液晶与显示
Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays
ESCI/Scopus收录
中文核心期刊
主管：中国科学院
主办：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
京东方科技集团股份有限公司
中国物理学会液晶分会
中国光学光电子行业协会液晶分会
主编：郭海成

光致形变偶氮苯液晶驱动器

刘俊超, 王京霞, 江雷

引用本文:
刘俊超,王京霞,江雷. 光致形变偶氮苯液晶驱动器[J]. 液晶与显示, 2022, 37(2): 217-240.
LIU Jun-chao,WANG Jing-xia,JIANG Lei. Photoinduced deformation of azobenzene liquid crystal actuator[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 217-240.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0312

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

光控取向技术应用于液晶非显示领域的若干进展
Some progresses of photoalignment technique applied in liquid crystal nondisplay field
液晶与显示. 2017, 32(6): 411-423 https://doi.org/10.3788/YJYXS20173206.0411

联萘偶氮苯环状手性剂的制备及其光异构化过程
Preparation and photoisomerization process of dinaphthalene azobenzene cyclic chiral dopant
液晶与显示. 2019, 34(5): 465-471 https://doi.org/10.3788/YJYXS20193405.0465

近红外光响应液晶纳米智能材料
Near-infrared light-responsive intelligent liquid crystal nanocomposites
液晶与显示. 2020, 35(7): 631-644 https://doi.org/10.37188/YJYXS20203507.0631

铁电液晶光电模式及其应用
Electro-optic modes of ferroelectric liquid crystals and their applications
液晶与显示. 2020, 35(7): 675-684 https://doi.org/10.37188/YJYXS20203507.0675

变形镜用高效率音圈驱动器的结构优化设计
Optimized design of high efficient voice coil actuator in deformable mirror
液晶与显示. 2020, 35(11): 1110-1119 https://doi.org/10.37188/YJYXS20203511.1110

文章编号:1007-2780(2022)02-0217-24

光致形变偶氮苯液晶驱动器

刘俊超,王京霞*,江 雷
(中国科学院 理化技术研究所 仿生材料与界面科学重点实验室,北京 100190)

摘要:驱动器以其优良的性能和广阔的应用前景,在软机器人、人工肌肉等领域引起了广泛的研究兴趣。通过将偶氮苯分子引入到驱动器材料中,并基于偶氮苯分子可逆的光致异构化过程,可以实现无接触、精确控制、低能耗的光响应驱动器。经过多年的发展,偶氮苯液晶驱动器材料历经了从最初的聚硅氧烷类、聚丙烯酸酯类等到先进的动态酯交换网络等。驱动材料的发展进一步促进了驱动形式的多样化和功能化。偶氮苯液晶驱动器的驱动形式从简单的弯曲、螺旋、震荡到更为实用化的光控马达、提拉重物、微量液体运输等。本文总结和评述了偶氮苯液晶驱动器的发展历程、典型应用和目前存在的问题等,最后展望了其在能源转换领域的应用前景。

关 键 词:光致形变;偶氮苯液晶;驱动器;能源转换;智能材料
中图分类号:O753^{+}.2 **文献标识码**:A **doi**:10.37188/CJLCD.2021-0312

Photoinduced deformation of azobenzene liquid crystal actuator

LIU Jun-chao, WANG Jing-xia*, JIANG Lei

(*Key Laboratory of Bio-inspired Materials and Interfaces Sciences, Technique Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*)

Abstract: Actuator has aroused enormous research avocation due to its excellent performance and promising applications in the field of soft robots, artificial muscles, *etc*. By introducing azobenzene mesogens into the actuation material, a non-contact, precise control, and low energy consumption photo-responsive actuator can be realized based on the reversible photoisomerization process of azobenzene mesogens. After years of development, the materials of azobenzene liquid crystal actuator have gone through the initial polysiloxanes, polyacrylates, *etc*., to advanced dynamic transesterification networks. The development of actuation materials has further promoted the diversification and functionalization of actuation forms. The actuation form of the azobenzene liquid crystal actuator ranges from simple bending, twisting, and oscillating to more practical light-controlled motors, lifting heavy

收稿日期:2021-11-30;**修订日期**:2021-12-17.
基金项目:国家自然科学基金(No.51873221, No.52073292, No.51673207, No.51373183);国家科技部基金(No.2017YFA0204504);中国科学院与荷兰合作研究项目(No.1A111KYSB20190072)
Supported by National Natural Science Foundation of China(No.51873221, No.52073292, No.51673207, No.51373183); Ministry of Science and Technology of China (No.2017YFA0204504); Chinese Academy of Sciences and Dutch research project(No.1A111KYSB20190072)

* 通信联系人,E-mail:jingxiawang@mail.ipc.ac.cn

objects, micro liquid transportation and etc. This paper summarizes and reviews the development history, typical applications, and current problems of the azobenzene liquid crystal actuator. Finally, its application prospect in the field of energy conversion is prospected.

