Menzel et al. untersucht.<sup>[28]</sup> Sie synthetisierten Poly(L-glutamate), in denen Azobenzolreste über Alkylketten an die Hauptkette geknüpft waren (**3**). Diese Monoschichten zeigten ein photoinduziertes Verhalten, das dem oben beschriebenen gerade entgegengesetzt war: Unter UV-Bestrahlung dehnten sie sich aus, wurden sie dagegen sichtbarem Licht ausgesetzt, schrumpften sie. Die *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Photoisomerisierung unter UV-Bestrahlung führt zu einer starken Erhöhung des Dipolmoments der Azobenzolreste und macht sie so hydrophiler.<sup>[29]</sup>



Yanlei Yu erhielt 1993 den BSc in Angewandter Chemie an der Anhui University und 1996 den MSc in Polymerchemie und -physik an der University of Science and Technology of China. Sie arbeitete ab 1996 als Assistentprofessorin und später als Dozentin an der Fudan University. Sie promovierte am Tokyo Institute of Technology und wurde 2004 zur Professorin am Fachbereich Materialwissenschaften der Fudan University ernannt. Ihr Forschungsschwerpunkt liegt auf der Polymer- und Materialchemie.



**2**

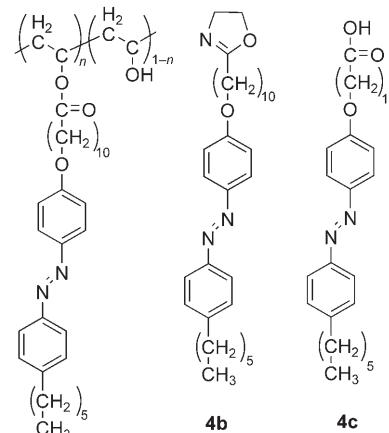


**3a:** R =  $C_6H_{12}$ , m = 2

**3b:** R =  $C_2H_4$ , m = 6

**3c:** R =  $C_6H_{12}$ , m = 6

Seki et al. synthetisierten Poly(vinylalkohole) mit Azobenzolresten in den Seitenketten (**4**) und untersuchten die



**4a**

photoinduzierten Änderungen der Fläche einer Monoschicht an einer Luft-Wasser-Grenzfläche.<sup>[29–38]</sup> Diese Monoschichten zeigten eine Expansion um das dreifache der Fläche unter UV-Bestrahlung und eine reversible Kontraktion bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Abbildung 1). Der Mechanismus

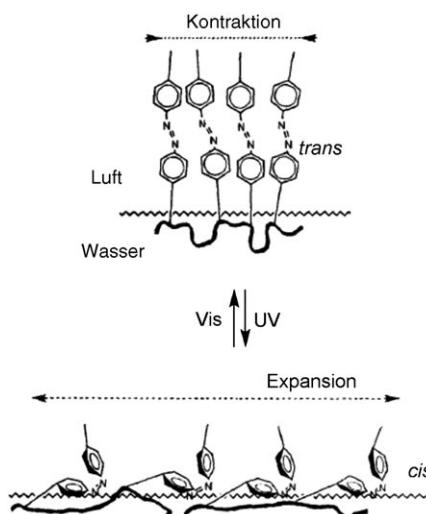
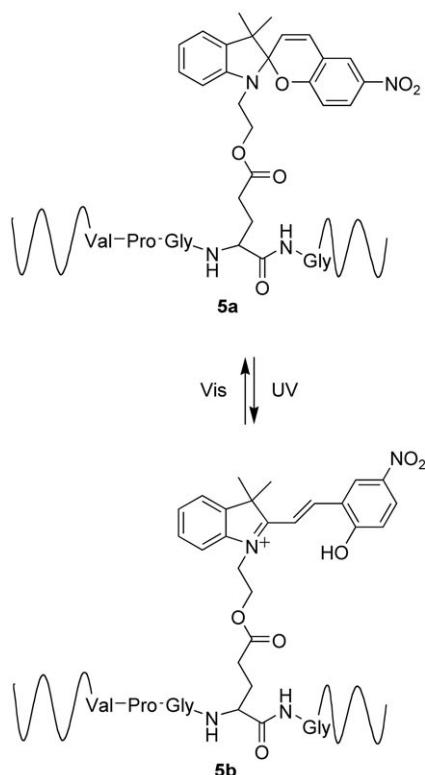


Abbildung 1. Durch UV-Licht und sichtbares Licht induzierte Verformung der Monoschicht eines Polymers mit Azobenzolresten in den Seitenketten an der Luft-Wasser-Grenzfläche.

nismus der photoinduzierten Flächenänderung wurde anhand der Polaritätsänderung des Azobenzolrestes interpretiert: Die *trans*→*cis*-Photoisomerisierung führt zu einer Erhöhung des Dipolmoments, sodass der *cis*-Azobenzolrest eine höhere Affinität zur Wasseroberfläche und eine Expansion der Monoschicht bewirkt. Durch die Rückreaktion zum *cis*-Isomer unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht nimmt die Monoschicht wieder die ursprüngliche Struktur an. Röntgenbeugungsdaten zufolge ist die Monoschicht des *trans*-Isomers dicker als die des *cis*-Isomers. Diese Änderung der Dicke um 0.2–0.3 nm wegen der *trans*→*cis*-Isomerisierung in der hydrophoben Seitenkette wurde *in situ* auf der Wasseroberfläche beobachtet.<sup>[35]</sup>

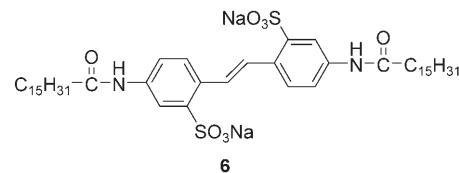
Diese Befunde zeigen, dass die photoinduzierten Verformungen der azobenzolhaltigen Monoschicht stark von der Lage der Azobenzolreste im Dunkeln abhängen. Befinden sie sich auf oder in der wässrigen Subphase, hängt die strukturelle Antwort der Monoschicht von der Änderung der Geometrie der photochromen Reste ab. Die Änderung der Polarität der Azobenzolreste fällt dagegen stärker ins Gewicht, wenn sie sich weiter entfernt von der Subphase befinden.

In Monoschichten von Polymeren mit Spiropyranchromophoren (**5**) konnte der photomechanische Effekt eindeutig einer Änderung der Konzentration der Chromophore an der Luft-Wasser-Grenzfläche zugeordnet werden.<sup>[39–41]</sup> Im Dunkeln sind die hydrophoben Spiropyranreste von der Wasseroberfläche entfernt angeordnet (Schema 1). Die durch Bestrahlung erzeugten Merocyaninzwitterionen sind hingegen stark polar und bestrebt, die Wechselwirkungen mit der



**Schema 1.** Photoisomerisierung zwischen Benzospiropyan- und Merocyaninderivaten.

wässrigen Phase zu verstärken, indem sie die Monoschicht so weit wie möglich durchdringen. Shimomura et al. berichteten über ein Stilbenamphiphil (**6**) in einer kondensierten Monoschicht und die morphologischen Änderungen an der Luft-Wasser-Grenzfläche.<sup>[42]</sup>



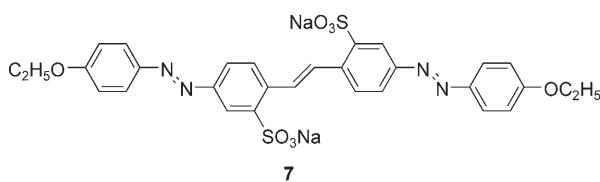
Da Monoschichten auf zwei Dimensionen begrenzt sind, bieten sie interessante Systeme für das Verständnis makroskopischer Verformungen und die Prozesse, die sich dabei auf der molekularen Ebene abspielen. Aus der Anwendungsperspektive sind Gele und feste Filme allerdings interessanter.

## 2.2. Gele

Ein Polymergegel besteht aus einem Netzwerk und einer flüssigen Füllung in dessen interstitiellen Lücken. Polymergele können leicht durch äußere Reize verformt werden und in verschiedenen Umgebungen Kräfte ausüben oder Arbeit verrichten. Wenn diese Reaktionen von der mikroskopischen auf die makroskopische Ebene übertragen werden können, kann chemische freie Energie in mechanische Arbeit umgewandelt werden.<sup>[43]</sup> Die Fähigkeit von Polymergegen zum Quellen und Schrumpfen in Abhängigkeit von ihrer Umgebung gehört zu den bemerkenswertesten Eigenschaften dieser Materialien.<sup>[43]</sup> Volumenänderungen von Gelen, die beispielsweise durch Änderungen von Temperatur, pH-Wert oder Ionenstärke hervorgerufen werden können, sind sehr nützlich bei der Anwendung von Gelen als Aktuatoren, Sensoren, steuerbaren Membranen für Trennoperationen und Modulatoren für die Wirkstoffabgabe.<sup>[43]</sup>

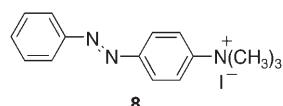
Arbeiten über reizempfindliche Gele begannen bereits in den 1950er Jahren. Kuhn und Katchalsky fanden heraus, dass sich in Wasser gequollene Gele reversibel ausdehnen und zusammenziehen, wenn nacheinander Basen und Säuren zugegeben werden. Durch die Ionisierung der Carboxygruppen einer Polysäure wird eine elektrostatische Abstoßung entlang der Kette bewirkt, was zu einer Expansion der ursprünglich in Knäuelform vorliegenden Polymerkette führt. Die Expansion und Kontraktion der Knäuel in einem geladenen Polymergegel können von der submikroskopischen auf die makroskopische Ebene übertragen werden. Daher wirken Polymergele als mechanochemische Systeme, die chemische Energie direkt in mechanische Arbeit umsetzen.<sup>[44–46]</sup>

Prins und van der Veen stellten aus einem niedermolekularen Chrysophenin-Farbstoff (**7**) und einem in Wasser gequollenen Gel aus Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat) ein Polymergegel her, das durch Ethylenglycoldimethacrylat vernetzt war und sich bei Bestrahlung mit UV-Licht zusammenzog.<sup>[47]</sup> Die *trans*→*cis*-Isomerisierung führt dabei zu einer Verringerung der Hydrophobie des Farbstoffes, sodass sich



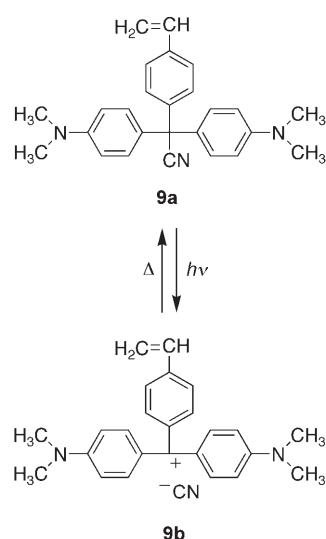
die Farbstoffmoleküle aus den Polymerketten lösen und in die umgebende Lösung übergehen. Die gleiche Art photoinduzierter Verformung wurde in vernetzter Poly(methacrylsäure) beobachtet, an der Chrysophenin adsorbiert war.<sup>[48]</sup>

Wurde der kationische Farbstoff 4-Phenylazophenyltrimethylammoniumiodid (**8**) an dem vernetzten Poly(meth-



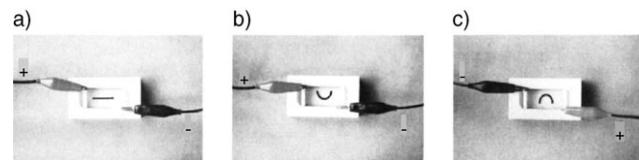
acrylsäure)-Film adsorbiert, beobachtete man das entgegengesetzte Verhalten:<sup>[49]</sup> Die Bestrahlung mit UV-Licht führte zur Expansion, im Dunkeln relaxierte die Probe und zog sich zusammen. Der Grund ist, dass das wässrige Polymersäuregel und die kationische *trans*-Form eine hydrophobere, globuläre Konformation einnehmen. Die Bestrahlung mit UV-Licht führt dann zur Bildung des leichter löslichen *cis*-Isomers, und in der Folge relaxiert das Polymer zu einer gestreckteren Konformation, wodurch sich die Probe ausdehnt.

Irie et al. berichteten, dass Polyacrylamidgele mit Triphenylmethan-Leukoverbindungen (**9**) starke reversible Verformungen zeigen (Schema 2).<sup>[50–53]</sup> Die Leukoverbindung dissoziert bei UV-Bestrahlung unter Bildung intensiv gefärbter Triphenylmethylkationen. Bei UV-Bestrahlung des Polyacrylamidgels mit Triphenylmethan-Leukoverbindungen steigt das Gewicht des Gels um den Faktor 13; das geschwollene Gel schrumpft im Dunkeln und erhält wieder sein



**Schema 2.** Photochemische Reaktion eines Leukoderivats.

ursprüngliches Gewicht.<sup>[51]</sup> Des Weiteren wurde eine reversible photoinduzierte Verbiegung von stäbchenförmigen Polyacrylamidgelen mit Cyan-Leukoverbindungen im elektrischen Feld beobachtet.<sup>[52]</sup> Im Dunkeln zeigte das Gel bei Feldern von bis zu  $10 \text{ V cm}^{-1}$  keine Verformung, unter UV-Bestrahlung verbog es sich jedoch innerhalb einer Minute (Abbildung 2), wobei sich die Enden des Gelstäbchens zur



**Abbildung 2.** Photoinduzierte reversible Verbiegung eines stäbchenförmigen Polyacrylamidgels im elektrischen Feld: a) vor der Bestrahlung, b) unter UV-Bestrahlung, c) unter UV-Bestrahlung bei im Vergleich zu (b) umgekehrten Feld.

Elektrode hin bewegten. Wurde die Polarität des Feldes umgekehrt, nahm das Gelstäbchen zunächst wieder eine gestreckte Form an und verbog sich schließlich in die andere Richtung (Abbildung 2). Die Dauer dieser Verformung betrug etwa zwei Minuten. Die Verbiegung des Stäbchens in Abhängigkeit von der Polarität des elektrischen Feldes unter UV-Bestrahlung konnte viele Male wiederholt werden. Nach Ausschalten des Lichts kehrte das Stäbchen langsam in seine ursprüngliche, gerade Form im elektrischen Feld zurück. Diese Befunde legen nahe, dass die Photodissociation der Cyangruppe der Leukoverbindung für die Verbiegung des Gels verantwortlich ist.

Ein *N*-Isopropylacrylamidgel (NIPA-Gel) ändert beim Erhitzen sein Volumen.<sup>[54,55]</sup> Ein photoempfindliches NIPA-Gel konnte erstmals durch Einbringen einer kleinen Menge eines Trinatriumsalzes eines kupferhaltigen Chlorophylls in das Gel hergestellt werden. Es zeigt eine Phasenumwandlung bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht, die auf eine lokale Erwärmung des Gels aufgrund der Lichtabsorption des Farbstoffes zurückzuführen ist, gefolgt von strahlungsloser Wärmeabgabe.

### 2.3. Polymere

Polymere sind aus mehreren Gründen besonders gut geeignete Materialien: Sie bieten gute Verarbeitbarkeit, Bildung freistehender Filme mit Dicken vom Nano- bis zum Zentimeterbereich, geringes Gewicht, Flexibilität beim Moleküldesign und eine präzise steuerbare Synthese; viele Arten von Polymeren werden im Alltag und in der Industrie angewendet. Aus diesen Gründen sind Aktuatoren aus Polymeren, die auf äußere Reize reagieren und sich verformen können, sehr wünschenswert für praktische Anwendungen. Vielfältige chemische und physikalische Reize sind erprobt worden, um Verformungen von polymeren Aktuatoren zu induzieren, z. B. Temperaturänderungen,<sup>[56]</sup> elektrische Felder<sup>[57,58]</sup> und Lösungsmittelzusammensetzung.<sup>[59]</sup>

Merian schlug als erster vor, die strukturellen Änderungen photoisomerisierbarer Chromophore zur Veränderung der Polymergröße zu nutzen.<sup>[60]</sup> Er beobachtete, dass ein mit einem Azobenzolderivat gefärbtes Nylonfasergewebe bei Bestrahlung mit Licht schrumpfte. Dieser Effekt wurde durch die photochemisch induzierten Strukturänderungen der auf den Nylonfasern adsorbierten Azobenzolderivate erklärt. Allerdings war die beobachtete Kontraktion zu gering (nur ca. 0.1%), weshalb in der Folge photomechanische Systeme mit höherer Effizienz gesucht wurden.<sup>[15, 61]</sup>

Eisenbach untersuchte den photomechanischen Effekt von Poly(ethylacrylaten) (**10**), die mit Azobenzolresten vernetzt waren, und beobachtete, dass sich das Polymernetzwerk bei Bestrahlung mit UV-Licht wegen der *trans*→*cis*-Isomerisierung der Azobenzolreste zusammenzieht und bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht wegen der Rückreaktion wieder ausdehnt (Abbildung 3).<sup>[62]</sup> Dieser photomechanische Effekt ist im Wesentlichen auf die Konfigurationsänderung der Azobenzolreste aufgrund der *cis-trans*-Isomerisierung zurückzuführen. Das Material verformt sich allerdings nur um 0.2%.

