

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.001

光响应微交联液晶聚氨酯的合成及性能

杨浩然,王一钲,孙全文,高丽君,崔静,刘双良,周立明,方少明

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要:采用正丁基苯胺和对羟基联苯为原料,并通过引入甲基丙烯酸异氰基乙酯合成两种带有活性官能团的液晶大单体 2-[4-正丁基-4'-(11-羟基烷氧基)偶氮苯]氨基酯甲基丙烯酸乙酯(M11)和 4,4'-[6-(丙烯酰氧基)-6-羟基己氧基]联苯(BMBP)。然后,以 M11 为基体,BMBP 为交联剂制备了两种不同交联度的液晶聚氨酯(LCPU),并通过溶液涂覆方式将其涂覆在具有预制沟槽的低密度聚乙烯薄膜上制备光致变形薄膜。通过核磁共振波谱仪、差示扫描量热分析仪、偏光显微镜和激光位移传感器等对材料的结构、形貌和性能进行了表征。结果显示液晶大单体和 LCPU 均具有较好的液晶性。其中微交联液晶聚氨酯(MCLCPs)具有较好的热稳定性和拉伸性能,断裂强度和断裂伸长率增大,分别达到 32 MPa 和 1 183%。光响应性能测试结果表明,复合薄膜具有较快的光响应速度和较好的循环稳定性,经 MCLCPs 涂覆的薄膜具有较好的光致变形能力,最大偏转角为 90°,达到最大偏转角所需时间为 7 s。

关键词:液晶聚氨酯;微交联;光致变形

中图分类号:TQ323.8 文献标识码:A 文章编号:1001-3539(2021)06-0001-07

Synthesis and Properties of Light-Responsive Micro-crosslinked Liquid Crystal Polyurethane

Yang Haoran, Wang Yikun, Sun Quanwen, Gao Lijun, Cui Jing, Liu Shuangliang, Zhou Liming, Fang Shaoming

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Technology, Zhengzhou 450002 China)

Abstract : Using n-butyl aniline and p-hydroxybiphenyl as raw materials, two kinds of liquid crystal monomers with active functional groups were synthesized by introducing isocyanyl ethyl methacrylate 2-[4-n-butyl -4'-(11-hydroxyalkoxy)azobenzene] aminoester ethyl methacrylate (M11) and 4,4' bis [6-(acryloxy)6-hydroxy-hexoxy]biphenyl (BMBP). Then, two kinds of liquid crystal polyurethanes (LCPU) with different crosslinking degrees were prepared using M11 as matrix and BMBP as crosslinking agent, and the photodeformed film was prepared by solution coating on low density polyethylene film with prefabricated grooves. The structure, morphology and properties of the materials were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy, differential scanning calorimetry, polarizing microscope and laser displacement. The results show that the large liquid crystal monomer and LCPU all have good liquid crystal properties. The micro-crosslinked liquid crystal polyurethane (MCLCPs) has good thermal stability and tensile properties, the breaking strength reaching 34 MPa and elongation at break reaching 34 MPa and 1 183%. The experimental results show that the composite film has a fast light response speed and good cycling stability. The film which coated by MCLCPs has the best photoinduced deformation ability, and the maximum deflection angle is 90° in 7 s.

Keywords : liquid crystal polyurethane ; mico-crosslinking ; photoinduced deformation

液晶聚氨酯(LCPU)材料是目前最完整,也是种类最多的高分子材料之一,由于其兼备液晶与聚氨酯材料的双重优良性能而得到了广泛研究。从结构上看,LCPU 的结构单元(—NH—COO—)由酰胺(—NHCO—)与酯(—COO—)构成,同时具有聚

酰胺与聚酯的优点,自 1981 年首次被制备成功以来,LCPU 作为新型材料在形状记忆、自组装、刺激响应等方向展现出广阔的发展前景^[1-3]。

如今多种刺激方式被用于触发 LCPU 产生各类形变,例如光照^[4-5]、加热^[6]、湿度^[7]等。通过在

基金项目:国家自然科学基金项目(U1704256),中原科技创新领军人才项目(214200510017)

通信作者:周立明,博士,教授,主要研究方向为功能聚合物材料

收稿日期:2021-03-17

引用格式:杨浩然,王一钲,孙全文,等.光响应微交联液晶聚氨酯的合成及性能[J].工程塑料应用,2021,49(6):1-7,15.

Yang Haoran, Wang Yikun, Sun Quanwen, et al. Synthesis and properties of light-responsive micro-crosslinked liquid crystal polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 1-7, 15.