Key words: photoinduced deformation; azobenzene liquid crystal; actuator; energy conversion; smart material

1 引 言

自然界中许多植物可以巧妙地利用空气中的水分来产生伸缩、弯曲、扭曲等运动，从而达到播撒、捕食等目的[1]。对于植物而言，其驱动机理主要依赖多层细胞，其中一些细胞层对湿度敏感，另一些细胞层则不会对湿度变化做出响应。当植物接触水汽时，受湿度影响的细胞层将会伸展或膨胀，这一现象称为干缩湿胀。例如，松果的鳞片在潮湿时紧闭，干燥时则打开，使其内部的种子传播更远。植物中对湿度变化敏感的材料通常为纤维素纤维。环境湿度的变化使纤维素纤维产生不对称的溶胀，植物产生驱动行为。除此之外，捕蝇草是一种非常有趣的食虫植物，在叶的顶端长有一个酷似“贝壳”的捕虫夹且有分泌物，当有小虫闯入时，能以极快的速度将其夹住，并消化吸收。对于动物而言，其驱动行为主要依赖肌肉的收缩。机理是细胞液中钙离子浓度的变化导致和肌钙蛋白结合力的转变，使其发生构型转变，同时 ATP 被分解释放能量。最终产生的能量使肌肉中的细丝沿粗丝滑行，肌肉发生收缩[2]。

受自然生物的启发，科学家开发了一系列驱动器，并应用于软机器人[3-5]、人工肌肉[6-7]、马达[8-9]和能量发生器[10-11]等领域。并且成功地制备了响应外部刺激（例如光[12-13]、湿度[14-15]、pH[16-17]、热[18-19]和电[20-21]）的各种类型驱动器来实现特定功能。例如，Zhao 等人将偶氮苯聚合物和双向拉伸聚丙烯薄膜结合，实现了光照下提拉重物的人工肌肉[9]。Zhu 等人制备了湿度响应材料。其原理是商用全氟磺酸离子膜中的纳米通道可以有效地吸收水分子而膨胀。当水蒸气接近膜时，膜一侧的纳米通道吸收水蒸气使表面发生膨胀，导致膜远离湿度源弯曲。基于此实现了智能透气衣服的制备[22]。Chen 等人制备了基于石墨炔的高性能电化学驱动器。其能量转换效率高达 6.03%，同时具有良好的重复性[20]。Zhao 等人利用液晶相态转变和图案化设计，实现了热响应的仿生八爪鱼[23]。多刺激响应驱动器的发展对于能源节约和转换具有重要意义。在各种刺激中，光是最强大和最通用的物理刺激之一，具有成本效益高、无线驱动、响应速度快等优点[24-27]。因此，光控驱动器成为实现复杂驱动的首选。偶氮苯驱动器具有典型的光刺激响应能力。科学家从材料制备、性能优化和驱动形式丰富化等方面进行了大量且深入的探索并取得了丰硕的进展。本文综述了偶氮苯液晶驱动器的发展历程、典型应用和目前存在问题等方面。最后展望了其在能源转换领域的应用前景。

2 偶氮苯液晶驱动器

2.1 偶氮苯液晶驱动器光响应机理

偶氮苯是最典型的光响应分子。其响应机理是光照下偶氮苯分子会产生可逆的光致异构化（图 1）[13]。一般情况下，偶氮苯分子的稳定存在形式是 *trans* 构型，而在紫外光照射下则发生反-顺式异构化，变成 *cis* 构型。由于 *cis* 偶氮苯分子的热力学不稳定性，在可见光照射或加热下，易恢复 *trans* 构型。在光致异构化过程中，偶氮苯分子长度发生可逆转变。

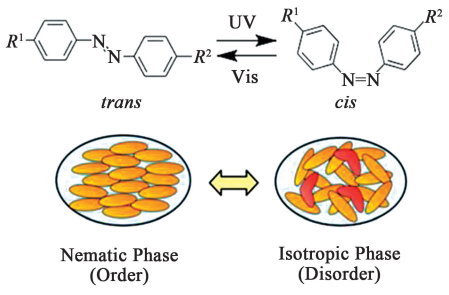


图 1 偶氮苯分子光致异构化示意图

Fig.1 Schematic diagram of photoisomerization of azobenzene mesogens

通过聚合可以使微观上偶氮苯分子长度的改变转化为聚合物膜的宏观弯曲行为。其中，分子

的取向方式对于最终聚合物膜的弯曲方向有决定性影响[28-34]。单层分子水平取向偶氮苯聚合膜，照射紫外光后平面内收缩(图 2(a))。多层分子水平取向偶氮苯聚合膜，照射紫外光后朝向光源弯曲(图 2(b))。多层分子垂直取向偶氮苯聚合膜，照射紫外光后远离光源弯曲(图 2(c))。以上弯曲的偶氮苯聚合膜照射可见光均可恢复最初平整的状态。