Matějka et al. synthetisierten mehrere Arten photochromer Polymere auf der Basis eines Copolymers von Maleinsäureanhydrid und Styrol mit Azobenzolresten sowohl in den Seitenketten als auch in den Querverbindungen des Polymernetzwerks.<sup>[63–65]</sup> Eine Erhöhung der Zahl der photochromen Gruppen verstärkte den photomechanischen Effekt, und bei einem Polymer mit 5.4 Mol-% Azobenzolresten wurde eine Kontraktion der Probe um 1% beobachtet.

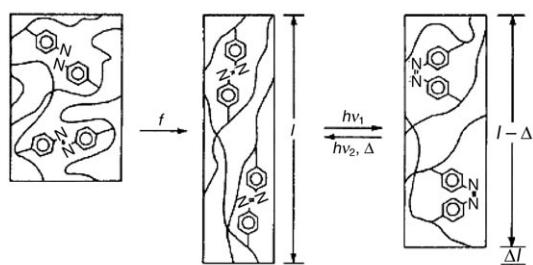
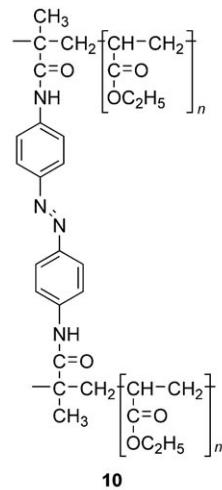


Abbildung 3. Photomechanischer Effekt in einem Poly(ethylacrylat)-Netzwerk mit Azobenzol-Vernetzungen bei Bestrahlung.  $f$  = Kraft.

Die photoinduzierte Expansion dünner Polymerfilme (**11**), die Azobenzolreste enthalten, wurde in Echtzeit durch monochromatische Ellipsometrie untersucht (Abbildung 4).<sup>[66]</sup> Die erste Expansion von 25–140 nm dicken Azobenzolpolymerfilmen war irreversibel und betrug 1.5–4%. Nachfolgende Expansionen waren reversibel und konnten mehrfach wiederholt werden; die relative Expansion betrug 0.6–1.6%.

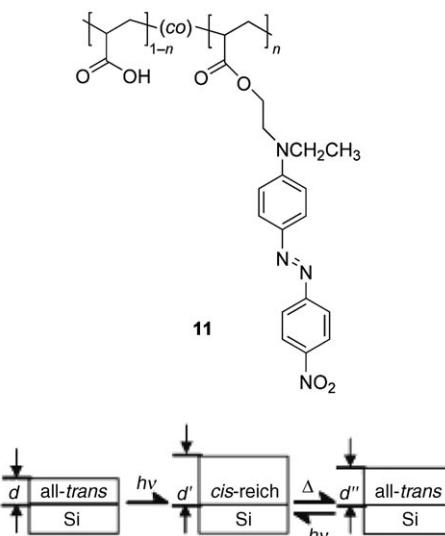
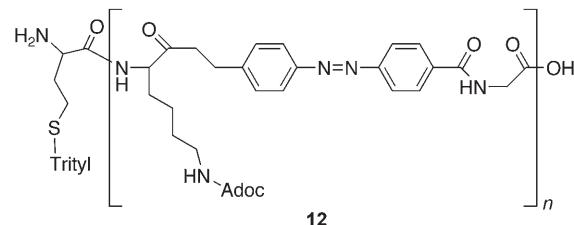


Abbildung 4. Photoinduzierte Expansion in dünnen Filmen.

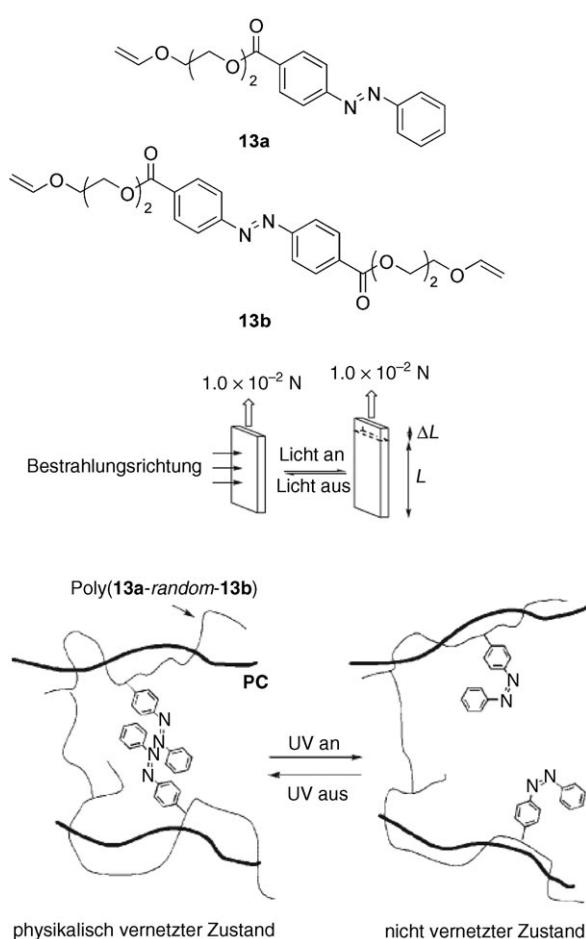
Die Einzelmolekulkraftspektroskopie durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) hat die Messung mechanischer Kräfte auf molekularer Ebene ermöglicht. Gaub et al. synthetisierten ein Polymer mit Azobenzolresten in der Hauptkette (**12**;



Adoc = 1-Adamantyloxycarbonyl)<sup>[67, 68]</sup> und kuppelten anschließend durch Bildung von Au-S-Bindungen die Enden des Polymers kovalent an AFM-Spitzen und einen gläsernen Objektträger, um eine stabile Anbindung zu gewährleisten, und untersuchten die Kraft (pN) und Ausdehnung (nm) eines einzelnen Polymers in totaler interner Reflexionsgeometrie, wobei sie den Objektträger als Wellenleiter verwendeten. Diese Anregungsmethode ist sehr nützlich, um thermomechanische Auswirkungen auf den Kraftsensor zu vermeiden. Die Autoren waren in der Lage, einzelne Polymerketten photochemisch zu dehnen und zu komprimieren, indem sie die Azobenzolreste zwischen ihrer *trans*- und ihrer *cis*-Form durch Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda = 365$  nm) bzw. sichtba-

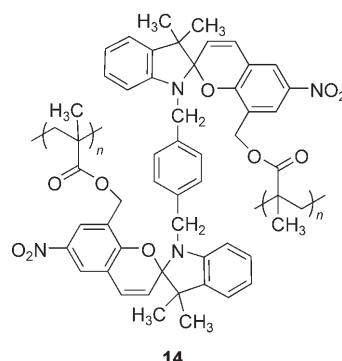
rem Licht ( $\lambda = 420 \text{ nm}$ ) hin- und herschalteten. Die mechanische Arbeit, die der Azobenzolpolymerfaden durch *cis-trans*-Photoisomerisierung leistete, betrug  $W \approx 4.5 \times 10^{-20} \text{ J}$ . Diese auf molekularer Ebene beobachtete Arbeit ist das Ergebnis der makroskopischen Anregung durch Licht, und die reale Quanteneffizienz der photomechanischen Arbeit eines Zyklus im AFM-Experiment betrug lediglich  $10^{-18}$ . Die maximale Effizienz der photomechanischen Umwandlung auf molekularer Ebene beträgt allerdings schätzungsweise 0.1, wenn man annimmt, dass jeder Schaltvorgang eines einzelnen Azobenzolrestes von einem einzelnen Photon ausgelöst wird, das bei einer Wellenlänge von 365 nm eine Energie von  $5.5 \times 10^{-19} \text{ J}$  hat.<sup>[67,68]</sup>

Die Bestrahlung mit UV-Licht und sichtbarem Licht führte zu photoinduzierten reversiblen Änderungen der Elastizität von Filmen sich teilweise durchdringender azobenzolhaltiger Netzwerke (Bausteine **13a,b**).<sup>[69]</sup> Die Netzwerkfilme wurden durch kationische Polymerisation azobenzolhaltiger Vinylether in einer Matrix eines linearen Polycarbonats hergestellt. Filme aus diesem Netz zeigten reversible Verformungen beim Ein- und Ausschalten von UV-Licht. Dieser photomechanische Effekt wird der reversiblen Umwandlung zwischen einem hoch aggregierten und einem dissozierten Zustand der Azobenzolreste zugeschrieben (Abbildung 5).<sup>[69-71]</sup>



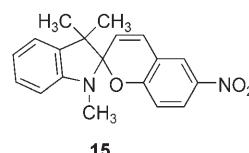
**Abbildung 5.** Modell der photoinduzierten Elastizitätsänderung.

Auch in anderen photochromen Polymeren sind photomechanische Effekte erforscht worden. Smets et al. untersuchten die mechanischen Eigenschaften von Polymermatrixen, die mit Spirobenzopyran (**14**) vernetzt waren.<sup>[61]</sup> Die



**14**

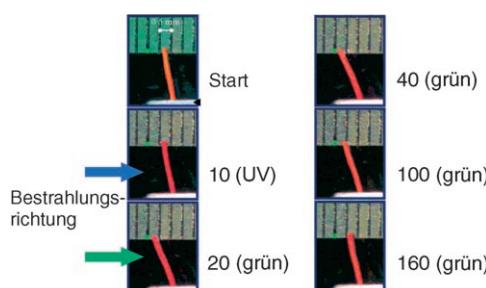
Bestrahlung mit UV-Licht induziert eine Isomerisierung vom Spiropyran (geschlossen) zum Merocyanin (offen) und – unter isothermen Bedingungen – eine Kontraktion um mehr als 2 %. Im Dunkeln kehrt die Probe zu ihren ursprünglichen Ausmaßen zurück.<sup>[61,72,73]</sup> Die photomechanische Antwort von mit einem Spirobenzopyranderivat (**15**) dotiertem Poly-



**15**

styrol und Poly(methylmethacrylat) wurde von Blair und Pogue studiert.<sup>[74]</sup> Sie untersuchten die Auswirkungen der Photoisomerisierung des photochromen Dotierstoffs auf die Spannung der Polymerprobe. Die Bestrahlung mit UV-Licht, die zur Spiropyran-Merocyanin-Isomerisierung führt, resultierte auch in einer Abnahme der ursprünglichen Spannung, also in einer Ausdehnung der Probe. Im Dunkeln nahm die Spannung wieder zu, und die Probe zog sich auf ihre ursprüngliche Länge zusammen. Interessanterweise hängt die Wirkung des Spiropyranchromophors von der Art des Einbaus in das Polymersubstrat ab: Befindet es sich an den Vernetzungsstellen, bewirkt es eine Kontraktion des Polymers; wird es dagegen zur Dotierung der Polymermatrix eingesetzt, so bewirkt es eine Entspannung.

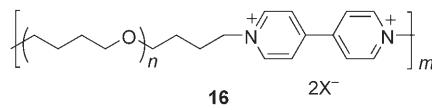
In diesem Zusammenhang berichteten Athanassiou et al. über einen sehr interessanten Effekt der Photoisomerisierung eines Spiropyrandotierstoffes auf die photomechanischen Eigenschaften eines Polymers.<sup>[75]</sup> Sie stellten einen Film aus Poly(ethylmethacrylat-*co*-methylacrylat) her, der mit 5.0 Gew.-% eines Spiropyranderivats dotiert war. Abbildung 6 zeigt das Verformungsverhalten dieses 70 μm dicken Films bei Bestrahlung mit Laserpulsen (UV-Licht von  $\lambda = 308 \text{ nm}$  und einer Pulsbreite von 30 ns sowie grünes Licht von  $\lambda = 352 \text{ nm}$  und einer Pulsbreite von 5 ns) mit einer Intensität von  $70 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Bei Bestrahlung mit grünem Licht verbog sich der Film in Richtung der Strahlungsquelle. Nach 40



**Abbildung 6.** Verbiegungszyklus eines spiropyrandonierten Polymerfilms. Die Fotografien wurden nach Bestrahlung des Films mit der jeweils angegebenen Zahl von Laserimpulsen aufgenommen.

Pulsen war das Maximum der Verbiegung erreicht, und eine weitere Bestrahlung mit grünen Lichtpulsen führte schließlich zur Erholung des Films nach 160 Pulsen. Diese Verformung konnte jedoch nur beobachtet werden, wenn der Film zuvor mit UV-Pulsen bestrahlt worden war. Das Volumen blieb unter der anfänglichen UV-Bestrahlung, die die Spiropyran-Merocyanin-Isomerisierung auslöste, konstant; für die Kontraktion und Expansion waren ausschließlich die grünen Lichtpulse verantwortlich. Daraus schlossen die Autoren, dass die Bildung des Merocyanins nicht direkt für die Verbiegung verantwortlich ist. Mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie interpretierten sie das Biegungsverhalten des Films als eine Bildung von Aggregaten aus Merocyaninisomeren. Die Abnahme des effektiven partiellen Molvolumens der Merocyaninmoleküle wegen dieser Aggregation führt zu einer Zunahme des effektiven freien Volumens des Polymers, sodass die effektive Glastemperatur  $T_g$  sinkt, was zu einer erhöhten Beweglichkeit der Polymerketten und einer makroskopischen Schrumpfung führt. Kontinuierliche Bestrahlung mit grünen Lichtpulsen verschiebt das Gleichgewicht der Isomere zurück zum Spiropyran, zerstört so die Aggregate, und der Film nimmt wieder sein ursprüngliches Volumen an. Die photomechanischen Effekte in Polymeren, die mit Spiropyanderivaten dotiert sind, scheinen also komplexer zu sein als die in azobenzolhaltigen Systemen.

Viologen ist ein organisches Chromophor, das leicht Redoxreaktionen eingehet. Unter geeigneten Bedingungen führt die Bestrahlung mit Licht zur Reduktion des farblosen Dikations zu einem grünen oder violetten Radikalkation. Der photomechanische Effekt wurde anhand der Abnahme der Spannung eines viologenhaltigen Polymers (**16**) im trockenen,



festen Zustand untersucht.<sup>[76,77]</sup> Die Ursache für dieses Phänomen ist wohl eine Abnahme der Ionenladungen des Polymers durch die Photoreduktion der Viologengruppen, gefolgt von einer Zustandsänderung der Ionencluster in der Polymermatrix.

Terentjev und Ahir berichteten über ein einzigartiges Phänomen der Umwandlung von Licht in mechanische

Arbeit in polymeren Verbundsystemen aus Poly(dimethylsiloxan)-Nanoröhren (mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren) unter Infrarotbestrahlung.<sup>[78]</sup> Unter geringer Belastung dehnte sich die Probe bei Bestrahlung um einen Betrag aus, der die Ursprunggröße um ein Vielfaches überstieg – bei größerer Belastung zog sie sich jedoch wieder zusammen. Dieses Verhalten steht mit der Orientierung der Nanoröhren in der homogenen Polymermatrix in Zusammenhang und kann in Abhängigkeit von der Orientierungsordnung der Nanoröhren beschrieben werden, die von der uniaxialen Ausdehnung induziert wird.

Lendlein et al. stellten Polymere mit Zimtsäureresten (**17**) her.<sup>[79]</sup> Ähnlich wie bei thermischen Formgedächtnispolymeren wurde der photoempfindliche Film zunächst durch eine äußere Kraft gestreckt. Dann wurde die gedehnte Struktur durch Bestrahlung mit UV-Licht von  $\lambda > 260$  nm durch eine [2+2]-Cycloaddition fixiert. Nach Entfernen der äußeren Kraft blieb der Film noch lange in der gestreckten Form. Bestrahlung der Probe mit UV-Licht von  $\lambda < 260$  nm bei Raumtemperatur führte zur Spaltung der Querverbindungen und zur Rückkehr des Films in die ursprüngliche Gestalt (Abbildung 7). Wurde nur eine Seite des Polymerfilms im gestreckten Zustand mit UV-Licht von  $\lambda > 260$  nm bestrahlt, wurde eine verdrillte Struktur erhalten. Dabei entstanden zwei Schichten: In der bestrahlten Schicht war die Dehnung fixiert, in der anderen blieb die Elastizität erhalten (Abbildung 7).