液晶高分子中引入光敏基团即可赋予其光响应性能,偶氮苯作为常用的光敏基团,在光的作用下可以实现顺反异构化的改变^[8],从而有效诱导 LCPU 发生宏观形变。

为了进一步提高材料的光响应能力,通常采用取向和交联的方式提高偶氮苯分子各向异性及分子间的协同作用^[9],极大地提高材料光响应的应变与速度。虽然交联能够使材料获得较好的光响应性能和较强的稳定性,但交联 LCPU 往往难溶难熔,难以进行二次加工,限制了其应用。因此,为了使 LCPU 具备较好光响应性的同时提高其可加工性,笔者分别合成了偶氮苯液晶大单体 2-[4-正丁基-4'-(11-羟基烷氧基)偶氮苯]氨基酯甲基丙烯酸乙酯 (M11) 和联苯类液晶大单体 4,4'-二[6-(丙酰氧基)-6-羟基己氧基]联苯 (BMBP),并以前者作为基体,后者作为交联剂制备了微交联液晶聚氨酯 (MCLCPs)。与未交联的样品相比, MCLCPs 的稳定性和力学性更为优异,且可溶于有机溶剂。通过溶液涂覆的方式将其涂覆在具有预制沟槽的低密度聚乙烯 (PE-LD) 薄膜表面制备了光致变形薄膜材料。制得的 MCLCPs 涂覆 PE-LD 膜的光响应性能优于未交联样品涂覆的薄膜,且随着交联程度增加,薄膜的光响应速度加快。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二羟基联苯:化学纯,上海安耐吉化学有限公司;

6-氯-1-己醇:化学纯,上海安耐吉化学有限公司;

11-溴-1-十一醇:化学纯,上海安耐吉化学有限公司;

正丁基苯胺:分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;

甲基丙烯酸异氰基乙酯:分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;

二月桂酸二丁基锡 (DBTL):分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;

浓盐酸 (HCl):分析纯,烟台双双化工有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF):分析纯,天津市富余精细化工有限公司;

无水乙醇 (EtOH):分析纯,天津市富余精细化工有限公司;

氢氧化钠 (NaOH):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

偶氮二异丁腈 (AIBN):分析纯,天津风船化学试剂科技有限公司;

PE-LD 薄膜:厚度 30 μm ,潍坊胜达科技股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

核磁共振 (NMR) 仪:DPX-400 型,德国 Bruker 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:TEMSOR27 型,德国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:Q100 型,美国 TA 公司;

偏光显微镜 (POM):XPF-500C 型,上海蔡康光学仪器有限公司;

紫外-可见光分光光度计 (UV-vis):T6 型,北京谱仪通用仪器公司;

场发射扫描电子显微镜 (SEM):JSM-7001F 型,日本 Jeol 公司;

万能试验机:UTM2202 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

激光位移传感器:LK3001A 型,日本 Keyence 公司。

1.3 试样制备

(1) 联苯类液晶大单体 BMBP 的制备。

联苯类中间体 BHHBP 的合成参考文献 [10] 的方法。在三口烧瓶中加入 NaOH 和 EtOH 且升温到 50℃,再将混和好的 4,4'-二羟基联苯与 6-氯-1-己醇通过恒压漏斗缓慢加入,其物质的量之比为 1:2,滴加完全后降温升至 90℃,恒温反应 24 h 后得到中间体 BHHBP。以上反应均在氮气氛围下进行。将甲基丙烯酸异氰基乙酯加入经甲苯除水的 BHHBP 无水 DMF 混合溶液中,按总量的 0.3% 滴加 DBTL。在 70℃ 下恒温反应 48 h,得到联苯类液晶大单体 BMBP,产率为 85.8%。BMBP 的合成过程见图 1。

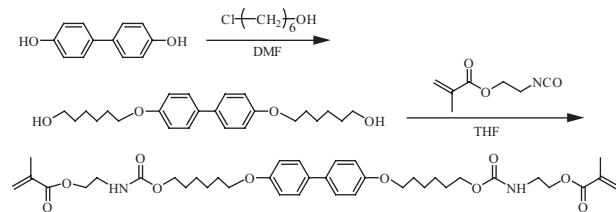


图1 联苯类液晶大单体 BMBP 的合成过程

(2) 偶氮类液晶大单体 M11 的制备。

偶氮苯类液晶中间体的合成与文献 [11] 的方法类似。将通过偶氮反应制备的液晶中间体与 11-溴-1-十一醇加入到溶解有 K_2CO_3 及痕量 KI 的 EtOH 溶液中,在 72°C 反应 1.5 d 后得到液晶中间体。然后将甲基丙烯酸异氰基乙酯加入到经甲苯除水液晶中间体的无水四氢呋喃 (THF) 混合溶液,在 50°C 恒温反应 48 h 后,除去大量 THF,再逐滴滴入冷的石油醚中沉淀,得到固体橙色沉淀为 M11,产率为 88.93%。合成过程如图 2 所示。

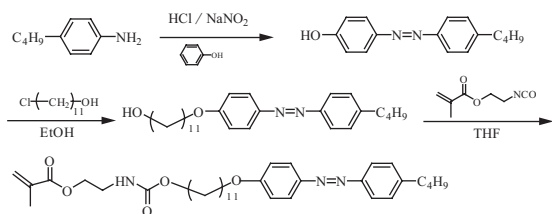


图 2 偶氮苯类液晶大单体 M11 的合成过程

(3) MCLCPs 的合成。

向含有无水甲苯的单口烧瓶中加入称量好的 BMBP 与 M11,控制物质的量比为 1 : 9,以 AIBN 作引发剂,经过三次抽排-解冻-抽排,在无水无氧条件下, 65°C 恒温反应 72 h,反应结束后倒入热乙醇溶液中,得到黄色的聚合物沉淀 MCLCPs,记为 FM19。重复上述步骤,控制单体物质的量比为 0 : 10,得到未交联产物 LCPU,记为 FM01。FM19 和 FM01 的产率分别为 85.5%,87.7%。MCLCPs 的合成过程如图 3 所示。

