功能高分子学报
JOURNAL OF FUNCTIONAL POLYMERS

可拉伸胆甾相液晶弹性体的图案化及力致变色

闵政 吉波 秦朗 俞燕蕾

Patterning and Mechanochromism of Stretchable Cholesteric Liquid Crystal Elastomers

MIN Zheng, JI Bo, QIN Lang, YU Yanlei

在线阅读 View online: http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20250611001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

快速提拉法制备PDMS/SiO_2/PDMS-PDA光子弹性体薄膜

Photonic Elastomer Films Constructed by PDMS/SiO_2/PDMS-PDA via Fast Lifting Method

功能高分子学报. 2023, 36(2): 117-125 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20221203001

电驱动碳黑/液态金属/液晶弹性体复合薄膜

Electro-Driven Carbon Black/Liquid Metal/Liquid Crystal Elastomer Composite Film

功能高分子学报. 2022, 35(4): 357-364 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20211021001

PS@SiO_2微球的合成及其三维光子晶体的光学性能

Synthesis of PS@SiO_2 Microsphere and Optical Properties of Its Three-Dimensional Photonic Crystals

功能高分子学报. 2024, 37(1): 32-40 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20230906001

可拉伸储能电池最新研究进展

Recent Research Progress on Stretchable Energy Storage Batteries

功能高分子学报. 2023, 36(1): 6-20 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20221029001

基于可逆离子氢键构筑室温快速自修复聚硅氧烷弹性体

A Stretchable and Rapidly Self-Healable Polysiloxane Elastomer Based on Reversible Ionic Hydrogen Bonds

功能高分子学报. 2020, 33(5): 433-440 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20200228002

聚合物稳定液晶材料研究进展

Research Advance in Polymer Stabilized Liquid Crystals

功能高分子学报. 2021, 34(1): 49-65 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20200713001

扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号： 1008-9357(2025)05-0389-11 DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250611001

可拉伸胆甾相液晶弹性体的图案化及力致变色

闵 政， 吉 波， 秦 朗， 俞燕蕾
（复旦大学智能材料与未来能源创新学院，聚合物分子工程全国重点实验室，上海 200438）

摘 要： 胆甾相液晶弹性体（CLCE）是一种具有周期性螺旋结构的光子晶体材料，兼具光学各向异性和力致变色特性，在柔性光子器件等领域前景广阔，然而，制备图案化 CLCE 仍面临挑战。本文基于巯基-迈克尔加成反应，合成了聚合度可控、不同链长的温敏变色胆甾相液晶齐聚物（CLCO），系统探索了其液晶相结构与结构色之间的构效关系。利用温度诱导胆甾相-近晶相的相转变效应，实现 CLCO 结构色覆盖红、绿、蓝三原色区间（波长变化范围（Δλ）为 126 nm）；在不同温度下通过局部光聚合制备了图案化的可拉伸 CLCE；通过降低液晶单体及手性掺杂剂中丙烯酸酯基团与硫醇扩链剂中巯基的物质的量之比（n(Acrylate)/n(Thiol)），可以提高 CLCO 的聚合度，并降低 CLCE 的交联密度，使其断裂伸长率提升至 200%，力致变色范围覆盖可见光区。本文不仅为 CLCE 的结构色动态调控与图案化提供了新思路，还为其在信息加密、防伪等领域的应用奠定了材料基础。

关键词： 胆甾相液晶弹性体；结构色；齐聚物；力致变色；图案化
中图分类号： TB34 **文献标志码：** A

Patterning and Mechanochromism of Stretchable Cholesteric Liquid Crystal Elastomers

MIN Zheng, JI Bo, QIN Lang, YU Yanlei
（College of Smart Materials and Future Energy, State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200438, China）

Abstract: Cholesteric liquid crystal elastomer (CLCE) is a photonic crystal material with a periodic helical structure that combines unique optical anisotropy with mechanical stimulus-responsive properties, demonstrating broad application prospects in flexible photonic devices. However, the preparation of patterned CLCE still faces challenges. Based on the thiol-Michael addition reaction, thermochromic cholesteric liquid crystalline oligomers (CLCO) with controllable degrees of polymerization and varying chain lengths were synthesized, and the structure-property relationship between their liquid crystal phase structure and structural color was systematically explored. Utilizing the temperature-induced cholesteric-smectic phase transition effect, the structural color of CLCO can be tuned to cover the three primary colors, red, green, and blue, within a wavelength range (Δλ) of 126 nm. Patterned stretchable CLCE films were prepared through local photopolymerization at different temperatures. By further decreasing n(Acrylate)/n(Thiol), the degree of polymerization of

收稿日期： 2025-06-11
基金项目： 国家自然科学基金（52173110, 51927805）；上海市教育委员会重点项目 (24KXZNA05)；上海市青年科技启明星计划（22QA1401200）
作者简介： 闵 政（2000—），男，江苏徐州人，硕士，主要研究方向为胆甾相液晶聚合物的制备与性能。E-mail: 22210300052@m.fudan.edu.cn
通信联系人： 秦 朗, E-mail: qinlang@fudan.edu.cn
引用格式： 闵 政, 吉 波, 秦 朗, 俞燕蕾. 可拉伸胆甾相液晶弹性体的图案化及力致变色 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(5): 389-399.
Citation: MIN Zheng, JI Bo, QIN Lang, YU Yanlei. Patterning and Mechanochromism of Stretchable Cholesteric Liquid Crystal Elastomers [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(5): 389-399.

CLCO was enhanced and the crosslinking density of CLCE was reduced, resulting in an increase in its elongation at break to 200% and enabling force-induced color changes across the visible spectrum. This study not only provides new insights into the dynamic regulation and patterning of structural color in CLCE, but also establishes a material foundation for applications in information encryption and anti-counterfeiting.

Key words: cholesteric liquid crystal elastomers; structural color; oligomer; mechanochromism; patterning

胆甾相液晶弹性体(Cholesteric Liquid Crystal Elastomer, CLCE)是一类具有周期性螺旋结构的智能光子晶体材料,其独特性质源于小分子胆甾相液晶(CLC)的光学特性与聚合物网络力学性能的协同作用[1,2]。在自组装过程中,CLC 通过分子间相互作用形成层状结构,层内分子长轴沿同一方向平行排列,而相邻层间分子取向沿层法线方向旋转固定角度,最终构建出具有特定螺距(p)的周期性螺旋超结构[3-8]。这种螺旋结构导致材料在垂直螺旋轴方向上呈现显著的光学各向异性,并依据布拉格反射定律($\lambda=np$,其中 λ 为反射波长,n 为平均折射率)选择性反射特定波长的圆偏振光,产生结构色[9-13]。与此同时,聚合物网络赋予了 CLCE 熵弹性,即材料在宏观变形后能自发恢复初始构象[14-16]。这种力学特性与螺旋结构的耦合,使 CLCE 对外界刺激表现出动态响应:低交联度的 CLCE 在机械力作用下,其螺旋结构会发生变形,从而实现反射波长的快速蓝移及可逆恢复。不同于传统材料的静态特性,CLCE 可以在拉伸和变形中实时响应外力的变化来改变颜色[17-19]。当聚合物网络因外部刺激发生形变时,液晶分子排列变化导致螺距变化,进而调控反射波长[20]。其中,力致变色作为 CLCE 的典型特征,表现为拉伸时垂直于应力方向的螺距压缩,反射波长蓝移;应力释放后,螺旋结构恢复原状,反射波长红移[21]。目前,平行取向法[22]、各向异性挥发法[23,24]、刮涂法[25] 和 3D 打印[26] 等技术已被广泛用于 CLCE 的制备。不同 CLCE 制备方法的共同目标是通过调控螺旋结构来实现定制化的光学性能,核心在于通过特定途径诱导液晶基元取向,从而完成周期性螺旋纳米结构的自组装,并影响最终材料的物理形态和功能。选择适宜的制备工艺不仅能优化 CLCE 的光学和力学性能,还能赋予其更多功能[27,28]。现有方法在实现 CLCE 的精确图案化制备方面仍面临重大挑战,这一限制严重制约了 CLCE 在柔性光子器件、防伪等领域的进一步应用[29-32]。因此,开发新型 CLCE 图案化策略以实现螺旋结构的局部精准调控,具有重要的研究意义和应用价值。

