中国科学: 化学 2020 年 第 50 卷 第 5 期: 620 ~ 630
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 庆祝南京大学化学学科创立100周年专刊

基于动态C–N键的可重塑形液晶弹性体的制备及光致弯曲形变特性研究

吴忠营, 徐天驰*, 谌东中*

南京大学化学化工学院, 生命化学协同创新中心, 高分子科学与工程系及高性能高分子材料与技术教育部重点实验室, 南京 210023
*通讯作者, E-mail: xtc@nju.edu.cn; cdz@nju.edu.cn

收稿日期: 2020-01-02; 接受日期: 2020-02-24; 网络版发表日期: 2020-04-15
国家自然科学基金(编号: 21875098, 21574062)资助项目

摘要 在加热和光辐照等外界刺激下, 液晶弹性体(LCEs)可自发改变尺寸和形状, 但是基于传统共价交联的LCEs是一类热固性材料, 难以实现重塑形加工或制作复杂三维(3D)柔性致动器. 本工作中, 我们制备了通过硫醇-烯基点击反应在侧基同时引入苯甲酸对甲氧基苯酯(PB)和偶氮苯(Azo)液晶基元的聚硅氧烷侧链液晶聚合物, 再基于炔基-叠氮点击反应形成的三氮唑与烷基溴之间在加热至较高温度时高效的交叉烷基化反应形成的C–N动态共价键, 实现交联网络的重排再生并固定经单轴拉伸诱导产生的液晶基元宏观取向, 制得可重塑形的单畴液晶弹性体LCE-M薄膜. 具有光致顺反异构化转变特性的Azo基元的引入赋予LCE-M薄膜在紫外-可见光辐照下向光弯曲-伸展回复的可逆形变特点. 液晶弹性体材料取向与驱动方式的分离, 使该单畴液晶弹性体LCE-M薄膜在室温下经光辐照可反复多次稳定地驱动, 有望用于制备较快速光响应的可重塑形柔性驱动器.

关键词 液晶弹性体, 柔性驱动器, 动态共价键, 偶氮苯液晶基元, 光致形变

1 引言

液晶弹性体(LCEs)是线性液晶高分子经过一定程度的交联后获得的一类高性能材料, 同时具备弹性体的熵弹性和液晶(LC)的有序性[1~3], 可以将由光[4~6]、热[7~9]、电[10]和湿度[11,12]等外界刺激所引起的分子水平构象变化或相变快速地转化为材料的宏观形变, 成为制备聚合物柔性驱动器的理想选择[3,13]. 偶氮苯(Azo)不仅是一种广为研究、性能优异的液晶基元, 而且具有开关功能或诱导相变的光致顺-反(*cis-trans*)异构化特性. 在紫外和可见光辐照下, Azo发生可逆的*trans-cis*异构化转变, 引起液晶基元取向排列有序-无序两种状态的可逆变化, 可诱导基于Azo液晶基元的单畴取向LCEs材料发生可逆宏观形变[3,6,14~16], 在振荡器[17,18]、仿生软体机器人[19~21]、人工肌肉[22]等领域具有广阔的应用前景.

要使基于LCEs材料的结构或制件发生肉眼可见的宏观大尺度形变, 需要使交联网络内的大部分液晶基元沿同一方向取向实现单畴LCEs制备. 传统的制备单畴LCEs主要有两种方法: 原位聚合法[23]和两步交联

引用格式: Wu Z, Xu T, Chen D. Fabrication of re-shapeable liquid crystalline elastomers with dynamic C–N bonds and investigation of their reversible photoresponsive bending behaviors. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 620–630, doi: 10.1360/SSC-2020-0001

© 2020 《中国科学》杂志社

法[24]. 通过上述两类方法获得的LCEs都是永久交联网络, 虽然能够很好地固定网络内大部分液晶基元的有序排列[25], 但是其属于热固性材料, 不熔不溶, 一旦固化完全, 就无法进行再加工或重塑形[26,27]. 此外, 基于通常共价键合的这两种方法只能获得简单的平面样条或薄膜, 难以实现复杂三维(3D)形状驱动器的制备[28,29]. 基于动态共价键的新型聚合物称为类玻璃高分子(vitrimer)[30~32], 吉岩和Terentjev等[33]首先将动态共价键的概念引入LCEs中, 赋予类玻璃高分子LCEs优异的可塑形性, 发展了一种制备单畴LCEs的新方法. 利用动态共价键赋予交联网络可重排的性能, 将梯度、多区域取向与多模式驱动有效融合, 可实现复杂3D形状驱动器的制备[34,35]. 但目前大部分单畴LCEs材料的取向和驱动都是基于较高温度诱导实现的, 其相转变温度(T_i)与拓扑结构转变温度(T_v)的间隔较小, 高温下的驱动过程会触发一部分动态共价键再次发生反应, 使单畴LCEs的取向有序度降低甚至消失, 导致驱动失效, 很大程度上制约了LCEs的实际应用[36~40]. Ikeda等[41]将Azo引入基于酯基动态键的单畴LCEs中, 高温下通过酯交换反应实现单畴LCEs的重加工塑形, 室温下利用紫外辐照驱动重塑形后的单畴LCEs致动器的运动, 实现了LCEs取向与驱动方式的有效分离, 避免了传统高温驱动过程导致单畴LCEs取向消减的弊端, 可稳定、高效地反复驱动. 最近我们报道了基于肉桂酸酯动态交联的金纳米棒-液晶弹性体(GNR/LCE)的复合膜, 可进行微图案化加工并具有NIR近红外光驱动能力[42].

除了前面提到的通过酯基动态共价键实现单畴LCEs的制备, 我们注意到Drockenmuller等[43]最近报道了三氮唑与卤代烷在加热条件下的高效交叉烷基化反应. 将该反应引入LCEs中, 有望制备基于热致可逆C–N动态共价键的新型类玻璃高分子LCEs材料, 且避免了传统的酯基动态共价键制备液晶弹性体材料往往需要外加强碱类催化剂的不足. 另一方面, 巯基-烯类双键的高效点击反应广泛用于制备各类功能材料[1,26,44~47]. 我们首先通过硫醇与烯丙基醚双键的点击反应分别将苯甲酸对甲氧基苯酯液晶基元(PB)和引入叠氮端基的偶氮苯(Azo)液晶基元侧挂到聚巯丙基甲基硅氧烷(PMMS)的侧链中, 通过调节两种单体的初始投料比, 制得同时引入PB和Azo两种液晶基元的线性侧链聚硅氧烷液晶聚合物PMMS-*g*-(PB$_{0.8}$-*ran*-Azo$_{0.2}$). 然后利用侧链上的叠氮基团(–N$_3$)与交联剂4-溴丁基-4-炔酸酯(Br-yne-Linker)的炔基之间的高效点击反应, 制备以1,2,3-环三氮唑为交联点且悬垂溴代烷基团的多畴液晶弹性体LCE-P. 基于C–N键的类玻璃高分子LCEs的制备过程反应路径如图1所示. 随后通

