

# 橡胶弹性体和液晶弹性体

郑桂丽 张志东

橡胶弹性体和液晶弹性体都属于高弹体的范畴,近年来对它们的研究越来越多,尤其是对液晶弹性体的研究已成为广受关注的热点课题。

## 一、橡胶弹性体

橡胶弹性体是指普通的各向同性的具有高弹性的交联长链聚合物。

20世纪前期就有人针对高分子物质提出了类似“链”的思想。整个聚合物可看成是无数无轨链的整体,仅仅对于单个链而言就有无数可能的构象。如果将橡胶弹性体内单个链模型化为一个有  $N$  个长度为  $a$  的链节首尾自由连接而组成的长链,用  $R$  来表示单链的始端到终端的矢量,经过零级近似,自由连接的高分子链的高斯分布函数具有如下形式:

$$p_N(\mathbf{R}) = (3/2\pi Na^2)^{3/2} \exp(-3\mathbf{R}^2/2Na^2), \quad (1)$$

对于(1)式的分布函数是归一化的,它描述的是自由链的终端矢量  $R$  在空间中出现的概率为一球面,也就是说从球心出发,沿球的各个方向是等价的。均方末端距( $R$ 的平方的平均值 $\langle R^2 \rangle$ ) 在  $x$  轴、 $y$  轴和  $z$  轴方向的分量都相等,有

$$\langle R_x^2 \rangle = \langle R_y^2 \rangle = \langle R_z^2 \rangle = \langle R^2 \rangle / 3 = Na^2 / 3, \quad (2)$$

说明橡胶弹性体是各向同性的物质。对于有  $M$  个链的整体而言,其构象熵为

$$S = k \ln M p_N(\mathbf{R}). \quad (3)$$

因为各种不同的构象,其内能是相同的,所以构象的变化不会引起内能的改变。因此在等温等容条件下,由构象熵变化引起的聚合物链的状态方程为

$$f = -T(\partial S / \partial l)_{T, v}. \quad (4)$$

此式说明随着构象熵的变化,橡胶弹性体的内部产生了弹性力,其结果满足弹簧的胡克定律。由于这种弹簧的弹性产生自构象熵的变化,因此也称为熵弹性,即高弹性的本质是熵弹性。

普弹性物质在大应力作用下只产生小的线性可逆形变。它是由化学键的键长、键角变化引起的,与材料的内能变化有关。形变发生时内能增加,形变恢复时放出热量,对外做功(玻璃态和晶态高聚物、金属、陶瓷均有这种性能)。所以普弹性又称能弹性。而高弹性是指在小的应力作用下可发生很大的

可逆形变,是由内部构象熵的变化引起的。高弹性是处于高弹态的高聚物,基于链段运动的一种独特运动状态,是橡胶弹性体的一项难能可贵的性能。其特征为:形变量大,可高达1000%或更高;弹性模量比金属材料小得多,且随温度升高而增大;形变有明显的松弛特征,即形变需要一定的时间;形变时会产生热效应,即拉伸时放热,回缩时吸热;而且热效应的大小随伸长率而变化。

综合上述高弹性的特征可见,橡胶弹性体的高弹形变与一般的弹性形变(能弹性)不同,而与气体的压缩-膨胀形变(熵弹性)相似。

从聚合物的结构和分子运动进行分析,得出影响橡胶弹性体高弹性的主要因素有:改变主链和侧基的结构——如增大链的柔顺性和材料的耐热性、适度交联以减小形变中的取向和结晶化、适当加入添加剂或采用共混共聚的方法降低玻璃化转变温度而提高耐寒性。

橡胶类高弹体材料广泛用于现代社会的生产和生活之中。这种材料的最显著特征就是高弹性,这也是它区别于结晶固体、玻璃以及某些金属延性材料的性能。结晶固体和玻璃一般被拉长到超过原来长度很小时就会断裂;延性金属材料虽然能够发生很大形变而不致断裂,但是不能在外力消失后恢复到原来的长度;而橡胶条被拉伸到原来长度几倍后松开,仍能恢复到原来的长度,且伸长的结果不引起或几乎不引起永久性变形。因其在科学中的重要性和工业中的现实意义,橡胶弹性体弹性响应的研究日趋成熟,对橡胶的应用也随之广泛。而且橡胶的种类也越来越多,从天然橡胶开始,聚合技术的发展已得到一大批可以恰当地称为橡胶的物质,而且为满足各方面的需要已发展成巨大的合成橡胶工业。

1839年橡胶的硫化方法的发现使橡胶的应用范围更加广泛。20世纪50年代起,除硫磺之外的越来越多的物质作为硫化剂的橡胶交联技术问世,使橡胶的耐热性、耐压缩变形性以及耐油性都达到了新的水平。尤其是上世纪70年代出现了功能性橡胶,就是通过改性技术赋予橡胶更多新的功能性,例如导电性、磁性、光敏性、形状记忆等。它们已

作为橡胶工业的新生力量,广泛用于现代的电子信息、光机电一体化、新材料、宇宙航空、深海、地下以及生物医学、基因工程等高新技术领域。功能性橡胶作为一种材料的改性结果,绝大部分都突破了橡胶的固有性质,形成了一种新的弹性体材料,同时也代表了橡胶工业的发展方向。

