

光敏形状记忆聚合物

秦瑞丰 朱光明* 杜宗罡 周海峰

(西北工业大学化工系 西安 710072)

摘 要 综述了光敏形状记忆聚合物的研究进展。主要关注了结构和形状记忆效应之间的关系。光敏形状记忆聚合物的形状记忆效应主要与聚合物的链结构、生色团的种类、生色团的含量、生色团的位置及聚合物体系所处的相态等因素有关。分别介绍了生色团位于聚合物侧链的光敏形状记忆聚合物、生色团位于主链的光敏形状记忆聚合物以及含生色团的有机小分子和聚合物经共混制得的光敏形状记忆聚合物体系。另外还介绍了一种新的光敏形状记忆聚合物体系, 液晶弹性体。

关键词 形状记忆聚合物 生色团 光敏性形状记忆聚合物 光异构化反应 液晶弹性体

Photosensitive Shape Memory Polymer

Qin Ruifeng, Zhu Guangming, Du Zonggang, Zhou Haifeng

Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University Xi'an 710072)

Abstract The advances in photosensitive polymer and its shape memory effects are reviewed. The photoisomerization reaction of the photosensitive polymer and some factors that influence the shape memory effects, such as: the type of the Chromophore Group(CG), the chain structure of the polymer, the content of the CG, the position of the CG and the phase state of the polymer, are introduced. A novel photosensitive shape memory polymer, Liquid-Crystalline Elastomer is also introduced.

Key words Shape memory polymer, Photoisomerization reaction, Chromophore group, Photosensitive shape memory polymer, Liquid-crystalline elastomer

形状记忆聚合物^[1](shape memory polymer)是一类新型功能高分子材料,是指能够感知环境变化的刺激,并响应这种变化,对其力学参数(如形状、位置、应变等)进行调整,从而回复到预先设定状态的高分子材料。根据其实现记忆功能的条件不同,可分为温敏型、光敏型、电磁敏感型和酸碱度敏感型等多种类型。

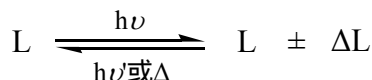
光敏形状记忆聚合物(photosensitive shape memory polymer)是指宏观尺寸发生变化的光响应聚合物(photo-responsive polymer)。具体表现为,在一定波长的光(通常为紫外线)照射下聚合物发生形变,停止照射后聚合物又可回复为初始形状^[2]。对固体试样而言,光致形状记忆过程通常表现为聚合物试样对光的照射产生可逆的收缩-膨胀行为,一般将固体试样的光致形状记忆效应称为光力学效应(photo-mechanical effect)。光敏形状记忆聚合物的记忆效应属于双程记忆,因此,其在光开关、分子传感器、光机械执行器等方面都具有潜在的应用价值,目前已经引起了人们的广泛关注。

1 光敏形状记忆聚合物的种类

秦瑞丰 男, 24 岁, 硕士生, 现从事功能高分子的研究。 *联系人

2003-05-13 收稿, 2003-09-20 修回

光敏形状记忆聚合物的形状记忆效应一般通过引入光致变色基团(photochromic groups)来实现,所用的生色团主要有偶氮苯类和螺吡喃类。一般认为,生色团发生的可逆光化学反应是产生光响应效应的根本原因。这类光化学反应主要是可逆光异构化反应,即分子结构随着辐照光波长的可逆改变而发生可逆变化。伴随着可逆异构化反应,聚合物的构象、偶极矩会发生可逆变化,这就会引起宏观尺寸的可逆变化。记忆过程可表示为:



制备光敏形状记忆聚合物的方式可分为两种:一是将生色团直接引入到聚合物的侧链或主链上;二是将聚合物和含生色团的有机小分子进行掺杂,得到光敏聚合物体系。另外,液晶弹性体是最近发现的一种光敏形状记忆聚合物体系,也值得关注。