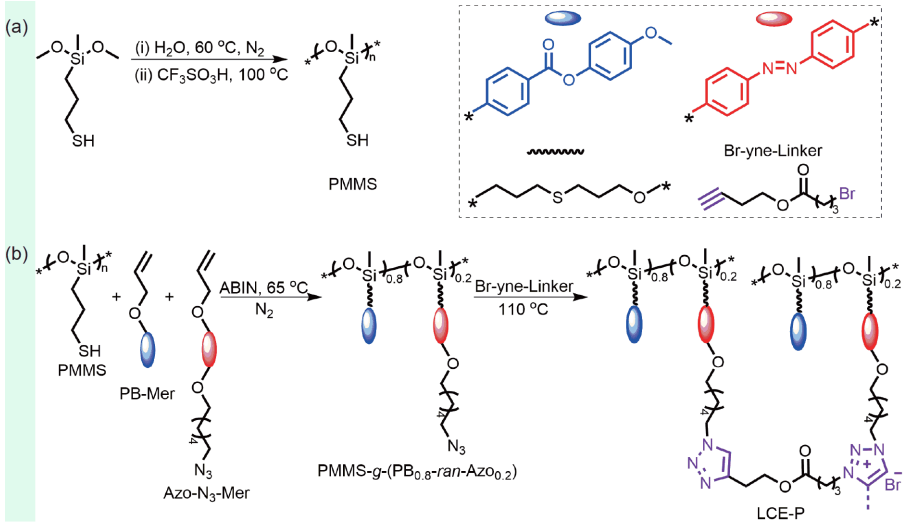


图 1　聚巯丙基甲基硅氧烷(PMMS) (a), 侧链同时引入苯甲酸对甲氧基苯酯(PB)、偶氮苯(Azo)两种液晶基元的线性聚硅氧烷侧链液晶聚合物PMMS-*g*-(PB$_{0.8}$-*ran*-Azo$_{0.2}$)的合成路线以及多畴液晶弹性体LCE-P薄膜的制备反应示意图(b) (网络版彩图)

Figure 1　Synthesis routes for (a) poly(3-mercaptopropylmethylsiloxane) (PMMS) with thiol side-groups, and (b) the linear side-chain liquid crystalline polysiloxane PMMS-*g*-(PB$_{0.8}$-*ran*-Azo$_{0.2}$) containing both phenyl benzoate (PB) and azobenzene (Azo) mesogens and the schematic reaction for the preparation of polydomain liquid crystalline elastomer LCE-P thin films (color online).

过单轴拉伸实现液晶基元的宏观取向, 加热至110℃基于动态C–N键高效的交叉烷基化反应实现LCE-P内部拓扑网络的重排再生, 降温后使液晶基元的宏观取向固定在交联网络内, 获得单畴态液晶弹性体薄膜LCE-M. 具有光致顺反异构化转变的Azo液晶基元的引入赋予LCE-M在室温下呈现紫外-可见光照下的向光弯曲-伸展可逆形变光响应特性和可重塑形的特点. 通过使LCEs的取向与驱动方式分离开来, 所制备的基于C–N动态共价键的液晶弹性体材料可望用于新型柔性驱动器的制备.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷(95%)、1,6-二溴己烷(97%)、3-溴丙烯(98%)、丙烯酸(99%)、*N,N*-二环己基碳二亚胺(DCC) (99%)、偶氮二异丁腈(AIBN) (99%)以及4-二甲氨基吡啶(DMAP) (99%)购自阿拉丁公司. 4-乙酰氨基苯酚(99%)、亚硝酸钠(99%)、对苯二酚(99%)、对羟基苯甲酸(99%)、4-甲氧基苯酚(99%)、叠氮化钠(≥99%), 碳酸钾(分析纯)以及苯酚(≥99%)购自上海百灵威科技有限公司. 分析纯溶剂乙酸乙酯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮以及石油醚购买后直接使用. 分析纯溶剂二氯甲烷(DCM)和甲苯在使用前在氮气环境下利用金属钠进行减压蒸馏干燥, 重蒸后的溶剂存放于干燥器中.

柱色谱所使用的是200~300目的硅胶, 通过紫外灯或碘缸显色观察. 反应通过薄板层析色谱(TLC)配合以紫外灯监测. ^{1}H和^{13}C NMR测试在400 MHz核磁共振仪(型号: AVANCE AV III, 德国Bruker公司)上测得, 使用$CDCl_3$或者DMSO-d_6作为溶剂, 四甲基硅烷(TMS, δ=0)作为内标参照. 红外光谱用Nexus 870型光谱仪(美国Nicolet公司)测得, 以透射模式对液晶弹性体薄膜进行傅里叶变换红外分析. 旋涂聚合物薄膜的紫外-可见UV-Vis吸收光谱采用UV-3600紫外可见分光光度计(日本岛津)测定. 实验所得聚合物的数均分子量($M_{n,GPC}$)及分子量分布(M_w/M_n)都通过Viscotek TDA-max凝胶渗透色谱仪(GPC, 英国Malvern公司)测定, 配备有TDA305示差折光检测器, 一根TGard保护柱, 以及T4000和T2500两根测试柱, 可测定的分子量范围是5×10^2~5×10^5 g/mol. 测试时以四氢呋喃(THF)为流动相, 温度为35℃, 流速为1.0 mL/min. 样品通过Malvern自动进样器进样, 测试结果以聚苯乙烯(PSt)为标样进行相对分子量标定. 热分析采用Mettler-Toledo DSC1示差扫描量热仪(瑞士METTLER公司)测定, 氮气氛围, 升温速率为10℃/min, 温度采用标样金属In校正, 采用铝制坩埚, 加盖, 压盖机封口, 样品用量约15 mg. 液晶弹性体光学织构分析使用带Leitz-350热台和照相设备的PM6000型偏光显微镜进行观察或拍照. 液晶弹性体(尺寸: 20 mm×5 mm)的热机械性能通过Q800动态热机械分析仪(DMA, 美国TA公司)进行测定, 温度范围为30~140℃, 拉伸加载速率为0.1 N/min (可视为准静态). 液晶弹性体的光辐照实验需要的光源由配备365或450 nm滤波片的高压氙汞光源(CHF-XM-500W, 中国)提供.

2.2 两种不同液晶基元烯丙氧基单体的合成

不同液晶基元烯丙氧基单体的详细合成步骤及其中间体表征请见网络版补充材料.

2.2.1 单体4-(烯丙氧基)苯甲酸对甲氧基苯酯(PB-Mer)的合成

从对羟基苯甲酸出发, 单体4-(烯丙氧基)苯甲酸对甲氧基苯酯(PB-Mer)的合成如反应路线S1 (网络版补充材料)所示. 单体产率为43.1%, 核磁氢谱表征结果: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.11 (d, 2H,), 7.09 (d, 2H), 6.98 (m, 4H), 6.07 (m, 1H), 5.48 (d, 1H), 5.32 (d, 1H), 4.63 (d, 2H), 3.85 (s, 3H).