随着橡胶技术的发展,其应用也是五花八门,多种多样。从轮胎、高速带、胶鞋等传统的橡胶产品到导电、密封、光敏等高新技术的橡胶弹性材料,涉及生产、生活的各个方面。为了方便和丰富人类的生活,还将有更多、更新的橡胶产品问世。

## 二、液晶弹性体

液晶弹性体是一种特殊的高弹体。非交联型液晶聚合物经适度交联并在各向同性态或液晶态显示弹性的聚合物称为液晶弹性体。它是随着科学发展和技术进步以及人们研究的深入,在20世纪90年代迅速发展起来的一种新型弹性材料。

物质中存在两种基本的有序性,即取向有序性和位置有序性。低温时,物质呈晶态。晶体中原子或分子的排列具有周期性,取向和位置都有序。如果该物质被加热,它可能沿两条途径变为各向同性液体。一是先失去取向有序性,同时保留位置有序性,成为塑晶;二是先失去位置有序性,而保留取向有序,这一类材料就是液晶。液晶弹性体由于其液晶基元的存在而具有取向序。根据在分子链中液晶基元的排列形式和有序性的不同,可分为近晶型液晶弹性体、向列型液晶弹性体和胆甾型液晶弹性体;根据液晶基元在大分子链中的位置的不同,液晶弹性体又可分为主链型、侧链型和混合型。向列型聚合物链最简单,也是人们研究最多的一种。

对于向列型主链液晶弹性体,经近似,可以获得类似各向同性的橡胶弹性体的高斯分布函数

$$p_N(\mathbf{R}) = \left[ \frac{3}{2\pi N a^2} \frac{1}{\text{Det}[\underline{l}]} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{3}{2Na} R_i \underline{l}_{ij}^{-1} R_j\right). \quad (5)$$

其中 $\underline{l}$ 为步长张量,体现液晶弹性体的各向异性。此时自由连接链的终端矢量 $\mathbf{R}$ 在空间中出现的概率为一椭球。对于单轴向列相液晶弹性体, $\underline{l}$ 可表示为

$$\underline{l} = \begin{pmatrix} l_1 & 0 & 0 \\ 0 & l_1 & 0 \\ 0 & 0 & l_2 \end{pmatrix},$$

其指向矢方向不同于其他方向,液晶性也体现在此。均方末端距在 $x$ 轴、 $y$ 轴和 $z$ 轴方向的分量不都相等,有

$$\langle R_x^2 \rangle = \langle R_y^2 \rangle = N a l_1 / 3, \quad (6)$$

$$\langle R_z^2 \rangle = N a l_2 / 3. \quad (7)$$

当 $l_1 = l_2$ 时,这种情况可完全退化为各向同性的橡胶弹性体。

液晶弹性体既具有液晶材料所特有的取向序和位置序,又具有高分子聚合物的结构和特性。因此其新颖的特性不同于以往的橡胶弹性体材料,在各个领域具有广阔的应用前景。

**热弹效应** 随着温度的升高,液晶弹性体中液晶基元的有序性会逐渐降低,宏观上,不同温度的液晶弹性体可以呈现不同的相态,其力学性质也相应不同。温度处于向列相与各向同性相的相变温度之上时,液晶弹性体处于各向同性态,弹性与橡胶弹性体相似;当温度降至这一相变温度之下时,液晶基元的排列存在有序性,液晶弹性体体现其液晶性,高分子链也处于各向异性,其弹性与各向同性的橡胶弹性体不同。这一结论通过实验可得到,当液晶弹性体膜下挂一定重量的物体,随着温度的降低可以明显观察到液晶弹性体膜伸长的长度可达约300%。因此,可以通过改变温度来控制液晶弹性体向列相与各向同性相之间的转化,控制其伸缩,从而模拟肌肉的行为。也就是说,液晶弹性体的热弹效应可以用于人造肌肉及温控微型机械、小型医疗器械等领域的开发上。

**光致弯曲效应** 偶氮苯等生色团具有一种特殊的光响应性能。在吸收光之后,偶氮苯分子能够发生光异构,即分子构象的变化。由杆状的反式构象变成“V”字型的顺式构象,从而降低整体的取向有序性,但顺式

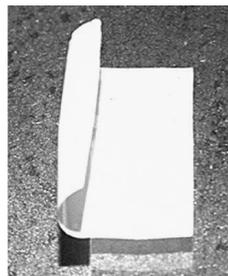


图1

构象不稳定,经加热或光照又能恢复到杆状的反式构象。如果将偶氮苯等生色团连接到高分子链上,其顺反异构的变化会引起高分子链(包括主链和侧链)构象的变化,从而导致相应的高分子溶液和固体物理性能的变化。近年来,实验中将偶氮苯连接到液晶弹性体中,液晶弹性体就会发生光照形变。尤其2003年制备的一种高浓度偶氮苯的液晶弹性体膜,获得了一种三维弯曲形变——光致弯曲。这种