1.1 生色团位于侧链的光敏形状记忆聚合物

这类聚合物的光响应特性主要与骨架结构、生色团的种类、生色团的含量等因素有关。其中两类典型的生色团是螺吡喃类和偶氮苯类生色团。偶氮苯基团在紫外光照射下,可从稳定的反式(*trans*-)结构转变为较不稳定的顺式(*cis*-)结构。停止照射后,发生逆向反应,顺式结构又可转变为反式结构,可见光($\lambda > 400\text{nm}$)的照射会加速逆向反应的进行。光异构化反应发生时结构的变化一般通过测定试样在异构化反应前后的紫外可见吸收光谱的变化来反映。紫外光源一般采用一定功率的汞灯,通过使用滤波镜获得一定波长的紫外光对试样进行照射。为了排除热效应的影响,试样一般置于恒温体系中。在紫外光照射以前,试样要置于黑暗中一段时间消色。

为了揭示光敏性形状记忆的机理,有研究者选取了较简单的单分子膜作为研究对象。Seki 等^[3~6]在这方面做了大量的工作,他们研究了含有偶氮苯侧链的聚乙烯醇(PVA)单分子膜 6Az10-PVA,结构如图 1 所示。

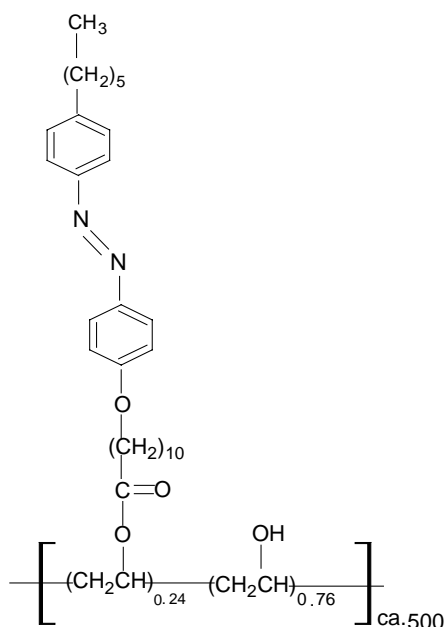


图 1 6Az10-PVA 的分子结构图^[3]

Fig.1 The chemical structure of 6Az10-PVA^[3]

这种位于水面上的单分子膜经紫外光(365nm)照射和可见光(436nm)照射, 会表现出面积的膨胀和收缩, 最大膨胀幅度可达 3 倍, 是目前为止已报道的此类聚合物面积改变的最大幅度。其中响应时间与初始面积有关, 随着初始面积的扩大, 响应时间也相应变长。变形的机理被认为是: 紫外光照射引起的光异构化反应使偶氮苯基团的偶极矩由 0.5D 变为 3.1D, 聚合物的极性增加, 使水表面和聚合物产生吸引力, 从而引起面积膨胀。再经可见光照射时, 发生可逆的过程, 引起面积收缩。这种行为可示意为图 2。

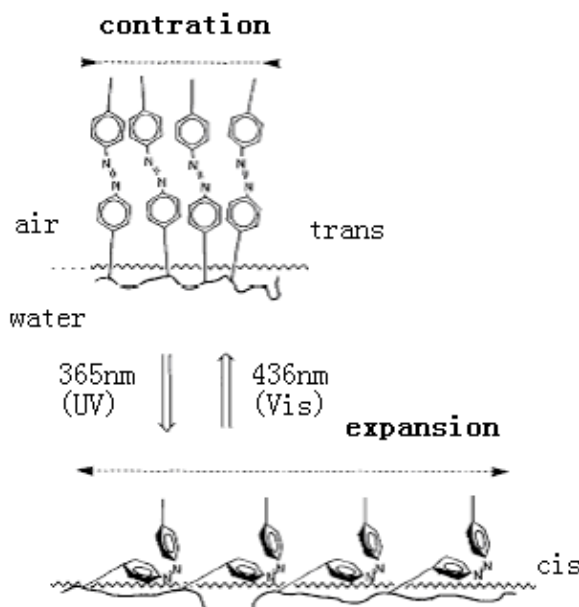


图 2 位于水表面的 6Az10-PVA 单分子膜的光致变形示意图^[6]

Fig.2 Schematic representation of photoinduced deformation of 6Az10-PVA monolayer on a water surface^[6]

在 PVA 侧链引入极性基团会影响光异构化反应, 比如侧链带有极性基团的 6Az10-PAA(6Az10-PVA 侧链上的羟基被 $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ 取代)与 6Az10-PVA 相比, 表现为面积改变幅度发生变化, 响应时间缩短。

