

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.004

光响应型液晶聚氨酯丙烯酸酯复合薄膜的制备与性能

高丽君,王子文,周立明

(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 450000)

摘要: 偶氮苯类化合物在受到特定波长的光照射时,会发生分子结构的异构化,从较稳定的反式结构转变为顺式结构,并且这种光致异构化是可逆的。将偶氮苯基团引入到聚合物结构中可赋予聚合物材料光致变形性能。为了制备光致变形和可形变恢复的多重光响应材料,以 2,2'-偶氮二异丁腈为引发剂,通过自由基聚合制备了含有偶氮苯基团的侧链型液晶聚氨酯丙烯酸酯(LCPUA),并通过静电纺丝将其与自制的形状记忆聚氨酯(SMPU)复合制备了复合薄膜,探究了 LCPUA 与 SMPU 质量比对复合薄膜性能的影响。结果表明,侧链型 LCPUA 的热分解温度在 250 °C 以上,具有良好的热稳定性。LCPUA 的液晶区间范围较宽,且在四氢呋喃溶液中,具有紫外光响应和可见光恢复性能,其紫外光响应时间为 5 s。LCPUA/SMPU 复合溶液同样具有紫外光致异构的性质,复合薄膜具有紫外光致变形和可见光恢复的性能,其中 LCPUA 和 SMPU 质量比为 1:2 时,复合薄膜紫外光响应时间为 10 s,光响应速度最快,并且其紫外光响应时间与复合溶液相近。SMPU 含量的减少使得复合薄膜的形变恢复能力降低。

关键词: 液晶;聚氨酯丙烯酸酯;光致变形;形状记忆;静电纺丝

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0021-06

Preparation and properties of light-responsive liquid crystal poly(urethane-acrylate) composite films

GAO Lijun, WANG Ziwen, ZHOU Liming

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, School of Material and Chemical Engineering,
Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

Abstract : When azobenzene compounds are irradiated with light of a specific wavelength, their molecular structure undergoes isomerization, transitioning from a more stable trans structure to a cis structure and this photoisomerization is reversible. Introducing azobenzene groups into polymer structures can endow polymer materials with photo induced deformation properties. In order to prepare multi light responsive materials with strong photo induced deformation ability and deformation recovery, the side-chain liquid crystalline poly(urethane-acrylate) (LCPUA) containing azobenzene groups was prepared through radical polymerization using 2, 2'-azobis (2-methylpropionitrile) as an initiator, and was compounded with shape memory polyurethane (SMPU) made by self through electrospinning to prepare composite films. The effects of mass ratio of LCPUA to SMPU on the properties of composite films were investigated. The results show that the thermal decomposition temperature of the side-chain LCPUA is above 250 °C, indicating good thermal stability. The LCPUA has a wide liquid crystal range and exhibits UV response and visible light recovery properties in tetrahydrofuran solution, and the response time of ultraviolet light is 5 s. The mixed solution of LCPUA and SMPU also has the properties of UV-induced isomerization, and the composite film shows UV-induced deformation and visible light recovery properties. When the mass ratio of LCPUA to SMPU is 1:2, the UV response time of the composite film is 10 s, which is faster than other systems and similar to that of the composite solution. The decrease of SMPU content reduces the deformation recovery ability of the composite film.

Keywords : liquid crystal ; poly(urethane-acrylate) ; photo-induced deformation ; shape memory ; electrospinning

液晶作为一种处于液态和固态之间的物态,在近年来受到学者的广泛关注。具有刺激响应能力的液晶聚合物,能对外界刺激(如电场、磁场、温度、光、电和化学等刺激)做出规则性响应^[1-5]。通过在

通信作者:周立明,教授,研究方向为功能材料

收稿日期:2024-04-24

引用格式:高丽君,王子文,周立明.光响应型液晶聚氨酯丙烯酸酯复合薄膜的制备与性能[J].工程塑料应用,2024,52(9):21-26.

GAO Lijun, WANG Ziwen, ZHOU Liming. Preparation and properties of light-responsive liquid crystal poly(urethane-acrylate) composite films[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 21-26.

