

Photomobile Polymermaterialien mit vernetzten flüssigkristallinen Strukturen – Moleküldesign, Herstellung und Funktionen

Toru Ube und Tomiki Ikeda*

Azoverbindungen · Flüssigkristalline Elastomere ·
Photomechanik · Responsive Polymere ·
Weiche Aktuatoren

Vernetzte flüssigkristalline Polymermaterialien, die sich bei Bestrahlung mit Licht makroskopisch verformen, wurden eingehend erforscht, vor allem wegen ihrem Anwendungspotential für Mikroaktuatoren und mikrofluidische Bauteile. Die Grundbewegungen dieser Materialien sind Kontraktion/Expansion und Krümmung/Entspannung, die in Polysiloxanen und Polyacrylaten mit photochromen Einheiten hauptsächlich beobachtet werden. Andere ausgeklügelte Bewegungen, wie Drehung, Schwingung, Rotation und Parallelverschiebung, wurden ebenfalls realisiert. In den vergangenen Jahren wurden Anstrengungen unternommen, um die photoresponsiven und mechanischen Eigenschaften dieser neuen Klasse von Materialien durch die Modifizierung von Molekülstrukturen, die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren und den Aufbau von Verbundstrukturen zu verbessern. In diesem Kurzaufsatz geben wir einen Überblick über Strukturen, Funktionen und Wirkmechanismen photomobiler Materialien und stellen die neuesten Fortschritte auf diesem Gebiet vor.

1. Einführung

Flüssigkristalle (LCs; liquid crystals) zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Molekülausrichtung mit äußeren Feldern gesteuert werden kann.^[1] Ein bekanntes Beispiel sind LC-Displays: Die Ausrichtung der LC-Moleküle wird mittels Strom geschaltet, um auf diese Weise die Lichtdurchlässigkeit des Materials zu regulieren. Eine Vielzahl von LC-Molekülen wurde entwickelt.^[2] Die Kombination von LCs und Polymeren führt zu flüssigkristallinen Polymeren (LCPs; liquid-crystal polymers) mit faszinierenden Eigenschaften. Bei vernetzten LCPs (CLCPs; cross-linked liquid-crystal polymers) ist die Ausrichtung der Mesogene stark mit der Konformation der Polymerhauptketten gekoppelt, und durch Reize wie Wärme, Strom und Licht kann eine makroskopische Verfor-

mung ausgelöst werden, wodurch sich die Ausrichtung der Mesogene verändert.^[3–5] Die Verformung ist reversibel, weil die ursprüngliche Molekülausrichtung im Netzwerk gespeichert ist. Dieses Verhalten von CLCPs wurde von de Gennes und Mitarbeitern theoretisch vorhergesagt^[6,7] und von Finkelmann et al. experimentell bewiesen.^[8–10]

Die Einführung photochromer Einheiten in CLCPs ermöglicht eine lichtinduzierte Verformung. Die am häufigsten verwendeten photochromen Einheiten sind Azobenzolderivate. Gewöhnlich sind Azobenzole im *trans*-Zustand stabil, und unter UV-Licht erfolgt *trans-cis*-Isomerisierung. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Vis) oder nach Erwärmen isomerisieren die *cis*-Azobenzole zurück in ihre *trans*-Form. Bei einigen Azobenzolderivaten fungieren die Azobenzoleinheiten sowohl als photochrome Moleküle als auch als Mesogene. LC-Phasen werden durch stäbchenförmige *trans*-Azobenzole stabilisiert und durch gekrümmte *cis*-Azobenzole destabilisiert.^[11–13] Dieses Verhalten ermöglicht einen lichtinduzierten isothermen Übergang von der LC-Phase in die isotrope Phase (Abbildung 1). Lichtinduzierte ungeordnete Zustände sind aufgrund der hohen Viskosität und des

[*] Dr. T. Ube, Prof. Dr. T. Ikeda
Research and Development Initiative, Chuo University
1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551 (Japan)
E-Mail: tikedatamacc.chuo-u.ac.jp
Homepage: http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~ikedalab/index_e.html

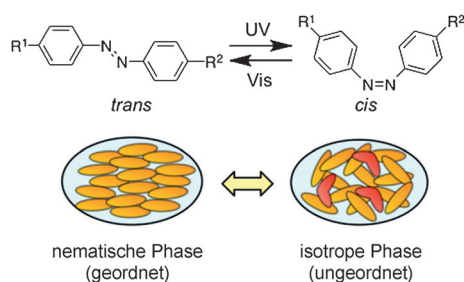


Abbildung 1. Photoisomerisierung von Azobenzol und isothermer Phasenübergang von Azobenzol-haltigen LCs.

Vorliegens von Glasübergangstemperaturen in Polymersystemen stabil – im Gegensatz zu Zuständen in niedermolekularen Systemen, die schnell in geordnete Zustände relaxieren.^[14–16]

CLCPs, die Azobenzoleinheiten enthalten, können durch Bestrahlung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht verformt werden. Finkelmann et al. führten Azobenzoleinheiten in ein Polysiloxan-Netzwerk ein und konnten nach Bestrahlung mit Licht eine einachsige Kontraktion um 20 % induzieren.^[17] Ikeda et al. demonstrierten dreidimensionale Bewegungen von vernetzten Polyacrylaten mit Azobenzoleinheiten.^[18–21] Seitdem wurden viele Anstrengungen unternommen, um die Leistungsfähigkeit von photomobilen Polymermaterialien zu verbessern.^[22–32]

In diesem Kurzaufsatz beschreiben wir CLCPs, die sich bei Bestrahlung mit photochemisch wirksamem Licht makroskopisch verformen. Zuerst stellen wir typische Beispiele von photomobilen Polymermaterialien und ihre Wirkmechanismen vor. Danach beschreiben wir neueste Fortschritte bei diesen Materialien durch neuartiges Moleküldesign, Verbesserung der Herstellungsverfahren und Entwicklung von Verbundstrukturen.

2. Strukturen und Wirkmechanismen photomobiler Polymermaterialien

LCPs können je nach Lokalisierung des Mesogens in zwei Klassen unterteilt werden: Hauptkettentyp und Nebenkettentyp. Beim Hauptkettentyp ist die strukturausrichtende Kopplung zwischen den Mesogenen und den Polymerhauptketten stärker. Der Seitenkettentyp ist leichter herzustellen

und zeigt eine schnellere Änderung der Ausrichtung der Mesogene. Die meisten Studien an stimuli-responsiven CLCPs befassen sich mit dem Seitenkettentyp.

Eine weitere Klassifizierung LCPs ergibt sich aus der Ausrichtung der Mesogene in Monodomänen oder Polydomänen. Monodomänen-LCPs zeigen eine globale Ausrichtung mit starker Anisotropie ihrer makroskopischen Eigenschaften. Bei Polydomänen-LCPs sind die Mesogene nur in lokalen Domänen ausgerichtet, und der Direktor jeder Domäne ist zufällig, sodass keine makroskopische Anisotropie auftritt.

Die ersten photoresponsiven CLCPs waren Polysiloxane mit Azobenzol-Chromophoren.^[17] Die Molekülstruktur eines von Finkelmann et al. hergestellten Polysiloxans ist in Abbildung 2 dargestellt. Mesogene und Vernetzer werden durch

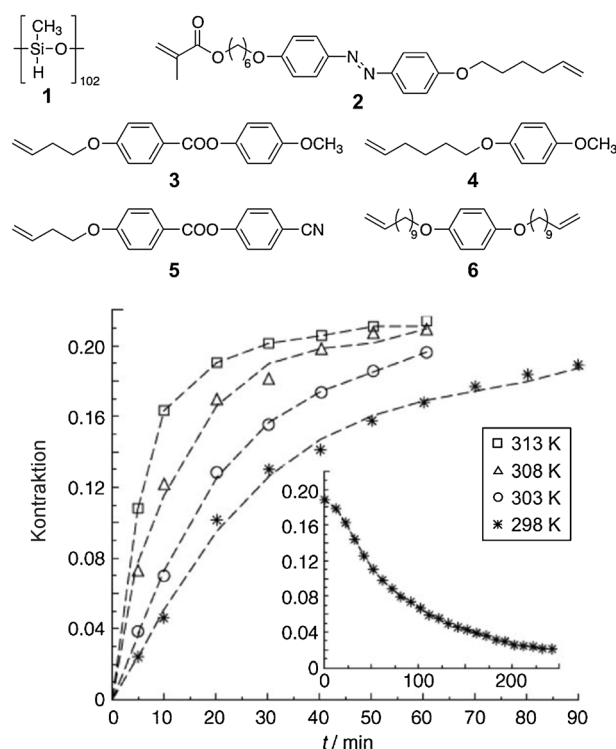


Abbildung 2. Lichtinduziertes Kontraktionsverhalten des aus einer Mischung der Verbindungen 1–6 hergestellten CLCP bei Einwirkung von UV-Licht. Einschub: Entspannung des kontrahierten CLCP bei 298 K nach 90 min Bestrahlung. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [17].