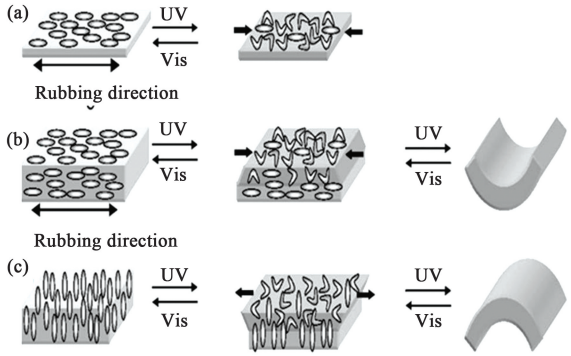


图 2　偶氮苯聚合膜中分子取向方式对光照下膜弯曲行为的影响。(a)单层分子水平取向偶氮苯聚合膜，照射紫外光后平面内收缩；(b)多层分子水平取向偶氮苯聚合膜，照射紫外光后朝向光源弯曲；(c)多层分子垂直取向偶氮苯聚合膜，照射紫外光后远离光源弯曲。

Fig.2　Effect of molecular orientation in azobenzene polymer film on the photo-responsive bending behavior. (a) Monolayer molecule horizontally oriented azobenzene polymer film shrinks in plane after UV irradiation; (b) Multilayer molecule horizontally oriented azobenzene polymer film bends toward light source after UV irradiation; (c) Multilayer molecule vertically oriented azobenzene polymer film bends away from light source after UV irradiation.

2.2　偶氮苯液晶驱动器发展历程——材料制备

2.2.1　聚硅氧烷类偶氮苯弹性体

聚硅氧烷类液晶弹性体结合了聚硅氧烷和液晶各自的优点，具有低玻璃化转变温度、高热稳定性和强机械性能等。聚硅氧烷类液晶弹性体主要通过含 Si—H 键的硅化合物与不饱和有机化合物发生加成反应制备。Finkelmann 等首次基于硅氢加成的二次交联法制备了聚硅氧烷类液晶弹性体(图 3(a))[35]。基本步骤如下：首先制备低交联密度的液晶弹性体，随后在一定外力下将其拉伸，使液晶交联网络中液晶分子有序地排列。然后通过二次交联将液晶网络中分子的有序取向固定，最后成功制备单畴的液晶弹性体。该液晶弹性体在温度引起相态转变的情况下可以发生 26%的各向异性形变。2001 年，Finkelmann 等将偶氮苯基团引入到聚硅氧烷类液晶弹性体中(图 3(b))，成功制备了光响应的液晶弹性体[36]。在紫外光照射下，该光响应液晶弹性体可以发生最大 20%的形变(图 3(c))。

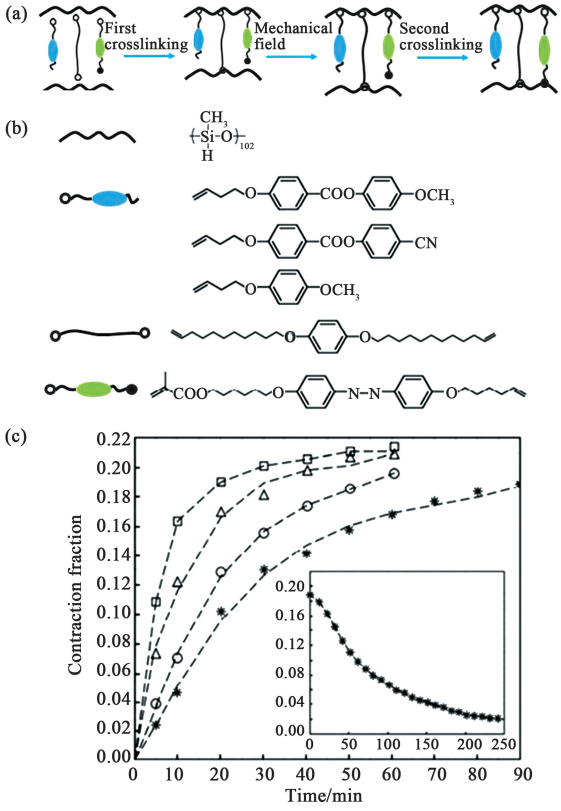


图 3　(a)基于硅氢加成的二次交联法制备聚硅氧烷类液晶弹性体步骤示意图；(b)制备光响应聚硅氧烷类液晶弹性体所用分子；(c)光响应液晶弹性体在不同紫外光照时间下的形变量。

Fig.3　(a) Fabrication of polysiloxane liquid crystal elastomers by secondary crosslinking method based on hydrosilylation; (b) Molecules used for fabricating photo-responsive polysiloxane liquid crystal elastomers; (c) Deformation of photo-responsive liquid crystal elastomer under different UV irradiation time.