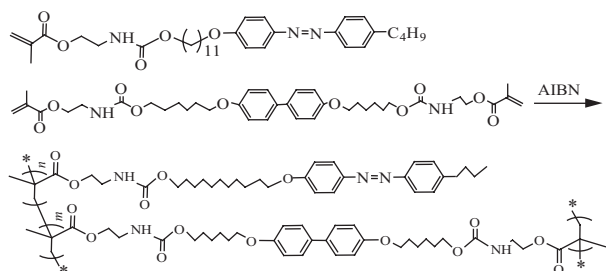


图 3 MCLCPs 的合成过程

(4) 复合薄膜的制备。

首先,用碳化硅砂纸 (1000 目, $13\ \mu\text{m}$) 沿一个方向仔细打磨 PE-LD 膜,制备取向沟槽。随后,将 PE-LD 膜用去离子水超声清洗并在氮气中干燥,将上述 PE-LD 膜浸入 MCLCPs 的 THF 溶液中,然后从溶液中垂直取出。通过蒸发溶剂并在 40°C 的烘箱中退火处理 24 h 获得 MCLCPs 涂覆的 PE-LD 薄膜。

1.4 性能测试与结构表征

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 测试:取 15 mg 的样品溶于氘代试剂中,用核磁共振仪进行测试;

FTIR 测试:加入少许样品置于 KBr 粉末中,待样品研磨均匀后压片进行测试,波数 $600 \sim 4000\ \text{cm}^{-1}$,波谱分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数 16 次;

DSC 测试:取 3~5 样品置于铝坩锅中,在氮气气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升降温速率进行测试;

POM 分析:将样品放置在载玻片上,压片制样后在温控台上观察;

SEM 分析:在加速电压 $0.5 \sim 30\ \text{kV}$ 下观察样品形貌;

射线位移谱图:采用的激光位移传感器收集位移数据,激光束聚焦在薄膜上,检测到的最大位移用中心到波峰或波谷之间的距离来计数。

2 结果与讨论

2.1 联苯类液晶大单体 BMBP 的结构与性能

图 4 为联苯类液晶大单体 BMBP 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。在 $\delta=7$ 和 $\delta=7.5$ 处出现的两重峰,是苯环上氢原子的化学位移;在 $\delta=6.1$ 和 $\delta=5.6$ 处的两个吸收峰为甲基丙烯酸酯基中不饱和双键 ($\text{CH}_2=\text{C}$) 上氢原子的化学位移;在 $\delta=4.9$ 附近的峰是氨基酯键 ($-\text{NHCOO}-$) 上仲胺氢的化学位移;在 $\delta=3.5$ 和 $\delta=4$ 处的三重峰是两个甲氧基 ($-\text{OCH}_2$) 上氢原子的化学位移;在 $\delta=1.9$ 附近出现的峰为端基甲基 ($-\text{CH}_3$) 上氢原子的化学位移。结果显示测得的化学位移峰与理想产物的特征峰相符合,表明合成了纯度较高的联苯类液晶大单体 BMBP。

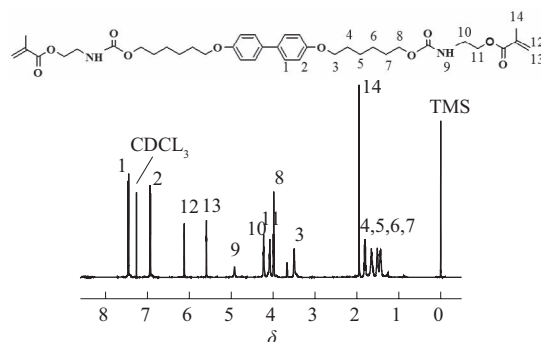


图 4 BMBP 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 偶氮苯类液晶大单体 M11 的结构与性能

图 5 为偶氮苯类液晶大单体 M11 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。在 $\delta=6.1$ 和 $\delta=5.6$ 处的两个吸收峰为甲基丙烯酸酯基中不饱和双键 ($\text{CH}_2=\text{C}$) 上氢原子的化学位移;在 $\delta=4.8$ 附近的吸收峰是氨基酯键 ($-\text{NHCOO}-$)

一) 上仲胺氢的化学位移; 在 $\delta=2.6$ 附近的吸收峰为与芳环相连烷烃 ($\text{Ar}-\text{CH}_2$) 上氢原子的化学位移。结果显示测得的化学位移峰与理想产物的特征峰相符合, 表明成功合成了纯度较高的实验所需偶氮苯类液晶大单体 M11。