Toru Ube studierte Polymerchemie an der Kyoto University und promovierte 2011 unter der Leitung von S. Ito. Derzeit ist er Assistant Professor an der Chuo University. Seine Forschungsinteressen konzentrieren sich auf die Polymerphysik, photochrome flüssigkristalline Polymere und Materialien zur Energieumwandlung.



Tomiki Ikeda studierte Polymerchemie an der Kyoto University und promovierte 1978 unter der Leitung von S. Okamura und H. Yamaoka. Nach einem Postdoktorat bei C. H. Bamford und A. Ledwith an der University of Liverpool (Großbritannien) wechselte er 1981 an das Tokyo Institute of Technology, wo er auf den Gebieten der Polymerchemie, Photochemie und Materialchemie forschte. 1994 wurde er zum Full Professor für Polymerchemie berufen und 2009 zum Leiter des Chemical Resources Laboratory ernannt, bevor er 2011 an die Chuo University wechselte.

Hydrosilylierungsreaktionen als Seitenketten in Polysiloxane eingebracht. Monodomänen-Polysiloxan-CLCPs können durch Anwendung des folgenden Verfahrens hergestellt werden: Im ersten Schritt wird durch partielle Vernetzung ein nematisches Netzwerk mit einer Polydomänentextur erzeugt. An diesem ersten Netzwerk, das in einem uniaxial gestreckten Zustand vorliegt, wird eine zweite Vernetzungsreaktion durchgeführt, wodurch die Ausrichtung der Mesogene induziert wird und Monodomänen-CLCPs resultieren. Diese Methode wurde in verschiedenen Studien eingesetzt, obwohl es ein relativ komplizierter zweistufiger Prozess ist.

Polyacrylate mit Azobenzoleinheiten in den Seitenketten wurden ebenfalls umfassend untersucht. Typische Beispiele von Molekülstrukturen von Monomeren und Vernetzern sind in Abbildung 3 gezeigt. Monodomänen-CLCPs wurden durch

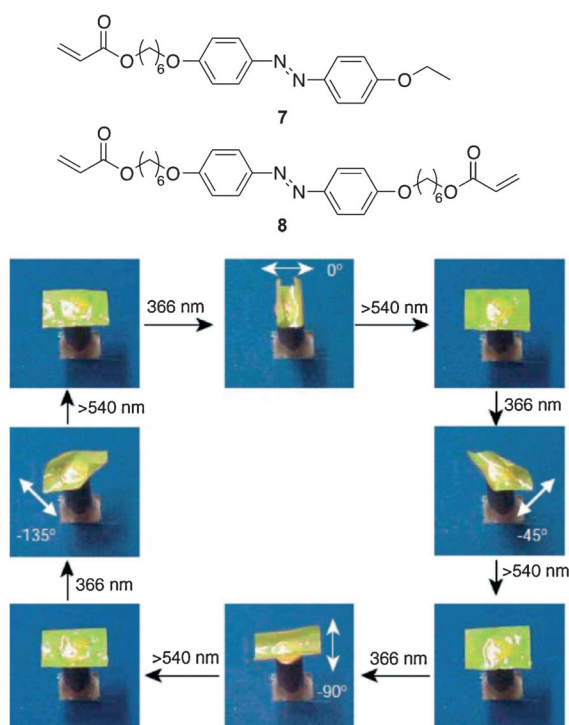


Abbildung 3. Präzise Steuerung der Krümmungsrichtung eines Polydomänen-CLCP-Films mit linear polarisiertem Licht. Die weißen Pfeile geben die Richtung des linear polarisierten Lichts an. Abmessungen des Films: 4.5 mm × 3 mm × 7 µm. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [18].

Einstufenreaktionen erhalten.^[33] Ein Gemisch aus Monomer, Vernetzer und einem Initiator wurde in eine mit Polyimid-Orientierungsschichten beschichtete Glaszelle injiziert und in der LC-Phase polymerisiert. Nach Öffnen der Glaszelle wurde eine freistehende CLCP-Filme erhalten. Die lichtinduzierte Verformung von CLCPs kann entweder zweidimensional (Kontraktion und Expansion) oder dreidimensional (Krümmung und Entspannung) erfolgen. In der ersten Untersuchung photomechanischer CLCPs^[17] wurde ein Monodomänen-Polysiloxanfilm mit Azobenzoleinheiten mit UV-Licht bestrahlt, um die Verringerung der Ordnungsparameter herbeizuführen. Die Kontraktion der Probe konnte durch *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzoleinheiten aus-

gelöst werden (Abbildung 2). Nach Abschalten der UV-Beleuchtung erlangte die Probe ihre ursprüngliche Form zurück. Eine derartige uniaxiale Verformung wurde auch von Terentjev et al. bei Polysiloxanen^[34,35] und von Keller et al. bei Polymethacrylaten beobachtet.^[36] Der Photoaktuationsmechanismus der uniaxialen Verformung wird folgendermaßen erklärt: Der Einfall von UV-Licht auf die Probe löst eine *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzoleinheiten aus und induziert einen isothermen Übergang von der LC-Phase in die isotrope Phase, da das *cis*-Azobenzol die LC-Phase zerstört. Das heißt, die Temperatur des Übergangs von der LC-Phase in die isotrope Phase erniedrigt sich, wenn der Anteil an *cis*-Azobenzol steigt. Der Übergang von der LC-Phase in die isotrope Phase bewirkt die Änderung der Konformation der Polymerketten und führt zur makroskopischen Kontraktion der Probe. Nach Abschalten der UV-Beleuchtung isomerisieren die *cis*-Azobenzole thermisch zurück zu den *trans*-Isomeren, und die Probe kehrt in den Ausgangszustand zurück.

Das Krümmungs- und Entspannungsverhalten von CLCPs wurde zuerst von Ikeda et al. beschrieben.^[18–21] Sie stellten Monodomänen-Polyacrylatfilme^[19,20] und Polydomänen-Polyacrylatfilme^[18] her, die Azobenzoleinheiten in den Seitenketten und Vernetzungsgruppen enthielten (Abbildung 3). Wenn der Monodomänenfilm mit UV-Licht bestrahlt wurde, krümmte er sich in Richtung der aktinischen Lichtquelle. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (> 540 nm) kehrte der Film in seine flache Ausgangsform zurück. Polydomänenfilme zeigten bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht ein faszinierendes Verhalten. Die Krümmungsachse konnte über den Polarisationszustand des Lichts eingestellt werden (Abbildung 3). Eine solche richtungsselektive Krümmung lässt sich durch thermische Prozesse nicht erreichen. Der Photoaktuationsmechanismus der Krümmung ähnelt dem bei der uniaxialen Verformung (Kontraktion und Expansion), unterscheidet sich aber in der Eindringtiefe des auftreffenden Lichts. In einem System mit einer hohen Konzentration an Azobenzoleinheiten kann das auftreffende Licht nicht die gesamte Probe passieren, und die Absorption erfolgt hauptsächlich in der Oberflächenregion. Das bewirkt die Tiefenabhängigkeit des Kontraktionsverhältnisses: Die Kontraktion des Oberflächenbereichs ist größer als die Kontraktion der Volumenphase. Wenn die Tiefenabhängigkeit des Kontraktionsverhältnisses genügend groß ist, wird eine makroskopische Krümmung beobachtet. In Fällen, in denen Polydomänensysteme mit polarisiertem Licht bestrahlt werden, hängt die Absorption von der Ausrichtung der Moleküle ab. Die Absorptionswahrscheinlichkeit ist proportional zu $\cos^2 \varphi$, wobei φ der Winkel zwischen dem elektrischen Vektor des polarisierten Lichts und der Absorptionsachse des Moleküls ist. Azobenzol hat ein Absorptionsübergangsmoment, das nahezu parallel zu seiner Moleküllängsachse ist.^[37] Wenn Polydomänenfilme mit linear polarisiertem UV-Licht bestrahlt werden, absorbieren die Mikrodomänen mit Azobenzol-Mesogenen parallel zum polarisierten Licht selektiv das aktinische Licht. Dies führt zur Kontraktion der Oberflächenregion des Films längs der Richtung des polarisierten Lichts. Somit erfolgt die makroskopische Krümmung entlang der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichts. Außerdem