Seki 等还发现, 置于云母表面的 6Az10-PVA 单分子膜也可表现出光致面积可逆变化。云母表面的湿度对该种变化有重大影响, 只有当湿度达到一定值时, 才可表现出光致面积变化。若使用表面干燥的云母, 光的照射不会带来面积的明显变化。当石英表面相对湿度为 30%~40% 时, 用紫外光($\lambda=365\text{nm}$, $4.5\text{mW}/\text{cm}^2$)照射试样 7h 后, 该单分子膜表现出明显的膨胀, 其网络结构的宽度由大约 100nm 变为 200nm 以上, 照射后的试样再置于高湿度的黑暗环境中, 经 4d 又可恢复到其初始状态。

侧链长度不同, 光照引起的形状(面积)变化速率和变化幅度不同。用紫外光照射 6Az-PVA 时, 在试样的相对面积(A/A_0)和照射时间关系图中, 侧链亚甲基数目 $n=5$ 和 10 的试样对应的面

积和照射时间关系曲线呈 S 型, 即最初随着照射时间的增加, 相对面积变化缓慢, 然后进入快速增长期, 最后进入平稳区, 相对面积基本不随时间改变。而 $n=1$ 的试样对应图基本为一条直线^[6]。在 $n=1$ 、5、10 时, 随着侧链长度的增加, 面积变化幅度也增加。

Eisenbach 等^[7]用偶氮苯类生色团作为交联剂, 制备了交联的聚丙烯酸乙酯(其结构如图 3 所示), 并研究了它们的光致形状记忆效应。室温时, 这种弹性膜在恒定负载下, 经紫外光($\lambda=365\text{nm}$)照射后产生收缩, 长度缩短。再改变照射光波长, 用 $\lambda=436\text{nm}$ 的可见光照射, 弹性膜的长度产生部分回复, 只有停止光照, 长度才可以完全回复到其初始值, 此过程可以重复多次。但这个体系产生的光致形状记忆效应较小, 一般为 $0.15\% \sim 0.25\%$ 。Matejka 等^[8]也在交联光致变色聚合物体系中观察到了光致形状记忆效应, 光致形状记忆效应随生色团含量的增加而提高, 含有 $5.4(\text{mol})\%$ 偶氮基团的试样光照后收缩率大约为 1% 。

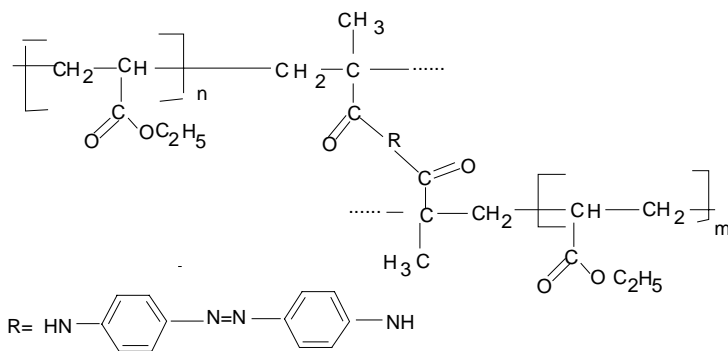


图 3 交联的聚丙烯酯的结构图^[7]

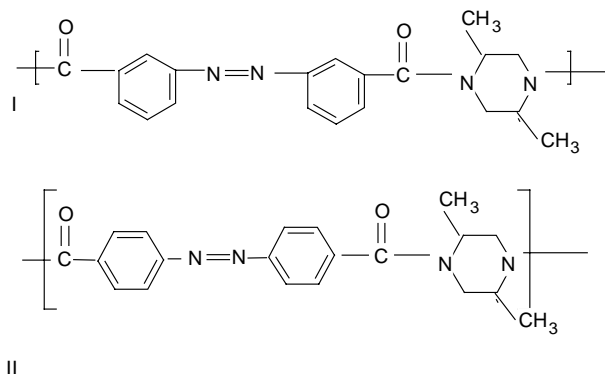
Fig.3 The structure of poly(ethyl acrylate) network with azo-aromatic crosslinks^[7]