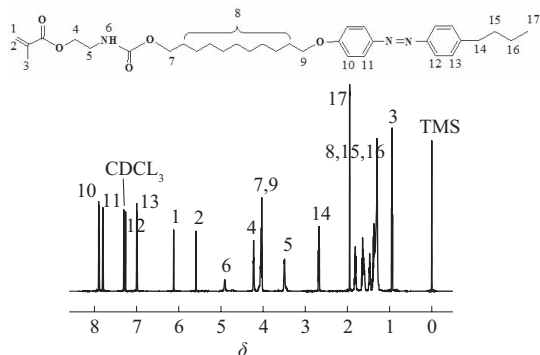


图5 M11的 ^1H -NMR谱图

2.3 MCLCPs的结构与性能

(1) FTIR 分析。

图6为两种LCPU的FTIR谱图。如图6所示, 3339 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}$ 键的伸缩振动吸收峰, 在 1712 cm^{-1} 处出现的强吸收峰是 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 进而说明 $-\text{NHCOO}-$ 没有改变。 2926 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处出现的振动峰, 主要是由于 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动产生的。 2260 cm^{-1} 处没有 $\text{NCO}-$ 的伸缩振动吸收峰, 说明产物中基本没有异氰酸根存在, 异氰酸根反应完全。 1584 cm^{-1} 处为偶氮双键 $\text{N}=\text{N}$ 的伸缩振动峰, 在 1605 cm^{-1} 和 1493 cm^{-1} 处的吸收峰归因于联苯中苯环骨架的伸缩振动, 说明在反应过程中联苯与偶氮苯结构没有被破坏。可以判断所合成的聚合物即为所需产物。

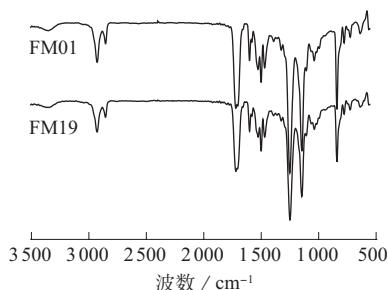


图6 两种LCPU的FTIR谱图

(2) ^1H -NMR 分析。

图7为两种LCPU的 ^1H -NMR谱图。两种样品均在 $\delta=6.5 \sim 8$ 处出现苯环上氢原子的化学位移, 且通过偶氮苯和联苯上的氢原子化学位移可以算出

FM19的交联度为 $11\%^{[12]}$, $\delta=5.7$ 附近的是氨基酯键中($-\text{NHCOO}-$)仲胺氢的化学位移, $\delta=2.72 \sim 2.66$ 处为与芳环相连烷烃上氢的化学位移, 液晶单体在 $\delta=6.14 \sim 5.59$ 处的甲基丙烯酸酯基中的不饱和双键峰消失, 表明液晶单体完全聚合。结果显示测得的化学位移峰与理想产物的特征峰相符合, 结合FTIR数据判断成功合成了纯度较高的MCLCPs。

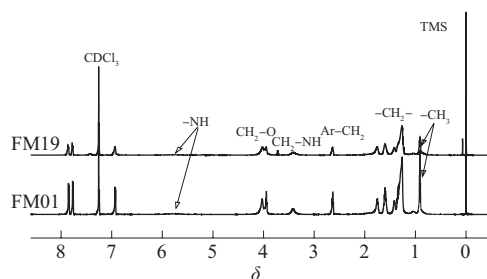
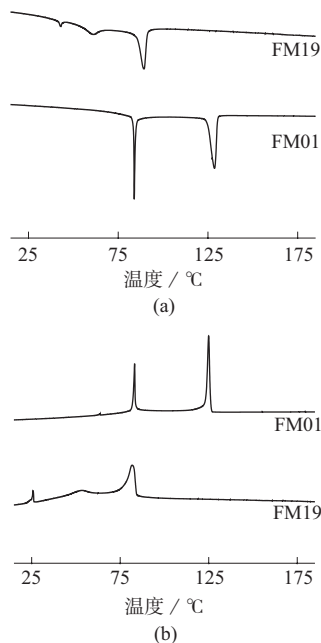


图7 两种LCPU的 ^1H -NMR谱图

(3) DSC 分析。

图8为两种LCPU的DSC曲线。对于FM01样品, 升温过程中在 84°C 和 128°C 可以观察到两个吸热峰, 分别对应其熔点(T_m)和清亮点(T_i)。降温过程中也分别在 83°C 和 124°C 处出现了两个放热峰, 分别对应该样品降温过程中的两个相转变点。随着BMBP的引入, FM19在升温阶段出现了三个吸热峰(温度分别为 $42, 60, 89^\circ\text{C}$)。其中温度较低的峰是MCLCPs中联苯大单体链段所形成晶体的熔融, 后两个较高的温度分别对应M11的 T_m



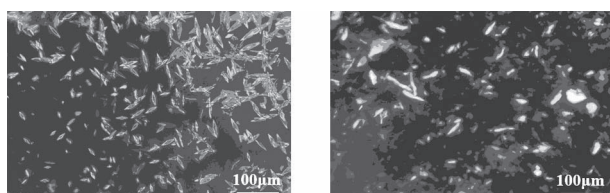
a—熔融曲线; b—结晶曲线

图8 两种LCPU的DSC曲线

和 T_i 。由于联苯大单体 BMBP 的引入,聚合物发生了一定程度的交联,使得分子链运动能力较未交联的 FM01 有所下降,且分子规整性有所降低。因此 FM19 的 T_m 和 T_i 较 FM01 有所下降。结果表明两种 LCPU 均具有多重相转变,但其液晶性还需通过 POM 测试进一步验证。