CLCE 图案化的关键在于如何局部调控螺旋结构以获得空间分辨的结构色分布[33]。现有 CLCE 图案化技术可分为两类:聚合后调控与聚合前调控。Choi 团队[34] 通过精准调控液晶单体与扩链剂的物质的量之比,成功制备了具有梯度交联密度的 CLCE 薄膜体系。通过薄膜裁剪与定向组装技术,在单轴拉伸应力场作用下,由于不同区域交联密度差异导致的力学响应特性不同,使得薄膜各区域在相同应力条件下呈现出显著差异的光学响应行为。这种独特的结构设计实现了从初始均一色彩到多色分离的可控转变。杨槐团队[35] 开发了一种含有动态二硒键的液晶弹性体。因二硒键活化能低,该材料在 405 nm 可见光或 90 ℃ 热刺激下可实现共价网络可控重构。基于二硒键可见光激活键交换的光学编程策略,将薄膜预拉伸 200% 后,通过掩膜光辐照或热压印来“写入”图案并稳定存储,实现了多级结构色的空间选择性编程。然而,上述两种实现 CLCE 图案化的方法均是在 CLCE 成膜后对其进行图案化的处理。在 CLCE 成膜前实现薄膜的图案化,制备具有初始图案的 CLCE 薄膜仍是一项挑战。Schenning 团队[36] 开发了一种基于手性光开关分子的预成膜图案化策略。该策略利用异山梨醇衍生物作为光开关手性掺杂剂,在紫外光辐照下,其肉桂酸酯单元可发生从 E 型到 Z 型的异构化,从而通过降低其螺旋扭曲力(Helical twisting power, β)来调控螺距。基于 Bragg 反射原理,此变化使材料结构色从蓝光波段(445 nm)红移至红光波段(638 nm)。为实现空间图案化,他们采用灰度光掩模调控局部辐照强度,形成异构化梯度,成功制备如《戴珍珠耳环的少女》等高精度复杂图案。该图案在 40% 拉伸形变下仍保持清晰,验证了其在可见光多色显示与机械响应变色领域的应用潜力。然而,此方法需要合成具有光开关性质的手性分子,制备难度较高。因此,需要找到一种简易的实现 CLCE 薄膜的初始图案化的方法来满足 CLCE 在防伪以及信息加密等领域的应用。

本研究选用具有不同相态的液晶单体:4-(3-丙烯酰氧基丙氧基) 苯甲酸-2-甲基-1,4-苯酯(RM257)、1,4-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基]-2-甲基苯(RM82)、1,4-双-[4-(11-丙烯酰氧基十一烷氧基) 苯甲酰氧基]-2-甲基苯(C11A),通过改变液晶单体及手性掺杂剂中丙烯酸酯基团与硫醇扩链剂中巯基的物质的量之比(n(Acrylate)/n(Thiol)),采用巯基-迈克尔加成反应合成了一系列不同链长的胆甾相液晶齐聚物(Cholesteric Liquid Crystal Oligomer, CLCO)。通过核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)定量分析了不同 CLCO 的聚合度,结合差示扫描量热法(DSC)系统表征了其液晶相温度范围。一维广角 X 射线衍射(XRD)和反射光谱测试证实,基于

RM82/C11A 的 CLCO 体系在剪切取向涂膜后, 在变温过程中显示出胆甾相-近晶相(Ch-Sm)的相转变行为, 因而表现出显著的温度响应变色特性, 其反射波长可逆调控范围达 126 nm, 覆盖红、绿、蓝三原色区间。相比之下, 基于 RM257 的 CLCO 体系由于缺乏明显的相变行为, 未表现出温敏变色特性。我们选取最优配比即 *n*(Acrylate)/*n*(Thiol)为 1.1 的 RM82/C11A 基 CLCO, 通过光掩模辅助的分步控温局部光聚合技术, 成功实现了具有初始图案的力致变色 CLCE 薄膜的可控制备, 有望拓展其应用场景。

1　实验部分

1.1　原料和试剂

RM257、RM82、C11A、5,6,6*a*-六氢呋喃 [3,2-*b*] 呋喃-3-基] 氧羰基] 苯基]4-(3-丙-2-烯酰氧基丙氧基)苯甲酸酯(LC756): 分析纯, 湖北巨胜科技有限公司; 2,2'-(1,2-乙二基双氧代) 双乙硫醇(EDDET)、二甲氨基丙基胺二异丙醇(DPA)、安息香二乙醚(I-651)、聚乙烯醇(PVA): 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 二氯甲烷(DCM): 分析纯, Adamas 试剂有限公司。

1.2　测试与表征

^{1}H-NMR 光谱: 用 Bruker 公司的 AVANCE III HD 型核磁共振仪对 CLCO 的结构进行表征, 确定合成的液晶主链链长以及分子量。

一维广角 XRD 分析: 用 Bruker 公司的 D8 Advance & Rigaku SmartLab 型衍射仪测试 CLCO 变温过程中的相转变过程, 电压 40 kV, 电流 300 mA, 测试模式为反射模式, 扫描角度(2θ)设定为 0～90°。

DSC 分析: 用 Q2000 DSC 仪测定液晶的相转变温度。第 1 次循环将样品以 20 ℃/min 的速率从室温加热到 120 ℃, 保温 5 min 后以 10 ℃/min 的速率降温至−20 ℃, 以消除热历史; 第 2 次循环将样品以 10 ℃/min 的速率从−20 ℃ 加热到 120 ℃, 保温 5 min 后降至室温。

扫描电子显微镜(SEM): 用 Zeiss 公司的 Gemini 300 型扫描电子显微镜观察薄膜横截面的微观形貌, 观察前对样品进行喷金处理。

反射光谱: 用 PG2000-Pro-EX 型反射光谱仪对薄膜不同温度及拉伸前后的反射波长进行表征。

力学性能: 用 Instron 公司的 5943 型电子万能拉伸机测试 CLCE 薄膜的力学性能。样品薄膜长 14 mm, 夹具初始距离为 10 mm, 以 1 mm/min 的速率在 25 ℃ 下进行拉伸。

偏光显微镜(POM): 用 Leica 公司的 DM2500P 型偏光显微镜观测不同温度下 CLCO 的液晶织构。

1.3　实验步骤

1.3.1　*胆甾相液晶齐聚物的制备*　设计合成了 7 种由向列相液晶单体 RM257、RM82 以及近晶相液晶单体 C11A 扩链生成的液晶齐聚物(样品 S1～S7), 合成路线示意图如图 1 所示。样品 S1～S7 的原料配比如表 1 所示。以样品 S1 为例, 称取一定量的向列相液晶单体 RM82、手性掺杂剂 LC756、紫外光引发剂 I-651 放入棕色瓶中, 取一定量的 DPA 溶于 DCM 中(DPA 与 DCM 体积比约为 1∶50), 将混合均匀的 DPA 溶液加入棕色瓶中, 再加入 3～4 mL 的 DCM, 将棕色瓶放在磁力搅拌器上, 室温下 300 r/min 匀速搅拌 5 min 至液晶单体与手性掺杂剂、催化剂均匀分散在溶剂中, 再加入扩链剂 EDDET, 55 ℃ 磁力搅拌 5～7 h。反应结束后, 拧开瓶盖, 55 ℃挥发 DCM 至瓶中样品呈白色黏稠状, 然后, 用真空干燥箱将得到的齐聚物在 50 ℃ 下过夜真空干燥, 进一步移除 DCM。