kann die Krümmung bei Temperaturen herbeigeführt werden, die viel tiefer als die Temperatur des Übergangs von der LC-Phase in die isotrope Phase sind. Unter diesen Bedingungen erfolgt praktisch kein isothermer Übergang von der LC-Phase in die isotrope Phase, aber die Ausrichtung der Mesogene im LC-Zustand reduziert sich mit steigendem Anteil an *cis*-Azobenzolen, was zur Verformung der Polymerketten und der makroskopischen Probe führt. Es wurde gezeigt, dass sich auch Polyacrylat- und Polymethacrylatsysteme mit geringeren Azobenzolkonzentrationen (mit lichtinerten Mesogenen) nach Bestrahlung mit Licht reversibel krümmen.^[38]

Außer durch *trans-cis*-Isomerisierung gibt es eine weitere Möglichkeit, mit linear polarisiertem Licht die Ausrichtung der Azobenzolmesogene zu stören. Während *trans*-Azobenzolmoleküle parallel zur Polarisationsrichtung von linear polarisiertem Licht wirksam aktiviert werden, sind Moleküle senkrecht zur Polarisationsrichtung dagegen unempfindlich. Sobald sich *trans*-Azobenzole nach wiederholten *trans-cis-trans*-Zyklen mit sichtbarem Licht senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichts befinden, werden sie inaktiv. Deshalb richten sich Azobenzolmoleküle nach einer Reihe von *trans-cis-trans*-Zyklen senkrecht zur Polarisationsrichtung des auftreffenden Lichts aus (Weigert-Effekt).^[39] Unter optimalen Bedingungen bewirkt linear polarisiertes Licht eine Änderung der Ausrichtung der Azobenzolmesogene, die danach zur anisotropen Kontraktion oder Expansion der Oberflächenregion und zur Krümmung oder Verdrehung des Films in Abhängigkeit vom Polarisationszustand des Lichts führt.^[40] Durch Anwendung dieses Mechanismus wurden Oszillationen von Monodomänenfilmen^[41–44] und Polydomänenfilmen^[45–47] demonstriert (Abbildung 4). Schnelle

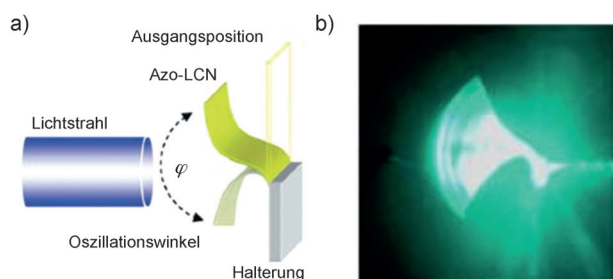


Abbildung 4. Durch einen Argon-Ionenlaser ausgelöste Oszillation eines CLCP-Auslegers. a) Versuchsaufbau. b) Momentaufnahme eines schwingenden Auslegers bei einer Laserleistung von 1.27 W cm^{-2} . Abmessungen des Films: $2.7 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm} \times 50 \text{ }\mu\text{m}$. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [43].

Oszillationen von bis zu 270 Hz wurden beobachtet. Es gelang außerdem, Oszillationen durch fokussierte Sonnenstrahlung zu bewirken, womit die Möglichkeit aufgezeigt wurde, das Material für die Umwandlung von Energie aus natürlichen Quellen zu nutzen.^[43]

Mit Azobenzol dotierte CLCPs (anstatt mit kovalent gebundenem Azobenzol) wurden in Form von Polysiloxanen mit nicht lichtaktiven Mesogenen in den Seitenketten untersucht.^[48] Eine schnelle Krümmung des Elastomers wurde beobachtet, wenn es mit einem Argon-Ionenlaser bestrahlt

wurde. Eine auf Wasser schwimmende Probe bewegte sich von der aktinischen Lichtquelle weg. Diese Schwimmbewegung wurde auf die Impulsübertragung zwischen der Probe und der Flüssigkeit zurückgeführt, die durch die positionsabhängige Formänderung des Elastomers verursacht wird.

Es gibt verschiedene Methoden zur quantitativen Beurteilung der Kapazität photomobiler Materialien. Die einfachste Möglichkeit ist, die lichtinduzierte Verformung hinsichtlich mechanischer Spannung, Krümmungswinkel oder Krümmung zu beurteilen. Die lichtinduzierte Kraft wird mit mechanischen Prüfgeräten gemessen. Es kann schwierig sein, den Wirkungsgrad der Energieumwandlung einzuschätzen, da er von verschiedenen Bedingungen abhängt, darunter der Temperatur, der Intensität des aktinischen Lichts und der Art der Verformung. White et al. beurteilten den Wirkungsgrad der Energieumwandlung bei ihren Polydomänenfilmen unter Verwendung eines Modells.^[47]

Es wurden theoretische Modelle zur Erklärung der lichtinduzierten Aktuation entwickelt.^[49–58] Das Tiefenprofil der mechanischen Spannung ist der Schlüssel zur Beschreibung der Dynamik der Verformung. Das komplexe Eindringprofil des aktinischen Lichts in die Probe wird durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst, wie Lichtintensität, Farbstoffkonzentration und Isomerisierungsgeschwindigkeit.^[52,53] Die Auswirkungen des Polarisationszustands und der ursprünglichen Ausrichtung auf die Krümmung wurden untersucht.^[54,56] Die in den eingespannten Proben bewirkte Spannung konnte ebenfalls gut reproduziert werden.^[58] Rechnungen mit der Methode der finiten Elemente lieferten Bilder einer komplizierten Verformung.^[59,60]

3. Verbesserung der Eigenschaften von photomobilen Materialien

In den letzten Jahren wurden verschiedene Anstrengungen unternommen, um die photomechanischen Eigenschaften photomobiler Polymermaterialien zu verbessern. In diesem Abschnitt geben wir einen Überblick über die Modifizierung von Molekülstrukturen, Herstellungsverfahren und Verbundstrukturen.

3.1. Modifizierung von Molekülstrukturen

Durch Veränderung der Strukturen der Hauptketten und der Mesogene (Rumpf, Abstandhalter und Schwanz) und der Lage der Mesogene kann eine große Vielfalt von CLCPs hergestellt werden. Die Eigenschaften photomobiler Materialien lassen sich gezielt über die Molekülstruktur steuern.

Azobenzolderivate finden als photochrome Moleküle breite Anwendung, und ihre Eigenschaften, wie Absorptionswellenlänge, Mesophasen und Übergangstemperaturen, können über ihre Molekülstruktur beeinflusst werden. So zeigten beispielsweise aus Azobenzolderivaten aufgebaute CLCPs smektische Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften (Abbildung 5).^[61] Ferroelektrische CLCP-Filme mit einer hohen LC-Ordnung konnten durch Photopolymerisation in einem elektrischen Feld hergestellt werden. Die Krüm-

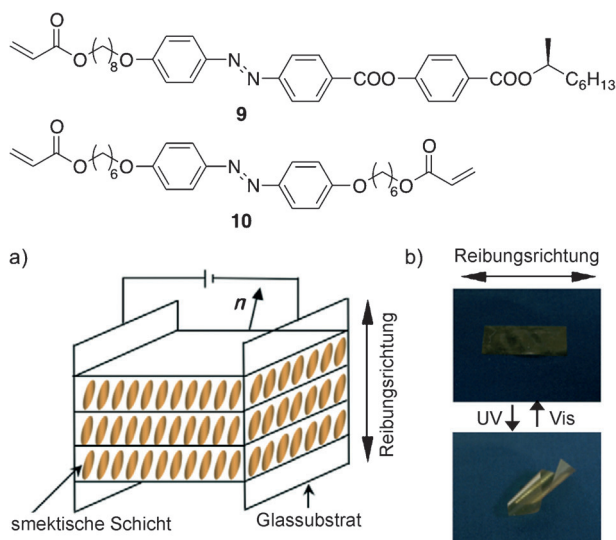


Abbildung 5. a) Schematische Darstellung eines ferroelektrischen CLCP-Films mit smektischen Schichten. b) Krümmungs- und Entspannungsverhalten des Films bei Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm, 17 mWcm⁻², 10 s) und sichtbarem Licht (> 540 nm, 110 mWcm⁻², 30 s). Abmessungen der Filme: 10 mm × 4 mm × 10 µm. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [61].