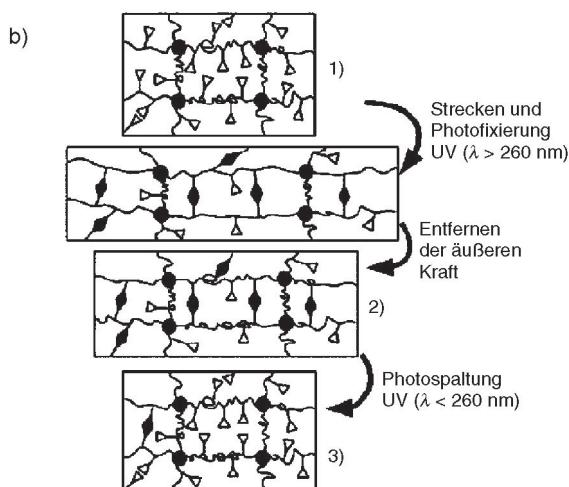
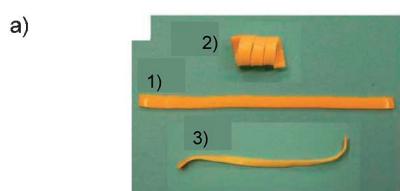
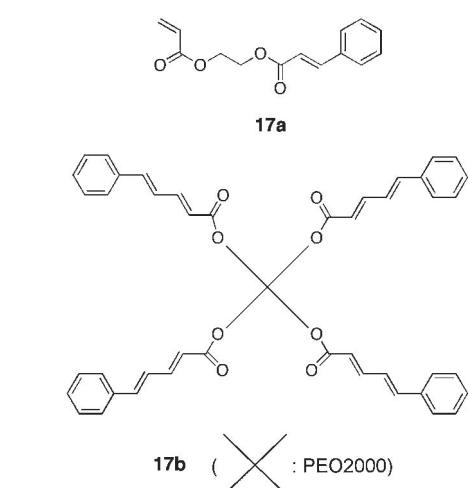
Über eine interessante Verformung von polymeren Kolloidepartikeln durch Licht berichteten Wang et al.<sup>[80]</sup> Sie beobachteten, dass azobenzolhaltige, kugelförmige Polymerteilchen ihre Gestalt von einer Kugel zu einem Ellipsoid änderten, wenn sie dem Interferenzlicht von linear polarisierten Laserstrahlen ausgesetzt wurden. Die Dehnung der Teilchen trat entlang der Polarisierungsrichtung des Laserstrahls auf.

Wie bereits erwähnt, sind azobenzolhaltige Gele und Polymerfilme besonders interessant für Anwendungen. Bisherige Untersuchungen haben allerdings auch ergeben, dass Gele nur langsam reagieren und dass das Ausmaß der Verformung von Polymerfilmen zu gering ist, um von praktischem Nutzen zu sein. Daher ist die Entwicklung neuartiger photomechanischer Systeme erforderlich, die sich schnell und stark verformen lassen. Die erwähnten Gele und Polymerfilme sind amorph, ohne mikroskopische oder makroskopische Struktur, weshalb ihre Verformungen isotrop sind. Würden Materialien mit anisotropen physikalischen Eigenschaften verwendet, so könnte die mechanische Leistungsfähigkeit deutlich erhöht werden.

### 3. Photomechanische Effekte in flüssigkristallinen Elastomeren

#### 3.1. Flüssigkristalline Elastomere

Flüssigkristalline Elastomere (LCEs) zeichnen sich durch eine einzigartige Kombination anisotroper flüssigkristalliner Phasen mit der gummiartigen Elastizität polymerer Netzwerke aus. Es gibt bereits eine Reihe ausgezeichneter Bücher und Aufsätze über die chemischen und physikalischen Ei-



**Abbildung 7.** Formgedächtniseffekt photoempfindlicher Polymere:  
a) mit 17b dotierter Polymerfilm: 1) ursprüngliche Form, 2) erhaltene Korkenzieherform, 3) Rückkehr zur ursprünglichen Form nach Bestrahlung mit Licht bei  $\lambda < 260 \text{ nm}$ ; b) Mechanismus des Formgedächtniseffektes des gepropften Polymernetzwerks.

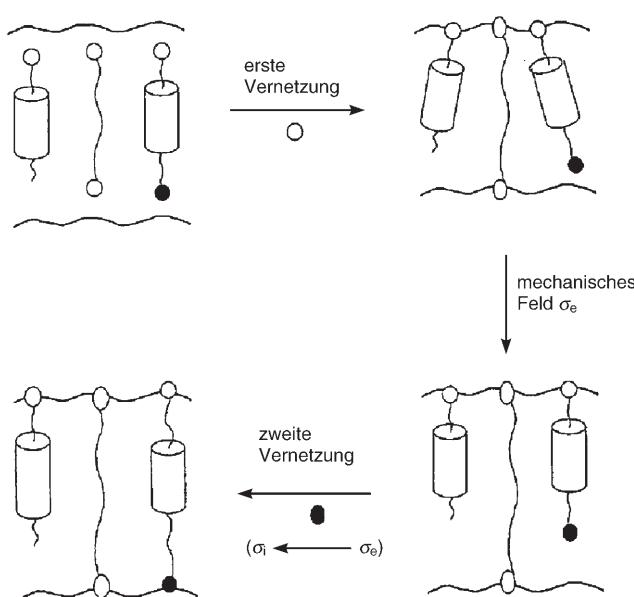
genschaften von LCEs.<sup>[81–88]</sup> LCEs wurden kürzlich zu einem heißen Thema, weil sie starke Verformungen erfahren können, die von einer Neuaustrichtung der Mesogene durch äußere Reize wie elektrische Felder, Temperaturänderungen und Bestrahlung herrühren. Solche Eigenschaften machen LCEs zu besonders nützlichen Ausgangsmaterialien für weiche Aktuatoren.

LCEs bestehen üblicherweise aus lockeren Netzwerken. Es ist bekannt, dass der Vernetzungsgrad einen großen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften und Phasenstrukturen hat.<sup>[89,90]</sup> Die Mobilität der Kettensegmente – und damit auch die Mobilität von Mesogenen in der Nähe von

Vernetzungspunkten – nimmt mit zunehmender Vernetzung ab. Ein solcher Vernetzungspunkt bewirkt einen Defekt in der Struktur des Flüssigkristalls, und ein erhöhter Vernetzungsgrad führt damit zwangsläufig zu einer größeren Zahl von Defekten. Flüssigkristalline Polymere mit einem hohen Vernetzungsgrad werden als Duroplastpolymere (Duromere) bezeichnet, um sie von LCEs zu unterscheiden.

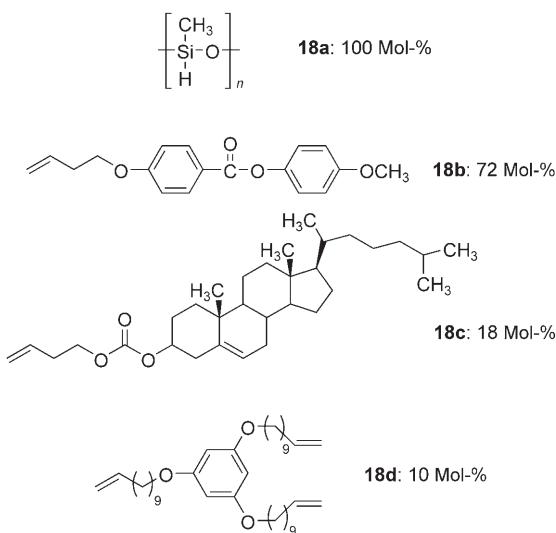
Das Konzept der LCEs wurde zuerst von de Gennes vorgeschlagen,<sup>[91]</sup> und die erste Synthese eines LCE gelang Finkelmann et al.<sup>[92]</sup> Seither ist eine Vielzahl von LCEs mit zahlreichen unterschiedlichen Polymerhauptketten und Mesogenen hergestellt worden. Aus chemischer Sicht gibt es zwei allgemeine Methoden zur Herstellung von LCEs: die Zwei-stufenmethode<sup>[18,93,94]</sup> und die Einstufenmethode.<sup>[95]</sup> Bei der Zwei-stufenmethode werden in der ersten Stufe wohldefinierte, schwache Netzwerke aufgebaut, die dann verformt werden, um eine Anisotropie zu induzieren. In der zweiten Stufe wird eine weitere Vernetzungsreaktion durchgeführt, um die Anisotropie des Netzwerks zu fixieren. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Reproduzierbarkeit der im ersten Schritt induzierten Netzwerk-anisotropie, sodass gut ausgerichtete Elastomere erhalten werden.<sup>[18,93,94]</sup> Einheitlich ausgerichtete mesogene Monomere mit zwei reaktiven Gruppen oder Präpolymere mit reaktiven Gruppen können photo-chemisch oder thermisch polymerisiert oder mithilfe nicht mesogener Vernetzungsmoleküle vernetzt werden, sodass man makroskopisch ausgerichtete LCEs und anisotrope Flüssigkristallnetzwerke mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden erhält, in denen die makroskopische Ausrichtung des Flüssigkristalls in festen Proben fixiert ist (Abbildung 8).<sup>[96]</sup>

Broer et al. entwickelten die Einstufenmethode zur Herstellung stark ausgerichteter flüssigkristalliner Seitenkettenpolymere.<sup>[95]</sup> Bei dieser Methode werden makroskopisch ausgerichtete flüssigkristalline Monomere *in situ* photopolymerisiert. Wird die Polymerisation in geordneten flüssigkris-



**Abbildung 8.** Herstellung flüssigkristalliner Elastomere nach der Zwei-stufenmethode.

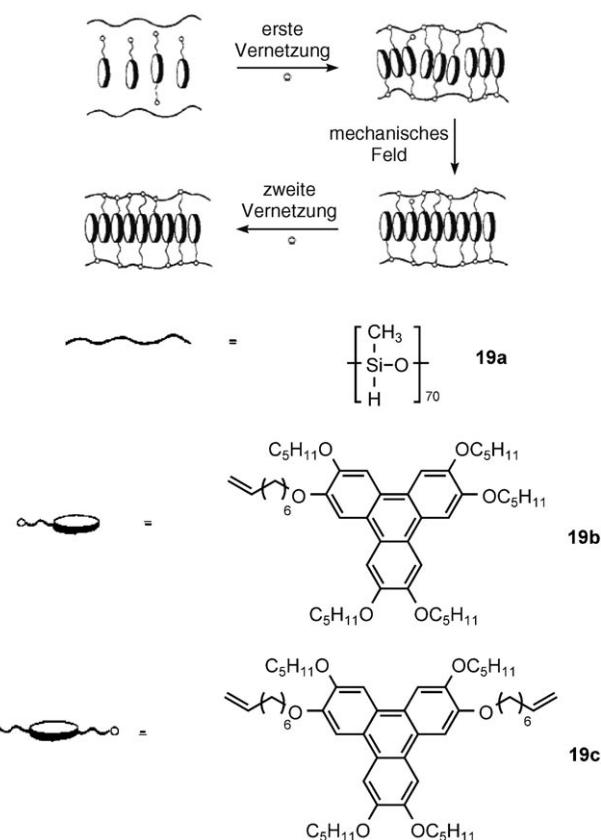
tallinen Monomeren durchgeführt, können hoch geordnete Polymere erhalten werden. LCEs konnten durch Polymerisation von flüssigkristallinen Monomeren mit mehr als einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe pro Molekül in nematischen,<sup>[97,98]</sup> cholesterischen,<sup>[99–101]</sup> smektischen<sup>[102–110]</sup> und columnaren<sup>[111]</sup> Phasen hergestellt werden. Zum Beispiel wurde ein cholesterisches LCE (Bausteine **18a–d**) mit einer



spontanen und einheitlichen Ausrichtung in Form einer helicalen Struktur synthetisiert.<sup>[99]</sup> Farbstoffdotierte cholesterische Laser können ohne Spiegel als Laser fungieren, in denen die Wellenlänge der Laseremission durch äußere mechanische Verformung gesteuert werden kann. Ein discotisches LCE mit Triphenylenresten wurde ebenfalls im Zweistufenverfahren hergestellt (Abbildung 9).<sup>[111]</sup> Proben mit einer chemisch fixierten makroskopischen Ausrichtung des Direktors (Monodomänen; Direktor: Vorzugsrichtung im Flüssigkristall) wurden mithilfe eines uniaxialen mechanischen Feldes während der LCE-Synthese erhalten.

Broer et al. untersuchten die Ausrichtung der Mesogene in einem Diacrylat vor und nach der Photopolymerisation.<sup>[112]</sup> Vor der Polymerisation nahmen der Wert der Doppelbrechung und der Ordnungsgrad mit zunehmender Temperatur ab. Mit fortschreitender Polymerisation verhinderten die entstehenden Polymerketten eine dichte Packung der Mesogene, was zu einer Abnahme der Doppelbrechung führte, wenn die Ausrichtung der Mesogene vor der Polymerisation sehr homogen gewesen war; umgekehrt verbesserten die Polymerketten die Packung der Mesogene, wenn diese vor der Polymerisation nur schwach ausgerichtet gewesen waren.

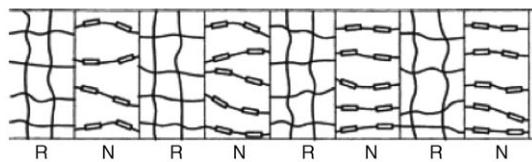
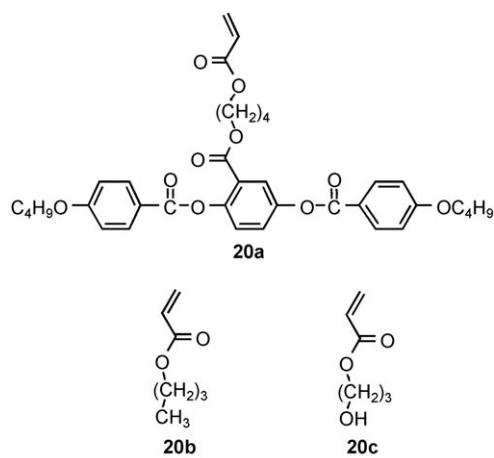
Serrano et al. studierten die Photopolymerisation von Mischungen mono- und difunktioneller flüssigkristalliner Monomere und erhielten Polymere mit verschiedenen Vernetzungsgraden.<sup>[113]</sup> Ausgerichtete Filme wurden durch Kontrolle der Orientierung der Monomere erhalten, die photopolymerisiert wurden. Die Doppelbrechung der photopolymisierbaren Proben und der Polymerfilme sowie ihre Temperaturabhängigkeit wurden gemessen. Die Doppelbre-



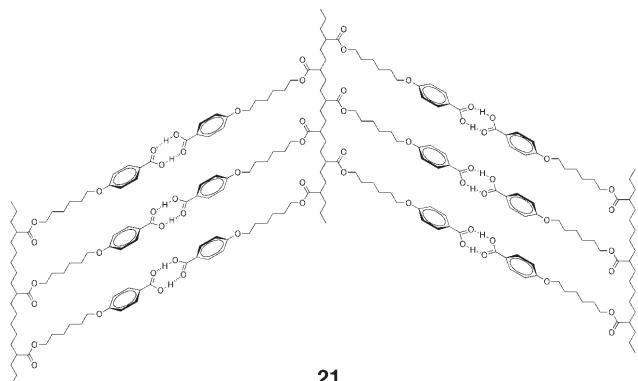
**Abbildung 9.** Synthese discotischer LCEs.

chung der Filme nahm mit steigendem Anteil monofunktionaler Monomere zu.

Weitere LCEs wurden durch Blockcopolymerisation und Wasserstoffbrückenbildung hergestellt.<sup>[114,115]</sup> Li et al. berichteten über ein muskelähnliches Material mit lamellarer Struktur, das auf einem nematogenen Triblockcopolymer basierte (Bausteine **20a–c**, Abbildung 10). Das Material besteht aus Blöcken von nematischem Polymer (N) und konventionellem Gummi (R).<sup>[114]</sup> Die Synthese von Blockcopolymeren mit definierten Strukturen und schmalen Molmassenverteilungen ist ein wesentlicher Schritt bei der Herstellung künstlicher Muskeln auf der Basis von Triblockcopolymerelastomeren. Talroze et al. untersuchten die Struktur und das Orientierungsverhalten wasserstoffbrückenstabilisierter flüssigkristalliner Netzwerke unter mechanischer Spannung.<sup>[116]</sup> Sie synthetisierten die über einen weiten Temperaturbereich smektische Poly[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoësäure] (**21**). Die Zugabe von bis zu 10 Mol-% eines beliebigen niedermolekularen Benzoesäurederivats und die daraus folgende Bildung gemischter Aggregate stört die Struktur der smektischen C<sub>A</sub>-Phase nicht (Abbildung 11). Das amorphe Azopyridinpolymer kann durch die Bildung von Wasserstoffbrücken mit käuflichen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren leicht in flüssigkristalline Polymere umgewandelt werden.<sup>[117]</sup> Die reinen Säuren haben eine kristalline Phase, die bei hohen Temperaturen isotrop schmilzt; nach Mischung mit dem Azopyridinpolymer zeigt der entstandene Komplex eine zusätzliche flüssigkristalline



**Abbildung 10.** Chemische Strukturen eines nematogenen Side-on-Monomers (**20a**) und eines künstlichen gestreiften Muskels mit lamellärer Struktur auf Basis eines Triblockcopolymers, RNR.



**Abbildung 11.** Plausible Struktur eines Polymernetzwerks aus wasserstoffbrückengestützten stäbchenförmigen Dimeren aus Carboxymonomerresten in den Seitenketten des Polymers.