聚合物中引入光敏基团,如偶氮苯、螺吡喃和二芳基乙烯,可赋予聚合物光响应的能力^[6]。偶氮苯基团具有快速光响应的优势,在340~380 nm紫外光照射下,其微观上表现为偶氮苯基团反式-顺式异构的变化,宏观上则是材料的形貌变化。具有光响应性能的液晶聚合物是智能材料领域的新星,具有远程、瞬时、局部和精确控制的优势^[7-11]。

偶氮苯基液晶聚氨酯按液晶基元在分子结构中所处的位置,分为主链型、侧链型和复合型^[12-15],对于主链型结构,在光响应过程中,偶氮苯液晶基元的异构化易受分子链束缚,影响光响应性能;而对于侧链型结构,由于偶氮苯基团位于侧链中,分子链对其运动束缚较小,易发生链段运动。通过自由基聚合制备液晶聚氨酯时,通常是将含有不饱和双键的丙烯酸酯化合物引入到液晶单体中,然后通过引发剂引发聚合,得到液晶聚氨酯丙烯酸酯(LCPUA)。Zeng等^[16]制备了一种含偶氮苯基光响应交联型液晶聚合物,并用该聚合物设计制备了孔径为1 μm的2D微阵列,通过紫外-可见光(UV-Vis)的交替照射,发现该聚合物具有可逆的光响应行为,其响应性时长可以通过照射光的强度调节,该交联型液晶聚合物微米阵列在光学制动器方面具有应用潜力。Bao等^[17]设计合成了一种新型光响应液晶聚氨酯弹性体(LCPU-MM),并将其制备为薄膜,经365 nm紫外光照射,该薄膜能够进行复杂运动,包括弯曲、解螺旋和收缩等形变,响应速度快,并且具有良好的力学性能和形状记忆效应,为设计先进的光响应驱动器提供了新途径。

为开发一种光响应速度快和可形状恢复的光致变形材料,笔者基于含有偶氮苯基团和不饱和双键的液晶单体(LC),通过自由基聚合合成了侧链型LCPUA,然后将该液晶聚合物与形状记忆聚氨酯(SMPU)复合,通过静电纺丝技术制备了复合薄膜。探究了液晶聚氨酯及其复合薄膜的光致异构性能,分析了LCPUA和SMPU配比对复合薄膜微观形貌和光响应性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇(EtOH)、四氢呋喃(THF):上海麦克林生物科技股份有限公司;

聚己内酯二醇(PCL):重均分子量(M_w)为3 000,上海笛柏生物科技有限公司;

LC:自制;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):上海阿拉丁生物科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS5,美国赛默飞世尔公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20,美国TA公司;

偏光显微镜(POM):XPF-500C,上海蔡康光学仪器有限公司;

紫外-可见光谱(UV-Vis)仪:U-3900H,日本日立公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):JSM-7001F,日本电子公司;

综合热分析仪:STA 449 F3,德国NETZSCH公司;

紫外光灯(UV-LED):HTLD-4 II,中国海特奈德公司;

静电纺丝机:HZ-11,青岛诺康环保科技有限公司。

1.3 试样制备

LCPUA的制备:将2.5 g LC,10 mL DMF和0.037 5 g AIBN加入到三口烧瓶中,在氮气保护下,70 °C恒温搅拌反应24 h。反应结束后,将该溶液滴入到无水乙醇中,此时有大量的橙黄色沉淀析出,抽滤后得到橙黄色固体,用无水乙醇洗涤橙黄色固体后,将其放入真空干燥箱中,70 °C恒温24 h,得到橙黄色的侧链型LCPUA,产率为78.4%。LCPUA合成路线如图1所示。

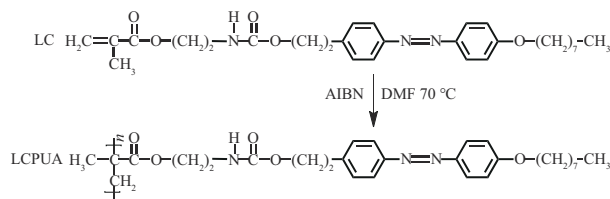


图1 LCPUA的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of LCPUA

SMPU的制备:向烧瓶中加入60 g PCL和4.44 g IPDI,在60 °C下搅拌均匀,然后滴入1‰的DBTL,持续搅拌30 min,将温度升至80 °C,继续搅拌20 min。接着在100,120,140 °C下分别搅拌10 min,最后将其放入烘箱,180 °C恒温反应8 h,冷却后得到SMPU。