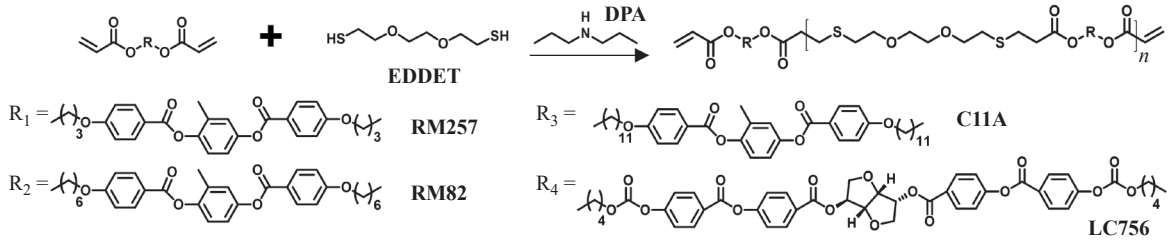

图 1　3 种液晶单体(RM257、RM82 与 C11A)通过巯基-迈克尔加成反应生成 CLCOs 的合成路线示意图

Fig. 1　Schematic synthetic routes to CLCOs obtained from three liquid crystal monomers (RM257, RM82 and C11A) via a thiol-Michael addition reaction

表 1 合成不同聚合度 CLCOs 的原料配比(摩尔分数 χ)

Table 1 Feed composition (mole fraction χ) for synthesizing CLCOs with varying degrees of polymerization

Sample	χ/%						n(Acrylate)/n(Thiol)
	RM82	RM257	C11A	LC756	EDDET	DPA	
S1	63.0	0	0	3.3	33.0	0.7	2.0
S2	57.0	0	0	3.3	38.0	1.7	1.5
S3	49.5	0	0	3.3	45.0	2.2	1.1
S4	44.5	0	5.0	3.3	45.0	2.2	1.1
S5	0	63.0	0	3.3	33.0	0.7	2.0
S6	0	57.0	0	3.3	38.0	1.7	1.5
S7	0	49.5	0	3.3	45.0	2.2	1.1

1.3.2 PVA 取向层玻璃基板的制备 首先,将 PVA 溶解在水中,80 ℃ 加热并搅拌 2 h,制备质量分数为 5% 的 PVA 溶液。将 3 cm×4 cm 的玻璃基板放入超声清洗机中清洗 3 h 后干燥。接着,使用匀胶机在玻璃基板上以 2000 r/min 转速旋涂上述 PVA 溶液 30 s,将旋涂完成后的玻璃基板置于 60 ℃ 热台 1 h。最后,使用摩擦机对烘干的上下两层玻璃基板进行平行取向摩擦处理,得到具有 PVA 取向层的玻璃基板。

1.3.3 胆甾相液晶弹性体薄膜的制备 CLCE 薄膜的制备过程如图 2 所示。在取向后的玻璃基板上贴 25 μm 的间隔基,将下层玻璃板置于 50 ℃ 热台上(样品 S7 除外,其热台温度为 40 ℃),将 CLCO 放在下层玻璃板上,然后盖上不同取向的另一片玻璃基板,沿着玻璃板摩擦取向的方向手动来回剪切,将溢出的齐聚物擦拭,待样品充满所有区域并且具有明显的结构色后,在紫外光下照射 1 min,即可得到 CLCE 薄膜。

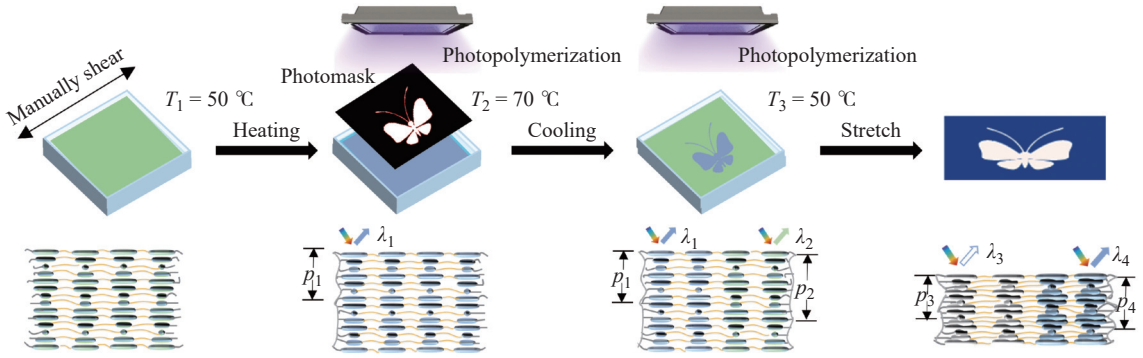

图 2 基于温度响应变色和局部光聚合制备图案化力致变色 CLCE 薄膜的流程示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the fabrication process for patterned mechanochromic CLCE films via temperature-responsive color shifting and localized photopolymerization

2 结果与讨论

2.1 不同配比胆甾相液晶齐聚物的表征

不同聚合度(D_P)的 CLCO 具有不同的链长,在光照聚合后形成的 CLCE 具有不同的交联密度。图 3 展示了样品 S1～S7 的 ^{1}H-NMR 谱图,其中化学位移(δ)为 6.60、6.25、5.91 处的特征峰(a～c)归属于液晶主链末端双丙烯酸酯基团的烯烃质子,而 δ=8.20 处的峰 d 对应于苯环邻位醚键的芳香质子。

D_P 表示主链结构中重复液晶基元的个数。在两端的丙烯酸酯双键上含有 3 组处于相同化学环境的 2 个 H,在主链中含有 4 D_P 个处于相同化学环境的苯环邻位醚键的 H。故平均聚合度可依据式 (1) 计算:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{2}{4D_P} \tag{1}$$

其中 s_1 代表双丙烯酸酯基团上 3 组 H 的积分面积的平均值, s_2 代表苯环邻位醚键上 H 的积分面积。若将谱图中苯环邻位醚键上 H 的积分面积 s_2 归一化为 4, 则式 (1) 可简化为式 (2):

$$D_P = 2/s_1 \tag{2}$$

根据图 3 所示的积分面积, 计算得到样品 S1～S7 的聚合度分别为 2.0, 3.2, 6.7, 11.0, 1.9, 2.9, 7.1, 验证了基于不同物质的量之比的丙烯酸酯基团和巯基, 可合成具有不同链长的 CLCO。