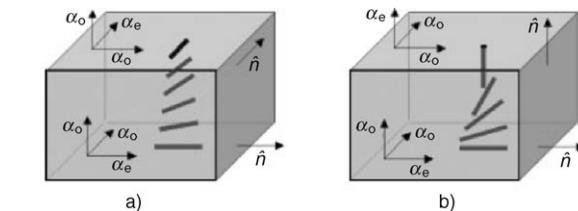
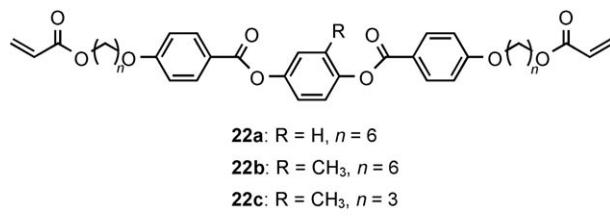
Phase. Dies ist ein Hinweis auf die Bildung wasserstoffbrückengestützter Komplexe, da weder die reinen Säuren noch das Azopyridinpolymer flüssigkristalline Phasen aufweisen.

### 3.2. Verformung flüssigkristalliner Elastomere durch äußere Reize

Eine anisotrope Verformung von LCE-Monodomänen aufgrund einer thermischen Phasenumwandlung vom LC- in den isotropen Zustand wurde erstmals von Finkelmann und Küpfer beschrieben.<sup>[18]</sup> Ein durch die Zweistufenmethode hergestelltes, nematisches LCE zog sich aufgrund der Änderung des Ordnungsparameters, die sich aus der Änderung der molekularen Ausrichtung der Mesogene ergab, um 26% zusammen.<sup>[18]</sup> Diese anisotrope Verformung von LCEs war Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer

Untersuchungen.<sup>[118–120]</sup> Die Möglichkeit, LCEs als künstliche Muskeln einzusetzen, indem man sich ihre beträchtliche uniaxiale Kontraktion entlang des Direktors zunutze macht, wurde von de Gennes vorhergesagt.<sup>[91]</sup> Die Ursache für diese Kontraktion ist eine geringfügige Abnahme der mikroskopischen Ordnung bei der Umwandlung von der nematischen in die isotrope Phase; Ursache für diese Verformung ist die Korrelation zwischen der flüssigkristallinen Ordnung der Mesogene und den elastischen Eigenschaften des Polymernetzwerks. Warner und Terentjev stellten den Zusammenhang zwischen dem nematischen Ordnungsparameter  $S$  und der effektiven Anisotropie der Hauptketten des gummiartigen Netzwerks her. Dieser Zusammenhang wird durch das dimensionslose Verhältnis der Hauptschrittweite  $R_{\parallel}/R_{\perp}$  parallel und senkrecht zum nematischen Direktor bestimmt.<sup>[83,88]</sup> In der nematischen Phase ist dieses Verhältnis größer als eins ( $R_{\parallel}/R_{\perp} \approx 1.3$ ),<sup>[83]</sup> am Phasenübergang in die isotrope Phase geht dieses Verhältnis gegen eins, da die Hauptketten zufällige Knäuel bilden, sodass sich das Polymermaterial entlang des Direktors der LCEs zusammenzieht. In der smektischen A-Phase gilt im Allgemeinen  $R_{\parallel}/R_{\perp} < 1$ , da sich Polymerketten wahrscheinlich zwischen den smektischen Schichten aufhalten.<sup>[84]</sup>

Es gab zahlreiche Versuche, künstliche Muskeln zu entwickeln.<sup>[19,114,121–126]</sup> LCE-Filme mit gespreizter oder verdrillter molekularer Ausrichtung lassen sich bei Temperaturänderung kontrolliert verformen (Abbildung 12).<sup>[124]</sup> Die ver-



**Abbildung 12.** LCE-Filme mit gespreizter oder verdrillter Molekulanordnung. a) Verdrillung; b) Spreizung.  $\hat{n}$ : Direktor;  $\alpha_o, \alpha_e$ : senkrechte und parallele Koeffizienten der thermischen Volumenexpansion.

drillten Filme zeigen wegen der Entstehung sattelähnlicher Geometrien eine komplexe makroskopische Verformung, während die Verformung der gespreizten Struktur leicht und kontrolliert verläuft.<sup>[124]</sup> Finkelmann und Wermter berichteten über eine neue Art von Coelastomeren aus flüssigkristallinen Seitenketten und flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren (Bausteine **23a–c**) als Netzwerksträngen.<sup>[19]</sup> Wegen des direkten Zusammenhangs der flüssigkristallinen Hauptkettensegmente mit der Anisotropie des Netzwerks wurde ein bemerkenswerter Anstieg der thermoelastischen Antwort mit

zunehmender Konzentration dieser Segmente beobachtet. Ausgehend von der Länge des Netzwerks im isotropen Zustand wurde eine Ausdehnung um fast den Faktor vier entlang des Direktors in der nematischen Phase gefunden (Abbildung 13).<sup>[19]</sup> Ratna et al. stellten LCEs mit Mesogenen in den Seitenketten her und untersuchten ihre thermoelastischen Eigenschaften beiderseits der Umwandlung von der nematischen in die isotrope Phase.<sup>[122]</sup> Sie beobachteten, dass die LCEs eine starke Kontraktion um 35–40 % bei der Phasenumwandlung zeigten, wobei die größte beobachtete rücktreibende Kraft 270 kPa betrug – vergleichbar mit der eines Skelettmuskels (Abbildung 14). Diese Zunahme der Spannung unter konstanter Dehnung hängt mit der Entropieänderung der Polymerketten zusammen und wird als Ergebnis der anfänglich zu verrichtenden Arbeit beim Übergang von der prolaten zur Knäuelkonformation des Polymerrückgrats und der mesogenen Seitenketten interpretiert.

Skelettmuskeln sind anisotrop, d.h., sie können sich entlang der Fasern zusammenziehen und ausstrecken. Naciri et al. beschrieben eine Methode zur Herstellung flüssigkristalliner Fasern aus einem flüssigkristallinen Seitenketten-Terpolymer mit zwei Mesogenen in den Seitenketten und einer nichtmesogenen, reaktiven Gruppe, die zur Vernetzung verwendet wird (Abbildungen 14 und 15).<sup>[123]</sup> Fasern konnten aus der Schmelze des Polymers und des Vernetzungsmoleküls gezogen werden. Die so erhaltenen Fasern zeigten sich im Polarisationsmikroskop hoch flüssigkristallin orientiert. Änderungen der Zugkräfte um ca. 35 % bei der Umwandlung

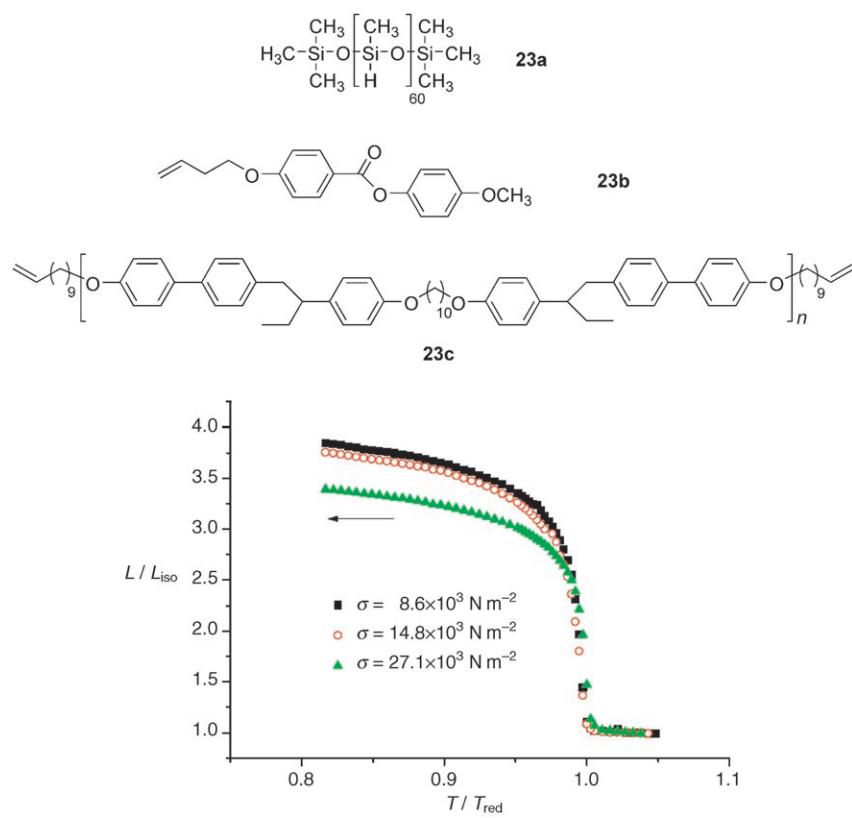


Abbildung 13. Thermoelastische Eigenschaften eines LCE aus 23a–c.  $\sigma$ : mechanisches Feld;  $L$ : Länge des Netzwerks im nematischen Zustand;  $L_{\text{iso}}$ : Länge des Netzwerks im isotropen Zustand;  $T_{\text{red}}$ : reduzierte Temperatur.

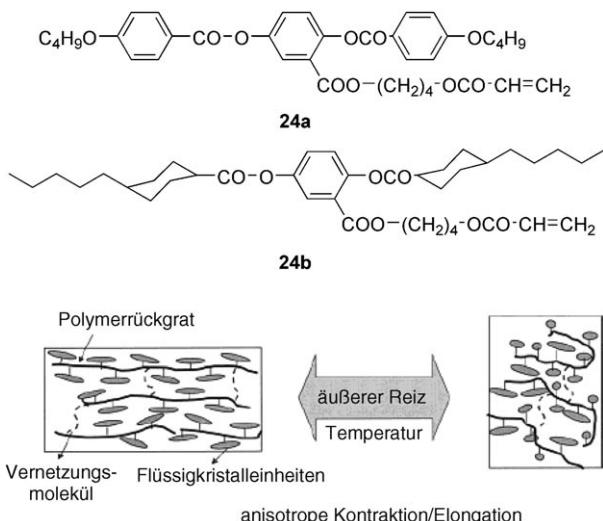
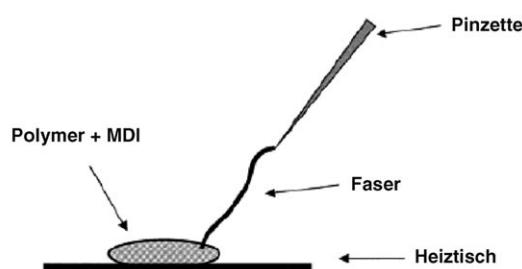
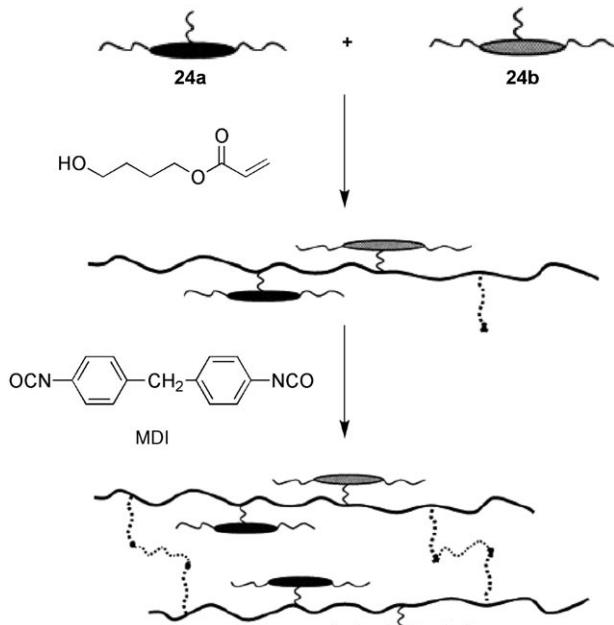


Abbildung 14. LCEs mit seitlich angebrachten Seitenkettenmesogenen und ihr Verformungsverhalten.

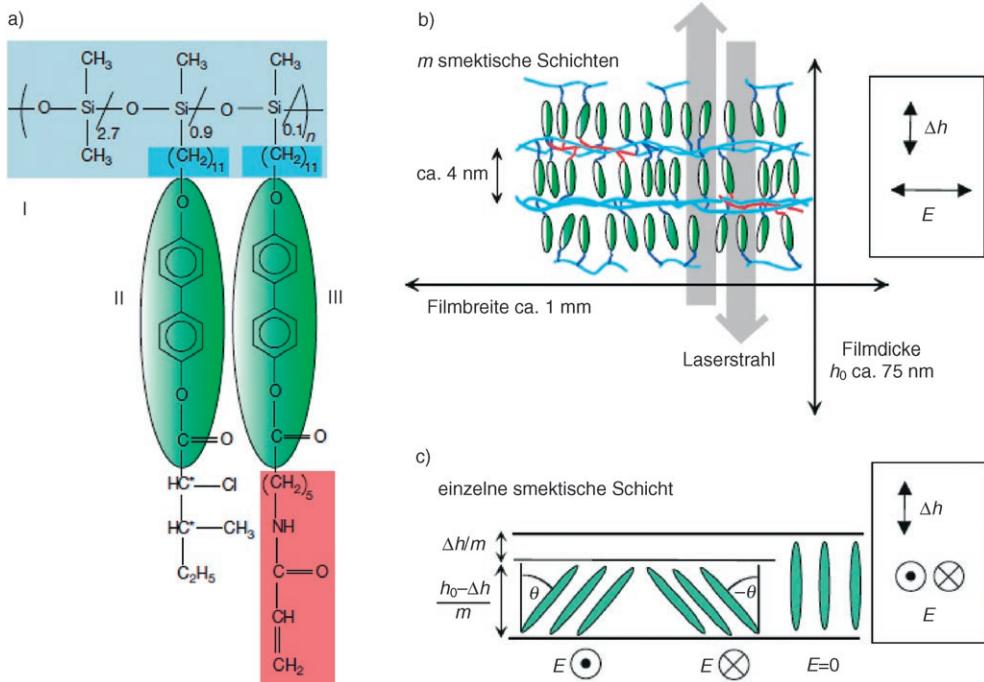
von der nematischen in die isotrope Phase bestimmten das thermoelastische Verhalten. Eine rücktreibende Kraft von 300 kPa wurde in der isotropen Phase beobachtet.

Um Verformungen von LCEs zu erzielen, wurden viele Arten äußerer Reize angewendet, darunter elektrische Felder und Feuchtigkeit. Kremer et al. entwickelten ein neues Material, das schnelle und starke Verformungen durch Elektrostriktion zeigte, wobei die elektrischen Felder um zwei Größenordnungen geringer waren als bei bis dahin bekannten Materialien. Es handelte sich um einen ultradünnen Film aus einem ferroelektrischen LCE, der bei nur  $1.5 \text{ MV m}^{-1}$  einen Zug von 4 % ausübt (Abbildung 16).<sup>[107]</sup> Die Kompression des Films um 4 % im ferroelektrischen LCE entspricht einem feldinduzierten Kippwinkel (Tilt) von  $\theta = 16^\circ$ . Die Kippung der Moleküle ist Voraussetzung für das Auftreten einer spontanen Polarisation in der ferroelektrischen smektiischen C\*-Phase, daher lässt sich umgekehrt durch ein elektrisches Feld eine Kippung  $\theta$  der Moleküle oder mesogenen Seitenketten in der paraelektrischen smektiischen A\*-Phase induzieren. Diese feldinduzierte Kippung der Mesogene ist dem externen Feld proportional (elektrokliner Effekt).

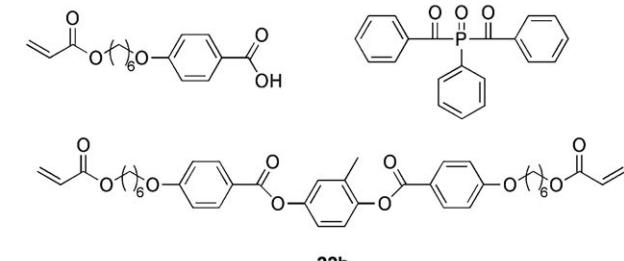
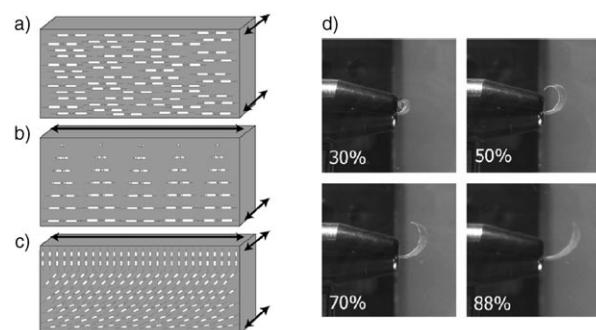
Broer et al. stellten pH- oder feuchtigkeitsgesteuerte Aktuatoren auf Grundlage zweier einfacher Konzepte vor: ein ausgerichtetes flüssigkristallines Netzwerk mit sowohl kovalenten als auch sekundären Bindungen sowie reizkontrolliertes molekulares Schalten zwischen sauren und neutralen Formen (Abbildung 17).<sup>[127]</sup> Dieser uniaxial ausgerichtete Film reagierte auf Feuchtigkeits- und pH-Wertänderungen in allen Bereichen des Films gleich und dehnte sich nur wenig aus, wenn er einem gleichförmigen Reiz ausgesetzt war. Bei Unterschieden des pH-Wertes oder der Feuchtigkeit zwischen der Ober- und Unterseite des Films verbog sich der Film jedoch stark.