2.2.2　聚丙烯酸酯类偶氮苯交联网络

聚丙烯酸酯类偶氮苯交联网络是目前广泛研

究的一类光响应液晶材料，这种交联液晶网络是由 Broer 发明的一步法制备(图 4)[37]。基本步骤如下：将配制好的液晶前驱体(液晶单体、交联剂、引发剂)加热至各向同性态，然后在毛细力的作用下将液晶前驱体灌入液晶盒中，最后通过光或热聚合制备得到交联液晶薄膜。一般情况下，液晶盒内表面有摩擦过的聚酰亚胺作为水平取向层。而需要垂直取向时则在液晶盒内表面涂覆垂直取向剂。该方法的优点是步骤简单，同时在聚合前可对分子进行不同类型的取向。缺点是受限于液晶盒，只能制备面积较小的平面薄膜。

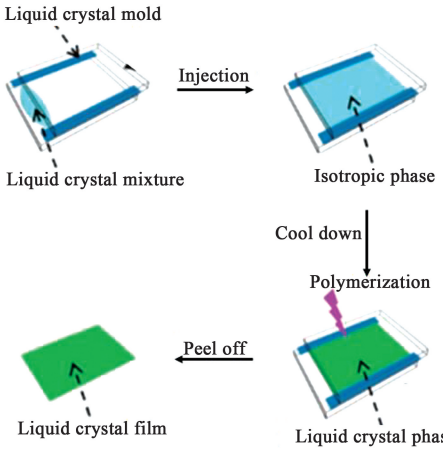


图 4 聚丙烯酸酯类液晶交联网络制备流程图

Fig.4 Schematic diagram of fabrication of polyacrylate liquid crystal crosslinking network

Ikeda 等首次将偶氮苯基团引入到聚丙烯酸酯类液晶交联网络中，并实现了可逆的光致弯曲行为(图 5)[38]。紫外光照引起偶氮苯分子发生由反式到顺式的异构化，在分子水平取向的情况下，该分子尺度的异构化引起的长度改变可以有效地转变成薄膜宏观收缩。由于偶氮苯分子对紫外光强的吸收，当紫外光照射偶氮苯聚合膜时，一般情况下只有膜表面大概 1 μm 的厚度可以接收到紫外光。而采用一步法制备的液晶聚合膜的厚度通常在 10～20 μm 的范围，所以只有面向紫外光的表面区域发生偶氮苯分子的异构化而收缩，薄膜剩余绝大部分偶氮苯分子仍然保持反式构型。最终薄膜朝向紫外光源弯曲。随后照射可见光，薄膜可以恢复最初平整的状态。因此，只需调整照射光波长，即可触发可逆的光致弯曲行为(图 5(b))。

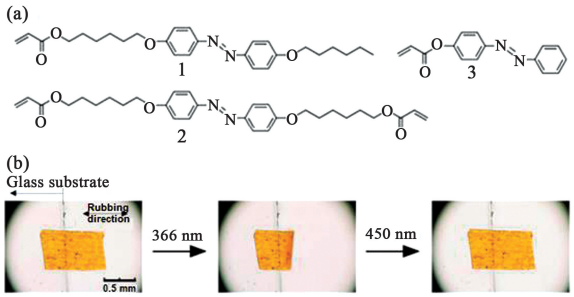


图 5 (a)含偶氮苯基团的聚丙烯酸酯类液晶分子结构式；(b)紫外光或可见光照下薄膜可逆的弯曲行为。

Fig.5 (a) Molecular formula of polyacrylate liquid crystal containing azobenzene group; (b) Reversible bending behavior of film under UV/Vis irradiation.

2.2.3 氢键交联偶氮苯弹性体

将交联过程单独实现可以有效地提高液晶高分子的加工性能。Ikeda 等率先制备了氢键交联偶氮苯弹性体并实现了可逆光响应弯曲行为(图 6)[39]。在含有羟基的线型液晶高分子中加入两端是吡啶基团的偶氮苯衍生物，基于吡啶基团与线型液晶高分子中的羟基形成氢键从而实现交联(图 6(a))。薄膜的二次加工可以通过氢键的破坏实现。氢键交联偶氮苯薄膜和常规化学交联薄膜一样，均可以在紫外光或可见光照下发生可逆的弯曲行为(图 6(b))。

Yu 等人报道了一种由聚酰亚胺和含偶氮苯

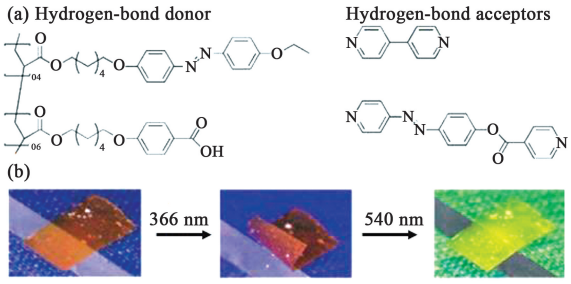


图 6 (a)氢键交联液晶聚合物的分子化学结构；(b)氢键交联液晶聚合膜在不同波长光照下可逆弯曲行为。

Fig.6 (a) Chemical structure of hydrogen bonded crosslinked liquid crystal polymer network; (b) Reversible bending behavior of hydrogen bonded crosslinked liquid crystal polymer film under light irradiation with different wavelengths.