复合薄膜的制备:通过静电纺丝技术制备复合薄膜,以 THF 和 DMF 为混合溶剂(体积比为 1:1),将 SMPU 和 LCPUA 溶于该混合溶剂制备纺丝液,固定纺丝液质量浓度为 10%,LCPUA 与 SMPU 的质量比($m_L:m_S$)分别为 1:2,3:4 和 1:1,用针管抽取 10 mL 纺丝液,放入静电纺丝机,调节微量推进泵的流速为 2 mL/h,电压为 13 kV,针头直径为 0.6 mm,用 10 mm 厚的铝箔在滚轮接收器上接收从针头喷出的细丝,滚轮接收器的转速为 200 r/min。重复上述过程,得到不同配比的复合材料薄膜,厚度为 0.01 mm。

1.4 测试与表征

FTIR 测试:扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,扫描次数为 16 次,采用衰减全反式(ATR)模式;

DSC 测试:样品质量为 3~5 mg,采用氮气保护,氮气流速为 50 mL/min,首先以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 25 $^{\circ}\text{C}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 25 $^{\circ}\text{C}$,循环测试两次;

热重(TG)分析:样品质量为 3~8 mg,氮气氛围,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试温度区间为 25~800 $^{\circ}\text{C}$;

POM 表征:将样品放置于恒温加热台,通过改变温度,观察液晶聚合物的双折射现象;

UV-Vis 测试:样品浓度为 27 mg/L,扫描范围为 250~800 nm,扫描速度为 300 nm/min;

SEM 表征:将复合薄膜用导电胶粘在物品台上,喷金 180 s,放入 SEM 进行观察,扫描电压为 15 kV;

宏观光响应测试:紫外光波长为 365 nm,照射功率为 3 W,照射距离为 2 cm。

2 结果与讨论

2.1 LCPUA 的结构分析

LCPUA 的 FTIR 谱图如图 2 所示。由图 2 看出,氨基甲酸酯中仲胺的吸收峰在 3 300 cm^{-1} 处,1 700

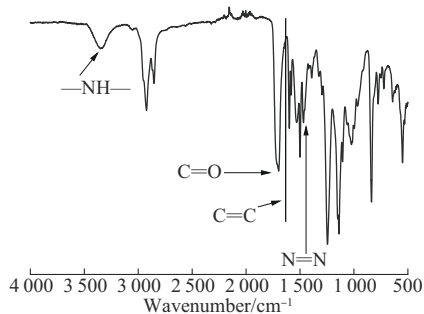


图2 LCPUA 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of LCPUA

cm^{-1} 处为氨基甲酸酯中羰基的伸缩振动吸收峰,在 1 460 cm^{-1} 处为偶氮苯中 $-\text{N}=\text{N}-$ 的吸收峰。在 1 630~1 640 cm^{-1} 的碳碳双键的吸收峰消失,这证明了 LC 上的双键发生聚合生成了 LCPUA。

2.2 LCPUA 的 DSC 分析

LCPUA 的 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 可以发现,该液晶聚合物具有明确的液晶区间,其中熔点为 106 $^{\circ}\text{C}$,清亮点为 160 $^{\circ}\text{C}$ 。当 LCPUA 处在液晶区间时,有微弱的双折射现象(图 4),当温度升高到清亮点以上时,液晶聚合物的折射现象消失,完全转变为各向同性,呈现为透明的液体。但是该聚合物的织态结构并不明显,这可能是因为聚合物黏度增大引起的。