mungsachse des Films verlief parallel zum Direktor, der eine Neigung bezüglich der Reibungsrichtung der Orientierungsschicht aufwies. Neben Azobenzolderivaten wurden andere photochrome Einheiten, wie Azotolan, untersucht (Abbildung 6).^[62,63] Das Absorptionsmaximum von Azotolan ist im Vergleich zu Azobenzol zu höheren Wellenlängen verschoben. Die *trans-cis*-Isomerisierung von Azotolan wird durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht (436 nm) bewirkt. Wurden Azotolan-CLCPs durch einen Farbfilter mit Sonnenlicht bestrahlt, resultierte eine Krümmung der Filme. Die lichtinduzierte mechanische Spannung betrug 320 kPa bei einer Lichtintensität von 25 mWcm⁻².

Die Verformung von CLCPs resultiert aus einer verringerten Ausrichtung der Mesogene. Nicht alle Mesogene sind zwangsläufig photochrom – Konzentration und Lage der

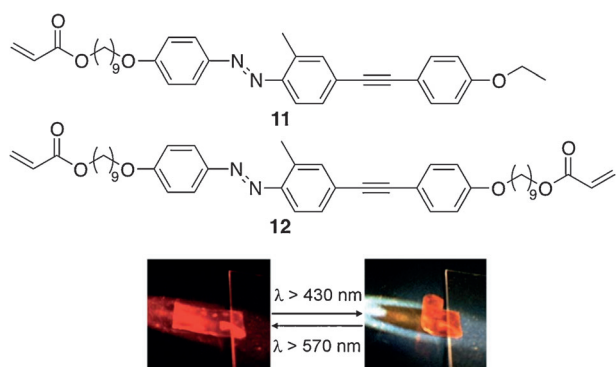


Abbildung 6. Krümmungs- und Entspannungsverhalten eines aus Azotolan-haltigen Verbindungen (11 und 12) hergestellten CLCP-Films bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht bei > 430 nm (300 mWcm⁻², 2 s) und > 570 nm. Abmessungen des Films: 4 mm × 7 mm × 12 µm. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [62].

photochromen Einheiten spielen eine wesentliche Rolle.^[64–66] Wird der Anteil an Azobenzoleinheiten verringert, erhöht sich die Eindringtiefe des auftreffenden aktinischen Lichts, andererseits sind weniger Trigger für die Lichtaktuation vorhanden. Die Konzentration sollte daher sorgfältig ausbalanciert werden. Auch die Lage der photochromen Einheiten ist entscheidend. Die Photoisomerisierung von Azobenzol-Chromophoren an Vernetzungsstellen beeinflusst die Kontraktionswirkung und –länge signifikanter als in den Seitenketten. Andererseits erfolgt die Photoisomerisierung photochromer Einheiten in den Seitenketten schneller als an Vernetzungsstellen. Über eine lichtinduzierte mechanische Spannung von bis zu 2.6 MPa in einem optimierten Polyacrylatsystem wurde berichtet.^[64]

Vor kurzem wurden mehrere Beispiele des Hauptkettentyps untersucht. Polyimide mit Azobenzoleinheiten in den Hauptketten wurden hergestellt (Abbildung 7).^[67–70] Obwohl

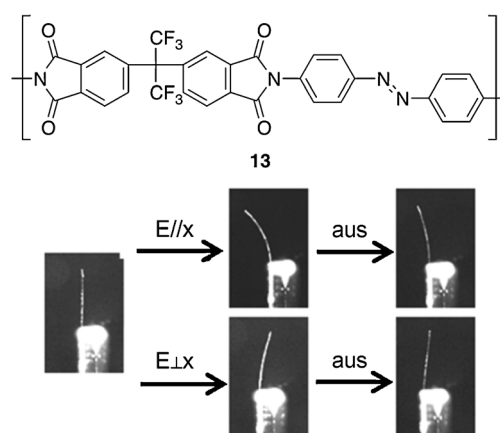


Abbildung 7. Polarisationsabhängige photomechanische Reaktion eines Films aus Polyimid mit einer Azobenzoleinheit (13) bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht (442 nm, 100 mWcm⁻²). Abmessungen des Films: 5 mm × 0.5 mm × 20 µm. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [69].

beschrieben wurde, dass diese Polymere keine LC-Phasen aufweisen, wurde durch die Photoisomerisierung der Azobenzoleinheiten eine Krümmung von Polyimidfilmen bewirkt. Es wurden auch Polysiloxan-CLCPs vom Hauptkettentyp untersucht, die eine uniaxiale Verformung zeigten (Abbildung 8).^[71] Die Systeme vom Hauptkettentyp wiesen gegenüber den Systemen vom Seitenkettentyp eine höhere mechanische Spannung auf. Systeme vom Hauptkettentyp sind erfolgversprechend, weil in diesen Systemen eine starke Wechselbeziehung zwischen photochromen Einheiten und Polymeren vorliegt.

3.2. Herstellungsverfahren

Das Herstellungsverfahren hat erhebliche Auswirkungen auf die Materialeigenschaften. Bei der Herstellung von CLCPs ist es wichtig, die Ausrichtung der Mesogene zu steuern und den Ausgangszustand durch Vernetzung zu fixieren.

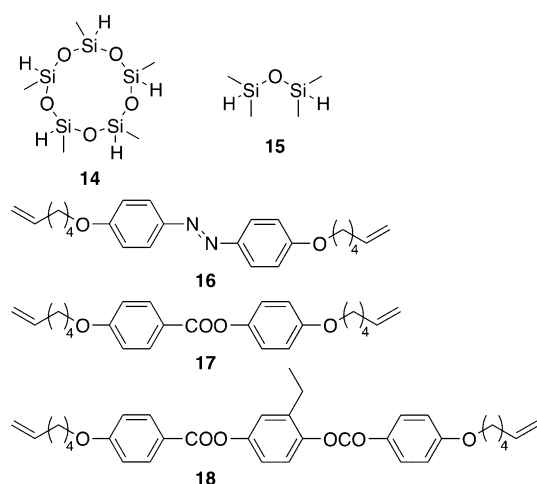


Abbildung 8. Chemische Strukturen von Verbindungen zur Herstellung von LC-Elastomeren vom Hauptkettentyp.

Die anfängliche Ausrichtung der Mesogene kann mit entsprechenden Orientierungsschichten leicht gesteuert werden. CLCP-Filme mit zwei typischen Arten der Ausrichtung – parallel (homogen) oder senkrecht (homöotrop) zur Filmoberfläche – zeigten ein unterschiedliches Krümmungsverhalten.^[72] Die homogenen Filme krümmten sich in Richtung der aktinischen Lichtquelle, die homöotropen Filme krümmten sich weg von der Lichtquelle. Bei Einwirkung von UV-Licht kontrahiert die Oberfläche der homogenen Filme, während die Oberfläche der homöotropen Filme expandiert, sodass entgegengesetzte Krümmungsrichtungen resultieren. Auch Filme mit gespreizter und verdrehter nematischer Ausrichtung wurden untersucht.^[51] Diese Filme krümmten sich in Richtung der aktinischen Lichtquelle, wenn die Oberfläche des Films in der Nähe der Lichtquelle eine homogene Ausrichtung der Mesogene aufwies. Die Krümmungsbewegungen dieser Filme waren schneller und stärker als bei Filmen mit uniaxialer planarer Ausrichtung, weil sich die obere und untere Schicht der Filme in entgegengesetzte Richtungen verformen. Kürzlich wurde ein elegantes Verfahren entwickelt, um unter Verwendung von strukturierten Orientierungsschichten CLCP-Filme mit einer komplexen Anordnung zu erhalten (Abbildung 9).^[73] Der Direktor der Orientierungsschicht wurde durch Bestrahlung mit linear polarisiertem UV-Licht durch eine Photomaske gezielt eingestellt (Abbil-