2.2.2 引入叠氮端基的偶氮苯介晶基元单体Azo-N_3-Mer的合成

引入叠氮端基的偶氮苯介晶基元单体4-(6-叠氮己氧基)-4′-烯丙氧基偶氮苯(Azo-N_3-Mer)的合成如反应路线S2所示. 单体产率为73.0%, 核磁氢谱表征结果: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.87 (d, 4H), 7.08~6.96 (m, 4H), 6.16~6.03 (m, 1H), 5.48 (d, 1H), 5.32 (d, 1H), 4.63 (d, 2H), 4.05 (t, 2H), 3.31 (t, 2H), 1.89~1.79 (m, 4H), 1.69~1.43 (m, 4H).

2.3 液晶弹性体的制备

2.3.1 聚巯丙基甲基硅氧烷(PMMS)的合成

前驱体聚合物聚巯丙基甲基硅氧烷(PMMS)的合

成参照文献步骤进行[48]. 在50 mL单口瓶中, 加入20 mL去离子水, 置于冰盐浴中使反应体系冷却至0℃, 在磁力搅拌下, 通过恒压滴液漏斗将3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷(13 mL, 72.1 mmol)缓慢滴加到反应瓶中. 将上述反应液升温至60℃并继续反应4 h. 反应结束后通过旋转蒸发除去体系中的水和甲醇, 随后加入三氟甲基磺酸(1 mL, 11.3 mmol). 将上述反应液升温至100℃并继续反应24 h. 降至室温后, 往反应瓶中加入乙醚(100 mL), 转入分液漏斗多次水洗直至中性(pH=7). 有机相利用无水Na_2SO_4干燥, 抽滤, 旋转蒸发至干, 得到白色蜡状聚巯丙基甲基硅氧烷(PMMS) (10.35 g, 79.6%). $M_{n,GPC}$=4500 g/mol, PDI=1.55. 所制得PMMS的核磁氢谱请见图S6 (网络版补充材料).

2.3.2 侧链同时引入苯甲酸对甲氧基苯酯(PB)和偶氮苯(Azo)两种液晶基元的线性聚硅氧烷侧链液晶聚合物的合成

在10 mL的Schlenk瓶中加入PMMS (140.0 mg, 1.1 mmol)、PB-Mer (245.3 mg, 8.6 mmol)、Azo-N_3-Mer (81.9 mg, 2.2 mmol)、AIBN (10.0 mg, 0.06 mmol)以及无水甲苯(3 mL), 橡胶塞封口后进行三次冻抽-通氮-解冻循环. 将该反应瓶转移到65℃的恒温油浴中反应24 h. 到达指定聚合时间后, 将反应瓶用冰盐浴冷却, 打开反应瓶, 加入少量甲苯(2 mL)稀释反应液, 然后缓慢滴加到大量石油醚(200 mL)中沉淀出聚合物. 经抽滤后再在35℃真空烘箱中干燥至恒重, 得到同时引入PB和Azo两种液晶基元的线性聚硅氧烷侧链液晶聚合物387.8 mg, 收率为83.0%. 该侧链液晶聚合物相当于侧挂PB和Azo两种液晶基元的聚硅氧烷无规接枝共聚物, 由其投料比决定的组成为PMMS-*g*-($PB_{0.8}$-*ran*-$Azo_{0.2}$). GPC表征其数均分子量$M_{n,GPC}$=11400 g/mol, PDI=1.55. 其核磁氢谱请见图S7.

2.3.3 多畴液晶弹性体LCE-P薄膜的制备

10 mL单口瓶中, 加入线性聚硅氧烷侧链液晶聚合物PMMS-*g*-($PB_{0.8}$-*ran*-$Azo_{0.2}$) (430.0 mg), 交联剂Bryne-Linker (10.0 mg, 0.05 mmol)以及无水甲苯(3 mL), 在磁力搅拌下充分溶解后, 将反应液转移到聚四氟乙烯(PTFE)模具(4.0 cm长×2.0 cm宽×2.0 cm深)中. 然后整体转移至60℃烘箱中干燥12 h, 再升温至110℃反应24 h. 待冷却至室温后将聚合物薄膜从PTFE模具剥离, 获得多畴液晶弹性体薄膜LCE-P.

2.3.4 取向的单畴态液晶弹性体薄膜LCE-M试样的制作

将上述获得的多畴液晶弹性体薄膜LCE-P裁剪成长条状样条(1.8 cm长×0.4 cm宽×60.0 μm厚), 置于110℃热台上加热, 沿样品长轴方向将薄膜缓慢拉伸至初始长度的120%, 样品两端通过燕尾夹固定在玻璃基板上, 置于110℃恒温烘箱中保持24 h. 待冷却至室温后, 从玻璃基板表面剥离即得到单畴态液晶弹性体薄膜试样LCE-M.

3 结果与讨论

3.1 聚硅氧烷无规接枝侧链液晶聚合物PMMS-*g*-($PB_{0.8}$-*ran*-$Azo_{0.2}$)的结构表征

通过对比两种单体PB-Mer和Azo-N_3-Mer以及聚合物PMMS-*g*-($PB_{0.8}$-*ran*-$Azo_{0.2}$)三者的核磁氢谱可以看出, 在硅氢加成反应后, 液晶单体PB-Mer (图S2)和Azo-N_3-Mer (图S5)在δ 5.32~5.48的端烯基的质子氢在无规接枝共聚物PMMS-*g*-($PB_{0.8}$-*ran*-$Azo_{0.2}$)的核磁氢谱(图S7)上已完全消失, 而PB与Azo液晶基元位于δ 6.90~8.00范围的芳环质子氢完好存在, 表明PB-Mer和Azo-N_3-Mer两种液晶单体都成功接枝到PMMS骨架上. 与单体相比, 聚合物PMMS-*g*-($PB_{0.8}$-*ran*-$Azo_{0.2}$)核磁谱图上对应的峰变宽, 这是聚合使得质子峰发生微小的迁移导致的. 根据核磁氢谱中分别归属于PB和Azo液晶基元的特征质子的化学位移峰的积分面积比求得两种单体单元的接枝比为4:1, 与接枝反应初始投料比相当一致, 表明硫醇-烯基点击反应几乎定量地高效率进行.