弹性体膜在紫外光(波长 366 纳米)的照射下由平展状态逐渐发生弯曲(图 1),这种弯曲与液晶弹性体膜的取向方向以及光的偏振方向有关。当弯曲达到一定程度后,再用可见光(波长 540 纳米)照射,液晶弹性体膜又恢复到未被紫外光照射时的平展状态。通过改变光的波长,可以使这种弯曲和平展可逆地进行,而且没有明显损耗。这种液晶弹性体中的偶氮苯含量很高,而且偶氮苯在 366 纳米附近的吸收度大,所以入射的紫外光大都被膜的表面所吸收,位于膜表面的偶氮苯发生反式到顺式的光异构,并引起液晶相到各向同性相的转变,即降低液晶弹性体膜的取向序。

不同取向度的液晶弹性体膜所表现出来的以上现象有所不同。在同样的温度条件下,取向度高的液晶弹性体膜在紫外光的照射下弯曲的程度比取向度低的膜的弯曲程度大,但弯曲速度慢。通过偏振光照射技术实现对液晶弹性体膜弯曲方向、弯曲速度、弯曲角度的精确控制,使其反复弯曲和复原,从应用角度而言,可用于光开关、波导器、非线性光学材料。而且由于该材料不需要任何电池、电动机、齿轮等的参与,而是完全用光束控制。将该材料小型化,可用于微型机械的驱动装置以及小型医疗器械。而且利用光在远程控制上的优越性,该材料在航空和国防等领域也具有极大的应用潜能。

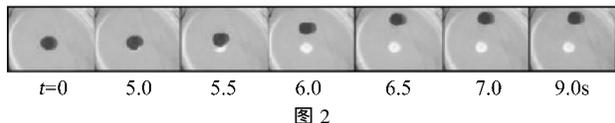


图 2

**光机械效应** 2004 年首次合成了一种有趣的液晶弹性体。在绿光的照射下,这种含偶氮苯的液晶弹性体取向度降低并发生光致弯曲,而且还可与周围环境发生相互作用。此次报道的是绿光照射下液晶弹性体与水的相互作用。将液晶弹性体样品放在水面上(样品密度小于水的密度),然后用绿光照射样品,发现样品会随时间的推移慢慢游离光的照射区域(图 2),图中亮点是光源的照射区域,暗点是液晶弹性体样品。而且移动的方向是垂直于液晶弹性体的指向矢方向,至少最初的运动方向是这样的。在光照射的情况下,这种液晶弹性体发生了构象变化,导致其形变较大。构象变化也增加了系统的能量。设想光是沿着样品移动的方向运动的,那么样品也就会在水中一直运动下去。这样,系统就好像一个发动机一样推动样品在水面上移动。在整个过

程中,光源是唯一的能量来源,而样品的运动是机械运动,也就是说这一系统将光能直接转化为机械运动。利用液晶弹性体的光机械效应,可以直接将光能转化为机械能,从而降低了能量在转化过程中的损耗,提高了能量的转化效率。从应用角度而言,液晶弹性体与合适的光源相结合可以做成各种机械装置的马达,在人工肌肉等领域也有广阔的应用前景。严格地说,液晶弹性体的光致弯曲效应和光机械效应是一体的,即液晶弹性体的光致弯曲导致了它的光机械效应。

**形状记忆效应** 形状记忆高分子材料是一种新的热敏性功能材料。它在一定温度下变形,并能在室温固定形状且长期存放,当再升高温度到某一特定值时又能恢复到变形前的形状。2003 年报道了近晶 C 型液晶弹性体具有形状记忆效应,通过加热发生近晶 C 相到各向同性相的转变,再通过拉伸冷却,使其具有特定的取向并保存其形状。且近晶 C 型液晶弹性体与以前的形状记忆高分子材料相比具有优异的特性,比如恢复精度高、在低温下保持橡胶结构的优点,能在低温条件下应用。由于这种形状记忆效应,液晶弹性体材料可广泛用于医疗工业、电子通信、交通运输等领域。

此外,液晶弹性体还具有压电性、机械力场下的取向性等。如在机械力场下,只需 20% 的应变就足以得到取向均一的液晶弹性体。液晶弹性体在理论和实践上都具有重要意义。近晶 C 型液晶弹性体的铁电性、压电性和取向稳定性可能在光学开关和波导等领域有诱人的应用前景。而且将具有非线性光学特性的生色基团引入液晶弹性体中,利用液晶弹性体在应力场、电场、磁场等的作用下的取向特性,可望制得具有非中心对称结构的取向液晶弹性体,在非线性光学领域有重要应用。高分子的特性和液晶相序的有机结合赋予液晶弹性体鲜明的个性和特色,开辟了液晶高分子材料的新领域。它在机械、电子、航空航天等领域已崭露头角,目前正向生命科学、信息科学等其他科技领域发展。

液晶弹性体作为一种新型的弹性体材料,自发现以来一直备受关注,并在实验上取得巨大进展。但是对于其很多性能的理论解释还不完善,仍需物理工作者的进一步探索。

(天津市河北工业大学理学院物理系 300130)