**Abbildung 15.** Herstellung von LCE-Fasern. MDI = 4,4-Methylenbis(phenylisocyanat).



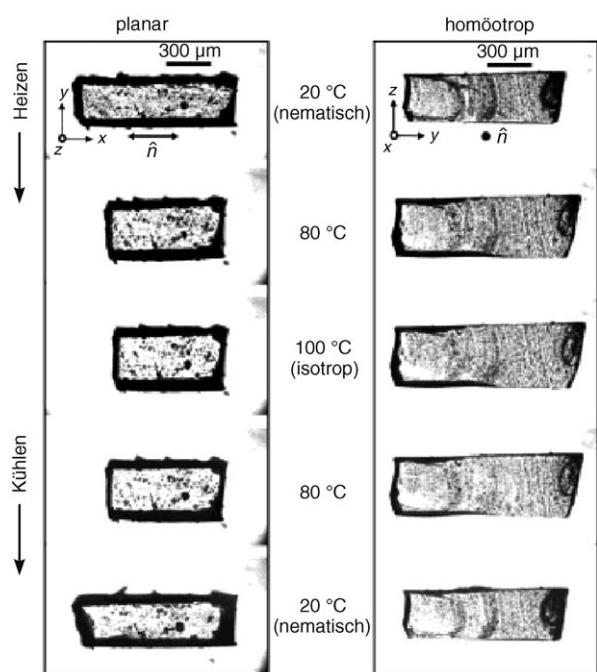
**Abbildung 16.** Elektrokliner Effekt in ferroelektrischen LCEs. a) Chemische Struktur der Probe. b) Experimentelle Geometrie: Der Strahl des Interferometers passiert den Film zweimal, um die elektrisch induzierte Änderung der Dicke zu messen. c) Der Blickwinkel ist gegenüber dem in (b) um  $90^\circ$  um die Schichtnormale gedreht.



**Abbildung 17.** Direktor-Orientierung bei der Biegung: a) uniaxial, b) verdrillt und c) gespreizt orientierter Netzwerkfilm. Die Pfeile deuten die bevorzugten Ausdehnungsrichtungen an. d) Fotografien des verdrillten Films bei der jeweils angegebenen relativen Feuchtigkeit.

Verdrillte und gespreizte Konfigurationen benötigen keine Gradienten in der Umgebung, um makroskopische Bewegungen zu erzeugen. In beiden Fällen sind die bevorzugten Richtungen der Expansion auf gegenüberliegenden Seiten des Films um  $90^\circ$  versetzt, und ein gleichförmiger Reiz führt zu Ausdehnungsgradienten über die Dicke des Films hinweg und zu einem Biegeverhalten ähnlich der thermischen Verformung eines Bimetallstreifens.

Yusuf et al. untersuchten das Quellverhalten von LCE-Filmen in niedermolekularen Flüssigkristallen.<sup>[128-130]</sup> Abbildung 18 zeigt die Änderungen der Gestalt trockener LCEs beim Heizen und Kühlen planarer und homöotroper Proben. Beim Heizen zog sich die planare Probe parallel zum Direktor zusammen und dehnte sich senkrecht dazu aus. Die homöotrope Probe dehnte sich beim Heizen aus. Beim Abkühlen kehrten alle Proben in ihren Ausgangszustand zurück. Darüber hinaus wurde das Quellverhalten von LCE-Filmen mit einer einzelnen Domäne sowie



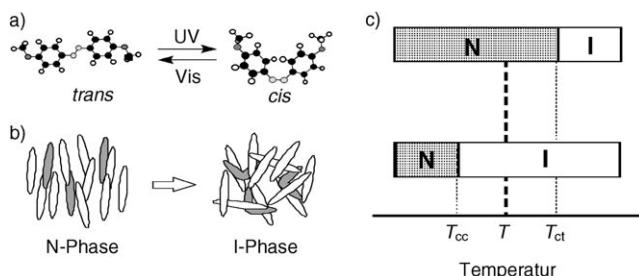
**Abbildung 18.** Änderung der Form von planaren und homöotropen Proben eines LCE in Abhängigkeit von der Temperatur.

von LCE-Filmen mit mehreren Domänen untersucht. LCEs mit mehreren Domänen quollen in allen drei Richtungen gleichmäßig, wohingegen Monodomänen-LCEs in zwei Dimensionen gleichmäßig, in drei jedoch unterschiedlich quollen.

### 3.3. Photoempfindliches Verhalten von Flüssigkristallen mit photochromen Resten

Die kooperativen Bewegungen von Molekülen in flüssigkristallinen Phasen können von großem Vorteil bei der Änderung der Molekülausrichtung durch den Einfluss äußerer Reize sein. Ändert ein kleiner Teil der Mesogene als Antwort auf einen äußeren Reiz seine Ausrichtung, so tut dies auch der Rest der Moleküle. Dies bedeutet, dass nur wenig Energie nötig ist, damit sich die Ausrichtung einer großen Zahl an Flüssigkristallmolekülen ändert: Bereits die Energie zur Neuausrichtung eines Prozents der Moleküle genügt, um die Ausrichtung des ganzen Systems zu ändern. Anders ausgedrückt sind in Flüssigkristallen große Verstärkungseffekte möglich. Wird einem Flüssigkristall eine kleine Menge photochromer Moleküle wie Azobenzol-, Stilben-, Spiropyran- oder Fulgididerivate beigemischt und das resultierende Wirt-Gast-System bestrahlt, sodass eine photochemische Reaktion eintritt, kann isotherm eine Phasenumwandlung vom flüssigkristallinen in den isotropen Zustand induziert werden. Beispielsweise hat *trans*-Azobenzol eine Stäbchengestalt, was die flüssigkristalline Phase stabiler macht als jene von *cis*-Azobenzol, das eine gebogene Gestalt hat und die flüssigkristalline Phase der Mischung stark destabilisiert. In der Folge ist die Klärtemperatur  $T_c$  der Mischung mit dem *cis*-Isomer ( $T_{cc}$ ) deutlich niedriger als die der Mischung mit dem

*trans*-Isomer ( $T_{ct}$ ; Abbildung 19). Wird die Probe bei einer Temperatur  $T$  zwischen  $T_{ct}$  und  $T_{cc}$  bestrahlt, sodass eine Photoisomerisierung der Azobenzolgastmoleküle stattfindet, verringert sich  $T_c$  mit zunehmender Konzentration der *cis*-Isomere. Sinkt  $T_c$  unter die Bestrahlungstemperatur  $T$ , wird



**Abbildung 19.** Photoisomerisierung eines 4,4'-disubstituierten Azobenzolderivats (a) und Phasendiagramm der photochemischen Phasenumwandlung eines Azobenzol/Flüssigkristall-Systems (b, c). N: nematisch, I: isotrop.

ein Phasenübergang in die isotrope Phase induziert. Photochrome Reaktionen sind normalerweise reversibel, sodass die Probe bei der Rückreaktion *cis*→*trans* wieder in die flüssigkristalline Phase zurückkehrt. Dies bedeutet, dass Phasenumwandlungen von Flüssigkristallen isotherm und reversibel durch photochemische Reaktionen photoempfindlicher Gastmoleküle induziert werden können (Abbildung 19). Tazuke et al. berichteten über das erste eindeutige Beispiel einer Umwandlung von der nematischen in die isotrope Phase, die durch *trans*→*cis*-Photoisomerisierung eines Azobenzolgastmoleküls induziert wurde, das in einem nematischen Flüssigkristall dispergiert war.<sup>[131]</sup>

Die Vorteile der Verwendung photochromer Moleküle als Auslöser sind:

- 1) Solche Moleküle ändern ihre Gestalt bei Bestrahlung mit Licht, was typischerweise auch zu Änderungen anderer Eigenschaften führt, z. B. der Polarität.
- 2) Photochrome Reaktionen sind reversibel; damit kann mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen effizient zwischen zwei Isomeren geschaltet werden.
- 3) Photochrome Reaktionen sind sehr schnell und laufen häufig sogar auf der Pikosekundenskala ab.

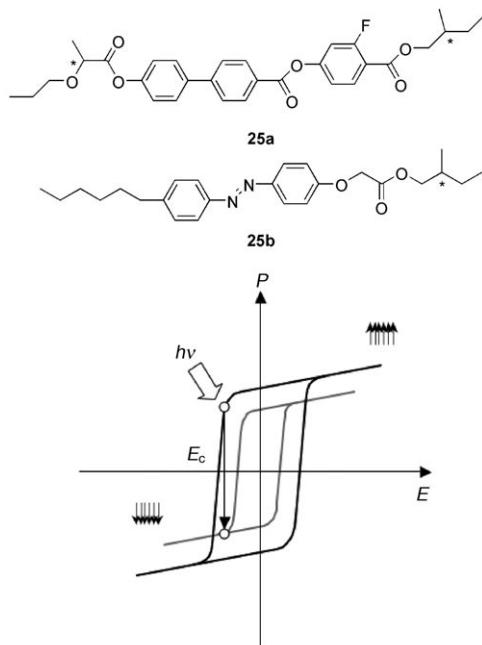
Photochemisch induzierte Phasenumwandlungen („photochemische Phasenumwandlungen“) werden durch eine Änderung der Phasenumwandlungstemperaturen von Flüssigkristallmischungen bei Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den Isomeren des photochromen Gastmoleküls erklärt.<sup>[132, 133]</sup>

Mehrere photochrome Moleküle wurden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, bei Bestrahlung mit Licht Phasenumwandlungen zu induzieren. Kurihara et al. untersuchten photochemische Phasenumwandlungen von Mischungen aus Spiropyran und nematischen Phasen und fanden dabei, dass Merocyanin (offene Form) wegen seiner eher linearen Gestalt die Flüssigkristallphase stabilisiert, Spiropyran (geschlossene Form) sie hingegen destabilisiert.<sup>[134]</sup> Es wurde beobachtet, dass die Bestrahlung einer Mischung aus Mero-

cyanin und einem nematischen Flüssigkristall mit sichtbarem Licht, die eine Merocyanin-Spiropyran-Isomerisierung bewirkt, eine Phasenumwandlung von nematisch nach isotrop induzierte; die Bestrahlung mit UV-Licht ließ die Mischung wieder in die nematische Phase zurückkehren.<sup>[134]</sup>

Fulgide sind detailliert untersuchte photochrome Moleküle. Gleeson et al. untersuchten den Einfluss der Photoisomerisierung von in einem nematischen Cyanbiphenyl-Flüssigkristall (E7) dispergiertem Furylfulgid bei einer Konzentration von weniger als 2 Gew.-% auf die Klärtemperatur der Mischung. Es zeigte sich, dass der Einfluss der Bestrahlung nur gering war.<sup>[135]</sup> Sie untersuchten darüber hinaus den Einfluss der Photoisomerisierung auf die physikalischen Eigenschaften der nematischen Phasen, namentlich die dielektrischen Konstanten<sup>[136]</sup> und die Elastizität<sup>[137]</sup>, und führten deren Änderung auf die Änderung der Klärtemperatur durch die Photoisomerisierung zurück.

Photochrome Reaktionen können auch stark die Phasenstrukturen anderer Flüssigkristalle beeinflussen. Ferroelektrische Flüssigkristalle (FLC) weisen in einem oberflächenstabilisierten Zustand eine spontane Polarisation  $P_s$  auf, die mithilfe von elektrischen Feldern binnen Mikrosekunden umgeschaltet werden kann (Umkehr der Polarisationsrichtung).<sup>[138]</sup> Einem ferroelektrischen Flüssigkristall (**25a**) wurden 3 Mol-% eines Azobenzolderivates (**25b**) als Gastmoleküle beigemischt (Abbildung 20), und die Mischung wurde in einer sehr dünnen Flüssigkristallzelle in einen oberflächenstabilisierten Zustand präpariert. Anschließend wurde die Mischung mit UV-Licht ( $\lambda = 366$  nm) bestrahlt, wodurch eine  $trans \rightarrow cis$ -Isomerisierung des Azobenzols herbeigeführt wurde. Es stellte sich heraus, dass die Schwellfeldstärke für die Polarisationsumkehr („Koerzitivfeldstärke“  $E_c$ ) durch die Bestrahlung verändert wurde.<sup>[139]</sup> Ferroelektrische Flüssigkristalle im oberflächenstabilisierten Zustand

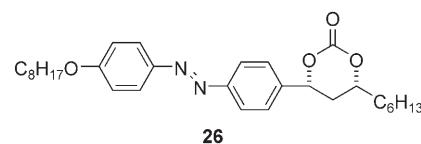


**Abbildung 20.** Photochemische Polarisationsumkehr in einem ferroelektrischen Flüssigkristall.

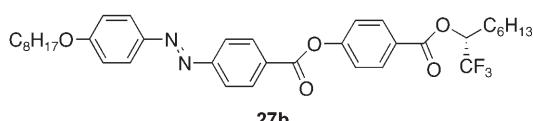
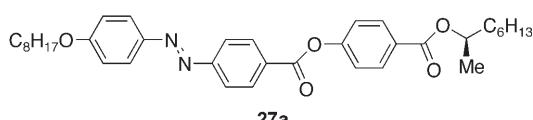
zeigen eine Hysterese zwischen der angelegten Feldstärke und der Polarisierung.<sup>[138]</sup> Die Hysterese der *trans*-Azobenzol/FLC-Mischung unterschied sich von jener der *cis*-Azobenzol/FLC-Mischung. Diese Auswirkung der Molekülgestalt auf die Koerzitivfeldstärke ähnelt der Änderung der Klärtemperatur nematischer Mischungen mit Azobenzolderivaten, wie sie oben beschrieben wurde. In der Azobenzol/FLC-Mischung führt das Vorhandensein des *trans*-Isomers nicht zu einer signifikanten Änderung der Struktur der chiralen smektischen C\*-Phase. Liegt das Azobenzolderivat dagegen in der *cis*-Form vor, wird die Struktur der smektischen C\*-Phase deutlich gestört, und der Schwellwert für die Polarisationsumkehr sinkt wegen der geringeren Ordnung. Aus diesem Grund wurde eine neue Art optischen Schaltens ferroelektrischer Flüssigkristalle vorgeschlagen (photochemische Polarisationsumkehr ferroelektrischer Flüssigkristalle).<sup>[139,140]</sup> Eine Polarisationsumkehr wird an den bestrahlten Stellen induziert, was zu einer Änderung der Flüssigkristallausrichtung führt. Diese Änderungen der Polarisierung und der Ausrichtung des ferroelektrischen Flüssigkristalls erzeugen einen optischen Kontrast zwischen bestrahlten und unbestrahlten Stellen, der nach Ende der Bestrahlung erhalten bleibt (Gedächtniseffekt).