线性聚硅氧烷侧链液晶聚合物PMMS-*g*-($PB_{0.8}$-*ran*-$Azo_{0.2}$)与多畴液晶弹性体薄膜LCE-P的红外光谱(FTIR)对比如图2所示. 从图中可看出, 两者共有的峰包括: 1733 cm^{-1}处羰基C=O的非对称振动峰, 1504 cm^{-1}处的苯环骨架振动峰, 1451 cm^{-1}处亚甲基–CH_2–的变形振动峰, 1153 cm^{-1}处醚键C–O–C的不对称伸缩振动峰, 841和826 cm^{-1}处苯环Ar–H的面外弯曲振动峰. PMMS-*g*-($PB_{0.8}$-*ran*-$Azo_{0.2}$)在2109 cm^{-1}处的吸收峰为叠氮基团(–N_3)的特征吸收峰, 而在LCE-P中该振动峰消失. 因此, 在110℃加热条件下, PMMS-

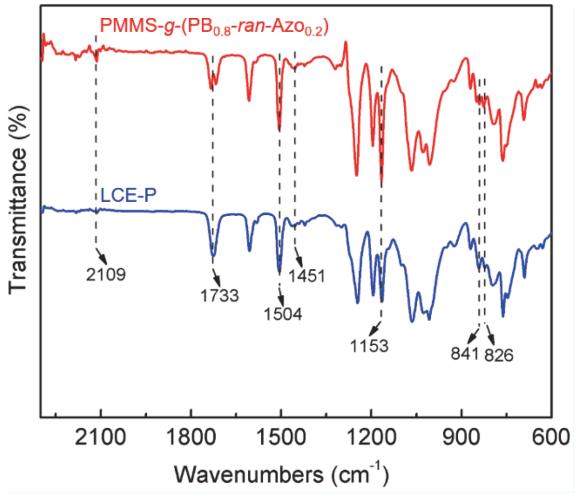


图 2　线性聚硅氧烷侧链液晶聚合物PMMS-*g*-(PB$_{0.8}$-*ran*-Azo$_{0.2}$)与多畴液晶弹性体薄膜LCE-P的红外光谱对比(网络版彩图)

Figure 2　FTIR spectra comparison of the linear side-chain liquid crystalline polysiloxane PMMS-*g*-(PB$_{0.8}$-*ran*-Azo$_{0.2}$) and polydomain liquid crystalline elastomer LCE-P thin film sample (color online).

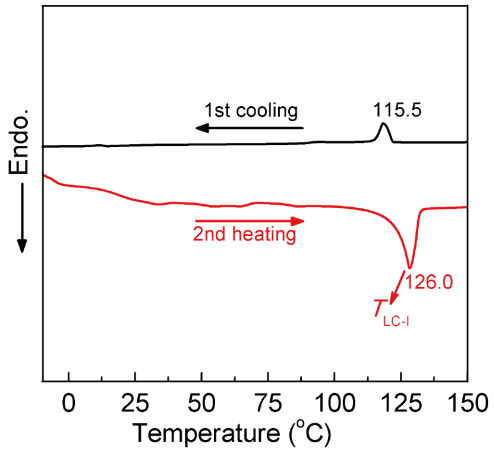


图 3　多畴液晶弹性体薄膜LCE-P第一次降温和第二次升温DSC曲线(网络版彩图)

Figure 3　DSC curves of polydomain liquid crystalline elastomer LCE-P during the first cooling and second heating scans at a rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere (color online).

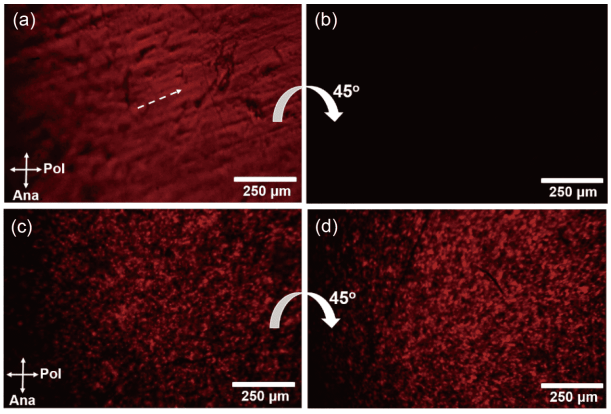


图 4　薄膜LCE-M单轴拉伸方向与偏振片呈45° (a)和0° (b)的偏光照片; 多畴薄膜LCE-P在初始状态(c)和顺时针旋转45° (d)的偏光照片. Pol: 起偏器偏振方向, Ana: 检偏器偏振方向, 标尺: 250 μm. 白色虚线箭头代表薄膜LCE-M的单轴拉伸方向(网络版彩图)

Figure 4　POM images of the uniaxially stretched LCE-M film with the stretching direction at an angle of either (a) 45° or (b) 0° to the polarizer. POM images of the polydomain LCE-P film at (c) the initial state, and (d) after rotating clockwise a 45° angle to the initial state. Pol: polarizer, Ana: analyzer, scale bar: 250 μm. The white dashed arrow indicating the uniaxial stretching direction for the LCE-M film (color online).

g-(PB$_{0.8}$-*ran*-Azo$_{0.2}$)中–N$_3$与交联剂Br-yne-Linker中炔基(–C≡H)发生高效的点击反应, 转变成以1,2,3-三氮唑溴镓盐为交联点的多畴液晶弹性体LCE-P. 上述FTIR图谱对比从功能团反应角度部分证实了LCE-P薄膜内动态共价交联网络结构的形成.

3.2　液晶弹性体薄膜的热性质与相转变分析

首先采用差示扫描量热法(DSC)研究LCE-P多畴液晶弹性体薄膜的热性质. 我们采用瑞士METTLER公司Mettler-Toledo DSC1测试, 恒定氮气流速下升温和降温速率均设定为10℃/min, 第一次升温至清亮点以上消除热历史, 采用第一次降温和第二次升温过程的DSC曲线进行分析. 从图3可以看出, LCE-P从液晶态向各向同性态转变的温度(T_{LC-I})为126.0℃. 另外, LCE-P的玻璃化转变温度(T_g)在室温以下, 薄膜具有良好的柔韧性, 且在较宽的温度范围内保持稳定的液晶性.

利用偏光显微镜(POM)可以给出LCE薄膜取向与否乃至其取向方向的直观观察与对比判断. 如图4(a)所示, 当单轴拉伸所得LCE-M的取向方向与处于正交的偏振片呈45°夹角时, 视野最亮. 液晶弹性体薄膜在载物台上顺时针旋转, 视野中的画面出现明显的明暗交替变化. 当薄膜旋转45°使单轴拉伸方向与某一偏振片方向平行时, 视野呈现全黑状态(图4(b)). 这一明暗变化是单畴液晶弹性体的典型特征, 表明薄膜LCE-M内液晶基元的单轴宏观取向. 而未经过单轴拉伸取向的薄膜LCE-P, 其网络内部的液晶基元排布是多畴无序的, 偏光照片呈现沙粒状织构(图4(c)), LCE-P液晶

弹性体薄膜的织构随载物台旋转也基本没有变化(图4(d)). 当热台温度升至140℃ (高于T_{LC-I})时, 薄膜LCE-P的液晶织构消失, 呈现各向同性全黑视野(图S8). 可见, 在较高温度(110℃)下的单轴拉伸成功实现了液晶弹性体交联网络内液晶基元的宏观取向, 制得单畴态液晶弹性体LCE-M薄膜.