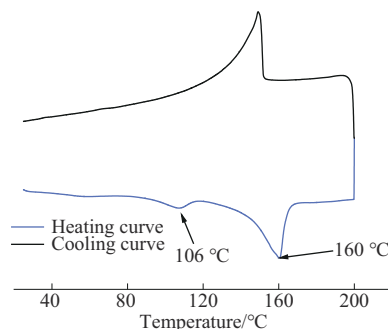
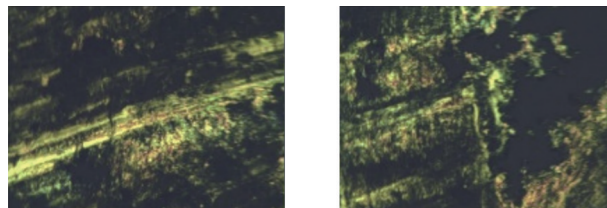


图3 LCPUA 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of LCPUA



(a) 70 $^{\circ}\text{C}$

(b) 130 $^{\circ}\text{C}$



(c) 170 $^{\circ}\text{C}$

图4 不同温度的 LCPUA 的 POM 照片($\times 100$)

Fig. 4 POM photos of LCPUA at different temperatures ($\times 100$)

2.3 LCPUA 的热稳定性分析

LCPUA 的 TG 曲线如图 5 所示。由图 5 看出,在室温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 区间内, LCPUA 没有明显的失重,具有良好的热稳定性。随着温度的升高,有两个明显的热裂解区间:250~350 $^{\circ}\text{C}$ 为第 1 个分解过程,此时主要是氨基甲酸酯中氨酯键的断裂;第 2 个热分

解过程的温度区间为350~450 °C,在该温度区间发生碳碳键的断裂。

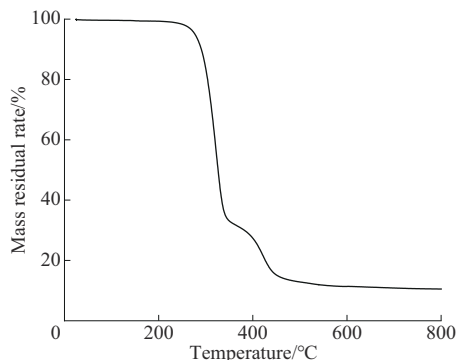


图5 LCPUA的TG曲线

Fig. 5 TG curve of LCPUA

2.4 LCPUA的光响应性能分析

为了验证LCPUA的光响应能力,将LCPUA溶于THF溶液,改变紫外光(365 nm)的照射时间,探究材料的紫外光响应性能。LCPUA的UV-Vis谱图如图6所示,其中图6a为在紫外光照射时间不同时,LCPUA的UV-Vis谱图,图6b为可见光下恢复时间不同时,LCPUA的UV-Vis谱图。经过紫外光照射后,偶氮苯基团的反式异构逐渐转变为顺式异构,350 nm处吸收峰的强度逐渐减弱,450 nm处的吸收峰逐渐增强,大约在5 s,这种转变结束,偶氮苯基团完成反式向顺式结构的转变。在可见光下,350 nm