Es wurden detaillierte Untersuchungen über die Polarisationsumkehr durchgeführt: über den Einfluss der Struktur des ferroelektrischen Wirts,<sup>[141a,b]</sup> der Struktur des photochromen Gasts,<sup>[141c]</sup> der Temperatur,<sup>[141d]</sup> eines überlagerten Gleichfeldes<sup>[140]</sup> und der Änderung der spontanen Polarisierung.<sup>[141d]</sup> Die photochemische Polarisationsumkehr wurde auch in antiferroelektrischen Flüssigkristallen (AFLC) untersucht. Es stellte sich heraus, dass eine Polarisationsumkehr in ähnlicher Weise durch Bestrahlung und  $trans \rightarrow cis$ -Photoisomerisierung der Gastmoleküle bewirkt werden kann.<sup>[142]</sup>

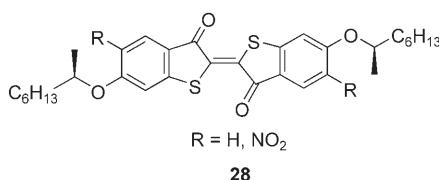
Ein Azobenzolderivat mit einem chiralen cyclischen Carbonatrest (**26**) wurde hergestellt, um eine hohe spontane Polarisierung zu induzieren, die aus der Struktur des Carbonats



resultiert, und als chiraler Dotierstoff zur Induktion einer smektischen C\*-Phase verwendet.<sup>[143]</sup> In diesem System fungiert der chirale Dotierstoff gleichzeitig als photoempfindliches Molekül; daher erwartet man, dass eine Änderung der Molekülgestalt des Dotierstoffes auch die Struktur der smektischen C\*-Phase signifikant beeinflusst. Es wurde beobachtet, dass das Azobenzolderivat mit dem cyclischen Carbonatrest sehr effizient eine photochemische Polarisationsumkehr der ferroelektrischen Flüssigkristallmischung induziert.<sup>[143]</sup> Des Weiteren wurden Azobenzolderivate mit antiferroelektrischen Eigenschaften entwickelt (**27a,b**) und deren photochemisches Verhalten untersucht.<sup>[144]</sup> Die photochemische Polarisationsumkehr in diesen antiferroelektrischen Flüssigkristallen wird sehr effizient induziert, sodass ein Bauteil mit diesen Mischungen konstruiert werden konnte.<sup>[145]</sup>



Ein weiterer interessanter Ansatz zur Beeinflussung der Eigenschaften ferroelektrischer Flüssigkristalle besteht in der Verwendung photochromer Dotierstoffe, deren Dipolmoment sich bei der Bestrahlung mit Licht stark, deren Molekülgestalt sich dabei jedoch nur wenig ändert.<sup>[146,147]</sup> Thioindigo (**28**) ist ein guter Kandidat für diese Kategorie: Es hat



zwei Isomere mit paralleler (*cis*) bzw. antiparalleler Anordnung (*trans*) der Carbonylgruppen an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen der Doppelbindung. Die *cis*-Form weist ein großes Dipolmoment auf, da die Carbonylreste parallel zueinander angeordnet sind, die *trans*-Form dagegen nur ein kleines Dipolmoment, da die Carbonylreste hier antiparallel angeordnet sind. Darüber hinaus ändert sich die Gestalt von Thioindigo bei der Isomerisierung kaum. Aus diesen Gründen sind Thioindigoderivate anderen Verbindungen als photoempfindliche Dotierstoffe in ferroelektrischen Wirt-Gast-Systemen überlegen. Die Belichtung einer Thioindigo-FLC-Mischung bei  $\lambda > 550$  nm führt zur Isomerisierung der Gastmoleküle und einer optischen Modulation der spontanen Polarisation der ferroelektrischen Mischung, die um den Faktor 1.5 erhöht wurde, da das Dipolmoment der Thioindigogastmoleküle stieg.<sup>[146,147]</sup>

Flüssigkristalline Polymere vereinen die Eigenschaften von Polymeren und Flüssigkristallen und werden wegen ihrer bereits diskutierten Eigenschaften als vielversprechende photonische Materialien gehandelt. In frühen Untersuchungen des photoinduzierten Verhaltens flüssigkristalliner Polymere mit dem Ziel der optischen Speicherung wurden ausschließlich Heizverfahren verwendet: Die Bestrahlung von Polymerfilmen mit Laserlicht führt zur Erhitzung der bestrahlten Stellen und damit zur Phasenumwandlung in die isotrope Phase. Kühlte man die bestrahlten Filme schnell unter die Glastemperatur  $T_g$  des Polymers ab, so bleibt die isotrope Struktur an den bestrahlten Stellen erhalten, sodass ein Kontrast zwischen bestrahlten und unbestrahlten Stellen entsteht.<sup>[148,149]</sup>

Wendorff et al. berichteten als erste über die Belichtung eines flüssigkristallinen Polymers, und zwar über eine holographische Speicherung in Filmen aus flüssigkristallinen Po-

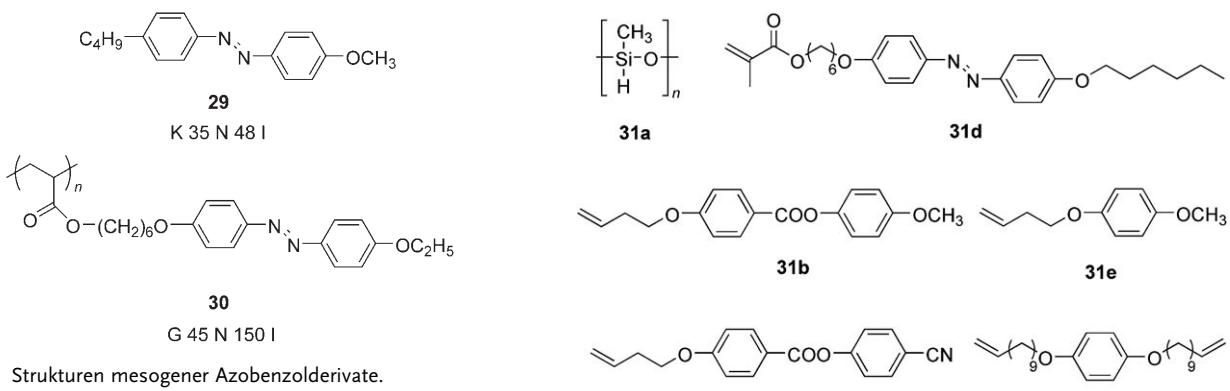
lymerfilmen mit Azobenzolresten und mesogenen Gruppen.<sup>[150,151]</sup> Ikeda et al. berichteten über das erste Beispiel einer photochemisch induzierten Phasenumwandlung in flüssigkristallinen Polymeren. Sie demonstrierten, dass flüssigkristalline Polymere, die mit niedermolekularen Azobenzolderivaten dotiert waren, bei Bestrahlung und daraus resultierender *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisierung von der nematischen in die isotrope Phase übergingen und bei der Rückreaktion in die nematische Phase zurückkehrten.<sup>[152–154]</sup> Es stellte sich allerdings bald heraus, dass flüssigkristalline Copolymeren dotierten Systemen überlegen sind, da in letzteren eine Phasentrennung auftritt, wenn die Konzentration des Dotierstoffes zu hoch gewählt wird. Vielfältige flüssigkristalline Copolymeren wurden synthetisiert und hinsichtlich photoinduzierter Phasenübergänge untersucht.<sup>[154–157]</sup> Einer der wesentlichen Faktoren für photoempfindliche Flüssigkristalle ist ihre Reaktion auf optische Reize, weshalb die Reaktionszeit photochemischer Phasenumwandlungen durch zeitaufgelöste Messungen untersucht wurde.<sup>[156,158]</sup>

Photochrome Reaktionen sind im Allgemeinen sehr schnell und laufen auf der Pikosekundenskala ab. Wird ein ultraschneller Laser mit einer Pulsbreite von Pikosekunden als Anregungslichtquelle verwendet, um Phasenumwandlungen von Flüssigkristallen mit photochromen Resten zu induzieren, können die photochemischen Reaktionen der photochromen Moleküle innerhalb von Pikosekunden ablaufen, und die Klärtemperatur  $T_c$  kann auf dieser Zeitskala unter die Bestrahlungstemperatur gesenkt werden. Dies bedeutet, dass unmittelbar nach dem Belichtungspuls ein Nichtgleichgewichtszustand erzeugt wird, der im Gleichgewicht thermodynamisch einer isotropen Phase entspricht, aber eine Anisotropie zeigt, da die Orientierungsrelaxation der Mesogene nicht abgeschlossen ist. Die Reaktion des gesamten Flüssigkristalls hängt stark von der Orientierungsrelaxation der Mesogene ab, die faktisch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, und benötigt insbesondere in flüssigkristallinen Polymeren wegen ihrer hohen Viskosität eine lange Zeit.<sup>[159]</sup>

Es wurde ein neues System entwickelt, in dem jedes Mesogen in einem nieder- oder makromolekularen Flüssigkristall photoempfindlich ist.<sup>[160–163]</sup> In Azobenzolderivaten, die flüssigkristalline Phasen bilden, kann der Azobenzolrest sowohl die Rolle des Mesogens als auch die des photoempfindlichen Rests spielen (Schema 3). Diese Azobenzolderivate zeigen nur dann eine stabile flüssigkristalline Phase, wenn der Azobenzolrest in der *trans*-Form, nicht jedoch wenn er vollständig in der *cis*-Form vorliegt. Untersuchungen dieser Azobenzol-Flüssigkristalle haben ergeben, dass in polymeren Azobenzol-Flüssigkristallen die Umwandlung von der nematischen in die isotrope Phase unter optimalen Bedingungen über einen großen Temperaturbereich innerhalb von 200 ns induziert werden kann.<sup>[162]</sup>

### 3.4. Photomechanische Effekte in flüssigkristallinen Elastomeren

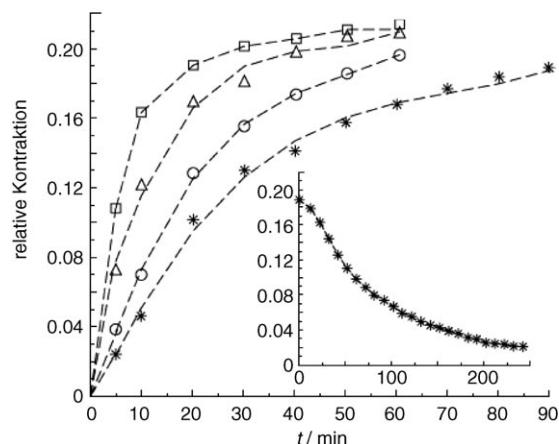
Licht ist eine saubere Energiequelle und kann schnell, genau und ferngesteuert kontrolliert werden. Daher wächst das Interesse an photoverformbaren LCEs. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, haben LCEs thermoelastische Ei-



**Schema 3.** Strukturen mesogener Azobenzolderivate.

genschaften. Bei der Umwandlung von der nematischen in die isotrope Phase ziehen sie sich beim Heizen entlang der Orientierungsrichtung der Mesogene zusammen und dehnen sich bei Abkühlung unter die Klärtemperatur wieder aus. Kombiniert man diese Eigenschaft mit photochemischen Phasenumwandlungen (oder photochemisch induzierter Verringerung der nematischen Ordnung), erwartet man eine lichtinduzierte Verformung der LCEs.<sup>[20–22]</sup> Tatsächlich gelang es Finkelmann et al., Kontraktionen von 20% in azobenzolsubstituierten LCEs (Bausteine **31a–f**) aufgrund von *trans*→*cis*-Isomerisierungen der Azobenzolreste durch Bestrahlung mit UV-Licht zu induzieren (Abbildung 21).<sup>[20]</sup> Sie stellten Monodomänen von nematischen LCEs her, deren Hauptketten aus Polysiloxanen bestanden und die Azobenzolchromophore an den Verknüpfungspunkten enthielten. Vom Gesichtspunkt der Photomechanik her führt die subtile Änderung der nematischen Ordnung aufgrund der *trans*→*cis*-Isomerisierung zu einer signifikanten uniaxialen Verformung des Flüssigkristalls entlang des Direktors, wenn die Flüssigkristallmoleküle durch kovalente Verknüpfungen in einem dreidimensionalen Polymernetzwerk stark assoziiert sind. Terentjev et al. bauten eine große Zahl von Azobenzolderivaten (**32a–c**) als photoempfindliche Reste in LCEs ein und untersuchten ihre Verformung unter UV-Bestrahlung (Schema 4).<sup>[21,22]</sup>

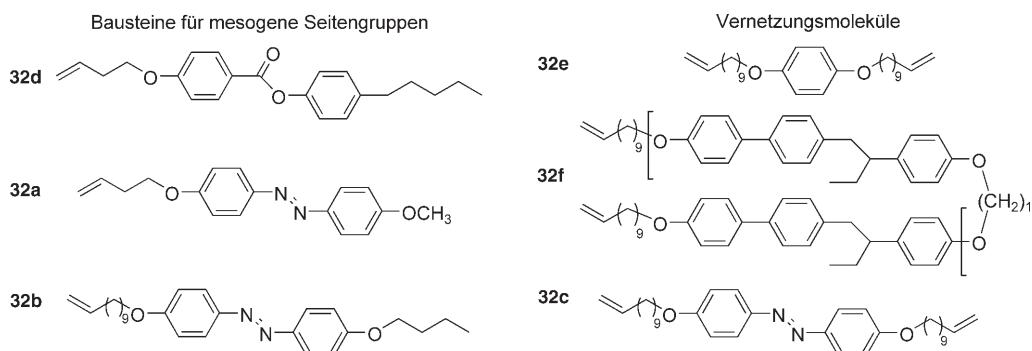
Keller et al. stellten Monodomänen nematischer azobenzolsubstituierter Side-on-Elastomere (Bausteine **33a,b**) durch Photopolymerisation mithilfe eines Nahinfrarot-Photoinitiators her.<sup>[164]</sup> Die Photopolymerisation wurde in aus-



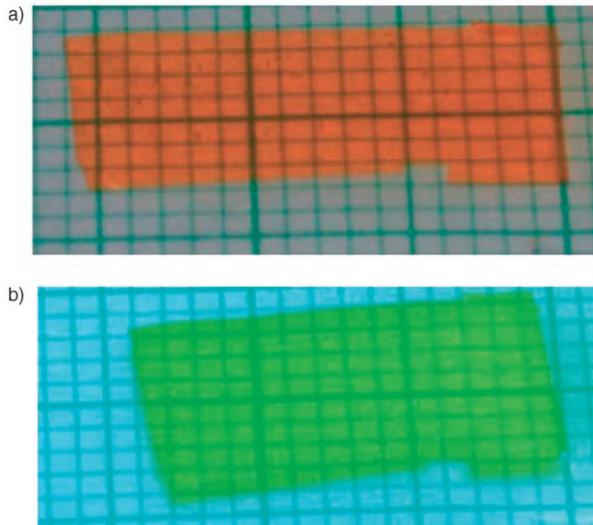
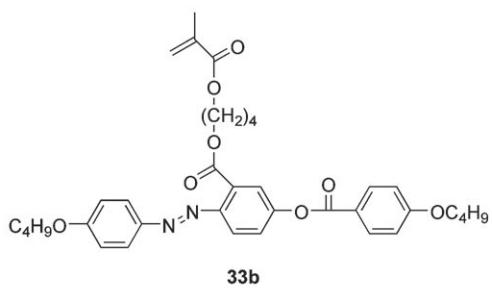
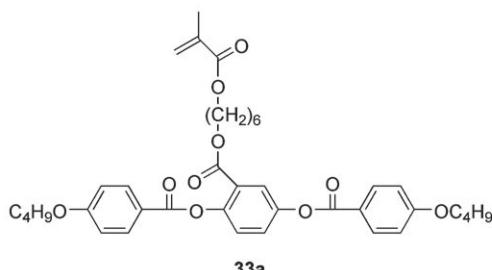
**Abbildung 21.** Photoinduzierte Kontraktion eines LCE aus **31a–f**. □ = 313 K, △ = 308 K, ○ = 303 K, \* = 298 K. Einschub: Relaxation des kontrahierten LCE bei 298 K nach Ende der Bestrahlung.

gerichteten nematischen Azobenzolmonomeren in konventionellen Flüssigkristallzellen durchgeführt. Dünne Filme dieser LCEs zeigten unter UV-Bestrahlung eine schnelle photochemische Kontraktion (<1 min) um bis zu 18% und eine langsame, thermische Rückreaktion im Dunkeln (Abbildung 22).

Auch dreidimensionale Bewegungen von LCE-Filmen konnten bereits nachgewiesen werden. Ikeda et al. beobach-

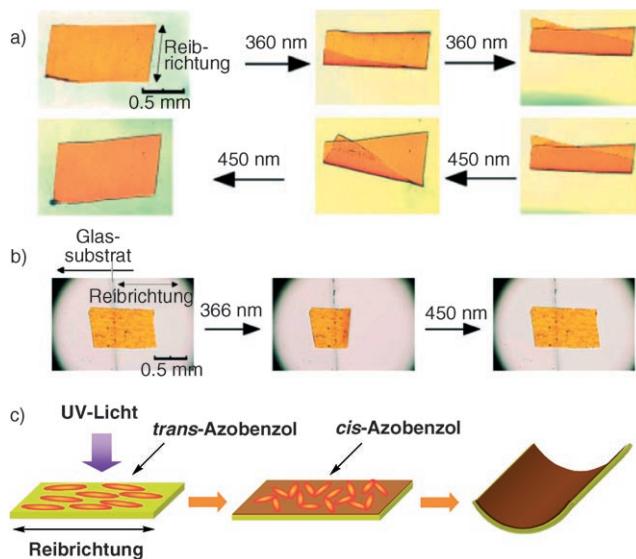


**Schema 4.** Azobenzolderivate (**32a–c**), die auf ihre Verformungbarkeit durch UV-Bestrahlung untersucht wurden. **32d**: mesogene Gruppe; **32e,f**: Vernetzungsmoleküle.



**Abbildung 22.** Lichtgetriebene Verformung von Azobenzol-LCEs. a) Vor der UV-Bestrahlung, b) während der UV-Bestrahlung.

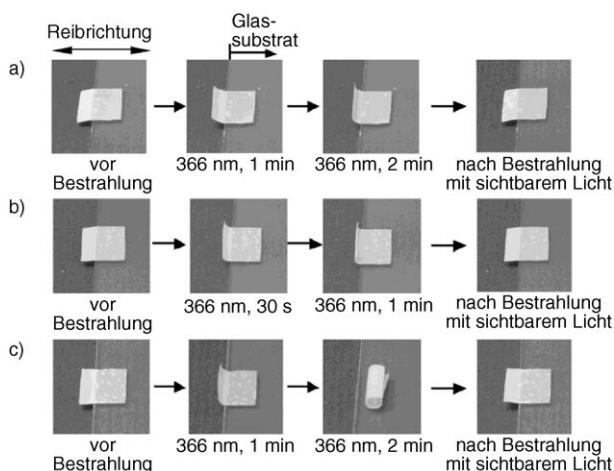
teten die photoinduzierte Biegung flüssigkristalliner Gele<sup>[23]</sup> und Elastomere<sup>[23, 24, 165, 166]</sup> mit Azobenzolresten. Die Verbiegung, die eine dreidimensionale Bewegung ist, könnte vorteilhaft bei der Konstruktion von künstlichen Händen und Mikrorobotern sein, die bestimmte Arbeitsgänge ausführen sollen. Abbildung 23 zeigt die Biegung und Entspannung, die durch die Bestrahlung mit ultraviolettem bzw. sichtbarem Licht induziert werden. Es wurde beobachtet, dass sich ein einkristalliner LCE-Film entlang der Reibrichtung zur Bestrahlungsrichtung des einfallenden UV-Lichts hin verbiegt und bei anschließender Bestrahlung mit sichtbarem Licht wieder in den flachen Ursprungszustand zurückkehrt. Dieses Verhalten war reversibel, wenn man einfach die Wellenlänge des einfallenden Lichts änderte. Wurde der Film um 90° gedreht, wurde erneut eine Verbiegung entlang der Reibrichtung beobachtet. Diese Befunde machen deutlich, dass die Biegung anisotrop induziert wird, und zwar nur entlang der Reibrichtung der Orientierungsschichten.