图5给出了加热条件(110℃)下单轴拉伸制备单畴液晶弹性体薄膜LCE-M及其通过交叉烷基化反应形成动态C–N共价键交联示意图. 在110℃下, 多畴液晶弹性体LCE-P薄膜内通过三氮唑与烷基溴之间的交叉烷基化反应, 实现基于动态C–N共价键的网络结构重组与交联再建. 与此同时, 对其进行单轴拉伸实现交联网络结构内液晶基元的取向. 当温度降至室温或更低, 该重排后的交联网络成功固定薄膜内液晶基元的取向, 获得单畴态液晶弹性体薄膜LCE-M. 动态C–N共价键的引入, 赋予交联网络重组再交联特性, 因此, 可以通过先交联后取向实现单畴液晶弹性体的制备, 无需对反应温度、催化剂用量以及反应时间等参数进行烦琐的严格控制, 克服了经典Finkelmann两步法制备路径存在的成功率低、操作复杂等不足[49], 并为液晶弹性体材料的多次再循环利用创造了条件.

3.3　单畴液晶弹性体薄膜LCE-M的机械力学性能分析

采用动态热机械分析仪(DMA)的恒温定速模式对单畴液晶弹性体薄膜LCE-M样条 (20 mm×5 mm)进行机械力学性能测试, 采用悬挂拉伸夹具, 所有测试的拉伸方向都沿薄膜样条的取向方向, 拉伸力速率为0.1 N/min. 薄膜试样在液晶相30、90℃和各向同性相130和140℃温度时的应力-应变曲线如图6所示. 采用切线法求得其在30、90、130、140℃下的杨氏模量分别为2.07、0.72、0.051、0.026 MPa, 表明随着温度升高, 液晶弹性体的杨氏模量(热机械强度)相应降低, 当高于液晶相清亮点转变温度(T_{LC-I}=126.0℃)时, 其杨氏模量迅速下降, 也反映其相变特征.

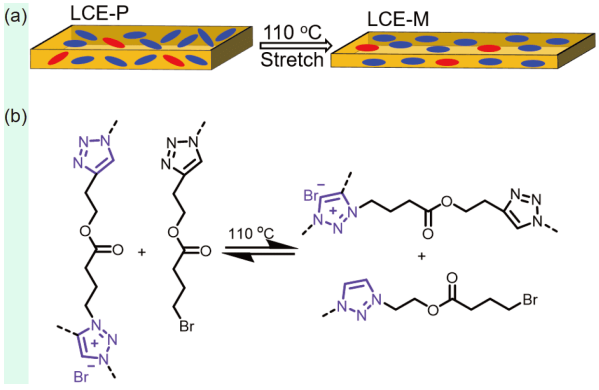


图 5　(a) 单轴拉伸制备单畴取向LCE-M薄膜示意图; (b) 110℃下发生三氮唑与烷基溴之间的交叉烷基化反应形成动态C–N共价键交联(网络版彩图)

Figure 5　(a) Illustration of uniaxially stretching at 110 °C for the preparation of mono-domain LCE-M films. (b) The formation of dynamic C–N crosslinks at 110 °C via transalkylation reaction between the triazole and alkyl bromide groups (color online).

3.4　聚硅氧烷侧链偶氮苯液晶无规共聚物固态薄膜的紫外-可见光响应

众所周知, 偶氮苯Azo液晶基元存在顺式(*cis*)和反式(*trans*)两种构型, *trans*-Azo吸收365 nm左右的紫外光转变为*cis*-Azo结构, 而*cis*-Azo吸收450 nm附近的可见光转变为*trans*-Azo结构. 我们将溶于甲苯的聚硅氧烷侧链偶氮苯液晶无规共聚物PMMS-*g*-(BP$_{0.8}$-*ran*-Azo$_{0.2}$)溶液旋涂于石英玻片表面, 通过紫外-可见(UV-vis)吸收光谱考察其固态薄膜在365 nm的紫外光和450 nm的可见光辐照下的*trans-cis*构型转变情况, 这一转变构成相应液晶弹性体材料光致弯曲形变的基础.

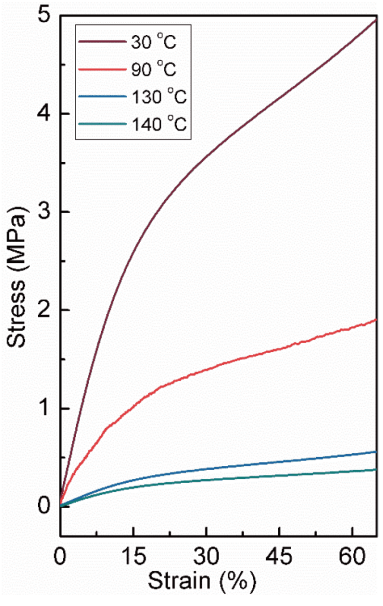


图 6　单畴液晶弹性体LCE-M薄膜在30、90、130、140℃温度下的应力-应变曲线(网络版彩图)

Figure 6　Stress-strain diagram of the monodomain LCE-M films measured at temperatures of 30, 90, 130, and 140 °C (color online).

如图7(a)所示, 随着365 nm紫外光的辐照, 360 nm左右对应*trans*-Azo结构的π-π*吸收峰强度逐渐降低, 450 nm归属于*cis*-Azo结构的n-π*吸收峰强度相应地逐渐增加, 这一吸收强度变化意味着在紫外光照下, 固态薄膜内*trans*-Azo液晶基元逐渐转变为*cis*-Azo结构. 辐照90 s后, UV-Vis吸收光谱保持不变, Azo达到*trans*-*cis*相对含量稳定不变的光稳态. 随后, 采用450 nm的可见光照射上述已经达到光稳态的固态薄膜, 考察*cis*-Azo结构回复至*trans*-Azo液晶基元结构的转换效率. 随着450 nm可见光的照射, 360 nm左右的π-π*吸收峰强度逐渐升高, 450 nm左右的n-π*吸收峰强度逐渐降低, 50 s后恢复至薄膜的初始吸收强度且不再变化(图7(b)). 因此, 365 nm紫外光和450 nm可见光辐照可快速诱导固态薄膜内Azo液晶基元发生高效率的可逆*trans*-*cis*构型转变.

3.5 单畴液晶弹性体LCE-M薄膜的自修复性能考察

自修复能力是基于动态共价交联LCEs材料特有的性质之一. 我们首先用刀片在LCE-M薄膜上划一道穿透薄膜一半深度的划痕(图8(a)), 然后将其紧贴置于载玻片上. 随后, 通过热台将负载薄膜的载玻片加热至110℃ (仍低于材料的$T_{LC\text{-}I}$), 记录薄膜在110℃下放置1 h和3 h的表面状态如图8(a)所示. 可以看出, 在经3 h修复后薄膜表面划痕只有很浅的痕迹, 直观表明其相当好的自修复能力.