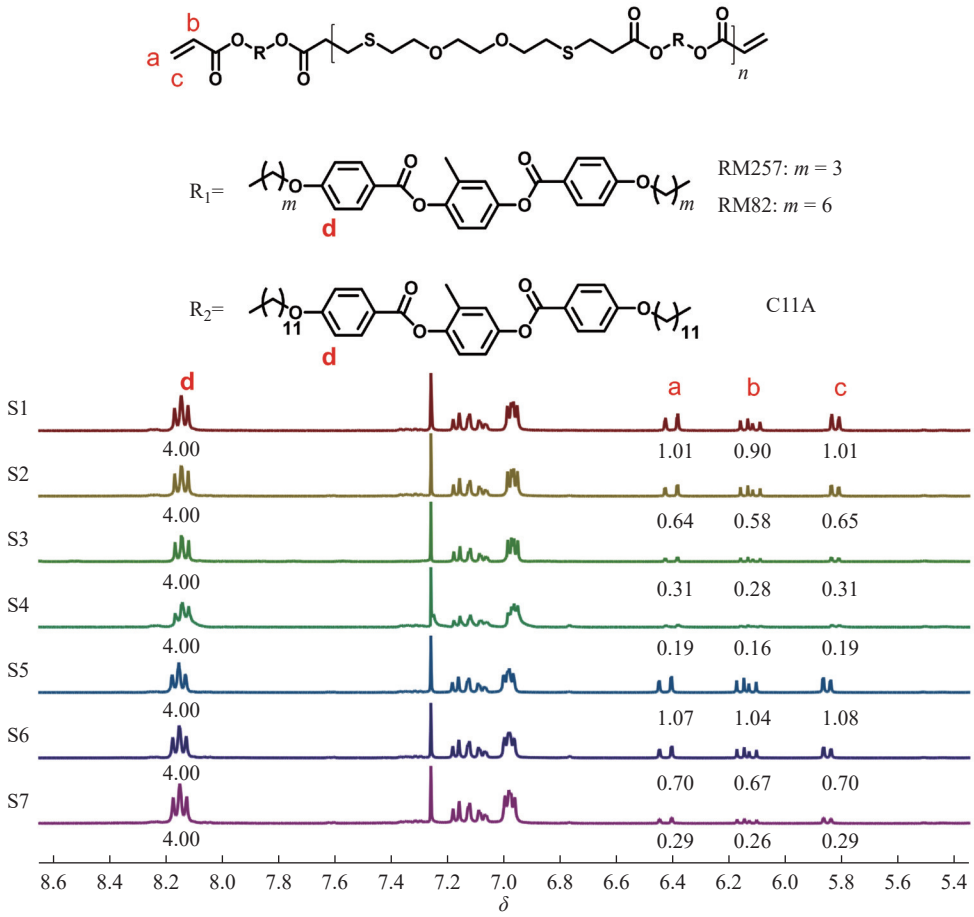

图 3　样品 S1～S7 的 ^{1}H-NMR 谱图

Fig. 3　^{1}H-NMR spectra of samples S1～S7

采用 DSC 系统研究了 CLCO 的液晶相温度, 确定后续温度响应变色需要的温度变化范围。如图 4 (a) 所示, 基于 RM82/C11A 的样品 S1～S4 的 DSC 曲线都有明显的胆甾相-各向同性相转变峰。对于聚合度为 2.0 的样品 S1, 其胆甾相-各向同性相转变温度为 82.7 ℃, 并且随着聚合度的增强, 胆甾相-各向同性相转变温度表现出降低的趋势。这是因为随着线性齐聚物链的增长, 聚合物链柔性增大。虽然聚合度升高, 相转变温度降低, 但整体仍表现出较宽的胆甾相温度范围。基于 RM257 的样品 S5～S7 的 DSC 曲线如图 4 (b) 所示, 当聚合度增大时, 相转变温度仍表现出降低的趋势, 但整体比基于 RM82 及 C11A 的样品 S1～S4 有较大幅度的降低。对于不同单体合成的 CLCO, 其降温曲线上均没有出现玻璃化转变温度, 表明室温下均可进行温度响应变色性质的测试。

2.2　CLCO 的温度响应性质

在液晶相温度范围内, 通过反射光谱仪探究了 CLCO 的温度响应变色行为。如图 5 (a) 所示, 基于向列相单体 RM82 构建的 CLCO(样品 S1～S3)在 30～70 ℃ 内呈现结构色从绿色(约 550 nm)到蓝色(约 460 nm)的渐变响应, 但其反射波长变化范围($\Delta\lambda$)为 92 nm, 不足以覆盖整个可见光谱(图 5(b～d))。

为了增大温度响应变色范围, 并且使聚合后的薄膜具有良好的拉伸性能, 在样品 S3 中引入摩尔分数为 5% 的近晶相单体 C11A, 构建杂化 CLCE 体系(样品 S4)。如图 5 (a) 所示, 在 50 ℃ 时, CLCO 结构色呈绿色,

与基于 RM82 合成的 CLCO 在 50 ℃ 时的结构色(蓝色)不同。这是因为样品 S4 聚合度增大, 导致 β 降低[37], 根据式 (3):

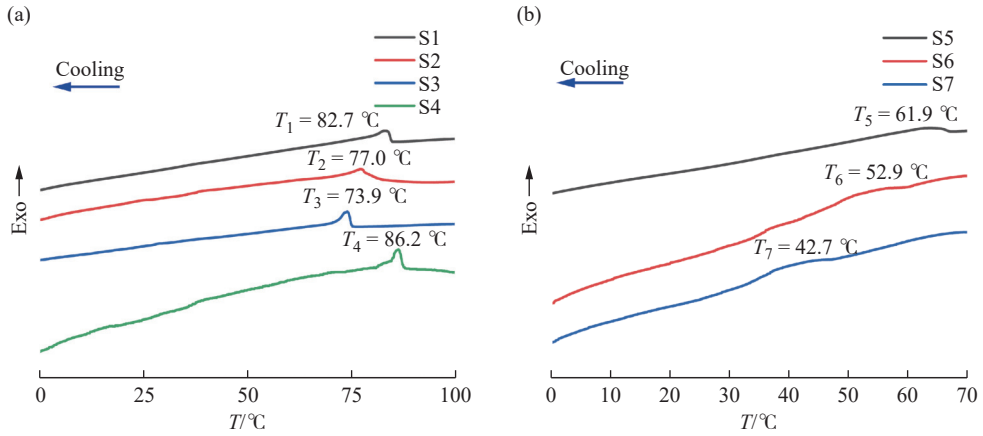

图 4 样品在第 2 次加热循环中的 DSC 曲线: (a) 基于 RM82/C11A 的样品 S1～S4; (b) 基于 RM257 的样品 S5～S7

Fig. 4 DSC curves of samples during the second heating cycle: (a) RM82/C11A-based samples S1～S4; (b) RM257-based samples S5～S7