1.2 生色团位于主链的光敏形状记忆聚合物

相比于生色团位于侧链的光敏形状记忆聚合物, 生色团位于主链的光敏形状记忆聚合物较难制备, 研究得也相对较少。当处于溶液中时^[9], 生色团位于主链的聚合物也可以发生可逆的光异构化反应, 但是只有一部分生色团发生异构化反应。当处于固态时仅有少部分生色团发生可逆异构化反应, 而且光异构化反应的速率很低。另外, 主链共轭度是影响光异构化反应的重要因素^[10]。若主链上含有的生色团产生大的 π 共轭体系, 就会表现出聚合物相对于生色团单体的吸收峰“红移现象”, 即最大吸收峰向可见光区域移动。当最大吸收峰移至可见光区域内时, 紫外光照射就不再会引起明显的光异构化反应。因而要使光异构化反应发生, 其最大吸收峰必须位于紫外光区内。

对于生色团位于主链的光敏形状记忆聚合物, 其形状记忆效应由异构化反应而引起, 异构化反应发生的程度决定了其形状记忆效应的大小。该类聚合物的形状记忆效应较小, 如由 4, 4'-二氨基偶氮苯和均苯四甲酸酐缩合得到的含偶氮苯的聚酰亚胺制成的膜在紫外光照期间应力随时间而增加, 在恒应力、200 时收缩 0.6% 。

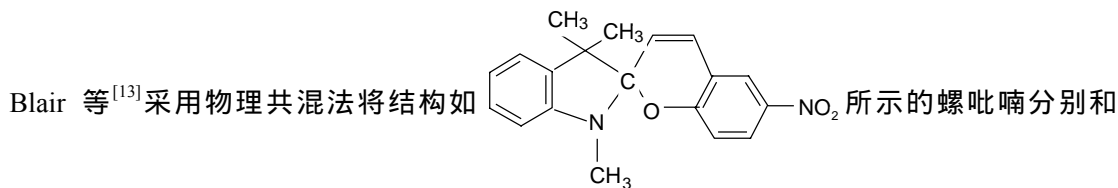
Blair 等^[11]发现结构如图 4 所示的聚合物体系在固态时均可表现出光致形状记忆效应。他们观察到尺寸为 $6.0\text{cm} \times 1.5\text{cm} \times 33\mu\text{m}$ 的试样光照后最大的应力变化是 $17\text{N}/\text{cm}^2$, 他们认为仅有少量的光响应基团参与了引起光致形状记忆效应的反应。

图 4 Blair 等所用聚合物体系的分子结构图^[11]Fig.4 The chemical structure of azo-polyamides used by Blair^[11]

1.3 生色团小分子和聚合物经共混制得的光敏形状记忆聚合物体系

这类聚合物体系的共混方法可分为物理共混和化学共混，所使用的有机小分子主要有螺吡喃类和偶氮苯类。对这个体系而言，一般认为也是生色团的光异构化反应导致了形状记忆效应的产生。在共混体系中，影响光异构反应的因素主要有有机小分子的种类和含量、聚合物基体、环境温度等。一般而言^[12]，聚合物基体的玻璃化温度越高，光异构化反应的速率越低；聚合物基体的玻璃化温度越低，自由体积就越大，光异构化反应发生时受到的阻碍就越小，光异构化反应就易于发生。

最早报道的具有光致形状记忆效应的固态聚合物便属于这一体系。1969 年 Husy 等^[13]发现，经偶氮染料染色后的乙酸乙烯酯聚合物条经阳光照射后会收缩，长度缩短，再置于黑暗中又可回复到初始长度，而没有染过的聚合物条没有这种效应。他们认为，这种光致形状记忆效应是由偶氮染料的光异构化反应引起的。



PMMA、PS 共混，制得了具有光致形状记忆效应的聚合物体系，他们研究了生色团含量对光致形状记忆效应的影响，对 PS 而言，5(wt)%的生色团使该效应达到最大。当含量小于 5%时，随着含量的增加，光致形状记忆效应增加；含量大于 5(wt)%时，该效应随着含量的增加有所下降。他们认为，光致形状记忆效应是大量生色团分子发生光异构化反应的结果。每个小分子的异构化反应会使相邻的原子产生细微的变化，这些变化会相应地使聚合物分子发生重排，在宏观上就表现为试样的收缩和膨胀。生色团含量达到某一临界值后，随着含量的继续增加，生色团的体积增加，会使重排的程度变小，导致光致形状记忆效应下降。