(4) POM 分析。

图 9 是两种 LCPU 的 POM 照片。在两个样品的 T_i (分别为 128℃ 和 89℃) 附近均观察到了较为明显的液晶织构^[13]。因此,结合 DSC 谱图可以推断所合成的 LCPU 都具有较好的液晶性能。



(a) (b)
a—FM01, 120℃; b—FM19, 80℃

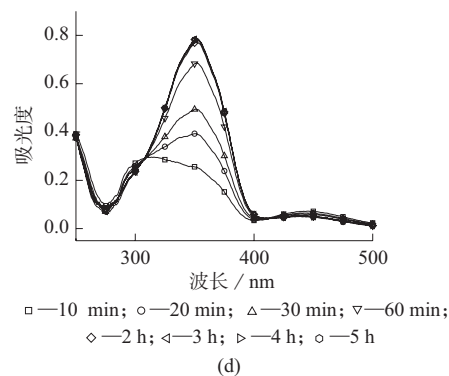
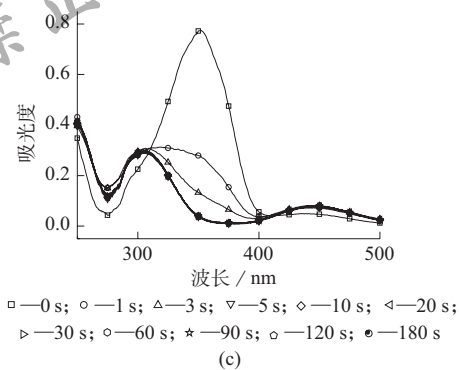
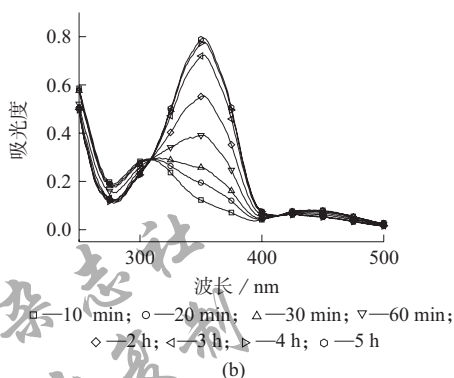
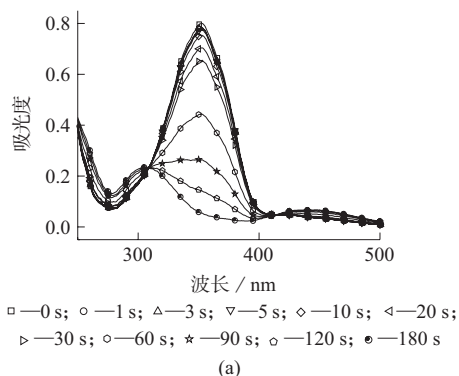
图 9 两种 LCPU 的 POM 照片 (放大 400 倍)

(5) UV 分析。

图 10 为两种 LCPU 在紫外光照情况下的紫外吸收强度变化。没有紫外光照时,聚合物中的偶氮苯呈反式构象,在 350 nm 处有很强的吸收峰。随着紫外光照时间增长,偶氮苯的构象由反式逐渐变为顺式,使得 450 nm 左右的吸收峰逐渐增强,350 nm 处的吸收峰强度逐渐下降且向低波段偏移。紫外光停止照射之后,在自然光照射下,聚合物中偶氮苯的构象会逐渐从顺式变成反式,450 nm 处的吸收峰强度逐渐降低,同时 300 nm 处的吸收峰强度逐渐增加且向 350 nm 处偏移,在自然光照射 5 h 后两个样品的紫外吸收曲线均能恢复到紫外光照射之前的状态。实验结果表明 LCPU 对紫外的光响应是可逆的,并且随着交联度的提升,其中的偶氮苯基团顺反异构变化加快,紫外光响应速率加快。

(6) TG 分析。

图 11 为两种 LCPU 的 TG 曲线。可以看出两种 LCPU 都具有良好的热稳定性,聚合物在 250℃ 之前几乎没有分解,均在 470℃ 附近分解完全。在 TG 曲线上大致包含两个分解台阶,说明聚合物在升温过程中发生了两次分解。第一阶段的最大热失重速率温度在 350℃ 左右,这是由于氨基键上的氨基键高温断裂而造成的;第二阶段的降解是由于分子链段上的 C—C 键断裂而造成的。在图中可以