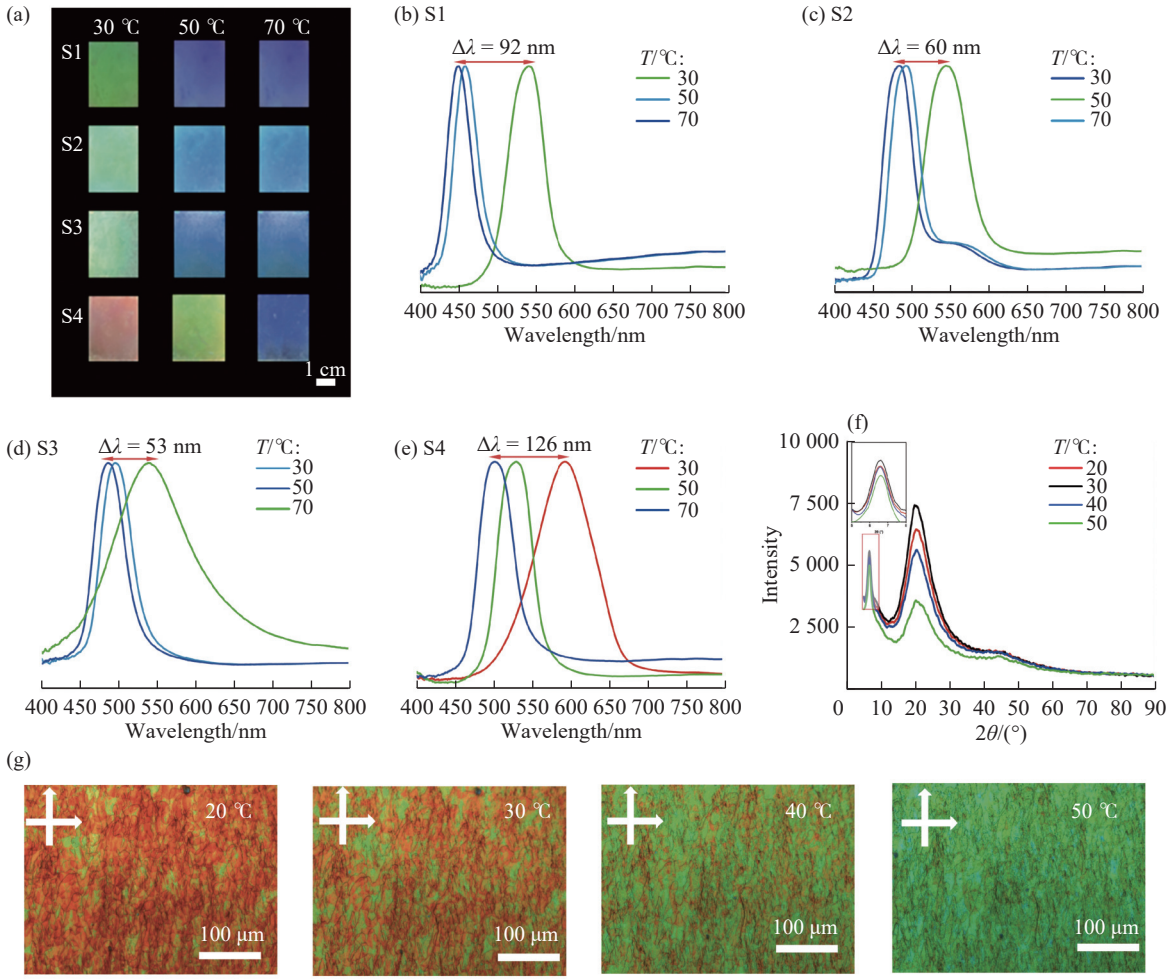

图 5 基于 RM82/C11A 的 CLCO 的温度响应变色行为: (a) 样品 S1～S4 在 30、50、70 ℃ 下的结构色照片; (b~e) 样品 S1～S4 在 30、50、70 ℃ 的反射光谱; (f) 样品 S2 在 50 ℃ 降温至 20 ℃ 过程中的变温 XRD 谱图; (g) 样品 S2 在 20、30、40、50 ℃ 时的 POM 照片

Fig. 5 Temperature-responsive chromatic behavior of RM82/C11A-based CLCOs: (a) Structural-color photographs of samples S1~S4 at 30, 50 ℃, and 70 ℃; (b~e) Corresponding reflectance spectra of samples S1~S4 at 30, 50 ℃, and 70 ℃; (f) Variable-temperature XRD spectra of sample S2 during cooling from 50 ℃ to 20 ℃; (g) POM photos of sample S2 at 20, 30, 40 ℃ and 50 ℃

$$\lambda=\frac{n}{\beta c} \tag{3}$$

式中 c 为手性掺杂剂的浓度。当 β 减小时, 反射波长 λ 增大, 导致结构色红移, 因此样品 S4 在 50 ℃ 时结构色为绿色。如图 5 (e) 所示, 样品 S4 在 30～70 ℃ 温区内展现出全可见光谱覆盖的显色行为(红→绿→蓝), 对应反射波长从 602 nm 蓝移至 476 nm($\Delta\lambda$=126 nm)。这是因为加入 C11A 后, CLCO 从胆甾相到近晶相的预转变效应增大, 导致反射波长变化范围增大。

通过变温 X 射线衍射技术表征 CLCO 在降温过程中的相变演化规律来验证其温度响应变色性质。图 5 (f) 展示了基于 RM82 构建的样品 S2(n(Acrylate)/n(Thiol)=1.5)在 50 ℃ 降温至 20 ℃ 过程中的衍射图谱演变: 在 $2\theta\approx7°$处出现了明显的衍射峰, 代表着层状结构的近晶相的衍射行为, 表明在胆甾相温度范围内存在规整的近晶相结构。当温度下降时, 衍射峰强度显著增强, 该现象对应 Ch-Sm 的层状结构重构过程。进一步降温至 20 ℃ 时, 衍射峰强度持续增大, 证实了近晶相层状结构的形成, 表明近晶相随着温度降低逐渐取代胆甾相。原因在于 RM82 和 C11A 含有较长的柔性间隔基, 且齐聚物呈线性, 促进了分子长程层状有序, 进而稳定或诱导形成近晶相, 由于存在近晶相的生成过程, 螺距逐渐增大, 反射波长逐渐增大, 与宏观的结构色红移现象一致。

通过变温 POM 照片进一步观察 CLCO 在降温过程中的液晶织构及温度响应变色性质。如图 5 (g) 所示, 从 50 ℃ 降温至 20 ℃ 的过程中, 样品 S2 的液晶织构发生了显著变化。当温度为 50 ℃ 时, 样品呈现典型的胆甾相油状织构; 随着温度降低, 油状织构逐渐减少, 同时近晶相织构开始形成并增多。与此相对应, 结构色也由绿色逐渐转变为红色。这一现象与上述 XRD 谱图的分析结果一致: 温度下降促进了近晶相的形成, 同时导致螺距增大, 反射波长增大, 从而引起结构色红移。

基于向列相液晶单体 RM257 构建的 CLCO(样品 S5～S7)在液晶相范围内没有温度响应变色性质。如图 6 (a) 所示, 基于向列相液晶单体 RM257 合成制备的 CLCO 在液晶相温度范围内结构色不随温度改变。本质上, RM257 基与 RM82 基 CLCO 在温度响应性质的差异主要源于液晶单体分子结构尤其是柔性间隔基链长对相行为的调控作用。RM257 的柔性间隔基为丙氧基(－O－$(CH_2)_3$－), 而 RM82 的柔性间隔基则为己氧基(－O－$(CH_2)_6$－)。较长的柔性链在扩链形成主链型液晶聚合物时, 会赋予体系更大的链段自由度与柔顺性、更强的侧链间范德华吸引力、以及更容易形成类层状堆积结构, 这些因素有助于诱导或强化近晶相序的形成趋势。相比之下, RM257 的短链结构(C3)限制了侧链间层状堆积结构的形成, 导致该体系未表现出明显的胆甾相-近晶相转变行为。从图 6(b)中可以看出样品 S5~S7 的反射波长为 660~672 nm, 因此宏观上可以显示出明亮的红色结构色。通过 XRD 表征其降温过程中相转变过程(图 6(c)), 基于 RM257 的齐聚物体系在 50 ℃ 降温至 20 ℃ 温区内衍射图谱保持稳定, 表明该体系缺乏显著相变的特性, 因此不具有温度响应变色性质。

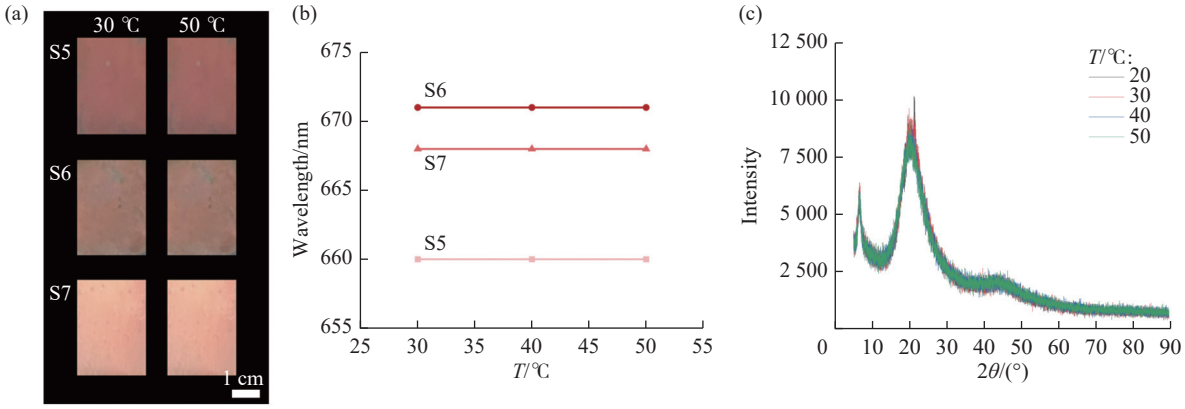

图 6　基于 RM257 的 CLCO 的温度响应变色行为: (a) 样品 S5～S7 在 30、50 ℃ 下的结构色照片; (b) 样品 S5～S7 在 30、40、50 ℃ 的反射峰位置; (f) 样品 S6 在 50 ℃ 降温至 20 ℃ 过程中的变温 XRD 谱图