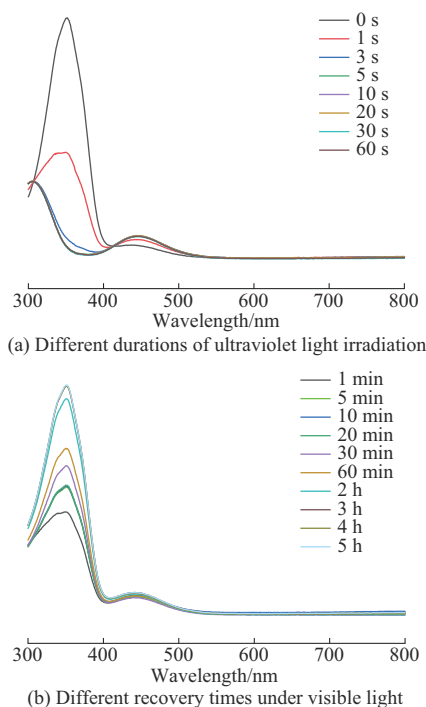


图6 LCPUA的UV-Vis谱图

Fig. 6 UV-Vis spectra of LCPUA

处的吸收峰逐渐增强,偶氮苯基团的反式结构逐渐恢复,恢复过程大约持续了5 h。由此可见,所合成的LCPUA在THF溶液中具有紫外光响应和可见光恢复的性能。

2.5 LCPUA/SMPU复合溶液的紫外光响应分析

图7为LCPUA/SMPU复合溶液在紫外光照射不同时间下的UV-Vis谱图。由图7可以看出,LCPUA和SMPU质量比($m_L:m_S$)不同的复合溶液均有明显的光响应现象。随着365 nm紫外光照射时间的延长,谱图中350 nm处的吸收峰强度在逐渐减弱,450 nm处的吸收峰强度在逐渐地增加,这说明偶氮苯基团在混合溶液中,逐渐由反式转变为顺式结构。 $m_L:m_S=1:2$ 时,结构异构化转化大约在5 s全

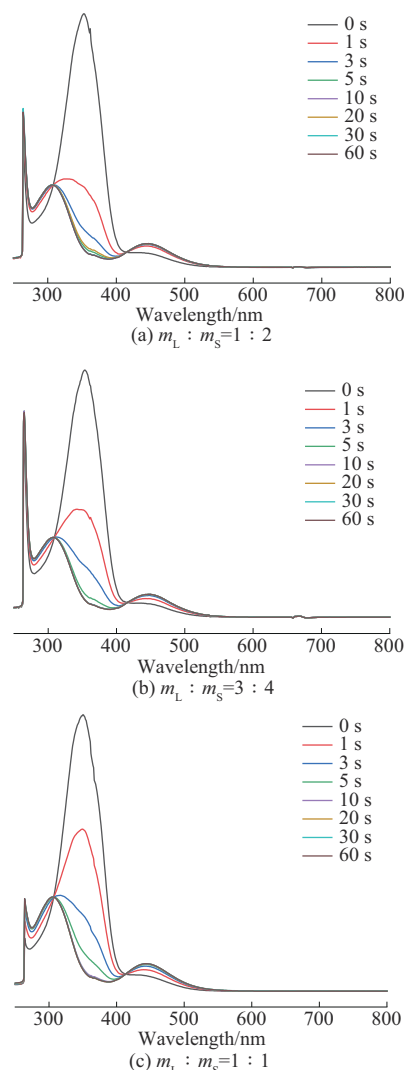


图7 LCPUA和SMPU质量配比($m_L:m_S$)不同的复合溶液在紫外光照射不同时间下的UV-Vis谱图

Fig. 7 UV-Vis spectra of composite solutions with different mass ratio of LCPUA to SMPU ($m_L:m_S$) under UV light irradiation for different durations

部完成; $m_L:m_S=3:4$ 和 $m_L:m_S=1:1$ 时,异构化转变大约在 10 s 全部完成。随着含偶氮苯的 LCPUA 含量的增加,复合溶液响应速度在逐渐降低,这可能是由于随着偶氮苯基团含量的增加,其光响应需要更多的能量,因此,发生异构化需更长时间的紫外光照射。

2.6 复合薄膜的微观形貌分析

复合薄膜的 SEM 图如图 8 所示。3 种不同 $m_L:m_S$ 制备的复合薄膜都有明显的纤维丝,与图 8b 和图 8c 中的纤维相比,图 8a 中的纤维丝直径大小更加均匀,纤维丝直径在 120 nm 左右,无明显的串珠、粘连和分支缺陷。在图 8b 中,明显可以看到纤维丝更加地致密,但直径却明显不均匀,纤维直径最小为 100 nm,最大直径大于 300 nm。图 8c 的纤维丝直径也在 100~300 nm 范围内,粗细不均匀。

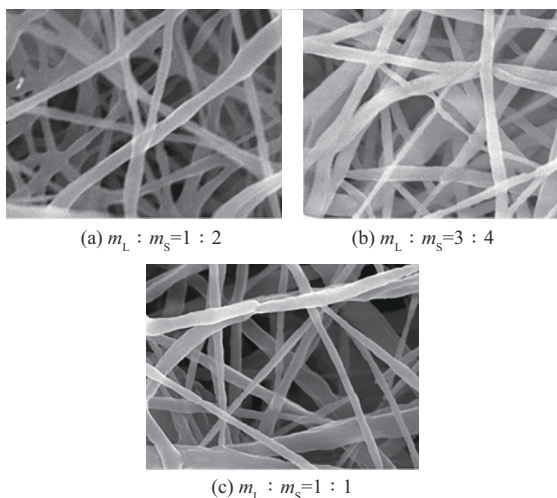


图 8 复合薄膜的 SEM 图($\times 30\,000$)