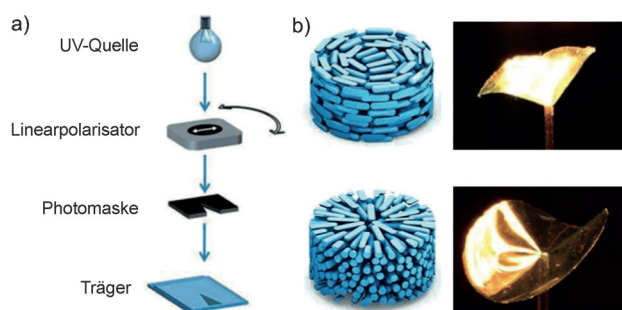


Abbildung 9. a) Herstellung einer strukturierten Ausrichtungszelle. b) Verformung von CLCP-Filmen mit einer komplexen Ordnung der Mesogene. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [73].

dung 9a). In Abhängigkeit vom Ausrichtungsmuster wurde eine Verformung der CLCP-Filme zu Kegel- und Sattelformen beobachtet (Abbildung 9b). Die Bewegungen sind auf Kompression und Expansion in azimuthaler und radialer Richtung zurückzuführen.

Glaszellen wurden verwendet, um freistehende CLCP-Filme mit $> 10 \mu\text{m}$ Dicke herzustellen. Die Glaszellen müssen jedoch vorsichtig geöffnet werden, um nach der Polymerisation freistehende Filme zu erhalten. Dieser Vorgang führt oft zum Reißen der Filme. Da einmal vernetzte Filme unlöslich sind, ist es nicht immer einfach, sie in jeder gewünschten Form herzustellen. Fixiert man die anfängliche Ausrichtung ohne Glaszellen, können CLCP-Proben in gewünschter Form hergestellt werden. Die Verwendung von polarisiertem Licht ist ein repräsentatives Verfahren zur gezielten Ausrichtung von LCs.^[37] Freistehende Filme oder dünne Filme auf Substraten wurden mit polarisiertem Licht bestrahlt, um ohne die Verwendung von Glaszellen Mesogene auszurichten. Zur Vernetzung von linearen Polymeren werden häufig auch Elektronenstrahlen anstatt chemischen Methoden genutzt. Durch Anwendung von polarisiertem Licht und Elektronenstrahlen konnten Monodomänenfilme in Abmessungen bis zu $14 \text{ cm} \times 14 \text{ cm}$ hergestellt werden.^[74] Elektronenstrahlen wurden auch zur Polymerisation von Monomeren und Vernetzern genutzt, die mit Magnetfeldern ausgerichtet wurden.^[75]

Das Netzwerk in CLCPs wird gewöhnlich über kovalente Bindungen aufgebaut, sodass unlösliche Proben resultieren. Netzwerke aus nichtkovalenten Bindungen ermöglichen eine bessere Verarbeitung der CLCPs. Niedermolekulare Vernetzer mit Pyridylringen (Wasserstoffbrücken-Akzeptoren) wurden eingesetzt, um Wasserstoffbrücken zwischen Polymeren mit Carboxygruppen (Wasserstoffbrücken-Donoren) auszubilden (Abbildung 10).^[76] Der Film krümmte sich unter Einwirkung von UV-Licht und kehrte bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht wieder in den Ausgangszustand zurück, genauso wie die kovalent vernetzten LCPs. Der über Wasserstoffbrücken vernetzte LCP-Film war in THF löslich, wo-

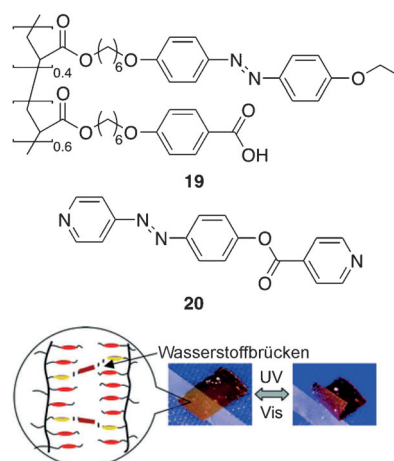


Abbildung 10. Krümmungsverhalten von nichtkovalent vernetzten LCPs aus Wasserstoffbrücken-Donoren (19) und -Akzeptoren (20) bei Bestrahlung mit UV-Licht (18 mWcm^{-2} , 1 min) und sichtbarem Licht (21 mWcm^{-2} , 2 min). Abmessungen des Films: $2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 20 \mu\text{m}$. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [76].

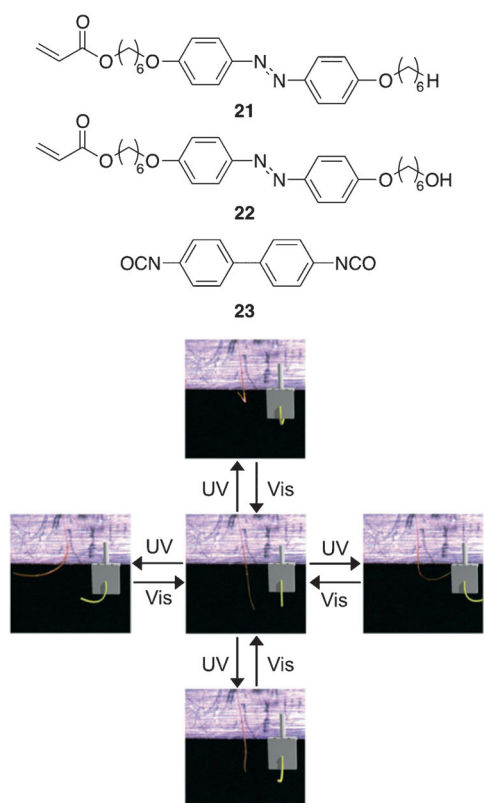


Abbildung 11. Lichtinduzierte Bewegung einer aus den Verbindungen **21** bis **23** hergestellten CLCP-Faser bei Bestrahlung mit UV-Licht (100 mWcm^{-2} , 2–3 s) und sichtbarem Licht (120 mWcm^{-2} , 9–15 s) aus unterschiedlichen Richtungen. Abmessungen der Faser: $30 \text{ mm} \times 20 \text{ }\mu\text{m}$. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [78].

durch die Rückführung, Wiederverwendung und Rückgewinnung der Ausgangsstoffe möglich war.

CLCP-Fasern wurden durch Ziehen von Schmelzmischungen von Polymeren und Vernetzern in heißem Zustand hergestellt (Abbildung 11).^[77,78] Dieser Ziehvorgang bewirkt die Ausrichtung der Mesogene und Polymere, und gleichzeitig werden die Vernetzungen gebildet. Bei Bestrahlung mit UV-Licht aus unterschiedlichen Richtungen wird eine dreidimensionale Bewegung der Faser mit einem hohen Freiheitsgrad beobachtet.

Tintenstrahl Druck ist ein attraktives Verfahren zur präzisen und schnellen Herstellung von Polymermaterialien. Diese Technik wurde angewendet, um einen Mikroaktuator mit zwei Untereinheiten herzustellen, die auf unterschiedliche Wellenlängen des Lichts ansprechen (Abbildung 12).^[79] Die aus Monomergemischen bestehenden Tinten wurden auf eine Orientierungsschicht gedruckt und photopolymerisiert, wodurch ein CLCP mit gespreizter Ausrichtung der Moleküle gebildet wurde. Eine komplizierte Bewegung, die natürliche Wimpern imitiert, wurde nach Bestrahlung mit UV-Licht und sichtbarem Licht ausgeführt.