Fig. 6　Temperature-responsive chromatic behavior of RM257-based CLCO: (a) Structural-color photographs of samples S5~S7 at 30 ℃ and 50 ℃; (b) Reflection peak positions of samples S5~S7 at 30, 40, 50 ℃; (c) Variable-temperature XRD spectra of sample S6 during cooling from 50 ℃ to 20 ℃

2.3 胆甾相液晶弹性体薄膜的微观形貌表征

采用 SEM 系统分析了 CLCE 薄膜的螺距随温度的变化关系。如图 7 所示，样品 S1～S6 断面均呈现典型的胆甾相层状周期结构，两层之间的距离即为该液晶分子的螺距。对于 RM82 基 CLCE 体系，SEM 表征(图 7(a))揭示了显著的微观结构动态响应：当温度从 30 ℃ 升至 70 ℃ 时，层间距逐渐减小。这种结构演化源于温度诱导的近晶相-胆甾相转变过程。值得注意的是，基于 RM257 的 CLCE 体系在 30～70 ℃ 温区内层状结构保持高度稳定性(图 7(b))，表明其在液晶相范围内没有温度响应性质。

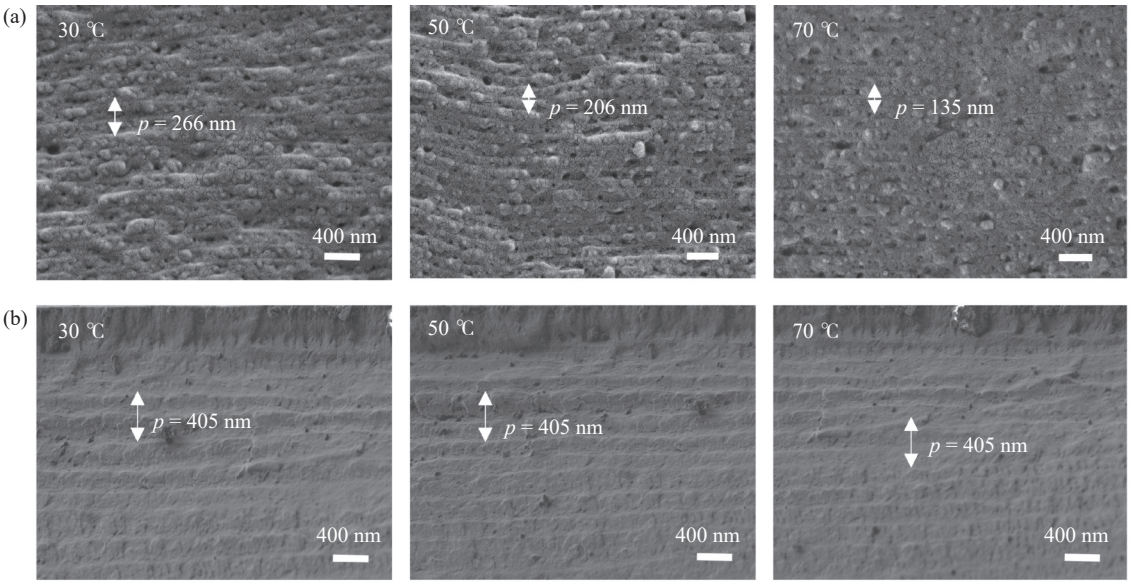

图 7 在不同温度下聚合的 CLCE 薄膜横截面的 SEM 照片：(a) 基于 RM82 的 CLCE；(b) 基于 RM257 的 CLCE

Fig. 7 Cross-section SEM images of CLCE films polymerized at different temperatures: (a) RM82-based CLCE; (b) RM257-based CLCE

2.4 胆甾相液晶弹性体薄膜的力学性能

通过万能材料试验机系统探究了 n(Acrylate)/n(Thiol) 对 CLCE 薄膜力学性能的影响规律。CLCE 薄膜(样品 S1～S4)的应力 (σ)-应变 (ε) 曲线如图 8 所示。样品 S1(n(Acrylate)/n(Thiol) = 2.0)因齐聚物的分子量较小，聚合后的薄膜交联密度较大，弹性模量较高，表现出明显的脆性断裂特征。相比之下，n(Acrylate)/n(Thiol) 小的样品的力学性能得到显著改善，以样品 S4(n(Acrylate)/n(Thiol)=1.1)为例，其应变提升至 200%，呈现典型的高弹性体行为。应力-应变曲线的斜率(即弹性模量)随着 n(Acrylate)/n(Thiol) 的降低而逐渐减小，同时，材料的断裂伸长率显著增大。这是因为在扩链过程中，硫醇与丙烯酸酯基团通过点击反应生成具有一定分子量的线性齐聚物，通过 UV 引发的自由基聚合，这些线性齐聚物和未参与反应的液晶单体交联，最终形成三维网络结构。因此，CLCE 的交联密度取决于 n(Acrylate)/n(Thiol)，该值越小，表明体系中的硫醇扩链剂相对越多，生成的线性齐聚物链越长，最终导致网络的交联密度降低，使得材料的弹性模量降低，同时断裂伸长率增加。

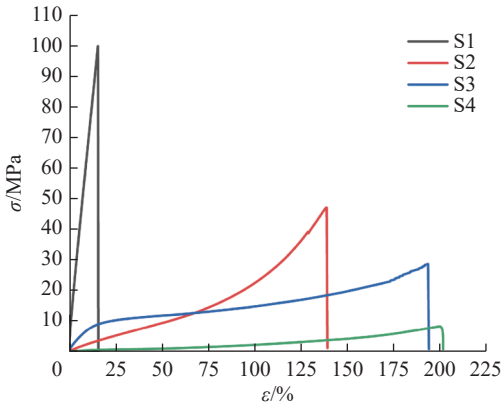

图 8 CLCE 薄膜(样品 S1～S4)的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of CLCE films (samples S1~S4)

本实验成功验证了 n(Acrylate)/n(Thiol) 对 CLCE 薄膜力学性能的调控规律: n(Acrylate)/n(Thiol) 越小, 材料的断裂伸长率越大。

2.5　温度-拉伸变色胆甾相液晶弹性体薄膜的制备

对 CLCE 薄膜的力致变色特性进行了系统表征。通过单轴拉伸机及反射光谱仪对 CLCE 薄膜在单轴拉伸过程中的应变-反射波长变化行为进行分析。如图 9 (a, b) 所示, 当拉伸应变从 0 增至 200% 时, 样品反射中心波长由初始的 673 nm 蓝移至 463 nm, 伴随宏观结构色发生蓝移现象(红色→绿色), 该现象归因于拉伸诱导的胆甾相螺旋结构周期变化。