Fig. 8 SEM images of composite films ($\times 30\,000$)

2.7 复合薄膜的光致变形性能分析

不同 $m_L:m_S$ 制备的复合薄膜在紫外光下均有明显的光致变形,如图 9 所示,当 $m_L:m_S=1:2$ 时,复合薄膜光致变形时间为 10 s,大于复合溶液的异构化转变时间,弯曲角度为 30° ,可见光下能逐渐恢复至原始形貌;当 $m_L:m_S=3:4$ 时,复合薄膜光致变形时间为 40 s,弯曲角度为 36° ,可见光下也能逐渐恢复至原始形貌;当 $m_L:m_S=1:1$ 时,复合薄膜光致变形所需的时间为 20 s,弯曲角度为 53° ,可见光下放置 5 h 后,其形状未完全恢复。当 LCPUA 的含量增加时,复合薄膜光致弯曲角度增大,这主要是由于薄膜中偶氮苯基团含量的增加引起光致变形能力增强。但在可见光下的形变恢复中,随着 LCPUA 含量的

增加, SMPU 含量降低,复合材料的柔韧性下降,使其形变恢复能力有所减弱。

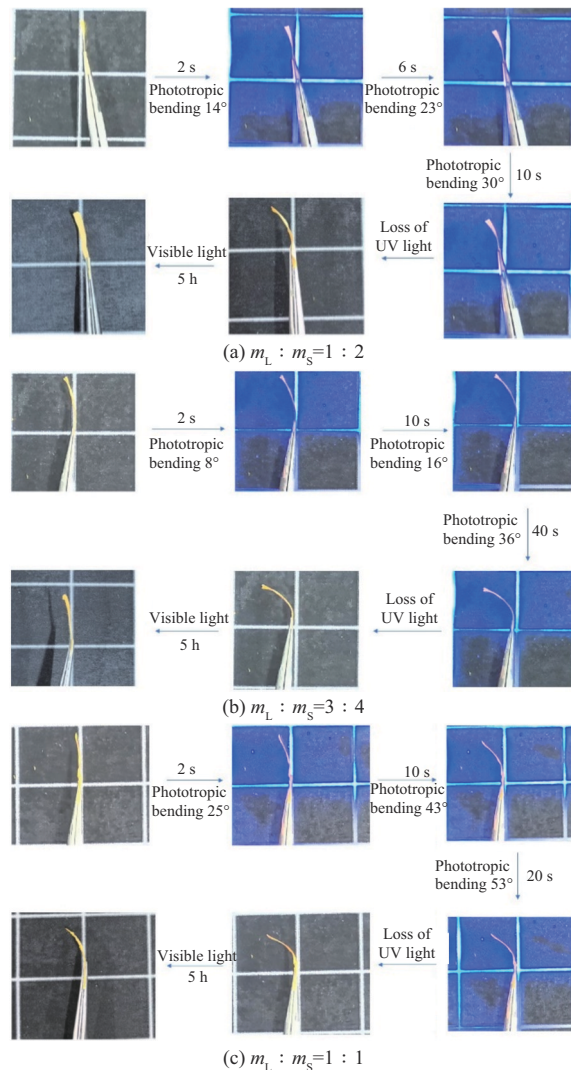


图 9 复合薄膜的光致变形性能

Fig. 9 Photo-induced deformation of composite films

3 结论

(1)通过自由基聚合制备了含有偶氮苯基团的 LCPUA,该 LCPUA 具有良好的热稳定性和明确的液晶区间。该聚合物具有紫外光致异构化的性质,其光响应时间为 5 s。在可见光照射下,顺式结构能在 5 h 左右逐渐恢复至反式结构,并且该过程可逆。