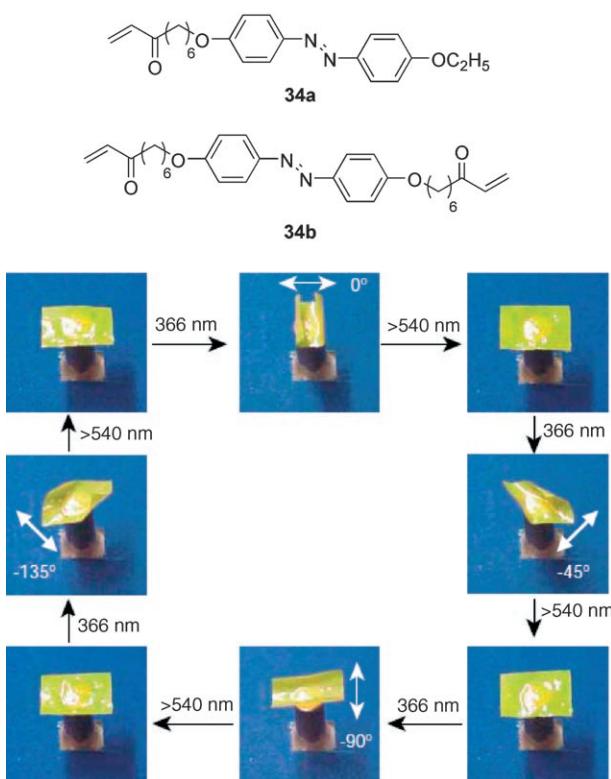
**Abbildung 23.** Biegungs- und Relaxationsverhalten a) eines flüssigkristallinen Gels in Toluol und b) eines LCE-Films in Luft. c) Plausibler Mechanismus der lichtgetriebenen Biegung des LCE-Films.

Die Bestrahlung mit UV-Licht führt zur *trans*→*cis*-Isomerisierung von Azobenzolresten und damit zur Destabilisierung von nematischen Phasen (Abnahme der nematischen Ordnung) bis hin zur Phasenumwandlung des Flüssigkristalls in die isotrope Phase, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben. Allerdings ist der Extinktionskoeffizient des Azobenzolrestes bei  $\lambda \approx 360$  nm groß, und mehr als 99 % der einfallenden Photonen werden bereits bei einer Filmdicke von 1  $\mu\text{m}$  absorbiert. Da die Dicke der untersuchten Filme 20  $\mu\text{m}$  betrug, wird die nematische Ordnung nur an der bestrahlten Oberfläche herabgesetzt; im Inneren bleiben die *trans*-Azobenzolreste unverändert. Aus diesem Grund erfolgt die Volumenkontraktion nur in einer oberflächennahen Schicht, sodass sich der Film zur Lichtquelle hin verbiegt (Abbildung 23). Darüber hinaus sind die Azobenzolreste bevorzugt entlang der Reibrichtung der Orientierungsschichten ausgerichtet, weshalb sich die Ordnung der Azobenzolreste nur in dieser Richtung verringert, sodass eine anisotrope Verbiegung auftritt.

Einkristalline LCE-Filme mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden wurden durch Copolymerisation von **34a** und **34b** hergestellt.<sup>[165]</sup> Die Filme zeigten das gleiche Biegungsverhalten, die maximale Verbiegung variierte allerdings mit dem Vernetzungsgrad (Abbildung 24). Da Filme mit höherem Vernetzungsgrad höhere Ordnungsparameter aufweisen, führt die Abnahme der Orientierungsordnung der Azobenzolreste zu einer größeren Volumenkontraktion entlang der Reibrichtung, woraus eine stärkere Biegung des Films in dieser Richtung resultiert. Durch die selektive Absorption linear polarisierten Lichts in polykristallinen LCE-Filmen gelang es Ikeda et al., die Richtung der photoinduzierten Verbiegung zu steuern, sodass ein einziger polykristalliner LCE-Film mehrfach und genau entlang jeder gewünschten Richtung gebogen werden konnte (Abbildung 25).<sup>[24]</sup> Der Film bog sich zur Quelle des einfallenden Lichts hin und parallel zu dessen Polarisationsrichtung.



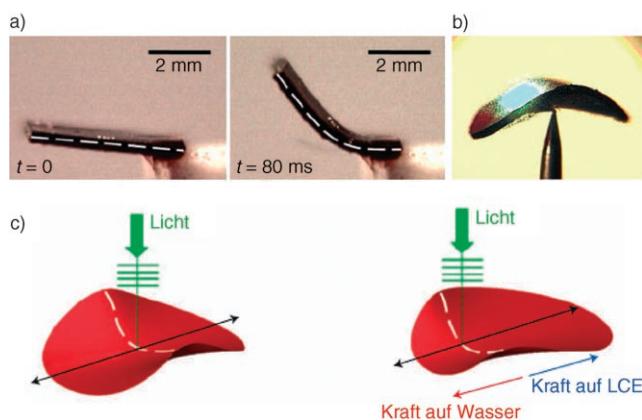
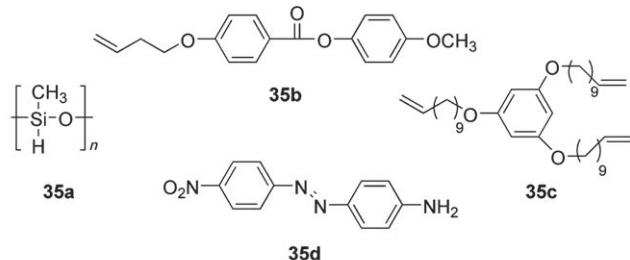
**Abbildung 24.** Fotografien einkristalliner LCE-Filme mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden, die sich lichtgetrieben verbiegen und relaxieren. Die Konzentration des Vernetzungsmoleküls beträgt a) 5 Mol-%, b) 10 Mol-% und c) 50 Mol-%.



**Abbildung 25.** Präzise Kontrolle der Biegsungsrichtung eines Films durch linear polarisiertes Licht. Oben: Strukturen des mesogenen Monomers (34a) und des Vernetzungsmoleküls (34b), die zur Herstellung des Films verwendet wurden. Unten: Fotografien des Films in verschiedenen Richtungen als Reaktion auf die Bestrahlung mit in unterschiedlichen Winkeln linear polarisiertem Licht (weiße Pfeile) bei  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ; die Biegung wurde durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht bei  $\lambda > 540 \text{ nm}$  rückgängig gemacht.

Palfy-Muhoray et al. demonstrierten, dass die mechanische Verformung von LCE-Filmen, in denen Azobenzol-farbstoffe gelöst sind (Bausteine 35a-d), als Reaktion auf

ungleichmäßige Bestrahlung mit sichtbarem Licht sehr stark werden kann: Sie erzielten eine Biegung um bis zu  $60^\circ$ .<sup>[167]</sup> Wird ein Laserstrahl von oben auf eine farbstoffdotierte LCE-Probe gerichtet, die auf Wasser schwimmt, so schwimmt der LCE vom Laserstrahl weg; die Bewegung erinnert an die einer Flunder (Abbildung 26).



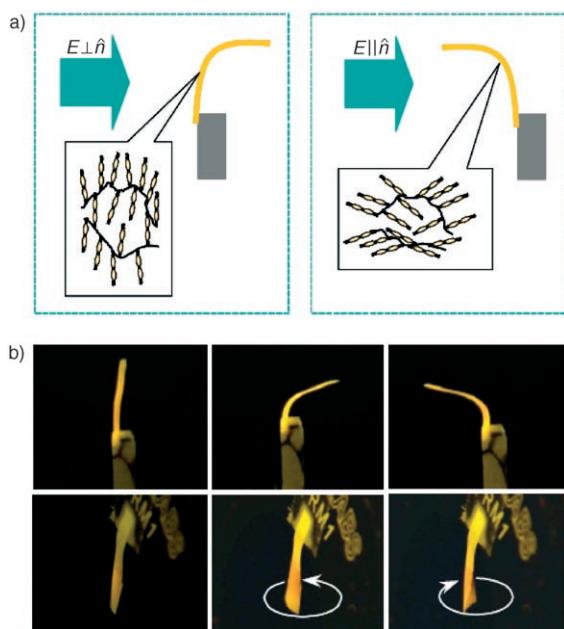
**Abbildung 26.** a) Photomechanische Reaktion einer LCE-Probe. b) Verformung einer LCE-Probe bei Bestrahlung mit Licht von  $\lambda = 514 \text{ nm}$ . c) Mechanismus der Bewegung der farbstoffdotierten LCE-Probe.

Ein Azobenzol-LCE-Film mit außergewöhnlich starker und schneller mechanischer Reaktion auf einen Laserstrahl wurde entwickelt.<sup>[168]</sup> Die Richtung der photoinduzierten Biegung oder Verdrillung des LCE kann umgekehrt werden, indem die Polarisation des Laserlichts geändert wird. Dieses Phänomen ist das Ergebnis der photoinduzierten Reorientierung der Azobenzolreste im LCE (Abbildung 27).

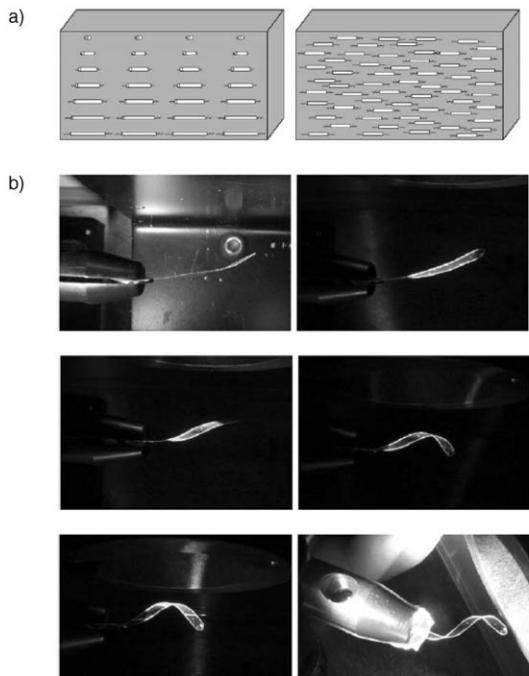
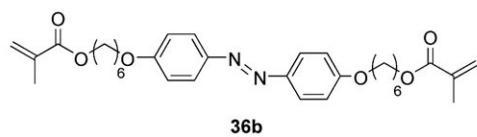
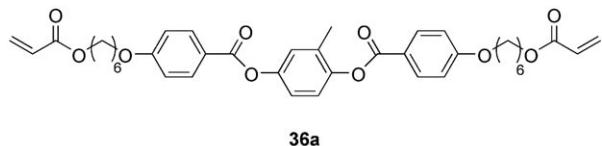
Broer et al. stellten LCE-Filme mit hoch vernetzten Azobenzol-Resten mit verdrillter Konfiguration her.<sup>[169]</sup> Diese zeichneten sich bei Bestrahlung mit UV-Licht durch eine Biegsungs- und Verknäulungsbewegung mit großer Amplitude aus, die aus der um  $90^\circ$  verdrillten Konfiguration der Flüssigkristallorientierung resultiert (Abbildung 28).

Die Ausrichtung der Azobenzolreste in den LCE-Filmen wurde auch daraufhin untersucht, welchen Einfluss sie auf die photoinduzierte Verbiegung hat. Dazu wurden homöotrop ausgerichtete Filme hergestellt und mit UV-Licht bestrahlt. Sie legten ein völlig anderes Biegsungsverhalten an den Tag: Bei Bestrahlung mit UV-Licht bogen sie sich weg von der Anregungslichtquelle (Abbildung 29).<sup>[170]</sup>

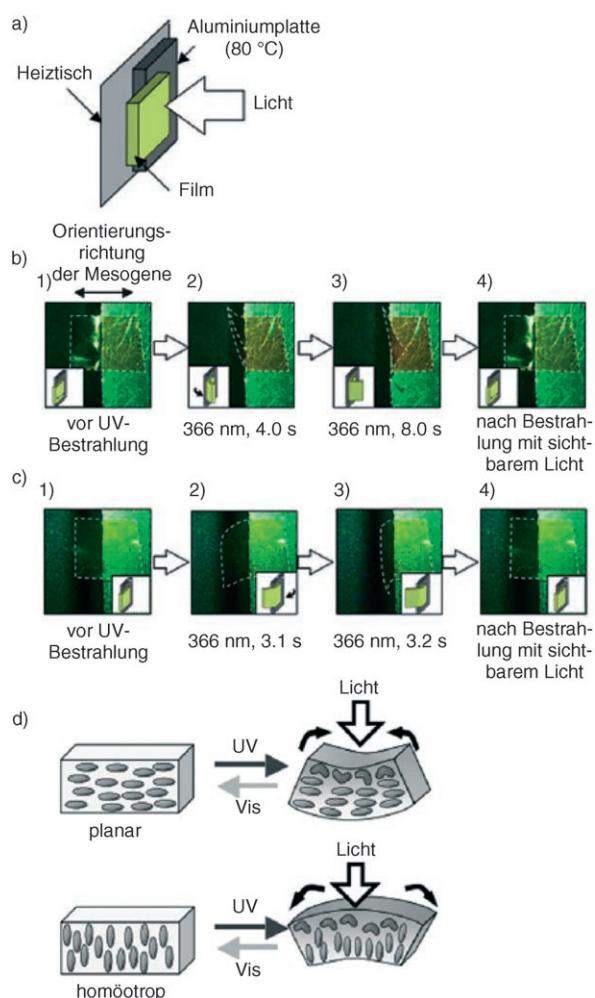
Es wurden auch ferroelektrische LCE-Filme mit einer hohen LC-Ordnung und einem niedrigen  $T_g$ -Wert hergestellt.<sup>[171]</sup> Die Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm ergab eine Krümmung der Filme bei Raumtemperatur



**Abbildung 27.** a) Wirkung der photoinduzierten Änderung der Flüssigkristallorientierung.  $E$  = Laserstrahl. b) Photoinduzierte Verformung des Polymerfilms.



**Abbildung 28.** a) Verdrillte und uniaxiale Anordnung. b) UV-induzierte Knäuelbildung eines Films in der verdrillten Konfiguration.



tur entgegen der Bestrahlungsrichtung entlang einer Richtung, die eine Neigung gegenüber der Reibrichtung der Orientierungsschicht aufweist. Der Krümmungsprozess war nach 500 ms Laserbestrahlung abgeschlossen. Die mechanische Kraft, die durch die Bestrahlung erzeugt wurde, erreichte etwa 220 kPa und damit einen ähnlichen Wert wie die Kraft beim Zusammenziehen eines menschlichen Muskels (ca. 300 kPa).

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Muskeln sind für alle Bewegungen in unserem Alltag verantwortlich. Der Mechanismus, nach dem Muskeln mechanische Kräfte erzeugen, wurde detailliert untersucht; er resultiert aus der Umwandlung von chemischer in mechanische Energie, die durch das Gehirn ausgelöst und auf molekularer Ebene präzise gesteuert wird. Definierte, präzise ge-

gliederte Strukturen sind wesentlich für diese winzigen Abläufe. Die Konstruktion künstlicher Muskeln erfordert: 1) Elemente, die zwei- und dreidimensionale Bewegungen auf der Nano- und Mikroebene ausführen können, und 2) definierte, geschichtete Strukturen dieser Elemente, sodass diese unter Ausführung einer makroskopischen Bewegung zusammenwirken können.

In diesem Aufsatz haben wir die photomechanischen Effekte in Monoschichten, Gelen, Polymeren und flüssigkristallinen Elastomeren (LCE) beschrieben. In einer Vielzahl von Systemen konnte eine lichtgetriebene Bewegung realisiert werden, allerdings sind die erzeugten mechanischen Kräfte und die Effizienz der Energieumwandlung bei weitem noch nicht zufriedenstellend. Von den untersuchten Materialien versprechen LCEs den größten Erfolg für die Konstruktion künstlicher, lichtgetriebener Muskeln, jedoch müssen dafür ihre photomechanischen Eigenschaften verbessert werden, insbesondere die Ausrichtung der Mesogene, die Kopplung der flüssigkristallinen Ordnung mit dem Polymernetzwerk und die Änderung der Ordnung durch Bestrahlung. Es wurden nicht nur zwei-, sondern auch dreidimensionale Bewegungen realisiert, was für Anwendungen in weichen Aktuatoren sehr nützlich ist. Viele Probleme sind allerdings noch ungelöst, z.B. Materialermüdung und Bioverträglichkeit der Materialien, und bedürfen noch weiterer, intensiver Forschung.