在图案化制备工艺方面, 本研究采用局部光聚合策略, 如图 9 (c) 所示: 首先在 60 ℃ 下通过光掩模进行选择性聚合形成蝴蝶或部分二维码图案, 随后降温完成背景区域聚合。这种温度梯度控制的光聚合方法有效实现了微区螺旋结构的精准调控。值得注意的是, 图案化薄膜展现出显著的温度-机械双响应特性。拉伸测试表明, 当施加拉伸应变时, 蝴蝶图案薄膜背景区域从绿色迁移至蓝色, 而图案化区域由蓝色迁移至紫外透明状态; 二维码图案薄膜背景区域从红色迁移至绿色, 图案化区域则从绿色/蓝色迁移至蓝色/紫外透明状态。

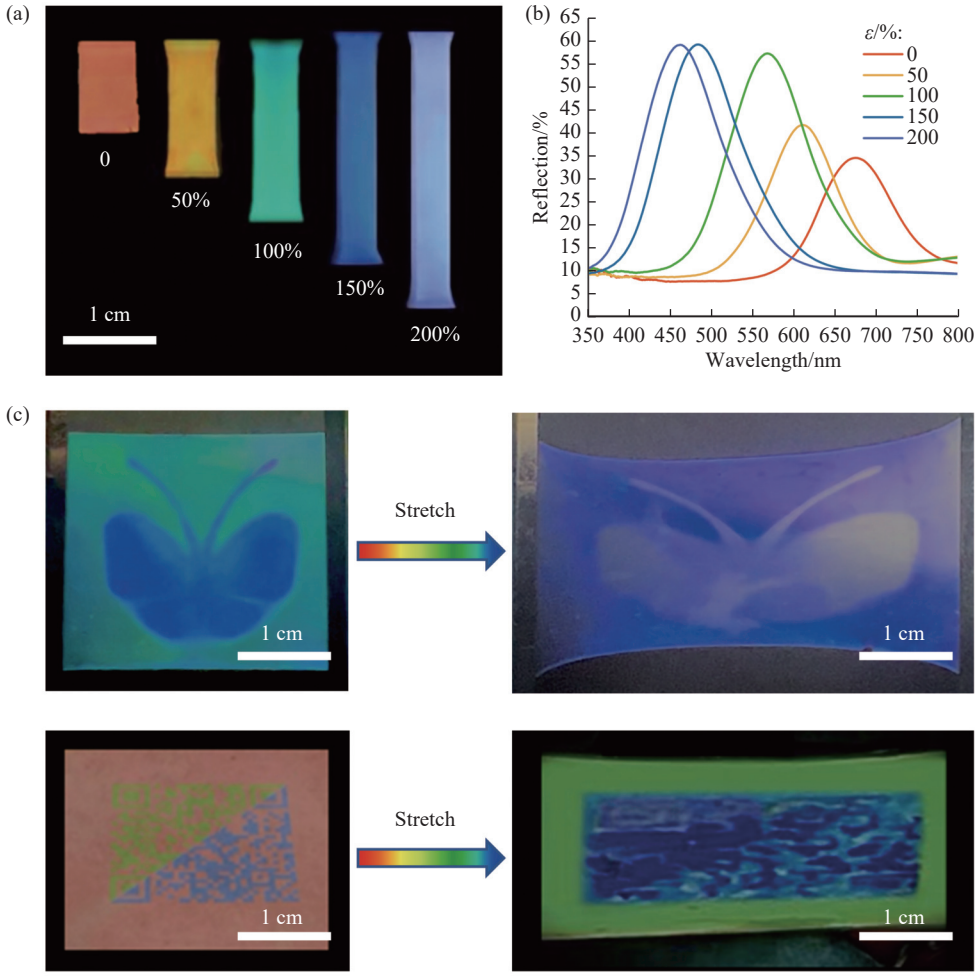

图 9　CLCE 薄膜的力致变色行为: (a) 均一薄膜在应变 0～200% 单轴拉伸过程中结构色蓝移的实物照片; (b) 对应的反射光谱; (c) 通过局部光聚合制备的图案化 CLCE 薄膜在拉伸过程中颜色变化的照片

Fig. 9　Mechanochromic behavior of CLCE films: (a) Photographs of a uniform film exhibiting a blue-shift in structural color under uniaxial strains from 0 to 200%; (b) Corresponding reflectance spectra; (c) Photographs showing the color change of a patterned CLCE film fabricated via local photopolymerization during stretching

本研究成功开发了具有多重刺激响应特性的 CLCE 薄膜, 其独特的空间图案化能力和动态光学特性为柔性光子器件、智能传感等领域提供了新型材料平台。后续研究将重点优化材料在拉伸过程中的光学状态, 并探索其在动态伪装、信息加密等领域的应用潜力。

3 结 论

(1)由 RM82 扩链得到的线性 CLCO 在升、降温过程中表现出显著的 Ch-Sm 预转变效应,具有温度响应变色特性:温度升高,结构色蓝移。基于 RM257 的 CLCO 则不具有温度响应变色性质。

(2)当 *n*(Acrylate)/*n*(Thiol) 减小时,CLCO 分子量增大,聚合得到的 CLCE 交联密度减小,弹性模量降低,断裂伸长率增大,最高可达 200%。

(3)RM82/C11A 基 CLCO 具有增强的 Ch-Sm 预转变效应,这使其温度响应变色范围显著拓宽,其反射波长可覆盖整个可见光谱,从而能够在液晶相温区内实现从红色到蓝色的连续转变。基于这一特性,本研究通过分步控温局部光聚合技术,成功制备了温度图案化-力致变色胆甾相液晶弹性体薄膜。

参考文献:

[1] ZHANG S, SUN C, ZHANG J, QIN S, LIU J, REN Y, ZHANG L, HU W, YANG H, YANG D. Reversible information storage based on rhodamine derivative in mechanochromic cholesteric liquid crystalline elastomer [J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(51): 2305364.

[2] LIU Y, MA J, YANG Y, VALENZUELA C, ZHANG X, WANG L, FENG W. Smart chiral liquid crystal elastomers: Design, properties and application [J]. Smart Molecules, 2024, 2(1): e20230025.

[3] QIN L, GU W, WEI J, YU Y. Piecewise phototuning of self-organized helical superstructures [J]. Adv Mater, 2018, 30(8): 1704941.

[4] MITOV M. Cholesteric liquid crystals with a broad light reflection band [J]. Adv Mater, 2012, 24(47): 6260-6276.

[5] QIN L, WEI J, YU Y. Photostationary RGB selective reflection from self-organized helical superstructures for continuous photopatterning [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(18): 1900430.

[6] LI Y, URBAS A, LI Q. Reversible light-directed red, green, and blue reflection with thermal stability enabled by a self-organized helical superstructure [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(23): 9573-9576.

[7] 张宝砚. 热致胆甾液晶的蓝相 [J]. 功能高分子学报, 2005, 18(3): 522-525.
ZHANG B Y. Blue phase of thermotropic cholesteric liquid crystals[J]. Journal of Functional Polymers, 2005, 18(3): 522-525.

[8] ZHANG S, AN Y, CHEN X M, LI Q. Artificial molecular machines: Design and observation [J]. Smart Molecules, 2023, 1(3): e20230015.

[9] 宋志刚, 张俊, 陆红波, 王洁然, 丁运生. 单体结构对聚合物稳定胆甾相液晶形貌及光电性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2014, 27(2): 172-177.
SONG Z G, ZHANG J, LU H B, WANG J R, DING Y S. Effects of monomer structures on morphology and electro-optic property of polymer-stabilized cholesteric texture[J]. Journal of Functional Polymers, 2014, 27(2):172-177.

[10] SHIBAEV P V, CHIAPPETTA D, SANFORD R L, PALFFY-MUHORAY P, MOREIRA M, CAO W, GREEN M M. Color changing cholesteric polymer films sensitive to amino acids [J]. Macromolecules, 2006, 39(12): 3986-3992.