的液晶聚合物组成的光响应自震荡驱动器。薄膜在连续的光照下呈现持续自震荡。液晶聚合物薄膜中超分子氢键的存在大幅增强了自震荡幅度。在共聚物中引入 M_6BCOOH 可加快偶氮苯分子异构化速率。此外，其形成的氢键可作为物理交联位点，使聚合物膜作为一个整体协同驱动。更重要的是，以酸性二聚体形式形成的氢键具有空间位阻效应，延长了光驱动自震荡的时间尺度（图 7）[40]。

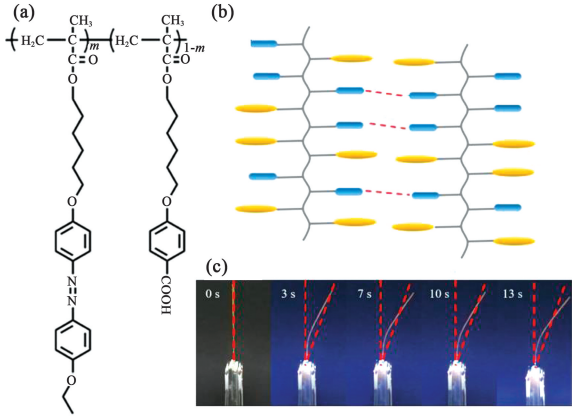


图 7　(a) 实验所用材料的分子式；(b) 两个 M_6-BCOOH 单体之间氢键的示意图；(c) 光照下双层膜驱动的照片。

Fig.7　(a) Molecular formula of materials used in the experiment; (b) Schematic of hydrogen bonding between two M_6BCOOH monomers; (c) Photo of actuation of bilayer film under UV irradiation.

2.2.4　共聚物偶氮苯弹性体

Yu 等合成了两种具有不同偶氮苯基团浓度的共聚物液晶分子（图 8(a)）[41]，并通过溶液和熔融处理的方法将其加工成薄膜和纤维。得到的单畴纤维和多畴液晶聚合膜的双官能团伯胺很容易被交联。所制备的交联液晶聚合纤维和聚合膜分别在室温下响应 445 nm 和 530 nm 可见光，发生可逆光响应弯曲行为（图 8(b)）。该方法脱离了液晶盒的限制，提高了制备薄膜的可塑性。

2.2.5　动态酯交换偶氮苯弹性体

当前兴起的“动态酯交换技术”为改善光致形变偶氮苯弹性体的加工性能提供了新的思路。加热可以催化酯交换反应，在不改变链的数目和功能性的情况下使环氧树脂酸衍生的网络发生重排，从而具有可塑性和易加工性。Zhao 等将动态酯交换技术引入到偶氮苯弹性体中，制备了在高

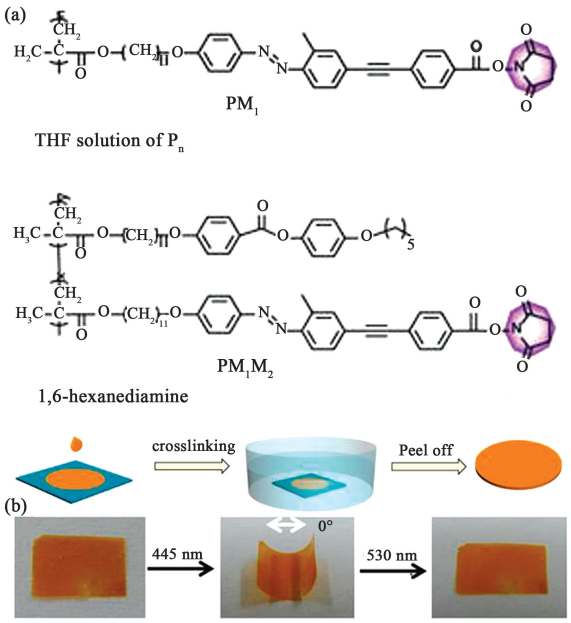


图 8　(a)具有不同偶氮苯基团浓度的共聚物液晶分子结构式和用溶液和熔融处理的方法将其加工成薄膜的示意图；(b)多畴偶氮苯共聚物薄膜在不同波长偏振光下可逆的弯曲行为。

Fig.8　(a) Copolymer liquid crystal molecular formula with different azobenzene concentration and schematic diagram of film processed by solution and melting treatment; (b) Reversible bending behavior of polydomain azobenzene copolymer film under different polarized light irradiation.