另外，Blair 等^[14]发现含有β-胡萝卜素的尼龙-66 膜也具有光致形状记忆效应。用β-胡萝卜素浸染后的尼龙-66 表现出光响应性。该体系经紫外光照射后，400nm 处的吸收峰值明显下降，

而 305nm 处的吸收值有所上升并形成吸收峰。经紫外光照射 15min 后, 膜的长度收缩 0.6%, 再置于黑暗中 72h 后, 长度大约回复 70%。第二个循环时, 紫外光照射后长度收缩为 0.5%, 置于黑暗中 72h 后, 长度回复 68%左右。

Eduardo 等^[15,16]研究了含有 6-*N*-螺吡喃和 6-*N*-双螺吡喃的聚氨基甲酸酯-丙烯酸酯嵌段共聚物的光致形状记忆效应, 他们采用的就是光致形状记忆效应典型的测定方法, 使用张力实验仪测定试样在固定长度下, 张力随照射时间的变化。具体实验为, 从试样条上剪下一矩形条(50mm × 10mm × 0.5mm), 测试前将试样置于黑暗中 48h 以消色。将试样固定在张力仪上, 保留 30mm 供照射用, 试样保持固定长度。使用吸热层去除灯的热辐射, 试样置于恒温体系中, 一个热电偶置于试样附近, 显示温度并控温在 20±0.08 °C。用紫外光照射一段时间后, 关闭光源, 再将试样置于黑暗中一定时间。然后再重复紫外光-黑暗循环, 记录下每一个循环的张力变化并作图, 便得到试样的光力学响应曲线。这类聚合物体系对紫外光-黑暗循环的一个典型的响应如图 5 所示。经光照射后, 作用于试样的张力下降, 表明试样产生了膨胀, 长度增加; 而在黑暗中, 张力增加, 这表明试样收缩, 又回复到了初始长度, 张力下降-增加过程可以重复多次。实验发现随着丙烯酸酯含量的增加, 光致形状记忆效应也相应增加。他们认为, 在这个体系中, 聚丙烯酸酯作为硬段能更容易地转移由生色团产生的功导致变形发生, 而较软的聚氨基甲酸酯会吸收这些功。也就是说, 生色团产生的功在塑性体中比在弹性体中会导致更大变形。

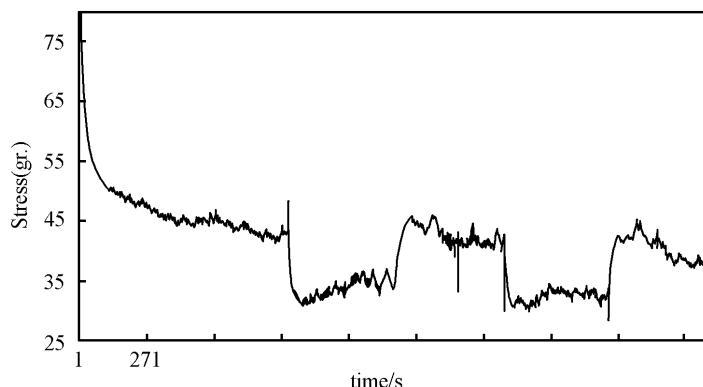


图 5 典型的光力学响应曲线^[16]

Fig.5 A typical photomechanical response curve^[16]

1.4 具有光敏形状记忆效应的液晶弹性体

最近有研究者^[17~19]发现了一种新的光敏形状记忆聚合物体系, 其作用机理与上述体系有所不同。2001 年, Finkelmann 等^[17]首先发现, 经适当设计的液晶弹性体(liquid-crystalline elastomers, LCE)可以表现出强的光致形状记忆效应, Hogan 等^[18]做了一些详细的研究。该类体系与上述三种体系相比, 其光致形状记忆效应要强的多。