(2)通过静电纺丝制备了 LCPUA/SMPU 复合薄膜,其中在 $m_L:m_S=1:2$ 的体系中,纤维直径相对均匀,无明显的缺陷。LCPUA/SMPU 复合溶液同样具有紫外光响应性能,但其光响应速度明显低于 LCPUA 溶液。复合薄膜具有明显的光致变形能力,随着 LCPUA 含量的增加,薄膜光致弯曲的角度增加。在可见光下,复合薄膜的弯曲形变逐渐恢复,

但是随着 SMPU 含量的减少,薄膜形变恢复能力减弱。

参考文献

- [1] 王宇航,魏倩,耿子傲,等.液晶弹性体的研究进展[J].山东化工,2020,49(7):61–63.
WANG Yuhang, WEI Qian, GENG Ziao, et al. Advances in liquid crystal elastomers[J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(7): 61–63.
- [2] YE Y, GUO L, ZHONG T. A review of developments in polymer stabilized liquid crystals[J]. Polymers, 2023, 15(13). DOI:10.3390/polym15132962.
- [3] HE Y M, JIN X Y, LI Z M, et al. Research progress of electric controlled switchable glass based on liquid crystal-polymer composite[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2022, 37(8):1 052–1 063.
- [4] WU B X, LUO Z W, DENG Y, et al. Recent progress of functional mesogen-jacketed liquid crystal polymers[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2022, 37(2):169–185.
- [5] UCHIDA J, SOBERATS B, GUPTA M, et al. Advanced functional liquid crystals[J]. Advanced Materials, 2022, 34(23). DOI:10.1002/adma.202109063.
- [6] 廖聪,李闯.光响应性水凝胶的分子设计和仿生驱动[J].功能高分子学报,2023,36(3):185–202.
LIAO Cong, LI Chuang. Molecular design of photoresponsive hydrogels for biomimetic actuation[J]. Journal of Functional Polymers, 2023, 36(3):185–202.
- [7] LU B, WANG X D, KONG S W, et al. Ionic liquid-crystalline polymer-based quaternary phosphonium salt[J]. Liquid Crystals, 2019, 46(4):503–511.
- [8] SU Y M, YU T, DING Y L, et al. Preparation technology of solvent-free polyurethane: A mini-review[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2020, 39(12):2 057–2 067.
- [9] WANG J, ZHANG C, DENG Y, et al. A review of research on the effect of temperature on the properties of polyurethane foams[J]. Polymers, 2022, 14(21). DOI:10.3390/polym14214586.
- [10] SHARMA V, KUMAR P, RAINA K K, et al. Simultaneous effects of external stimuli on preparation and performance parameters of normally transparent reverse mode polymer-dispersed liquid crystals—A review[J]. Journal of Materials Science Article, 2021, 56:18 795–18 836.
- [11] WOLIŃSKI T R, MILEŃKO K, TEFELSKA M M, et al. Liquid crystals and polymer-based photonic crystal fibers[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2014, 594(1):55–62.
- [12] LI Y, YANG Z, CHEN R, et al. Submillisecond-response polymer network liquid crystal phase modulators[J]. Polymers, 2020, 12(12). DOI:10.3390/polym12122862.
- [13] ZHENG M X, ZENG M, CHEN X, et al. Structures and applications of photo-responsive shape-changing liquid crystal polymers [J]. Progress in Chemistry, 2021, 33(6):914–925.
- [14] BERFIN G, EBRU B, TUNCGOVDE E K. Liquid crystal-based elastomers in tissue engineering[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2022, 119(4):1 047–1 052.
- [15] BAI L, TANG X Q, KONG S W, et al. Main-chain ionic liquid-crystalline polymers bearing quaternary phosphonium ions[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(12):3 106–3 113.
- [16] ZENG Y, JI X M, WU W, et al. Light-switchable behavior of a microarray of azobenzene liquid crystal polymer induced by photodeformation[J]. Macromolecule Rapid Communications, 2012, 33(16):1 362–1 367.
- [17] BAO J Y, WANG Z Z, SONG C J, et al. Shape-programmable liquid-crystalline polyurethane-based multimode actuators triggered by light-driven molecular motors[J]. Advanced Materials, 2023, 35(41). DOI:10.1002/adma.202302168.