

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.008

多重形状记忆液晶高分子材料

纪凡策,刘向东,杨宇明

(中国科学院长春应用化学研究所,中国科学院大学,长春 130022)

摘要:采用化学交联的方法制备了不同交联度的氢键型液晶弹性体,并研究了其多重形状记忆效应。研究表明,当选用刚性交联剂时,随着交联度的提高,材料的软化温度逐渐升高,液晶性能逐渐变弱,此时材料的宽玻璃化转变温度可以作为两重形状记忆效应的调试开关;当选用柔性交联剂时,控制交联剂的比例,利用液晶弹性体的玻璃化转变温度和熔融转变温度,调试了材料的多重形状记忆效应。

关键词:液晶高分子材料;氢键;形状记忆;玻璃化转变温度;熔融转变温度

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0032-04

Multi-Shape Memory Liquid Crystal Polymers

Ji Fance, Liu Xiangdong, Yang Yuming

(Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Liquid crystal polymers with different crosslinking level were successfully prepared through chemical crosslinking. Research shows that the glass transition temperature increases and the liquid crystal properties of the liquid crystal polymers decrease with larger crosslinking level when tough cross-linker is used, and the glass transition temperature is served as the switch of dual-shape memory effect. The multi-shape memory effect of the obtained materials are smoothly tested based on the glass transition temperature and melting temperature with flexible cross-linker. It is worth noting that shape memory polymers with different responsive temperature can be obtained with different ligand.

Keywords: liquid crystal polymer; hydrogen bond; shape memory; glass transition temperature; melting temperature

形状记忆高分子材料是一类可以改变初始形状并保持该形状,在外界刺激作用恢复到初始形状的高分子材料^[1-3]。由于其容易制备,特性突出,无论是在基础研究领域还是在应用领域都呈现出巨大的发展潜力^[4]。根据刺激种类的不同,形状记忆高分子材料可以分为热致形状记忆材料,光致形状记忆材料,磁致形状记忆材料,电致形状记忆材料^[5-6]。其中,热致形状记忆高分子材料的研究最广泛和成熟,目前在医用和航空航天领域都已经得到了广泛的应用。

近年来,多重形状记忆高分子材料引起了广大科研工作者的极大兴趣。这类材料大多依赖于多个温度转变,如玻璃化转变温度和熔融转变温度,同时需要注意的是两个不同的转变温度在数值上需要有一定的差别^[7-8]。Xie Tao^[9]以Nafion为研究对象,研究了其双重形状记忆和多重形状记忆效应,作者

利用Nafion材料的玻璃化转变温度范围广,选取该范围内的不同温度,调试了其多重形状记忆效应。

作为智能材料的重要部分,液晶弹性体因其优异的光热致形变特性受到广泛关注,但是氢键型液晶弹性体的研究较少^[10-12]。笔者以氢键型液晶高分子材料为研究对象,以环氧固化剂为交联剂,制备了氢键型液晶弹性体。用傅立叶变换红外光谱 (FTIR),广角 X 射线衍射 (XRD),差示扫描量热 (DSC) 等方法研究了其结构和性能,并基于实验结果调试了形状记忆高分子材料的多重形状记忆效应。研究结果表明,以氢键型液晶弹性体的玻璃化转变温度和熔融转变温度为响应温度,可以得到三重形状记忆材料。

1 实验部分

1.1 原材料

4-羟基偶氮苯 (AZOH)、聚乙二醇二缩水甘油

通讯作者:杨宇明,研究员,研究方向为高分子多层复合材料 E-mail: ymyang@ciac.ac.cn

收稿日期:2017-11-14

引用格式:纪凡策,刘向东,杨宇明.多重形状记忆液晶高分子材料[J].工程塑料应用,2018,46(1):32-35.

Ji Fance, Liu Xiangdong, Yang Yuming. Multi-shape memory liquid crystal polymers[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(1):32-35.

醚(PEGDE)、双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA): 国药集团化学试剂有限公司;

偶氮二异丁腈: 阿拉丁试剂(上海)有限公司;

四氢呋喃(THF): 分析纯, 萨恩化学技术有限公司。

1.2 仪器与设备

数控恒温油浴锅: 上海硕光电子科技有限公司;

真空烘箱: 上海一恒仪器有限公司;

FTIR 仪: Bio-Rad FTS135 型, 美国 Bio-Rad 公司;

核磁共振(NMR)仪: Avance Bruker 400 型, 德国布鲁克公司;

DSC 仪: Mettler-Toledo DSC1 / 500 / 352 型, 瑞士梅特勒托利多公司;

广角 X 射线衍射(WXRD)仪: D8 ADVANCE 型, 德国布鲁克公司;