[11] 郑军峰, 葛云翀, 程晓帆, 吴雅婷, 徐鹏, 陈尔强. 甲壳型液晶高分子的分子形状和相结构调控: 从片状分子到柱状分子和从层状相到柱状相 [J]. 高分子学报, 2023, 54(9): 1343-1354.
ZHENG J F, GE Y C, CHENG X F, WU Y T, XU P, CHEN E Q. Manipulating molecular shapes and phase structures of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers: From sheet-like to rod-like molecule and from smectic to columnar phase[J]. Acta polymerica sinica, 2023, 54(9): 1343-1354.

[12] QIN L, LIU X, HE K, YU G, YUAN H, XU M, LI F, YU Y. Geminate labels programmed by two-tone microdroplets combining structural and fluorescent color [J]. Nat Commun, 2021, 12(1): 699.

[13] LIU X L Q, YU Y. Dynamic manipulation of photonic bandgaps in cholesteric liquid crystal microdroplets for applications [J]. Acta Phys Chim Sin, 2024, 40(5): 2305018.

[14] 李颖. 胆甾相小板块织构聚硅氧烷侧链液晶的合成和性能 [J]. 功能高分子学报, 2016, 29(1): 80-84.
LI Y. Syhthesis and properties of side-chain liquid-crystalline polysiloxanes exhibiting cholesteric platelet texture[J]. Journal of Functional Polymers, 2016, 29(1): 80-84.

[15] 黄鑫, 庞馨蕾, 秦朗, 俞燕蕾. 室温光致形变主链型交联液晶高分子纤维执行器 [J]. 高分子学报, 2022, 53(11): 1324-1331.
HUANG X, PANG X L, QIN L, YU Y L. Photodeformable main-chain crosslinked liquid crystal polymer fiber actuators at room temperature[J]. Acta polymerica sinica, 2022, 53(11): 1324-1331.

[16] 刘赟, 杨世楚, 沈志豪, 范星河, 周其凤. 氢键构筑的甲壳型液晶高分子的设计合成和自组装 [J]. 高分子学报, 2023, 54(10): 1555-1567.

LIU Y, YANG S C, SHEN Z H, FAN X H, ZHOU Q F. Design, synthesis, and self-assembly of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers constructed by hydrogen bonding[J]. Acta Polymerica Sinica, 2023, 54(10): 1555-1567.

[17] GAO J, TANG Y, MARTELLA D, WIERSMA D S, LI Q. Stimuli-responsive photonic actuators for integrated biomimetic and intelligent systems [J]. Responsive Materials, 2023, 1(1): e20230008.

[18] LIN S, REN T, MENG X, KANG W, GUO J. Light-triggered fluorochromic cholesteric liquid crystal elastomer with hydrogen-bonded fluorescent switch: dualmodal-switchable circularly polarized luminescence [J]. Sci China Chem, 2024, 67(8): 2719-2727.

[19] FAN Q, LI Z, JIANG K, GUO J, LIN S, GUO J. Tunable circular polarization room temperature phosphorescence with ultrahigh dissymmetric factor by cholesteric liquid crystal elastomers [J]. Cell Rep Phys Sci, 2023, 4(10): 101583.

[20] BROER D J, BASTIAANSEN C M W, DEBIJE M G, SCHENNING A P H J. Functional organic materials based on polymerized liquid-crystal monomers: Supramolecular hydrogen-bonded systems [J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(29): 7102-7109.

[21] JI B, QIN L, YU Y L. Dynamic structural colors in helical superstructures: from supramolecules to polymers [J]. Chin J Polym Sci, 2025, 43(3): 406-428.

[22] SHI X, DENG Z, ZHANG P, WANG Y, ZHOU G, DE HAAN L T. Wearable optical sensing of strain and humidity: A patterned dual-responsive semi-interpenetrating network of a cholesteric main-chain polymer and a poly(ampholyte) [J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(45): 2104641.

[23] LI X, CHEN Y, DU C, LIAO X, YANG Y, FENG W. Cholesteric liquid crystal elastomer coatings with brilliant structural colors and mechanochromic response fabricated by spray deposition [J]. Adv Funct Mater, 2024, 35(2): 2412298.

[24] KIZHAKIDATHAZHATH R, GENG Y, JAMPANI V S R, CHARNI C, SHARMA A, LAGERWALL J P F. Facile anisotropic deswelling method for realizing large-area cholesteric liquid crystal elastomers with uniform structural color and broad-range mechanochromic response [J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(7): 1909537.

[25] ZHANG P, KRAGT A J J, SCHENNING A P H J, DE HAAN L T, ZHOU G. An easily coatable temperature responsive cholesteric liquid crystal oligomer for making structural colour patterns [J]. J Mater Chem C, 2018, 6(27): 7184-7187.

[26] SOL J A H P, SENTJENS H, YANG L, GROSSIORD N, SCHENNING A P H J, DEBIJE M G. Anisotropic iridescence and polarization patterns in a direct ink written chiral photonic polymer [J]. Adv Mater, 2021, 33(39): 2103309.

[27] CHEN X, CHEN J, SONG X, DU T, DENG X, DENG Z, HU X, ZENG X, YANG Z, YANG H, LAN R. Bioinspired mechanochromic liquid crystal materials: From fundamentals to functionalities and applications [J]. Adv Mater, 2024, 36(50): 2403766.

[28] YAO W H, LIU L S, ZHAO J, WANG Y, MA A, MA Z, ZHANG L, LAN R. Tunable phase structure of side-chain liquid crystalline polymers enabled by molecular engineering of dual mesogenic cores [J]. Chin J Polym Sci, 2024, 42(10): 1459-1469.

[29] WHITE T J, MCCONNEY M E, BUNNING T J. Dynamic color in stimuli-responsive cholesteric liquid crystals [J]. J Mater Chem, 2010, 20(44): 9832-9847.

[30] CUI S, QIN L, LIU X, YU Y. Programmable coloration and patterning on reconfigurable chiral photonic paper [J]. Adv Opt Mater, 2022, 10(5): 2102108.

[31] LIU X, CUI S, QIN L, YU Y. Two-Chromatic printing creates skin-inspired geminate patterns featuring crosstalk-free chemical and physical colors [J]. Adv Opt Mater, 2024, 12(12): 2302573.

[32] LIU X, LIU D, CHENG Y, QIN L, YU Y. Visible-light-actuated bidirectional photochromism in chiral nanostructures with multi-degree of freedom [J]. Adv Opt Mater, 2024,13(3): 2402177.

[33] de CASTRO L D C, ENGELS T A P, OLIVEIRA N O, SCHENNING A P H J. Sticky multicolor mechanochromic labels [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2024, 16(11): 14144-14151.

[34] NAM S, WANG D, KWON C, HAN S H, CHOI S S. Biomimetic multicolor-separating photonic skin using electrically stretchable chiral photonic elastomers [J]. Adv Mater, 2023, 35(31): 2302456.

[35] LIU J, ZHANG S, WANG Z, XIA X, ZHANG J, YU Y, XIAO Y, REN Y, CHEN J, YANG B, XIE W, HU W, YANG H. Visible-light-programmed patterning in dynamically bonded cholesteric liquid crystal elastomer [J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 10367.

[36] de CASTRO L D C, LUB J, OLIVEIRA O N, SCHENNING A P H J. Mechanochromic displays based on photoswitchable cholesteric liquid crystal elastomers [J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 64(1): e202413559.

[37] van HEESWIJK E P A, YANG L, GROSSIORD N, SCHENNING A P H J. Tunable photonic materials via monitoring step-growth polymerization kinetics by dtructural colors [J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(7): 1906833.

（责任编辑：刘亚萍）