温下具有可塑性，而在低温时具有稳定交联网络的动态酯交换偶氮苯弹性体（图 9(a, b)）[9]。可以容易地制备螺旋状单畴偶氮苯聚合膜，并实现在紫外光照下持续向前滚动（图 9(c)）。

2.2.6　线型液晶高分子

单畴偶氮苯聚合膜的制备通常依赖于摩擦取向等手段，因而限制了其大面积和三维形状的制备。含偶氮苯基团的线型液晶高分子可以自组装形成层状结构，不仅制备简易而且丰富了聚合膜的形状多样性。动脉是强大的软驱动器，能够承受巨大的压力，其破裂强度高达 2 000 mmHg。动脉壁是由交替的肌肉层和弹性层组成，分别负责刺激响应变形和机械强度（图 10(a)）[42]。受动脉壁的层状结构启发，Yu 等人设计了一种新型线型液晶高分子，具有含双键的长链烷基主链和光响应的偶氮苯侧链（图 10(b)）。基于液晶分子的协同作用，柔性主链和偶氮苯侧链自组装成纳

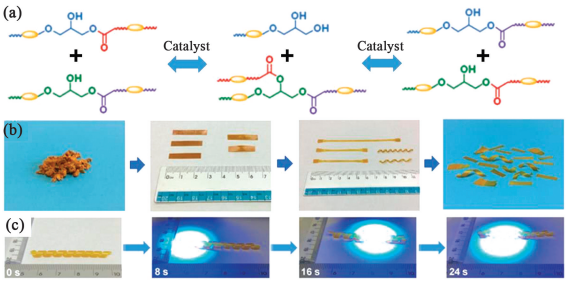


图 9 (a)酯交换反应过程中分子变化示意图;(b)高温下样品可塑性展示;(c)紫外光照下螺旋状单畴偶氮苯聚合膜持续向前滚动。

Fig.9 (a) Schematic diagram of molecular changes in the process of transesterification; (b) Plasticity display of samples under high temperature; (c) Spiral monodomain azobenzene polymer film continues to roll forward under UV irradiation.

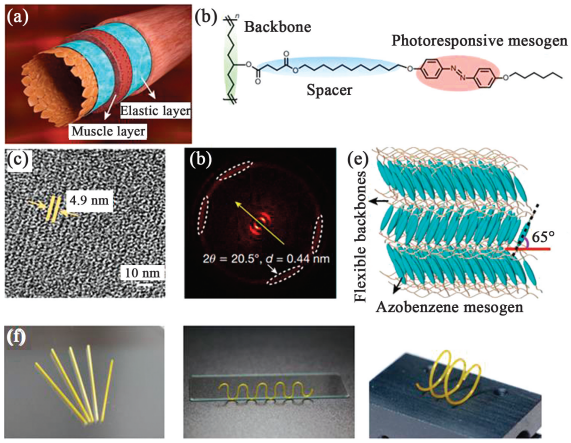


图 10 (a)动脉壁结构示意图;(b)一种新型线型液晶高分子的分子结构;(c)薄膜层状结构的透射电镜图像;(d)薄膜的二维广角 X 射线衍射图;(e)薄膜中自组装结构示意图;(f)不同形状的微管样品。

Fig.10 (a) Schematic illustration of the structure of artery walls; (b) Molecular structure of a novel linear liquid crystal polymer; (c) TEM image of the lamellar structure of film; (d) Two-dimensional wide-angle X-ray diffraction pattern of film; (e) Schematic illustration of packing structure in film; (f) Microtubule samples with different shapes.

米层状结构(图 10(e))。此外,长链间隔提供足够的自由体积,使偶氮苯侧链可以形成一个高度有序的结构,从而进行快速响应。透射电子显微镜图像清楚地表明,线型液晶聚合物自组装成层状结构(图 10(c))。二维广角 X 射线表明层状结构之间的间距是 4.6 nm。在每一层中,偶氮苯分子之间的倾斜角度是 65°(图 10(d))。简要的制备步骤是:将线型液晶高分子的二氯甲烷溶液填充到玻璃毛细管中。在 50 ℃下二氯甲烷溶液蒸发后,使玻璃毛细管内表面均匀涂覆液晶高分子。接着在 50 ℃退火 30 min,然后浸入氢氟酸中溶解玻璃毛细管。最后得到不同形状的自支撑微管液晶聚合物样品(图 10(f))。

2.3 偶氮苯液晶驱动器发展历程——驱动形式

早期制备的偶氮苯聚合膜在紫外光照射下呈现简单的单向弯曲行为。但是简单的驱动行为对于实现复杂的仿生驱动应用是远远不够的。科学家通过材料优化,分子特殊取向等方法,进一步实现了螺旋弯曲和自震荡等驱动效果。在光能转化成机械能的应用示例中,科学家实现了光控马达、机械手、仿生爬行/滚动和微流控等(图 11)。