a—FM01, 紫外光照射; b—FM01, 自然光照射;
c—FM19, 紫外光照射; d—FM19, 自然光照射

图 10 两种 LCPU 的紫外吸收光谱

看到少量 BMBP 的引入没有对聚合物热分解温度造成很大影响,随着交联程度增加 (BMBP 含量提高), FM19 中的氨基键含量也随之提升,从而导致

热稳定性下降,热分解温度降低。FM01 和 FM19 两组样品第一阶段的最大热失重速率温度分别为 425.0℃ 和 364.1℃。

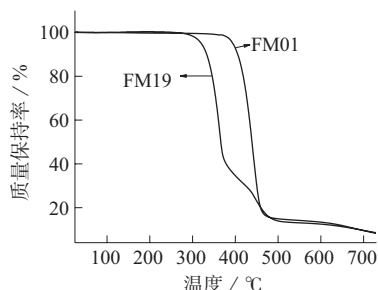


图 11 两种 LCPUs 的 TG 曲线

(7) 复合薄膜的力学性能。

图 12 为两种 LCPUs 复合薄膜的应力-应变曲线,断裂应力和断裂伸长率列于表 1。从图 12 可以看出,两种复合薄膜的断裂伸长率都在 800% 以上,断裂应力在 20 MPa 以上,说明复合薄膜具备优良的拉伸性能。此外,随着交联程度提高,样品的断裂应力和断裂伸长率都相应增加,对于 FM19 样品,其具有最大的断裂伸长率(1183%) 和最高的断裂应力(32 MPa),这是由于交联度提升会增加体系中的交联点,交联点密度高,使得聚合物的力学性能增强。

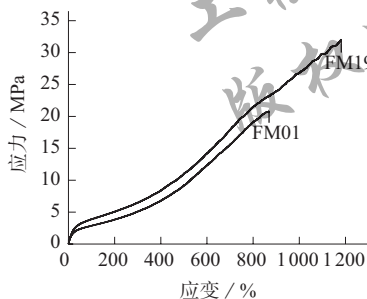


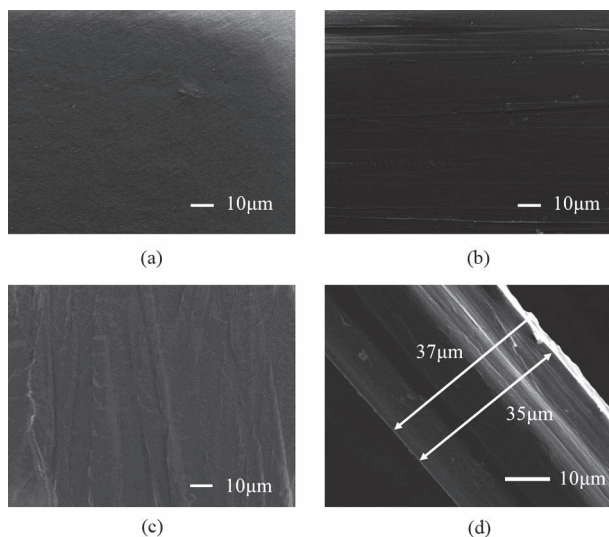
图 12 两种复合薄膜的应力-应变曲线

表 1 两种复合薄膜的拉伸性能数据

涂覆材料	长度 / mm	宽度 / mm	厚度 / mm	断裂伸长率 / %	断裂应力 / MPa
FM01	20	2	0.3	871	21
FM19	20	2	0.3	1183	32

2.4 复合薄膜的光致变形

图 13 是经 FM19 涂覆前后 PE-LD 薄膜的 SEM 照片。从图 13 可看出未打磨的 PE-LD 薄膜表面光滑平整(图 13a),打磨后表面形成平行排布的微沟槽(图 13b)。由于涂覆时薄膜从聚合物溶液中垂直取出,重力和微沟槽结构共同诱导偶氮苯分子取向,得到偶氮苯分子沿沟槽方向取向的复合薄膜(图 13c)。从横截面(图 13d)可以清晰观察到两层结构,左侧颜色较深,为厚度约 35 μm 的 PE-LD,

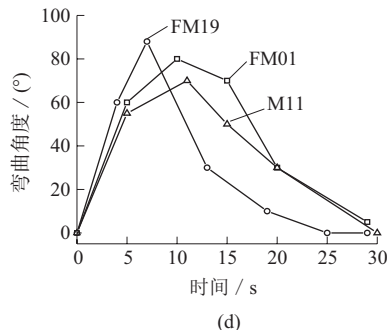
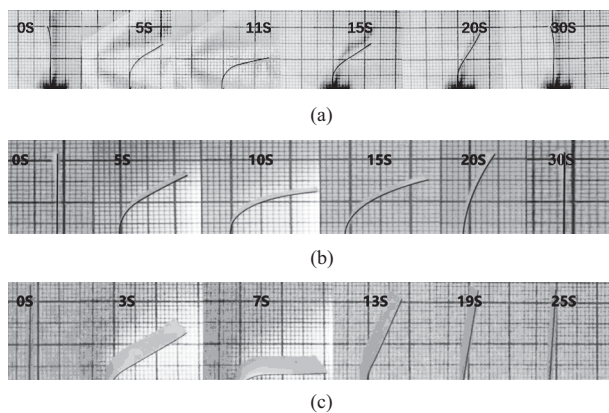


a—未打磨的 PE-LD 薄膜;b—打磨抛光后的 PE-LD 薄膜;
c—涂覆后的复合薄膜;d—复合薄膜横截面

图 13 不同薄膜的 SEM 照片

右侧光亮部分为液晶聚合物层,厚度约 2 μm。

对 LCPUs 的研究发现,其交联度对材料的成型以及成型后液晶基元的有序度有明显影响^[14-15]。同样,交联度对薄膜的光致弯曲程度也有显著的影响。图 14 是不同 LCPUs 复合薄膜在紫外光照射下弯曲过程的图像,薄膜尺寸为 10 mm×20 mm