凝胶渗透色谱(GPC): GPC-515HPLC 型, 美国沃特世公司。

1.3 氢键型液晶高分子受体材料的合成

氢键型液晶受体单元的合成路线参照文献[13], 每一步产物都经过硅胶柱色谱提纯, 采用自由基聚合, 以偶氮二异丁腈为引发剂, 在 65℃ 油浴中封管反应 24 h, 每一步产物都用 NMR 氢谱进行追踪, 其中第一步产物所用氘代试剂为氘代二甲基亚砜(DMSO), 其它为氘代氯仿, 合成了氢键型液晶高分子受体材料(PAZOY)。

1.4 氢键型液晶弹性体的制备与加工

首先将聚合物和 PEGDE 分别用三氯甲烷溶解, 然后在强烈的搅拌下, 将适量的 PEGDE 溶液滴加到液晶材料的溶液中, 随后将一定量的 AZOH 加入到上述溶液中, 继续搅拌 12 h。将共混溶液滴在调平后的聚四氟乙烯的薄膜上, 在室温下放置 20 h 以上, 使大部分溶剂挥发; 随后将样品置于 60℃ 真空烘箱中 2 h, 除去剩余溶剂; 最后将样品置于 170℃ 烘箱中固化 2 h, 合成了氢键型聚合物受体(PAZOY)。

材料的形状记忆效应首先需要对材料赋予一定的形状, 本实验中材料的初始形状为平整的膜, 在一定的温度下, 笔者将膜材进行折叠、弯曲等处理, 随后迅速将样品移至低温环境下固定形状。

1.5 样品的测试与表征

用 NMR 氢谱测试材料的结构。

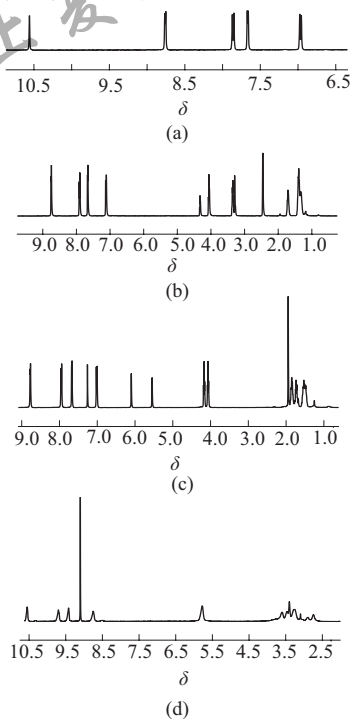
FTIR 测试: 将样品裁成 1 cm × 1 cm 的薄片, 用 ATR 模式进行测试。

DSC 测试: 先将温度升至 200℃ 去除热历史, 随后以 10℃ / min 降温至 -20℃, 最后以 5℃ / min 二次升温至 150℃。

2 结果与讨论

2.1 材料结构表征

各步产物都用 NMR 氢谱进行追踪, 其中第一步产物所用氘代试剂为氘代 DMSO, 其它为氘代氯仿。图 1 为氢键型液晶受体单体及聚合物的 NMR 氢谱图。图 1a 为羟基偶氮吡啶的 NMR 氢谱图。 δ 为 10.5 处是羟基特征峰, δ 为 8.7, 7.8, 7.6, 6.9 处是苯环的特征峰。图 1b 为对偶氮吡啶丁醇的 NMR 氢谱图, δ 为 4.0 处是亚甲基特征峰, 图 1c 为单体甲基丙烯酸偶氮吡啶酯(AZOY)的 NMR 氢谱图, δ 为 5.5, 6.0 处为双键上氢的特征峰, 各图中归属的特征峰面积比与单体结构一致, 说明成功地合成了较纯净的单体材料。图 1d 为氢键型聚合物受体(PAZOY)的 NMR 氢谱图, 由峰型和峰面积比可知得到的聚合物较为纯净。



a—羟基偶氮吡啶; b—对偶氮吡啶丁醇;
c—单体甲基丙烯酸偶氮吡啶酯; d—PAZOY

图 1 氢键型液晶受体单体及聚合物的 NMR 氢谱图

图 2 为聚合物氢键受体的 FTIR 谱图。由图 2 可以看到, 苯环区 1600 cm^{-1} 处的苯环呼吸峰由于 N=N 的共轭作用, 裂分为 1580 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 两个谱带, 证明了偶氮吡啶的存在。1670 cm^{-1} 处的羰基吸收峰及 2900 cm^{-1} 强烈的碳氢键伸缩振动峰