Andere neue Verfahren wurden für die Herstellung von thermoresponsiven CLCPs entwickelt.^[25] CLCP-Partikel in Mikrometergröße, die auf Temperaturänderungen reagieren, konnten mit einem mikrofluidischen Aufbau hergestellt werden.^[23,80,81] Die Partikelgröße kann über Parameter wie

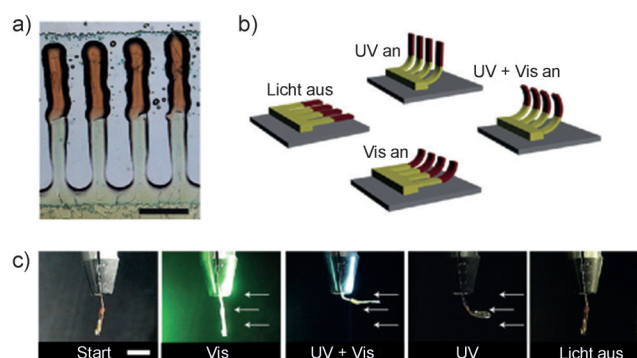


Abbildung 12. a) Aufnahme von mikrostrukturierten künstlichen Wimpern mit zwei separaten Teilen, die unterschiedliche Azobenzoleinheiten tragen. Die Strukturen wurden durch ein Tintenstrahlverfahren hergestellt. Die Maßstabsleiste entspricht 0.5 mm. b) Schematische Darstellung der durch Bestrahlung gesteuerten Bewegung künstlicher Wimpern. c) Ansprechverhalten eines modularen LC-Aktuators ($10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 10 \text{ }\mu\text{m}$) im stationären Zustand auf unterschiedliche Farben des Lichts (UV-Licht: 9 mWcm^{-2} ; sichtbares Licht: 4 mWcm^{-2}). Die Maßstabsleiste entspricht 0.5 mm. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [79].

Durchflussgeschwindigkeit und Viskosität gesteuert werden. Unter Verwendung eines ähnlichen Aufbaus wurden auch stark formanisotrope Partikel mit definierten Direktorfeldkonfigurationen hergestellt. Außerdem wurde ein Nassspinnverfahren in einem mikrofluidischen Aufbau genutzt, um CLCP-Fasern zu erhalten.^[82] Diese Verfahren wären geeignet, um photomobile Polymermaterialien zu erzeugen. Die Photoaktuation ist in Mikrosystemen wegen der Möglichkeit der Fernsteuerung von besonderem Vorteil.

3.3. Aufbau von Verbundstrukturen

Kürzlich wurden unterschiedliche Arten von Verbundsystemen entwickelt, um die Eigenschaften photomobiler Materialien, wie Absorptionsintensität, Elastizitätsmodul und Zähigkeit, zu verbessern.

Bei photomobilen Materialien, die Krümmungsbewegungen ausführen, erfolgt die Photoisomerisierung der Azobenzoleinheiten nur in der dem auftreffenden Licht zugewandten Oberflächenregion des Films. Deshalb benötigt man lichtaktive CLCPs nur in der der Lichtquelle zugewandten Oberflächenregion des Films, während der Rest durch andere Materialien ersetzt werden kann. Photomobile Materialien mit guten mechanischen Eigenschaften konnten durch Laminierung von CLCP-Schichten auf flexible Kunststoffschichten, z.B. aus Polyethylen, hergestellt werden.^[83,84] Ein lichtgetriebener Kunststoffmotor wurde mit einem laminierten Film und zwei Antriebsscheiben hergestellt (Abbildung 13a). Die gleichzeitige Bestrahlung mit UV-Licht und sichtbarem Licht führte zur Drehung des Riemens und der Antriebsscheiben.^[83] Die Krümmung des mit UV-Licht bestrahlten Teils erzeugt ein Drehmoment im kleinen Antriebsrad, was die Drehung zur Folge hat. CLCP-Filme können auch auf unterschiedliche Teile des Polymersubstrats laminiert werden. Dadurch sind beliebige Bewegungen wie bei einem Roboterarm möglich (Abbildung 13b).^[84] Adhäsiv-

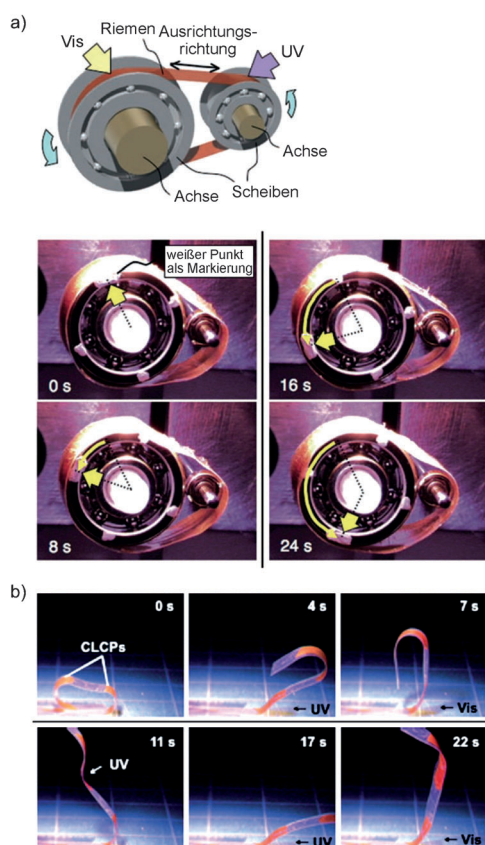


Abbildung 13. Dreidimensionale Bewegungen eines photomobilen Materials bestehend aus einer zweilagigen Struktur aus einer Azobenzol-CLCP-Schicht und einer Polyethylenschicht. a) Drehung eines mit Licht angetriebenen Kunststoffmotors, herbeigeführt durch gleichzeitiges Bestrahlen mit UV-Licht (366 nm , 240 mWcm^{-2}) und sichtbarem Licht ($> 500\text{ nm}$, 120 mWcm^{-2}). Abmessungen des Films: $36\text{ mm} \times 5.5\text{ mm}$. Dicke der Schichten: $50\text{ }\mu\text{m}$ (PE); $18\text{ }\mu\text{m}$ (CLCP). b) Bewegung eines Roboterarms, ausgelöst durch Bestrahlen mit UV-Licht (366 nm , 120 mWcm^{-2}) und sichtbarem Licht ($> 540\text{ nm}$, 120 mWcm^{-2}). Abmessungen des Films: $34\text{ mm} \times 4\text{ mm}$. Dicke der Schichten: $50\text{ }\mu\text{m}$ (PE); $16\text{ }\mu\text{m}$ (CLCP). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [83, 84].

freie zweilagige Filme, die unter Elektronenbestrahlung hergestellt wurden, zeigten eine höhere Lebensdauer als laminierte Filme.^[74]

Bei Anwendungen von lichtgetriebenen Aktuatoren in biologischen Systemen wäre energiearmes Licht wie Nahinfrarotlicht (NIR) anstelle von UV- oder sichtbarem Licht günstig, weil energiearmes Licht tiefer in Gewebe eindringt und es weniger schädigt. Aufkonvertierende Nanophosphore wurden als NIR-absorbierende Antennen in photoresponsive CLCPs eingebracht, um die eingestrahlte Energie auf die photochromen Einheiten zu übertragen.^[85] Bei Bestrahlung mit NIR-Licht bei 980 nm wurde eine schnelle Krümmung der Verbundfilme bewirkt. Vor kurzem wurde ein auf Triplet-Triplett-Annihilation basierendes Aufkonversionssystem mit einem Azotolan-haltigen CLCP kombiniert. Der Film wurde mit einem 635-nm -Laserstrahl bei geringer Leistungsdichte (200 mWcm^{-2}) angesteuert.^[86]

Eine neue Klasse von photomobilen Materialien sind CLCPs aus Kohlenstoffnanoröhren (CNTs). CNTs absorbie-

ren Licht über einen großen Wellenlängenbereich und wandeln es direkt in lokale Wärme um,^[87,88] wodurch ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang der CLCPs induziert werden kann. CNT/Polymer-Verbundwerkstoffe bieten außerdem den Vorteil einer erhöhten Festigkeit sowie modifizierte elektrische Eigenschaften.^[89] Bei Verwendung von CNTs in Verbundwerkstoffen ist es häufig schwierig, diese gleichmäßig in der Matrix zu dispergieren. Kürzlich wurden aussichtsreiche Verfahren entwickelt, um mehrwandige oder einwandige CNTs^[97,98] in CLCP-Matrizes wie Polysiloxanen^[90–96] und Polyacrylaten^[97,98] zu dispergieren. Die Bestrahlung eines CNT/CLCP-Verbundes mit sichtbarem Licht bis IR-Licht bewirkt eine Verformung der Probe. Die Verformung kann entweder zwei- oder dreidimensional erfolgen, in Abhängigkeit von der ursprünglichen Ausrichtung der Mesogene und der Temperaturverteilung in der Probe. Nach dem Ausschalten des aktinischen Lichts kehrt die Probe in die Ausgangsform zurück, da ihre Temperatur sinkt. Die zweischichtigen Proben aus CNT-CLCP/Silicium zeigten eine schnelle Krümmungsbewegung mit starker Formänderung, die in der Softrobotik genutzt werden könnte (Abbildung 14).^[98] Der photothermische Mechanismus wurde auch für Au-dotierte CLCP-Mikropartikel angewendet (Abbildung 15).^[99] Die Bestrahlung eines Submikrometerbereichs