为进一步考察修复后薄膜的强度及交联情况等相关性质变化, 我们另取LCE-M薄膜试条, 用刀片将其一截两断, 并将切断的薄膜置于两载玻片之间使其断面紧密接触, 通过燕尾夹固定载玻片两端, 随后转入110℃的烘箱中放置8 h. 待降低至室温后, 即得到再生薄膜LCE-MR (图8(b)). 修复再生薄膜LCE-MR的负重实验在承受10 g砝码载重情况下不会断裂(图8(c)), 表明修复后的薄膜仍具有较高的强度. 且该再生薄膜LCE-MR在DMF溶剂中浸泡充分的时间只有轻微溶胀, 并没有断裂或者溶解等迹象(图8(d)). 因此, 在室温条件下, 动态C–N共价键能够稳定存在, 使薄膜内具有足够强度的动态共价交联网络, 赋予薄膜优异的抗溶胀性; 在加热至较高温度时, 动态C–N共价键高效的交叉烷基化反应实现薄膜内动态共价交联网络的快速重排, 从而赋予薄膜材料相当优异的自修复能力.

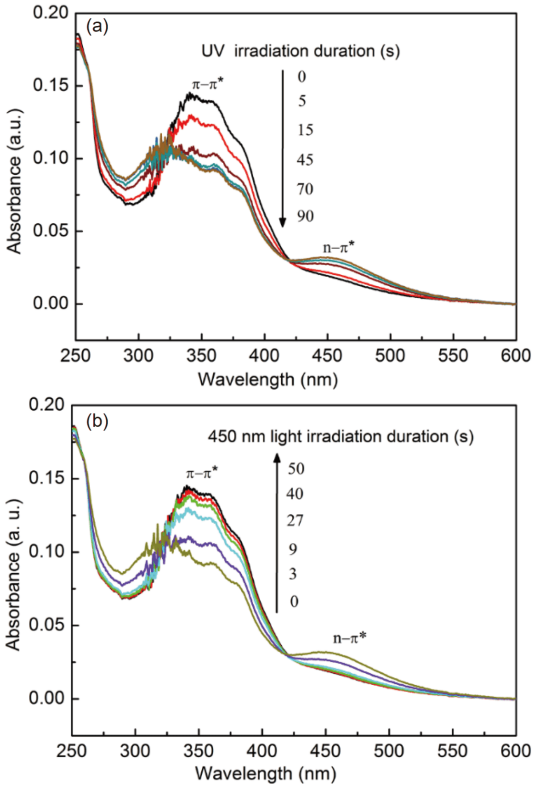


图 7 聚硅氧烷侧链偶氮苯液晶无规共聚物PMMS-*g*-($BP_{0.8}$-*ran*-$Azo_{0.2}$)的旋涂薄膜在(a) 365 nm紫外光辐照下的紫外-可见吸收光谱随时间演进变化; 对紫外光照达到光稳态的固态薄膜采用450 nm可见光照射的紫外-可见吸收光谱回复情况(b)(网络版彩图)

Figure 7 UV-Vis absorption spectra evolution of spin-coated polysiloxane random copolymer with azobenzene side-chain groups of PMMS-*g*-($BP_{0.8}$-*ran*-$Azo_{0.2}$) films under (a) 365 nm UV irradiation, and (b) 450 nm visible light irradiation after reaching the photostationary state for different irradiation time (color online).

3.6 单畴液晶弹性体LCE-M薄膜的光响应可逆弯曲形变

采用带有365或450 nm滤光片的高压氙汞光源对单畴液晶弹性体LCE-M薄膜在室温下进行辐照, 研究其在紫外以及可见光辐照下形状和尺寸的变化. 如图9(a)所示, 沿长轴拉伸取向的单畴液晶弹性体LCE-M薄膜样条起始时处于平整状态, 在365 nm紫外光辐照下, 薄膜朝光源入射方向弯曲, 辐照结束在黑暗环境中, 薄膜仍保持弯曲状态. 随后, 在450 nm可见光照射下弯曲薄膜试样迅速伸直到初始平整状态. 在365 nm紫外光照下, 激发Azo液晶基元发生由棒状*trans*构型向弯曲V形*cis*构型的转变, 该分子水平的构型变化将引起单畴取向的液晶弹性体材料产生宏观尺

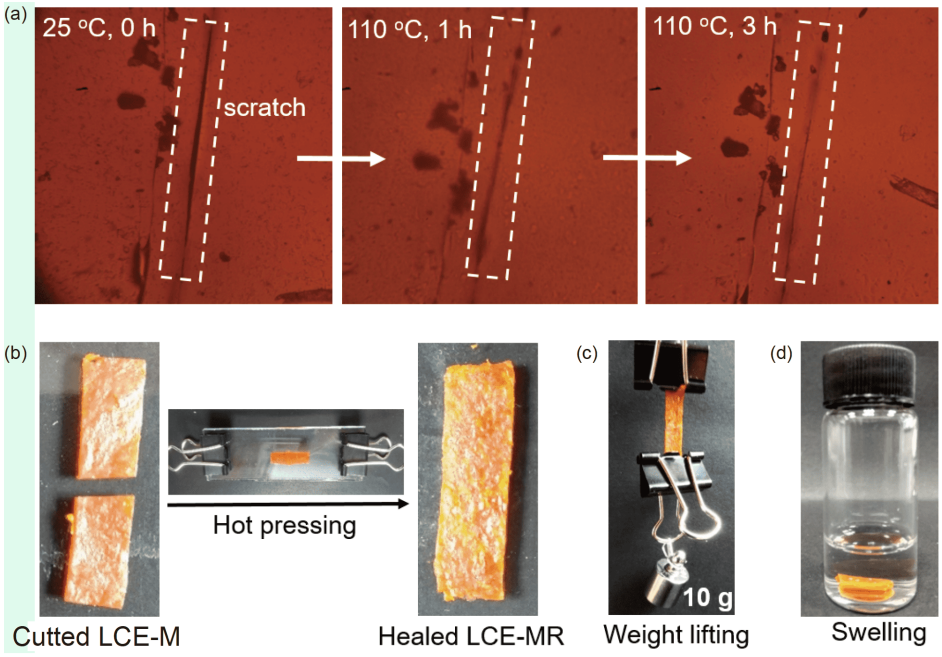


图 8　(a) 在110℃下单畴液晶弹性体LCE-M薄膜表面划痕的修复过程; (b) 被切断的LCE-M薄膜样条通过热压(110℃)处理得到表面无裂痕的再生薄膜LCE-MR; (c) 再生的LCE-MR薄膜负载重物实验(砝码规格: 10 g), 以及(d) DMF溶剂浸泡的修复样条耐溶剂性考察(网络版彩图)

Figure 8　(a) Recording the scratch self-healing process of the LCE-M film at 110 °C. (b) The regeneration of a self-healed film LCE-MR from the cutted LCE-M film sample through a hot pressing process at 110 °C. (c) Demonstrating the weight lifting with a balancing weight of 10 g, and (d) a solvent resistance experiment immersed in DMF for the regenerated LCE-MR film samples (color online).