都说明了样品是 PAZOY。

图3为聚合物氢键受体的 GPC 图。由图3看出,聚合物的数均分子量为 4 773,重均分子量为 6 269,分子量分布为 1.31。其中,选用的淋洗剂是 THF,聚合物分子中的苯环与 PS 会有相互作用,因此测得的分子量应该比实际值要小一些。在相对分子量较小时(小于 10 000),分子量的大小会对聚合物的玻璃化转变温度以及结晶性能都有影响。

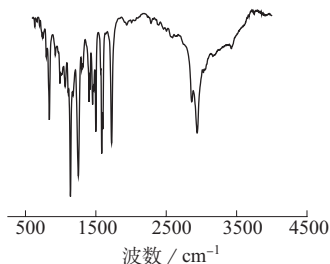


图2 聚合物氢键受体的 FTIR 谱图

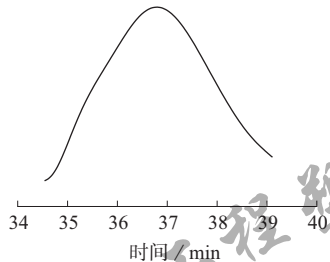


图3 聚合物氢键受体的 GPC 图

对于制得的氢键型液晶弹性体,其结构有两个特点,其一是氢键相互作用,其二是材料的交联结构,笔者通过对比其 FTIR 谱图研究了其结构。图4为氢键型液晶弹性体的 FTIR 谱图。在 PAZOY / AZOH / DGEBA 的 FTIR 谱图中,可以清楚地看到,加入交联剂后,样品在 $2\,500\text{ cm}^{-1}$ 到 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 的区域内形成明显的宽峰,这说明反应后样品中含有大量的游离羟基。在 $1\,500\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 的吡啶基团吸收区域内,PAZOY / AZOH / DGEBA 的吸收有一定程度的降低,这是由于部分吡啶发生反应,从而使吸收降低。同时 $1\,418\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收也明显变弱,这也说明样品中的吡啶含量减少。可以确定,PAZOY / AZOH / DGEBA 发生了反应。

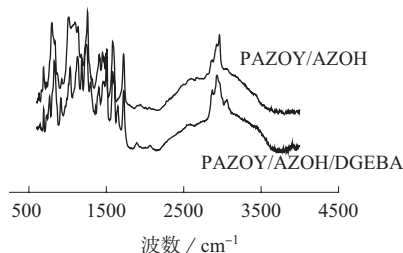
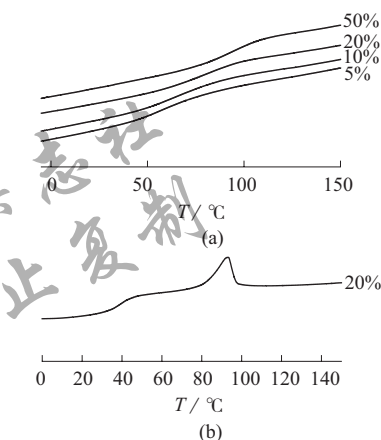


图4 氢键型液晶弹性体的 FTIR 谱图

2.2 热力学行为

笔者选择了两种交联剂,分别是 DGEBA 作为刚性交联剂;PEGDE 作为柔性交联剂。分别用 DSC 研究了其热力学行为及其不同交联剂对其结晶性能的影响。图5为弹性体 DSC 二次升温曲线。其中,当选择 PEGDE 为交联剂时,DSC 二次升温曲线中只能看到一个很宽的玻璃化转变温度,没有熔融转变峰,这是因为刚性交联剂在网络结构中抑制了材料形成完整的结晶或者液晶结构。同时,样品的玻璃化转变温度随着交联剂含量的增加逐渐变大。而选择柔性交联剂时,材料的二次升温曲线中有明显的玻璃化转变温度和熔融转变温度。



a—DGEBA 为交联剂; b—PEGDE 为交联剂

图5 弹性体 DSC 二次升温曲线

2.3 氢键型液晶弹性体的多重形状记忆效应

笔者选用 DGEBA 作为交联剂,相当于为材料引入了刚性分子链,刚性分子链使材料的模量增加,提高了材料的拉伸强度,降低了断裂伸长率,并且减弱了材料的液晶性质,因此从 DSC 曲线中没有看到液晶的熔融峰。因此,选用了柔性交联剂 PEGDE,得到的材料有明显的两个热转变,其中一个为玻璃化转变,一个为熔融转变。其中玻璃化转变应该为柔性交联剂的分子链提供,熔融转变为液晶高分子提供,同时出现两个温度转变的重要因素是交联剂的含量不能太高,此处我们选择交联剂含量与氢键受体吡啶基团的摩尔比为 1 : 5 形状记忆材料的构成条件包括玻璃化转变、熔融转变、物理交联等,由此,可以利用材料的两个转变制备多重形状记忆。