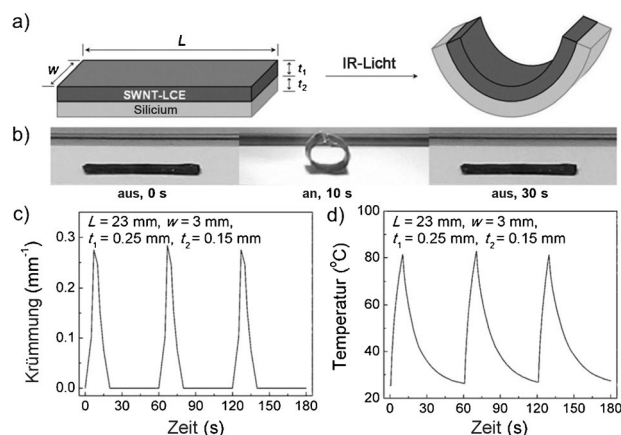


Abbildung 14. a) Schematische Struktur eines zweilagigen Films aus einem CLCP mit dispergierten CNTs und Silicium. b) Krümmungsverhalten des Elastomers bei Einwirkung von NIR-Licht (11 mWcm^{-2}). Zeitlicher Verlauf der c) Krümmung und d) Temperatur des Elastomers. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [98].

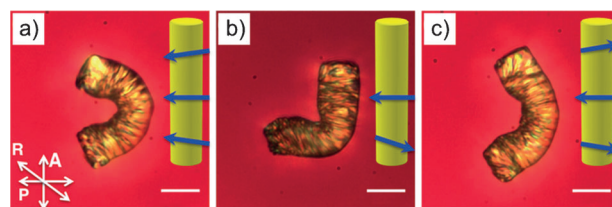


Abbildung 15. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Gold-dotierten CLCP-Mikropartikeln. Die Verformung der Mikropartikel wurde durch Abtastung mit einem gerichteten Laserstrahl entlang der in den Einschüben dargestellten blauen Pfeile bewirkt. Die Maßstabsleisten entsprechen jeweils $20\text{ }\mu\text{m}$. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [99].

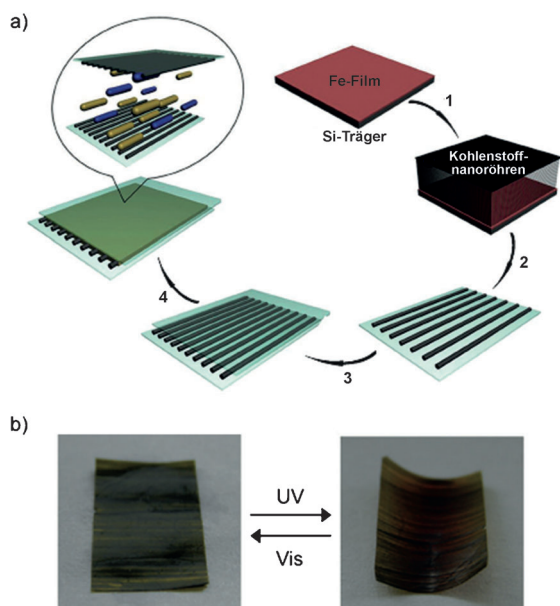


Abbildung 16. a) Herstellung eines orientierten CLCP/CNT-Nanoverbundfilms in vier Schritten: 1) Ausbildung der CNT-Anordnung; 2) Bildung und Stabilisierung der CNT-Schicht auf einem Glassubstrat; 3) Herstellung der LC-Zelle; 4) Injektion des Monomergemisches. b) Krümmungsverhalten eines CLCP/CNT-Verbundfilms bei Einwirkung von UV-Licht (365 nm, 100 mWcm⁻², 50 s) und sichtbarem Licht (530 nm, 35 mWcm⁻², 140 s). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [100].

innerhalb des Mikropartikels mit einem fokussierten IR-Laser induzierte unterschiedliche Verformungen. Außerdem wurde ein kombiniertes System aus einer Azobenzol-CLCP-Schicht und einer CNT-Schicht beschrieben (Abbildung 16).^[100,101] Die ausgerichtete Nanostruktur der CNT-Schicht richtete die CLCP-Mesogene ohne weitere Orientierungsschichten wirksam aus. Durch abwechselnde Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht krümmte und entspannte sich der Nanoverbundfilm. Das Einbringen der ausgerichteten CNTs erhöhte deutlich die Zugfestigkeit längs der CNT-Ausrichtung (bis zu 31.2 MPa) und führte zu einer elektrischen Leitfähigkeit des CLCP-Films.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im letzten Jahrzehnt wurden unter Verwendung von CLCPs verschiedene Arten von photomobilen Polymermaterialien entwickelt. Die photoresponsiven Eigenschaften dieser Materialien wurden durch entsprechende Steuerung der Molekülstrukturen verbessert. Die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren ermöglichte die Erzeugung von Materialien mit unterschiedlichen Formen und Größen. Insbesondere Verbundstrukturen lieferten CLCPs mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und neuen Funktionen. Außerdem wurden verschiedene Modelle von Mikroaktuatoren entwickelt, wie Roboterarme, Motoren und schwingende Ausleger. Um photomobile Polymermaterialien bei speziellen Anwendungen wie der Mikrorobotik und Mikrofluidik

nutzen zu können, sind geeignete Ausführungen und Funktionen erforderlich.

Eingegangen am 17. Januar 2014

Online veröffentlicht am 4. September 2014

Übersetzt von Kerstin Mühle, Chemnitz

- [1] T. Geelhaar, K. Griesar, B. Reckmann, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8960–8971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8798–8809.
- [2] C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8992–9047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8828–8878.
- [3] R. Zentel, *Adv. Mater.* **1989**, 1, 321–329.
- [4] S. M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2047–2061.
- [5] M. Warner, E. M. Terentjev, *Liquid Crystal Elastomers*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
- [6] P. G. de Gennes, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. B* **1975**, 281, 101.
- [7] P. G. de Gennes, M. Hébert, R. Kant, *Macromol. Symp.* **1997**, 113, 39–49.
- [8] H. Finkelmann, H. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, 2, 317–322.
- [9] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 717–726.
- [10] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1353–1367.
- [11] S. Tazuke, S. Kurihara, T. Ikeda, *Chem. Lett.* **1987**, 16, 911–914.
- [12] C. Legge, G. Mitchell, *J. Phys. D* **1992**, 25, 492–499.
- [13] J.-H. Sung, S. Hirano, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 385–391.
- [14] T. Ikeda, S. Horiuchi, D. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke, *Macromolecules* **1990**, 23, 42–48.
- [15] T. Ikeda, S. Kurihara, D. Karanjit, S. Tazuke, *Macromolecules* **1990**, 23, 3938–3943.
- [16] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, 268, 1873–1875.
- [17] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 015501.
- [18] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- [19] T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 201–205.
- [20] Y. Yu, M. Nakano, A. Shishido, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1637–1643.
- [21] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 1467–1477.
- [22] T. Ikeda, J. Mamiya, Y. Yu, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 512–535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 506–528.
- [23] C. Ohm, M. Brehmer, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3366–3387.
- [24] T. Ikeda, T. Ube, *Mater. Today* **2011**, 14, 480–487.
- [25] H. Yang, G. Ye, X. Wang, P. Keller, *Soft Matter* **2011**, 7, 815–823.
- [26] P. Palfy-Muhoray, *Adv. Polym. Sci.* **2012**, 250, 95–118.
- [27] J. Wei, Y. Yu, *Soft Matter* **2012**, 8, 8050–8059.
- [28] D. J. Broer, C. M. W. Bastiaansen, M. G. Debije, A. P. H. J. Schenning, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7210–7218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7102–7109.
- [29] Y. Ji, J. E. Marshall, E. M. Terentjev, *Polymers* **2012**, 4, 316–340.
- [30] T. J. White, *J. Polym. Sci. Part B* **2012**, 50, 877–880.
- [31] E.-K. Fleischmann, R. Zentel, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8972–8991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8810–8827.
- [32] H. Jiang, C. Li, X. Huang, *Nanoscale* **2013**, 5, 5225–5240.
- [33] D. Broer, H. Finkelmann, K. Kondo, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 185–194.
- [34] P. M. Hogan, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 041720.
- [35] J. Cviklinski, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Eur. Phys. J. E* **2002**, 9, 427–434.