Eingegangen am 13. Juni 2006,  
veränderte Fassung am 28. Juli 2006

Übersetzt von Dr. Anne Paul, Heppenheim, und  
Dr. Mario Müller, Weinheim

- [1] M. V. Gandhi, B. S. Thompson, *Smart materials and structures*, Chapman & Hall, London, **1992**.
- [2] Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, *Nature* **1992**, 355, 242–244.
- [3] Y. Osada, D. E. E. Derossi, *Polymer sensors and actuators*, Springer, Berlin, **2000**.
- [4] Y. Osada, A. R. Khokhlov, *Polymer Gels and Networks*, Marcel Dekker, New York, **2002**.
- [5] R. H. Baughman, *Synth. Met.* **1996**, 78, 339–353.
- [6] W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Science* **2002**, 297, 983–987.
- [7] E. Smela, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 481–494.
- [8] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **1999**, 284, 1340–1344.
- [9] P. Kim, C. M. Lieber, *Science* **1999**, 286, 2148–2150.
- [10] Y. Zhang, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3472–3475.
- [11] G. M. Spinks, G. G. Wallace, L. S. Fifield, L. R. Dalton, A. Mazzoldi, D. De Rossi, I. I. Khayrullin, R. H. Baughman, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1728–1732.
- [12] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, J. Joseph, *Science* **2000**, 287, 836–839.
- [13] A. Lendlein, S. Kelch, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2138–2162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2034–2057.
- [14] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915–1925.
- [15] M. Irie, *Adv. Polym. Sci.* **1990**, 94, 27–67.
- [16] T. Seki, *Supramol. Sci.* **1996**, 3, 25–29.
- [17] T. Kinoshita, *J. Photochem. Photobiol. B* **1998**, 42, 12–19.
- [18] J. Küpper, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1353–1367.
- [19] H. Wermter, H. Finkelmann, *e-Polymers* **2001**, no. 013.
- [20] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 015501.
- [21] P. M. Hogan, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 041720.
- [22] J. Cvirkowski, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Eur. Phys. J. E* **2002**, 9, 427–434.
- [23] T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 201–205.
- [24] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- [25] H. S. Blair, H. I. Pogue, J. E. Riordan, *Polymer* **1980**, 21, 1195–1198.
- [26] H. S. Blair, C. B. McArdle, *Polymer* **1984**, 25, 1347–1352.
- [27] M. Higuchi, N. Minoura, T. Kinoshita, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, 273, 1022–1027.
- [28] H. Menzel, B. Weichert, M. L. Hallensleben, *Polym. Bull.* **1992**, 27, 637–644.
- [29] T. Seki, *Polym. J.* **2004**, 36, 435–454.
- [30] T. Seki, T. Tamaki, *Chem. Lett.* **1993**, 1739–1742.
- [31] T. Seki, R. Fukuda, M. Yokoi, T. Tamaki, K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2375–2381.
- [32] T. Seki, H. Sekizawa, R. Fukuda, T. Tamaki, M. Yokoi, K. Ichimura, *Polym. J.* **1996**, 28, 613–618.
- [33] T. Seki, K. Tanaka, K. Ichimura, *Macromolecules* **1997**, 30, 6401–6403.
- [34] T. Seki, H. Sekizawa, S. Morino, K. Ichimura, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5313–5321.
- [35] K. Kago, M. Fürst, H. Matsuoka, H. Yamaoka, T. Seki, *Langmuir* **1999**, 15, 2237–2240.
- [36] T. Seki, J. Kojima, K. Ichimura, *Macromolecules* **2000**, 33, 2709–2717.
- [37] K. Kago, T. Seki, R. R. Schücke, E. Mouri, H. Matsuoka, H. Yamaoka, *Langmuir* **2002**, 18, 3875–3879.
- [38] T. Seki, T. Fukuchi, K. Ichimura, *Langmuir* **2002**, 18, 5462–5467.
- [39] R. Vilanove, H. Hervet, H. Gruler, F. Rondelez, *Macromolecules* **1983**, 16, 825–831.
- [40] I. Panaiotov, S. Taneva, A. Bois, F. Rondelez, *Macromolecules* **1991**, 24, 4250–4254.
- [41] M. Alonso, V. Reboto, L. Guisaldo, A. S. Martin, J. C. Rodriguez-Cabello, *Macromolecules* **2000**, 33, 9480–9482.
- [42] O. Karthaus, M. Shimomura, M. Hioki, R. Tahara, H. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9174–9175.
- [43] Y. Osada, J.-P. Gong, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 827–837.
- [44] W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky, H. Eisenberg, *Nature* **1950**, 165, 514–516.
- [45] A. Katchalsky, H. Eisenberg, *Nature* **1950**, 166, 267.
- [46] A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.* **1951**, 7, 393–412.
- [47] G. van der Veen, W. Prins, *Nature Phys. Sci.* **1972**, 230, 70–72.
- [48] G. van der Veen, W. Prins, *Photochem. Photobiol.* **1974**, 19, 191–196.
- [49] G. van der Veen, R. Noguet, W. Prins, *Photochem. Photobiol.* **1974**, 19, 197–204.
- [50] M. Irie, D. Kungwatchakun, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1985**, 5, 829–832.
- [51] M. Irie, *Macromolecules* **1986**, 19, 2890–2892.
- [52] A. Mamada, T. Tanaka, D. Kungwatchakun, M. Irie, *Macromolecules* **1990**, 23, 1517–1519.
- [53] M. Ishikawa, N. Kitamura, H. Masuhara, M. Irie, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 687–690.
- [54] A. Suzuki, T. Tanaka, *Nature* **1990**, 346, 345–347.
- [55] A. Suzuki, T. Ishii, Y. Maruyama, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 131–136.

- [56] C. Liu, S. B. Chun, P. T. Mather, L. Zheng, E. H. Haley, E. B. Coughlin, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9868–9874.
- [57] T. F. Otero, M. T. Cortés, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 279–282.
- [58] T. Fukushima, K. Asaka, A. Kosaka, T. Aida, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2462–2465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2410–2413.
- [59] J. Gao, J.-M. Sansiñena, H.-L. Wang, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2411–2418.
- [60] E. Merian, *Text. Res. J.* **1966**, *36*, 612–618.
- [61] G. Smets, F. De Blauwe, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *39*, 225–238.
- [62] C. D. Eisenbach, *Polymer* **1980**, *21*, 1175–1179.
- [63] L. Matějka, K. Dušek, M. Ilavský, *Polym. Bull.* **1979**, *1*, 659–664.
- [64] L. Matějka, M. Ilavský, K. Dušek, O. Wichterle, *Polymer* **1981**, *22*, 1511–1515.
- [65] L. Matějka, K. Dušek, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 3223–3236.
- [66] O. M. Tanchak, C. J. Barrett, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10566–10570.
- [67] T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub, *Science* **2002**, *296*, 1103–1106.
- [68] N. B. Holland, T. Hugel, G. Neuert, A. Cattani-Scholz, C. Renner, D. Oesterhelt, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2015–2023.
- [69] H.-K. Kim, X.-S. Wang, Y. Fujita, A. Sudo, H. Nishida, M. Fujii, T. Endo, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1032–1036.
- [70] H.-K. Kim, X.-S. Wang, Y. Fujita, A. Sudo, H. Nishida, M. Fujii, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2106–2111.
- [71] H.-K. Kim, X.-S. Wang, Y. Fujita, A. Sudo, H. Nishida, M. Fujii, T. Endo, *Polymer* **2005**, *46*, 5879–5883.
- [72] G. Smets, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 2223–2231.
- [73] G. Smets, J. Braeken, M. Irie, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 845–856.
- [74] H. S. Blair, H. I. Pogue, *Polymer* **1982**, *23*, 779–783.
- [75] A. Athanassiou, M. Kalyva, K. Lakiotaki, S. Georgiou, C. Fotakis, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 988–992.
- [76] S. Kohjiya, T. Hashimoto, S. Yamashita, M. Irie, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, *10*, 9–12.
- [77] T. Hashimoto, S. Kohjiya, S. Yamashita, M. Irie, *J. Polym. Sci. Part A* **1991**, *29*, 651–655.
- [78] S. V. Ahir, E. M. Terentjev, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 491–495.
- [79] A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, R. Langer, *Nature* **2005**, *434*, 879–882.
- [80] Y. Li, Y. He, X. Tong, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2402–2403.
- [81] R. Zentel, *Adv. Mater.* **1989**, *1*, 321–329.
- [82] S. M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2047–2061.
- [83] M. Warner, E. M. Terentjev, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 853–891.
- [84] J. P. Cotton, F. Hardouin, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 795–828.
- [85] E. M. Terentjev, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, R239–R257.
- [86] P. Xie, R. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2529–2550.
- [87] H. R. Brand, H. Finkelmann in *Handbook of Liquid Crystals* (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [88] M. Warner, E. M. Terentjev, *Liquid crystal elastomers*, Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, **2003**.
- [89] H. Finkelmann, G. Rehage, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *60/61*, 99–172.
- [90] J. Küpfer, E. Nishikawa, H. Finkelmann, *Polym. Adv. Technol.* **1994**, *5*, 110–115.
- [91] P.-G. de Gennes, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. B* **1975**, *281*, 101–103.
- [92] H. Finkelmann, H.-J. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, *2*, 317–322.
- [93] R. Zentel, G. Reckert, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1915–1926.
- [94] R. Zentel, M. Benalia, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 665–674.
- [95] D. J. Broer, H. Finkelmann, K. Kondo, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 185–194.
- [96] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 717–726.
- [97] I. Kundler, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 677–686.
- [98] M. Tammer, J. Li, A. Komp, H. Finkelmann, F. Kremer, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 709–714.
- [99] H. Finkelmann, S. T. Kim, A. Muñoz, P. Palfy-Muhoray, B. Taheri, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1069–1072.
- [100] X.-Z. He, B.-Y. Zhang, F.-B. Meng, J.-R. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 1204–1210.
- [101] F.-B. Meng, B.-Y. Zhang, W.-Q. Xiao, T.-X. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 625–631.
- [102] M. Brehmer, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1891–1904.
- [103] E. Nishikawa, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2531–2549.
- [104] E. Gebhard, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 341–344.
- [105] E. Nishikawa, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 312–322.
- [106] H. M. Brodowsky, U.-C. Boehnke, F. Kremer, E. Gebhard, R. Zentel, *Langmuir* **1999**, *15*, 274–278.
- [107] W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Krüger, M. Lösche, F. Kremer, *Nature* **2001**, *410*, 447–450.
- [108] J. J. Zanna, P. Stein, J. D. Marty, M. Mauzac, P. Martinoty, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5459–5465.
- [109] K. Hiraoka, W. Sagano, T. Nose, H. Finkelmann, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7352–7357.
- [110] P. Beyer, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 874–879.
- [111] S. Disch, H. Finkelmann, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2424–2428.
- [112] D. J. Broer, J. Boven, G. N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2255–2268.
- [113] C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, C. Martínez, L. Oriol, M. Piñol, J. L. Serrano, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2804–2812.
- [114] M.-H. Li, P. Keller, J. Yang, P.-A. Albouy, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1922–1925.
- [115] L. Cui, X. Tong, X. Yan, G. Liu, Y. Zhao, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7097–7104.
- [116] G. A. Shandryuk, S. A. Kuptsov, A. M. Shatalova, N. A. Plate, R. V. Talroze, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3417–3423.
- [117] L. Cui, Y. Zhao, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2076–2082.
- [118] M. Warner, K. P. Gelling, T. A. Vilgis, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4008–4013.
- [119] Y. Mao, E. M. Terentjev, M. Warner, *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 041803.
- [120] O. Stenull, T. C. Lubensky, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 018304.
- [121] S. M. Clarke, A. Hotta, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 061702.
- [122] D. L. Thomsen III, P. Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, B. R. Ratna, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5868–5875.
- [123] J. Naciri, A. Srinivasan, H. Jeon, N. Nikolov, P. Keller, B. R. Ratna, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8499–8505.
- [124] G. N. Mol, K. D. Harris, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1155–1159.
- [125] S. Saikrasun, S. Bualek-Limcharoen, S. Kohjiya, K. Urayama, *J. Polym. Sci. Part B* **2005**, *43*, 135–144.
- [126] A. Buguin, M.-H. Li, P. Silberzan, B. Ladoux, P. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1088–1089.
- [127] K. D. Harris, C. W. M. Bastiaansen, J. Lub, D. J. Broer, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1857–1860.
- [128] Y. Yusuf, Y. Sumisaki, S. Kai, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*, 198–202.

- [129] Y. Yusuf, P. E. Cladis, H. R. Brand, H. Finkelmann, S. Kai, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389*, 443–448.
- [130] Y. Yusuf, Y. Ono, Y. Sumisaki, P. E. Cladis, H. R. Brand, H. Finkelmann, S. Kai, *Phys. Rev. E* **2004**, *69*, 021710.
- [131] S. Tazuke, S. Kurihara, T. Ikeda, *Chem. Lett.* **1987**, 911–914.
- [132] C. H. Legge, G. R. Mitchell, *J. Phys. D* **1992**, *25*, 492–494.
- [133] J.-H. Sung, S. Hirano, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 385–391.
- [134] S. Kurihara, T. Ikeda, S. Tazuke, J. Seto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3251–3254.
- [135] H. Allison, H. F. Gleeson, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1469–1478.
- [136] H. Allison, H. F. Gleeson, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 421–425.
- [137] H. Allison, H. F. Gleeson, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2139–2144.
- [138] a) A. Fukuda, H. Takezoe, *Structures and Properties of Ferroelectric Liquid Crystals*, Corona, Tokio, **1990**; b) S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [139] T. Ikeda, T. Sasaki, K. Ichimura, *Nature* **1993**, *361*, 428–430.
- [140] T. Sasaki, T. Ikeda, K. Ichimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 625–628.
- [141] a) T. Sasaki, T. Ikeda, *Ferroelectrics* **1993**, *149*, 343–351; b) T. Sasaki, T. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13002–13007; c) T. Sasaki, T. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13008–13012; d) T. Sasaki, T. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13013–13018.
- [142] T. Moriyama, J. Kajita, Y. Takanashi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L589–L592.
- [143] M. Negishi, O. Tsutsumi, T. Ikeda, T. Hiyama, J. Kawamura, M. Aizawa, S. Takehara, *Chem. Lett.* **1996**, 319–320.
- [144] M. Negishi, K. Kanie, T. Ikeda, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1996**, 583–584.
- [145] K. Shirota, I. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L1035–L1037.
- [146] L. Dinescu, R. P. Lemieux, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 741–749.
- [147] L. Dinescu, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8111–8112.
- [148] V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, N. A. Plate, S. A. Lvanov, V. Y. Vetrov, I. A. Yakovlev, *Polym. Commun.* **1983**, *24*, 364–365.
- [149] a) H. J. Coles, R. Simon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *102*, 43–48; b) H. J. Coles, R. Simon, *Polymer* **1985**, *26*, 1801–1806.
- [150] M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 59–63.
- [151] M. Eich, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 467–471.
- [152] T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke, *Chem. Lett.* **1988**, 1679–1682.
- [153] T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke, *Macromolecules* **1990**, *23*, 36–42.
- [154] T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke, *Macromolecules* **1990**, *23*, 42–48.
- [155] T. Ikeda, S. Kurihara, D. B. Karanjit, S. Tazuke, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3938–3943.
- [156] T. Sasaki, T. Ikeda, K. Ichimura, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3807–3811.
- [157] O. Tsutsumi, Y. Demachi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Nagase, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 2869–2874.
- [158] a) S. Kurihara, T. Ikeda, T. Sasaki, H.-B. Kim, S. Tazuke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1751–1752; b) T. Ikeda, T. Sasaki, H.-B. Kim, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 509–511.
- [159] T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2037–2057.
- [160] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873–1875.
- [161] O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, G. Galli, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1332–1337.
- [162] T. Ikeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *364*, 187–197.
- [163] O. Tsutsumi, T. Kitsunai, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 355–359.
- [164] M.-H. Li, P. Keller, B. Li, X. Wang, M. Brunet, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 569–572.
- [165] Y. Yu, M. Nakano, A. Shishido, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1637–1643.
- [166] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1435–1445.
- [167] M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, M. Shelley, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 307–310.
- [168] N. Tabiryan, S. Serak, X.-M. Dai, T. Bunning, *Opt. Express* **2005**, *13*, 7442–7448.
- [169] K. D. Harris, R. Cuypers, P. Scheibe, C. L. van Oosten, C. W. M. Bastiaansen, J. Lub, D. J. Broer, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5043–5048.
- [170] M. Kondo, Y. Yu, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1406–1410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1378–1382.
- [171] Y. Yu, T. Maeda, J. Mamiya, T. Ikeda, *Angew. Chem.*, DOI: 10.1002/ange.200603053; *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/ange.200603053.