图6为氢键型液晶弹性体的多重形状记忆效应。由图6看出,在实验样品的赋形过程中,首先在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中将材料的一端弯曲,保持此形状在室温($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)下冷却,这利用了样品中液晶高分子材料

的熔融转变;然后将材料放入 60℃烘箱中,材料的形状不会改变,这是因为高分子液晶材料的熔融转变温度是 80℃,由液晶构成的固定相不会软化,而 60℃已经达到了材料的玻璃化转变,此时,将材料的另一端弯曲,然后将材料置于室温下冷却,由于材料的分子链都处于玻璃态,所以能够保持形状不变。当把赋形后的材料置于 60℃烘箱后,达到了样品的玻璃化转变温度,因此由玻璃化转变温度提供的可逆相软化,弯曲的一端变平;当把材料置于 100℃烘箱时,达到了样品中高分子液晶材料的熔融转变温度,弯曲的另一端变平。

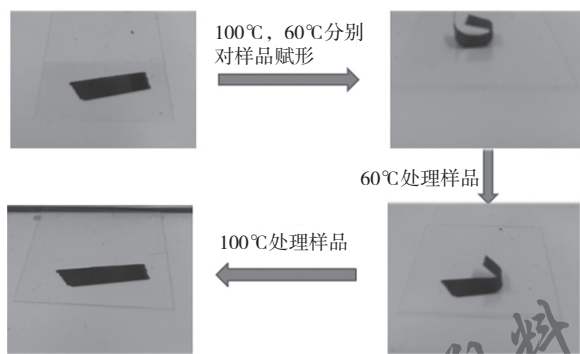


图6 氢键型液晶弹性体的多重形状记忆效应

3 结论

(1) 成功合成氢键型液晶高分子受体材料,并制备其氢键型液晶高分子材料和氢键型液晶弹性体。

(2) 分别选择刚性交联剂和柔性交联剂制备液晶弹性体,其中刚性交联剂抑制了材料的结晶,只出现了一个较宽的玻璃化转变温度,且随着交联剂含量的增加,玻璃化转变温度变大;柔性交联剂保留了材料的结晶性能。以柔性交联剂制备的材料为例,调试了其多重形状记忆效应。

参考文献

- [1] Lendlein A. Shape memory polymers[M]. Berlin:Springer, 2008.
- [2] Harper M G L. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites[J]. Polymer, 2013, 54(9):2 199–2 221.
- [3] Hu Jinlian, Zhu Yong, Huang Huahua, et al. Recent advances in shape-memory polymers:Structure, mechanism, functionality, modeling and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(12):1 720–1 763.
- [4] Pei Zhiqiang, Yang Yang, Chen Qiaomei, et al. Regional shape control of strategically assembled multishape memory vitrimers[J]. Adv Mater, 2016, 28(1):156–160.
- [5] Mohr R, Kratz K, Weigel T, et al. Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2005, 103(10):3 540–3 545.
- [6] Kumpfer J R, Rowan S J. Thermo-, photo-, and chemo-responsive shape-memory properties from photo-cross-linked metallo-supramolecular polymers[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(32):12 866–12 874.
- [7] Li Jing, Liu Tuo, Shuang Xia, et al. A versatile approach to achieve quintuple-shape memory effect by semi-interpenetrating polymer networks containing broadened glass transition and crystalline segments[J]. J Mater Chem, 2011, 21(33):12 213–12 217.
- [8] Bellin L, Kelen S, Langer R. Polymeric triple-shape materials[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103(10):18 043–18 047.
- [9] Xie Tao. Tunable polymer multi-shape memory effect[J]. Nature, 2010(464):267–270.
- [10] Lyu Jiuan, Wei Jia, Chen Erqiang, et al. Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators[J]. Nature, 2016, 537(7 619):179–184.
- [11] 焦家俊. 氢键型液晶高分子的研究进展 [J]. 华东理工大学学报:自然科学版, 2006, 32(6):736–744.
- [12] Fu Shangyi, Zhang Hu, Zhao Yue. Optically and thermally activated shape memory supramolecular liquid crystalline polymers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 22(4):4 946–4 953.
- [13] Wu Si, Duan Shiyuan, Lei Zhangyuan, et al. Supramolecular bisazopolymers exhibiting enhanced photoinduced birefringence and enhanced stability of birefringence for four-dimensional optical recording[J]. J Mater Chem, 2010, 20(25):5 202–5 209.

欢迎订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2018 年定价 15 元/期, 全年 180 元。《化学分析计量》为双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版, 2018 年定价 15 元/期, 全年 90 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355