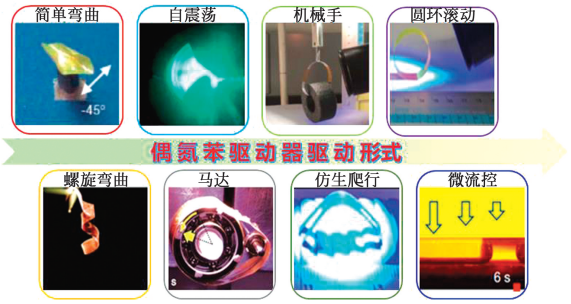


图 11 偶氮苯液晶驱动器驱动形式

Fig.11 Actuation forms of azobenzene actuator

2.3.1 简单弯曲

早期制备的偶氮苯聚合膜多为均匀的单畴取向,在紫外光照射下呈现简单的弯曲行为。由于紫外光对偶氮苯聚合膜的穿透能力有限,导致其在厚度上分子存在形式的各向异性,引发了非均质收缩或膨胀。最终,薄膜以简单的弯曲方式远离/朝向紫外光源弯曲。Ikeda 等通过交联剂和含有偶氮苯基团的单体制备了一系列偶氮苯聚合膜(图 12(a))[13]。在液晶聚合物体系中,单畴取向向列相液晶薄膜的最大弯曲角度受交联度的影响很大。交联度较高的薄膜具有较高的取向性,紫外光照后有序度的降低导致薄膜沿取向方向的收缩较大,因而整个薄膜的弯曲角度较大。基于

多畴液晶聚合膜对线偏振光的选择性吸收，Ikeda 等人进一步实现了偶氮苯聚合膜的定向光致弯曲（图 12(b)）。基于薄膜的弯曲方向与入射偏振光的偏振方向一致，可以实现光照下薄膜沿任意选定的方向反复而精确地弯曲。

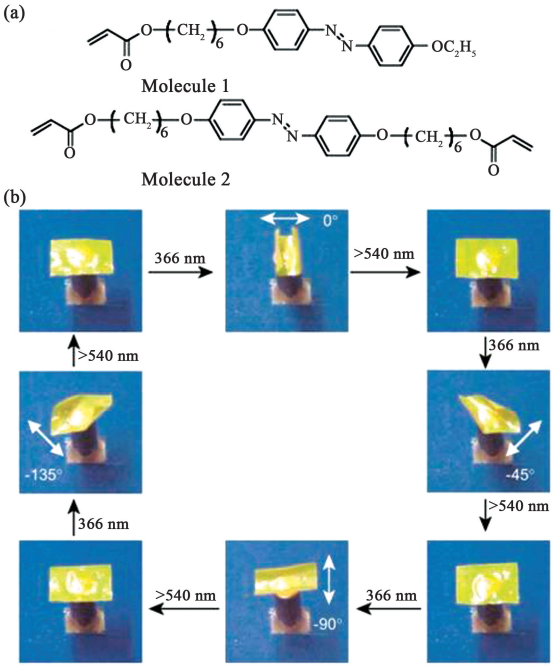


图 12　(a)含偶氮苯基团的液晶分子结构式；(b)多畴偶氮苯聚合膜在不同偏振光下可逆的弯曲行为。

Fig.12　(a) Molecular formula of liquid crystal containing azobenzene group; (b) Reversible bending behavior of polydomain azobenzene polymer film under different polarized light irradiation.

2.3.2　螺旋弯曲

朝单一方向的光致弯曲仅仅是最简单的驱动行为，对于实现复杂的仿生驱动应用是远远不够的。通过在偶氮苯弹性体中引入动态共价键，Ikeda 等制备了可重复加工的偶氮苯聚合膜[43]。其在高温下呈现出良好的可塑性，同时在较低温度下可以稳定地存在。基于此，Ikeda 等在 120 ℃下拉伸薄膜，同时施加扭曲力，即可制备螺旋状偶氮苯聚合膜（图 13(a)）。在紫外光或可见光照射下，螺旋状偶氮苯聚合膜显示出退绕和卷绕的驱动行为。这是因为液晶分子沿螺旋带状方向取向，从薄膜外部照射紫外光导致样品外表面收缩，形成退绕行为。随后照射可见光，薄膜可以恢复之前卷绕的状态（图 13(b)）。

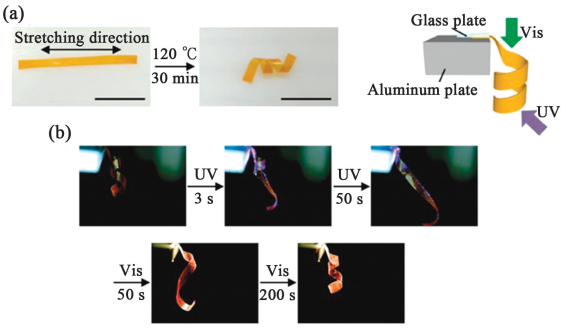


图 13　(a)加热下平面膜重塑成螺旋状膜；(b)螺旋状偶氮苯聚合膜在光照下可逆螺旋弯曲行为。

Fig.13　(a) Planar film remolds into spiral film under heating treatment; (b) Reversible helix bending behavior of helix azobenzene polymer film under light irradiation.