- [36] M.-H. Li, P. Keller, B. Li, X. Wan, M. Brunet, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 569–572.
- [37] K. Ichimura, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1847–1873.
- [38] 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.
- [39] T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2037–2057.
- [40] N. Tabiryan, S. Serak, X.-M. Dai, T. Bunning, *Opt. Express* **2005**, *13*, 7442–7448.
- [41] T. J. White, N. V. Tabiryan, S. V. Serak, U. A. Hrozhyk, V. P. Tondiglia, H. Koerner, R. A. Vaia, T. J. Bunning, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1796–1798.
- [42] T. J. White, S. V. Serak, N. V. Tabiryan, R. A. Vaia, T. J. Bunning, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1080–1085.
- [43] S. Serak, N. Tabiryan, R. Vergara, T. J. White, R. A. Vaia, T. J. Bunning, *Soft Matter* **2010**, *6*, 779–783.
- [44] K. M. Lee, M. L. Smith, H. Koerner, N. Tabiryan, R. A. Vaia, T. J. Bunning, T. J. White, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2913–2918.
- [45] K. M. Lee, H. Koerner, R. A. Vaia, T. J. Bunning, T. J. White, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8185–8190.
- [46] K. M. Lee, N. V. Tabiryan, T. J. Bunning, T. J. White, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 691–698.
- [47] L. Cheng, Y. Torres, K. M. Lee, A. J. McClung, J. Baur, T. J. White, W. S. Oates, *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 013513.
- [48] M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, M. Shelley, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 307–310.
- [49] M. Warner, L. Mahadevan, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 134302.
- [50] D. Corbett, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 174302.
- [51] C. L. van Oosten, K. D. Harris, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Eur. Phys. J. E* **2007**, *23*, 329–336.
- [52] C. L. van Oosten, D. Corbett, D. Davies, M. Warner, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8592–8596.
- [53] D. Corbett, C. L. van Oosten, M. Warner, *Phys. Rev. A* **2008**, *78*, 013823.
- [54] D. Corbett, M. Warner, *Phys. Rev. E* **2008**, *78*, 061701.
- [55] D. Corbett, M. Warner, *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 1263–1280.
- [56] C. D. Modes, M. Warner, C. L. van Oosten, D. Corbett, *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 041111.
- [57] M. Warner, *Phys. Rev. E* **2012**, *86*, 022701.
- [58] M. Knežević, M. Warner, M. Čopić, A. Sánchez-Ferrer, *Phys. Rev. E* **2013**, *87*, 062503.
- [59] M. L. Dunn, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 013506.
- [60] W. Zhu, M. Shelley, P. Palffy-Muhoray, *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, 051703.
- [61] Y. Yu, T. Maeda, J. Mamiya, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 899–901; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 881–883.
- [62] R. Yin, W. Xu, M. Kondo, C.-C. Yen, J. Mamiya, T. Ikeda, Y. Yu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3141–3143.
- [63] F. Cheng, Y. Zhang, R. Yin, Y. Yu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4888–4896.
- [64] M. Kondo, M. Sugimoto, M. Yamada, Y. Naka, J. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 117–122.
- [65] A. Sánchez-Ferrer, A. Merekalov, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 671–678.
- [66] A. Priimagi, A. Shimamura, M. Kondo, T. Hiraoka, S. Kubo, J. Mamiya, M. Kinoshita, T. Ikeda, A. Shishido, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 96–99.
- [67] D. H. Wang, K. M. Lee, Z. Yu, H. Koerner, R. A. Vaia, T. J. White, L.-S. Tan, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3840–3846.
- [68] D. H. Wang, K. M. Lee, H. Koerner, Z. Yu, R. A. Vaia, T. J. White, L.-S. Tan, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, *297*, 1167–1174.
- [69] K. M. Lee, D. H. Wang, H. Koerner, R. A. Vaia, L.-S. Tan, T. J. White, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4193–4197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4117–4121.
- [70] K. M. Lee, D. H. Wang, H. Koerner, R. A. Vaia, L.-S. Tan, T. J. White, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1189–1194.
- [71] A. Sánchez-Ferrer, H. Finkelmann, *Soft Matter* **2013**, *9*, 4621–4627.
- [72] M. Kondo, Y. Yu, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1406–1410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1378–1382.
- [73] L. T. de Haan, C. Sánchez-Somolinos, C. M. W. Bastiaansen, A. P. H. J. Schenning, D. J. Broer, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12637–12640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12469–12472.
- [74] Y. Naka, J. Mamiya, A. Shishido, M. Washio, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1681–1683.
- [75] Q. Qian, J. Chen, M.-H. Li, P. Keller, D. He, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4669–4674.
- [76] J. Mamiya, A. Yoshitake, M. Kondo, Y. Yu, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 63–65.
- [77] W. Deng, M.-H. Li, X. Wang, P. Keller, *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 1023–1029.
- [78] T. Yoshino, M. Kondo, J. Mamiya, M. Kinoshita, Y. Yu, T. Ikeda, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1361–1363.
- [79] C. L. van Oosten, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 677–682.
- [80] C. Ohm, C. Serra, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4859–4862.
- [81] C. Ohm, N. Kapernaum, D. Nonnenmacher, F. Giesselmann, C. Serra, R. Zentel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5305–5311.
- [82] C. Ohm, M. Morys, F. R. Forst, L. Braun, A. Eremin, C. Serra, R. Stannarius, R. Zentel, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3730–3734.
- [83] M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5064–5066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4986–4988.
- [84] M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, Y. Naka, J. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, C. J. Barrett, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 60–62.
- [85] W. Wu, L. Yao, T. Yang, R. Yin, F. Li, Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15810–15813.
- [86] Z. Jiang, M. Xu, F. Li, Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16446–16453.
- [87] H. Koerner, G. Price, N. A. Pearce, M. Alexander, R. A. Vaia, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 115–120.
- [88] S. V. Ahir, E. M. Terentjev, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 491–495.
- [89] S. Courty, J. Mine, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Europhys. Lett.* **2003**, *64*, 654–660.
- [90] S. V. Ahir, A. M. Squires, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 085420.
- [91] Y. Ji, Y. Y. Huang, R. Rungsawang, E. M. Terentjev, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3436–3440.
- [92] N. Torras, K. E. Zinoviev, J. E. Marshall, E. M. Terentjev, J. Esteve, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 254102.
- [93] C. J. Camargo, H. Campanella, J. E. Marshall, N. Torras, K. Zinoviev, E. M. Terentjev, J. Esteve, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1953–1959.
- [94] C. Li, Y. Liu, C. Lo, H. Jiang, *Soft Matter* **2011**, *7*, 7511–7516.
- [95] C. Li, Y. Liu, X. Huang, H. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 5166–5174.
- [96] J. E. Marshall, Y. Ji, N. Torras, K. Zinoviev, E. M. Terentjev, *Soft Matter* **2012**, *8*, 1570–1574.
- [97] L. Yang, K. Setyowati, A. Li, S. Gong, J. Chen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2271–2275.
- [98] R. R. Kohlmeier, J. Chen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9404–9407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9234–9237.
- [99] Y. Sun, J. S. Evans, T. Lee, B. Senyuk, P. Keller, S. He, I. I. Smalyukh, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 241901.
- [100] W. Wang, X. Sun, W. Wu, H. Peng, Y. Yu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4722–4725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4644–4647.
- [101] X. Sun, W. Wang, L. Qiu, W. Guo, Y. Yu, H. Peng, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8648–8652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8520–8524.