典型的 LCE 是将介晶基团引入到交联网状高分子链的骨架或侧链上得到, LCE 的形状依赖于介晶相的排列, 当液晶体发生向列-各向同性转换时, 由向列排列引起的各向异性就会消失, 这会导致 LCE 形状的改变。一般而言, LCE 的向列排列是温度的函数, 而且向列排列参数还可以通过其它手段来控制, 如光照、外力、电场等。将可光异构化的基团引入到 LCE 的分子链上,

通过光照可以控制向列排列参数。比如引入偶氮苯基团后,当 $N=N$ 键处于反式结构时,基团呈刚性棒状,有助于形成全部的向列排列。经紫外光照射后,偶氮苯发生了异构化反应,基团处于亚稳的顺式结构, $N=N$ 键发生了强烈的弯曲,该基团不再呈棒状形状,就使一部分向列排列转变为各向同性相,而导致 LCE 形状的改变。该类光敏形状记忆聚合物的一个主要缺点是响应速度慢,响应时间一般为数分钟,有时甚至达数小时。

Cviklinski 等^[19]就该类聚合物的光响应特性做了一些详细的研究,发现光致形状记忆效应随着试样初始温度的升高而减弱,光响应速率随着初始温度的升高而提高;另外照射光强度提高,光响应速率也提高,而且,这类光致形状记忆效应也是可重复的,只是经多次循环后光致形状记忆效应有所减弱,他们认为这是由于少量的偶氮苯基团受到破坏(光褪色)所致。

2 结语

已报道的光敏性形状记忆聚合物均是通过将生色团引入聚合物体系而得到。光异构化反应与主链结构、生色团种类、生色团的位置、生色团含量及聚合物的相态等因素有关。而所得到的具有形状记忆效应的光敏性聚合物还存在很多缺陷,诸如形变量低、光响应时间或恢复时间较长等。这些缺陷决定了要将这类功能性聚合物用于实践中,还有相当长的路要走。但由于光敏性形状记忆聚合物具有易控制、记忆效应为双程形状记忆等优点,因而具有诱人的应用前景,因而吸引了众多的研究者。笔者认为研究的重点应集中到这种记忆效应的机理上,找到其内在的规律,对以后的研究开发起到指导作用。

参考文献

- [1] 朱光明. 形状记忆聚合物及其应用. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [2] 张福强. 高分子通报, 1993, (1): 34~42.
- [3] T Seki, H Sekizawa, R Fukuda et al. Polymer Journal, 1996, 28: 613~618.
- [4] T Seki, K Tanaka, K Ichimura. Macromolecules, 1997, 30: 6401~6403.
- [5] T Seki, H Sekizawa, K Ichimura. Polymer Journal, 1999, 31: 1079~1082.
- [6] T Seki, H Sekizawa, K Tanaka et al. Supramolecular Science, 1998, 5: 373~377.
- [7] C D Eisenbach. Polymer, 1980, 21: 1175~1179.
- [8] L Matejka, M Ilavský, K Dušek et al. Polymer, 1981, 22: 1511~1515.
- [9] A Izumi, M Terauchi, R Nomura et al. Macromolecules, 2000, 34: 5347~5352.
- [10] A Izumi, R Nomura, T Masuda. Macromolecules, 2001, 34: 4342~4347.
- [11] H S Blair, H I Pague, J E Ridrdan. Polymer, 1980, 21: 1195~1198.
- [12] D H Kwon, H W Shin, E K Kim et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 328: 234~243.
- [13] H S Blair, H I Pogue. Polymer, 1982, 23: 779~783.
- [14] H S Blair, T K Law. Polymer, 1980, 21: 1475~1476.
- [15] E G Santos, M J Lozano-gonzales, A F Johnson. J. of Polym. Sc., 1999, 71: 267~272.
- [16] E G Santos, M J Lozano-gonzales, A F Johnson. J. of Polym. Sc., 1999, 71: 259~266.
- [17] H Finkelmann, E Nishikawa, G G Pereira et al. Phys. Rev. Lett., 2001, 87: 015501.
- [18] P M Hogan, A R Tajbakhsh, E M Terentjev. Phys. Rev. E, 2002, 65: 041720.
- [19] J Cviklinski, A R Tajbakhsh, E M Terentjev. Eur. Phys. J. E, 2002, 9: 427~434.