a, b, c—M11, FM01, FM19 薄膜紫外光照射下光致弯曲与恢复过程;
d—弯曲角度随紫外光照射时间的变化

图 14 不同薄膜在紫外光照射下的光致弯曲与恢复过程

$\times 37 \mu\text{m}$ 。图 14a、图 14b 和图 14c 分别显示的是 M11, FM01 和 FM19 涂覆薄膜的光致弯曲,使薄膜弯曲至 70° , 80° 和 90° 分别需要 11, 10, 7 s 的光照时间,恢复至初始状态时分别耗费 19, 20, 18 s。图 14d 为弯曲角度随紫外光照射时间变化的曲线,虽然 FM19 中偶氮苯含量较低,但是 FM19 具有较大的弯曲角度和较短的偏转时间,而 M11 的偏转角度最小,偏转时间最长。产生差异的原因是聚合物的交联网络与液晶分子之间的协同作用使液晶分子受光照而发生构象改变时能够带动自身所处分子链和周围分子链产生大尺度的形变,导致薄膜表面的收缩层产生的耦合驱动力增加,从而使得薄膜的弯曲速率与弯曲角度变大^[16-17]。更大的交联程度能够增强这种协同作用,增加变形的驱动力,使偏转角度更大,速度更快。停止光照后,在自然光的作用下,变形后的薄膜会在 PE-LD 和 LCPU 的协同作用下约 20 s 内恢复到原始形状,而无需进行额外的热处理或可见光照射,这在传统情况下是尤为可贵的。

FM19 在紫外光照射下具有较大的弯曲角度和较快的弯曲时间,因此选择 FM19 进行位移循环测试。图 15 为 FM19 的位移曲线。可以观察到在近百次的循环中,位移的产生和消除与紫外线照射同步,体现了良好的可逆性和可重复性。部分放大位移图谱显示在光致弯曲过程中,最高可达到 9 mm 的位移变化。

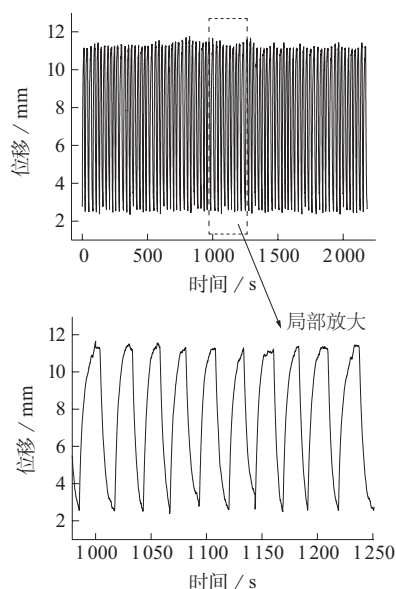


图 15 FM19 复合薄膜的位移谱图

3 结论

设计合成了两种含不同液晶基元的液晶大单

体 M11 和 BMBP,将不同物质的量比的两类液晶大单体进行自由基聚合制备了两种不同交联程度的 LCPU,并通过溶液涂覆的方法将聚合物涂覆在具有预制沟槽的 PE-LD 表面制备光致变形复合薄膜。测试表征结果显示, LCPU 具有优异的液晶性、热稳定性和力学性能,且随着交联程度增加,聚合物的力学性能提高。光致变形实验结果表明 MCLCPs 涂覆的复合薄膜具有较好的光响应性,良好的可逆性和可重复性。随着交联程度增加,薄膜的光致变形速率增大,弯曲程度提高。研究结果为今后设计光致驱动器件提供了实验基础。

参考文献

- [1] Li M Q, Song F, Chen L et al. A flexible material based on poly(lactic acid) and liquid crystal with multi-shape memory effects[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7):3 820–3 829.
- [2] Ujiie S, Watanabe T, Shimada G, et al. Liquid-crystalline behavior of reactive main-chain polyurethanes[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2017, 647(1):223–227.
- [3] Chen S J, Yuan H M, Ge Z H, et al. Insights into liquid-crystalline shape-memory polyurethane composites based on an amorphous reversible phase and hexadecyloxybenzoic acid[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2:1 041–1 049.
- [4] Finkelmann H, Nishikawa E, Pereira G G, et al. A new optomechanical effect in solids[J]. Physical Review Letters, 2001. doi:10.1103/PhysRevLett.87.015501.
- [5] Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. Directed bending of a polymer film by light –Miniaturizing a simple photomechanical system could expand its range of applications[J]. Nature, 2003. doi:10.1038/425145a.
- [6] Kupfer J, Finkelmann H. Nematic liquid single crystal elastomers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 1991, 12(12):717–726.
- [7] Liu Y Y, Xu B, Sun S T, et al. Humidity- and photo-induced mechanical actuation of cross-linked liquid crystal polymers[J]. Advanced Material, 2017, 29(9):1 604 792–1 604 798.
- [8] Wang Wei, Wang Xiaozhen, Cheng Futao, et al. Flexible actuator based on photoresponsive polymer materials[J]. Progress in Chemistry, 2011(6):1 165–1 173.
- [9] Kelly S M. Anisotropic networks[J]. Journal of Materials Chemistry, 1995, 5:2 047–2 061.
- [10] Iimura K, Koide N, Tanabe H, et al. Syntheses of thermotropic liquid crystalline polymers, 2. Polyurethanes[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1981, 182(10):2 569–2 575.
- [11] Yoshino T, Kondo M, Mamiya J, et al. Three-dimensional photomobility of crosslinked azobenzene liquid-crystalline polymer fibers[J]. Advanced Materials, 2010, 22(12):1 361–1 363.