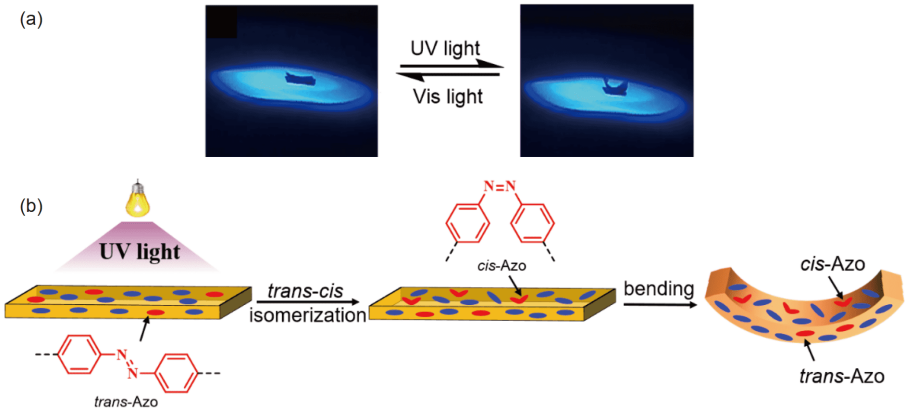


图 9　引入Azo液晶基元的单畴液晶弹性体LCE-M薄膜在365 nm紫外光及450 nm可见光照射下, 发生向光弯曲-伸展可逆形变的实物演示(a)和向光弯曲的分子机理示意图(b) (网络版彩图)

Figure 9　(a) The Azo-containing monodomain LCE-M films under irradiation of 365 nm UV and 450 nm visible light, practical demonstration of bending to the incident light direction-recovered extending reversible photoresponse. (b) Illustration of the molecular mechanism for bending towards the incident light direction (color online).

寸收缩. 此外, 由于Azo液晶基元对光的吸收以及紫外光很有限的穿透厚度, 因此只有薄膜样条表层的Azo基元在紫外光激发下发生*trans-cis*构型转变, 同时诱导表层的苯甲酸苯基酯PB液晶基元一起发生等温液晶相-各向同性相(LC-I)的相转变, 而下层薄膜内液晶基元的有序排列保持不变, 因此, 只有薄膜样条表层部分发生收缩形变, 从而导致单畴液晶弹性体LCE-M薄膜发生显著的向光弯曲形变(图9(b)). 而再以450 nm

可见光照射则使得*cis*-Azo再次回复到原来的热稳态*trans*-Azo构型，弯曲的LCE-M薄膜在外观上也又回复到初始的平整状态.

在紫外光照下单畴液晶弹性体LCE-M薄膜样条的可逆弯曲形变过程如网络版补充材料的视频记录(视频S1)，我们基于视频记录计算了薄膜样条的弯曲角θ随紫外光辐照时间的变化，结果如图10所示，其中θ是水平方向l_1与薄膜样条某一时刻弯曲点切线方向l_2的夹角(图10内插图片). 从图10可看出，紫外光辐照75 s后，薄膜样条产生肉眼可见的向光弯曲形变，随后加速弯曲，至350 s以上达到最大弯曲程度，最大的弯曲角θ达73.7°.

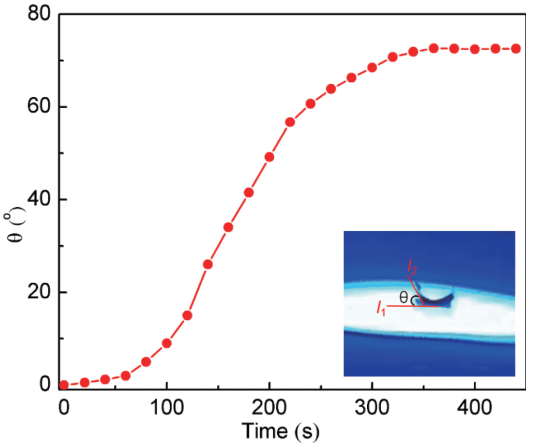


图 10 在365 nm紫外光照下，单畴液晶弹性体LCE-M薄膜弯曲角θ随辐照时间的变化(网络版彩图)

Figure 10 Change of bending angel θ of the monodomain LCE-M films under 365 nm UV light as a function of irradiation time (color online).

4 结论

同时引入PB与Azo两种侧链液晶基元，我们成功制备了以聚硅氧烷(PMMS)为主链骨架的多畴态液晶弹性体LCE-P，通过在加热条件下的单轴拉伸实现薄膜内液晶基元的宏观取向，基于点击反应生成的三氮唑与烷基溴之间在较高温度下的交叉烷基化反应构建的动态C–N共价键实现共价交联网络的重排再生，获得单畴态液晶弹性体LCE-M薄膜. 动态C–N共价键赋予LCE-M多次重取向和再交联能力，也表现出可重塑形性和相当优异的自修复性能. 具有光致*trans-cis*顺反异构化转变Azo偶氮液晶基元的引入则赋予LCE-M薄膜在室温紫外-可见光辐照下向光弯曲-伸展回复的可逆形变能力. 通过液晶弹性体材料取向与驱动方式的完全分离，室温辐照可反复多次、稳定驱动单畴态液晶弹性体LCE-M薄膜，有望用于制备需长期稳定工作的高性能光响应柔性驱动器，促进液晶弹性体材料在智能形变致动器等领域的实际应用.

补充材料

本文的补充材料见网络版http://chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据，作者对其学术质量和内容负责.

致谢 感谢南京大学化学化工学院公共仪器中心在分析测试上提供的支持.

参考文献

1 Wang M, Sayed SM, Guo LX, Lin BP, Zhang XQ, Sun Y, Yang H. *Macromolecules*, 2016, 49: 663–671
2 Ohm C, Brehmer M, Zentel R. *Adv Mater*, 2010, 22: 3366–3387
3 Ikeda T, Mamiya J, Yu Y. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 506–528
4 Kang HS, Lee S, Choi J, Lee H, Park JK, Kim HT. *ACS Nano*, 2015, 9: 9837–9848
5 Ube T, Takado K, Ikeda T. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 8006–8009
6 Cheng Z, Ma S, Zhang Y, Huang S, Chen Y, Yu H. *Macromolecules*, 2017, 50: 8317–8324
7 Naciri J, Srinivasan A, Jeon H, Nikolov N, Keller P, Ratna BR. *Macromolecules*, 2003, 36: 8499–8505
8 Elias AL, Harris KD, Bastiaansen CWM, Broer DJ, Brett MJ. *J Mater Chem*, 2006, 16: 2903–2912
9 Jiang Y, Cong Y, Zhang B. *New J Chem*, 2016, 40: 9352–9360

10 Xiao P, Yi N, Zhang T, Huang Y, Chang H, Yang Y, Zhou Y, Chen Y. *Adv Sci*, 2016, 3: 1500438
11 de Haan LT, Verjans JMN, Broer DJ, Bastiaansen CWM, Schenning APHJ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 10585–10588
12 Qin C, Feng Y, An H, Han J, Cao C, Feng W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 4066–4073
13 Niu H, Wang Y, Wang J, Yang W, Dong Y, Bi M, Zhang J, Xu J, Bi S, Wang B, Gao Y, Li C, Zhang J. *RSC Adv*, 2018, 8: 4857–4866
14 Ikeda T, Mamiya J-I, Yu Y. *Angew Chem*, 2007, 119: 512–535
15 Ube T, Ikeda T. *Angew Chem*, 2014, 126: 10456–10465
16 White TJ, Broer DJ. *Nat Mater*, 2015, 14: 1087–1098
17 Larson C, Peele B, Li S, Robinson S, Totaro M, Beccai L, Mazzolai B, Shepherd R. *Science*, 2016, 351: 1071–1074
18 Wani OM, Zeng H, Priimagi A. *Nat Commun*, 2017, 8: 15546
19 Yamada M, Kondo M, Mamiya J, Yu Y, Kinoshita M, Barrett CJ, Ikeda T. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4986–4988
20 Zeng H, Wani OM, Wasylczyk P, Priimagi A. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 1700224
21 Cheng F, Yin R, Zhang Y, Yen CC, Yu Y. *Soft Matter*, 2010, 6: 3447–3449
22 Buguin A, Li MH, Silberzan P, Ladoux B, Keller P. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1088–1089
23 Broer DJ, Boven J, Mol GN, Challa G. *Makromol Chem*, 1989, 190: 2255–2268
24 Küpfer J, Finkelmann H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1991, 12: 717–726
25 Zeng H, Wani OM, Wasylczyk P, Kaczmarek R, Priimagi A. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701814
26 Wang L, Liu W, Guo LX, Lin BP, Zhang XQ, Sun Y, Yang H. *Polym Chem*, 2017, 8: 1364–1370
27 Wang M, Lin BP, Yang H. *Nat Commun*, 2016, 7: 13981
28 Ware TH, McConney ME, Wie JJ, Tondiglia VP, White TJ. *Science*, 2015, 347: 982–984
29 Chen Q M, Yang Y, Wei Y, Ji Y. *Acta Polym Sin*, 2019, 50: 451–468 (in Chinese) [陈巧梅, 杨洋, 危岩, 吉岩. 高分子学报, 2019, 50: 451–468]
30 Zhang X. *Acta Polym Sin*, 2016, 47: 685–687 (in Chinese) [张希. 高分子学报, 2016, 47: 685–687]
31 Pei Z, Yang Y, Chen Q, Wei Y, Ji Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 156–160
32 Li Z, Yang Y, Wang Z, Zhang X, Chen Q, Qian X, Liu N, Wei Y, Ji Y. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 6740–6746
33 Pei Z, Yang Y, Chen Q, Terentjev EM, Wei Y, Ji Y. *Nat Mater*, 2014, 13: 36–41
34 Yang Y, Pei Z, Li Z, Wei Y, Ji Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2118–2121
35 Li Z, Zhang X, Wang S, Yang Y, Qin B, Wang K, Xie T, Wei Y, Ji Y. *Chem Sci*, 2016, 7: 4741–4747
36 Chen Q, Wei Y, Ji Y. *Chin Chem Lett*, 2017, 28: 2139–2142
37 Pritchard RH, Redmann AL, Pei Z, Ji Y, Terentjev EM. *Polymer*, 2016, 95: 45–51
38 Yang Y, Zhang X Q, Wei Y, Ji Y. *Acta Polym Sin*, 2017, 48: 1662–1667 (in Chinese) [杨洋, 张锡奇, 危岩, 吉岩. 高分子学报, 2017, 48: 1662–1667]
39 Chen Q, Li Y, Yang Y, Xu Y, Qian X, Wei Y, Ji Y. *Chem Sci*, 2019, 10: 3025–3030
40 Yang Y, Terentjev EM, Zhang Y, Chen Q, Zhao Y, Wei Y, Ji Y. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17474–17479
41 Ube T, Kawasaki K, Ikeda T. *Adv Mater*, 2016, 28: 8212–8217
42 Wu Z, Liu L, Cheng P, Fang J, Xu T, Chen D. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 14245–14254
43 Obadia MM, Mudraboyina BP, Serghei A, Montarnal D, Drockenmuller E. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6078–6083
44 Fleischmann EK, Forst FR, Köder K, Kapernaum N, Zentel R. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 5885–5891
45 Ware TH, Perry ZP, Middleton CM, Iacono ST, White TJ. *ACS Macro Lett*, 2015, 4: 942–946
46 Liu L, Geng B, Sayed SM, Lin BP, Keller P, Zhang XQ, Sun Y, Yang H. *Chem Commun*, 2017, 53: 1844–1847
47 Qian X, Chen Q, Yang Y, Xu Y, Li Z, Wang Z, Wu Y, Wei Y, Ji Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801103
48 Zuo Y, Cao J, Feng S. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2754–2762
49 Küupfer J, Finkelmann H. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 1353–1367

Fabrication of re-shapeable liquid crystalline elastomers with dynamic C–N bonds and investigation of their reversible photoresponsive bending behaviors

Zhongying Wu, Tianchi Xu*, Dongzhong Chen*

Key Laboratory of High Performance Polymer Materials and Technology of Ministry of Education, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Life Sciences, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

**Corresponding author (email: xtc@nju.edu.cn; cdz@nju.edu.cn)*

Abstract: Liquid crystalline elastomers (LCEs) spontaneously change their dimensions and shapes in response to external stimuli, such as heat or light irradiation; however, LCEs based on conventional covalent crosslinks are thermosetting materials and thus unable to remold or fabricate into complex three-dimensional (3D) soft actuators. In this work, we prepared polysiloxane side-chain liquid crystalline polymers with both *p*-methoxyphenyl benzoate (PB) and azobenzene (Azo) mesogens introduced as side groups through thiol-ene click reaction. Then a monodomain liquid crystalline elastomer LCE-M film was fabricated by fixing the macroscopic alignment of mesogens induced by uniaxial stretching upon heating to a higher temperature through C–N dynamic covalent bonds via highly efficient transalkylation between alkyl bromide and triazole from azide-alkyne click reaction to achieve rearrangement and regeneration of the crosslinked networks. The introduction of Azo mesogen with *trans-cis* isomerization characteristics endowed the LCE-M thin films with reversible photoresponsive deformation properties of bending-stretching recovery upon alternate irradiation of UV and visible light. With the separation of alignment method and driving mode of such liquid crystalline elastomer material, the monodomain liquid crystalline elastomer LCE-M thin films can be repeatedly and stably driven by light irradiation at room temperature, which is expected to be employed for the fabrication of reshapeable flexible LCE actuators with faster photo response.

Keywords: liquid crystalline elastomer, soft actuator, dynamic covalent bond, azobenzene mesogen, photo-induced deformation

doi: 10.1360/SSC-2020-0001