(下转第 15 页)

- j.polymer.2019.121640.
- [16] Kaji M, Endo T. Synthesis of a novel epoxy resin containing naphthalene moiety and properties of its cured polymer with phenol novolac[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37:3 063–3 069.
- [17] Liu T, Zheng F, Ma X, et al. High heat-resistant polyimide films containing quinoxaline moiety for flexible substrate applications[J]. *Polymer*, 2020, doi:10.1016/j.polymer.2020.122963.
- [18] Wu Z, Zhou H, Guo Q, et al. Enhanced dielectric properties in polyimide nanocomposites containing barium titanate@ polydopamine core-shell nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, doi:10.1016 / j.jallcom.2020.156171.
- [19] Qiu G, Ma W, Wu L. Low dielectric constant polyimide mixtures fabricated by polyimide matrix and polyimide microsphere fillers[J]. *Polymer International*, 2020, 69:485–491.
- [20] Liu Z, Liu Y, Qiu W, et al. Molecularly engineered 6FDA-based polyimide membranes for sour natural gas separation[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59:14 877–14 883.
- [21] Que Xianfeng, Yan Yurong, Qiu Zhiming. Synthesis and characterization of trifluoromethyl-containing polyimide-modified epoxy resins[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51:10 833–10 848.
- [22] Liu Z, Xu Q L, Peng X T, et al. Confinement effect as a tool for selectivity orientation in heterogeneous synthesis of 4,4'-3,3'-dibutyl-diphenyl methane over montmorillonite catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 325:55–59.
- [23] Zhao Q, Wang X Y, Hu Y H. The application of highly soluble amine-terminated aromatic polyimides with pendent tert-butyl groups as a toughener for epoxy resin[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33:1 359–1 372.
- [24] Hsu Y I, Huang L, Asoh T A, et al. Anhydride-cured epoxy resin reinforcing with citric acid-modified cellulose[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, doi:10.1016/j.polyimdegradstab. 2020.109213.
- [25] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11):1 702–1 706.
- [26] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11):1 881–1 886.
- [27] 秦峰, 陈琦, 王幸宜. 高度可溶性聚酰胺齐聚物改性环氧树脂[J]. *华东理工大学学报*, 2019, 45(2):275–284.
- Qin Feng, Chen Qi, Wang Xingyi. Epoxy resin modified with highly soluble polyamide acid oligomer[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2019, 45(2):275–284.
- [28] Chen Q, Wang S, Qin F, et al. Soluble polyimide-reinforced TGDDM and DGEBA epoxy composites[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38:867–876.
- [29] Wu F, Song B, Hah J, et al. Polyimide incorporated cyanate ester / epoxy copolymers for high-temperature molding compounds[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56:2 412–2 421.
- [30] Yong L, Wei W, Yu C, et al. The effects of poly(amic acid) on curing behavior, thermal stability, and mechanical properties of epoxy / DDS system[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127:3 213–3 220.
- [31] Ren X, Peng S, Zhang W, et al. Preparation of adipic acid-polyoxypropylene diamine copolymer and its application for toughening epoxy resins[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 119:32–40.

(上接第7页)

- [12] 程伏涛. 高性能光致形变液晶高分子及其智能器件的制备与研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2010.
- Cheng Futao. Preparation and research of high performance liquid crystal polymer and its intelligent devices[D]. Shanghai: Fudan University, 2010.
- [13] Bo Jianling, Yang Ping, Guan Lin, et al. Texture determination of liquid crystal types and observation and determination of orientation errors[J]. *China Metallurgical Education*, 2012(4):26–29.
- [14] Hikmet R A M, Lub J, Maassen V D B P. Structure and mobility within anisotropic networks obtained by photopolymerization of liquid crystal molecules[J]. *Macromolecules*, 2002, 25(16):4 194–4 199.
- [15] Sánchez, C, Villacampa B, AlcaláR, et al. Mesomorphic and orientational study of materials processed by in situ photopolymerization of reactive liquid crystals[J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(10):2 804–2 812.
- [16] Jaume G A, Finkelmann H, Velasco D. Influence of the photoactive azo cross-linker spacer on the opto-mechanics of polysiloxane elastomer actuators[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21:1 094–1 101.
- [17] Kondo M, Miyasato R, Naka Y et al. Photomechanical properties of azobenzene liquid-crystalline elastomers[J]. *Liquid Crystals*, 2009, 36(10–11):1 289–1 293.