2.3.3　震荡

紫外光照下偶氮苯聚合膜发生弯曲行为，随后用可见光照射，薄膜可以恢复之前平整的状态，这是传统偶氮苯聚合膜最基础的光响应行为。但是该过程伴随着低的弯曲速率同时需要转换照射光的波长。为了实现单一波长光刺激下偶氮苯聚合膜快速且持续的驱动行为，科学家发展了激光照射下偶氮苯聚合膜的震荡行为，极大地简化了光照方式并提高了膜驱动效率。Bunning 等人在最优的条件下，实现了线性偏振光引起偶氮苯分子取向的变化，然后造成膜表面区域各向异性的收缩和膨胀，实现了偶氮苯聚合膜在激光照射下持续的震荡（图 14(a, b)）[44]。

Yu 等人报道了一种基于商业化聚酰亚胺膜

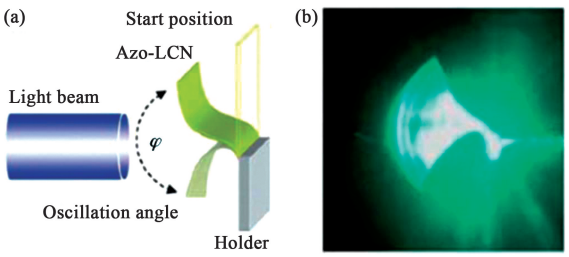


图 14　激光照射下偶氮苯聚合膜的震荡示意图(a)和实物照片(b)

Fig.14　Oscillation diagram (a) and photo (b) of azobenzene polymer film under laser irradiation

和具有物理交联位点的光响应液晶聚合物的双层光驱动可调谐自振荡器的制备，该振荡器可在紫外光恒定照射下持续自振荡(图 15(a))。双层自振荡器的光-力学行为是基于光响应偶氮苯聚合物的体积变化，顺式偶氮苯含量和反-顺式动态异构化过程都是决定因素。在紫外光照射下，通过将驱动器的自遮挡效应和惯性效应相结合，得到持续的自维持振荡行为(图 15(b))[45]。

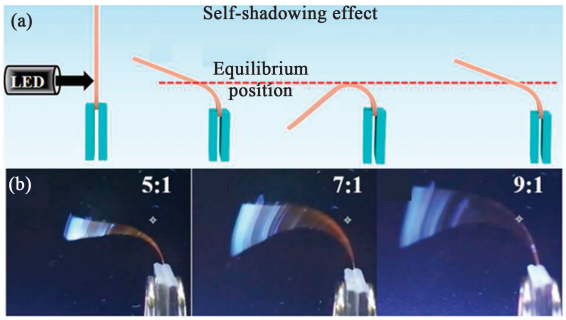


图 15 紫外光照射下偶氮苯双层复合膜的震荡示意图(a)和实物照片(b)

Fig.15 Oscillation diagram (a) and photo (b) of bilayer composite azobenzene film under UV irradiation

2.3.4 光控马达

初期偶氮苯聚合膜可以发生简单的弯曲，螺旋弯曲和震荡等光控驱动行为，但是这些行为仅仅停留在实验表征的层面上，距离真正的应用还有相当的差距。为了进一步推进偶氮苯聚合膜在能源转换领域的应用，Ikeda 等人设计了光控偶氮苯聚合膜马达，成功将光能转变为机械能(图 16)[46]。传送带是由偶氮苯聚合膜和聚乙烯组成的高强度复合膜。用复合膜和两个滑轮制备了光驱动马达(图 16(a))，同时用紫外光和可见光照射会使滑轮转动。被紫外光照射的区域发生弯曲，在小的滑轮上产生了力矩，从而引起了转动(图 16(b))。该应用成功将光能转变成机械能，是能源转换领域的重要进展。

2.3.5 机械手

通过将偶氮苯聚合膜应用在提拉重物领域，也是将光能转换成机械能的重要实例。Zhao 等人通过将偶氮苯复合膜夹持器连接到伸缩臂的末端，制备了一个光控的机械手(图 17)[9]。其具有很高的起重能力，可举起约 90 倍于自身重量的负载，最大收缩为原始长度的 32%。在伸缩臂上施加了 4.77 g 的负载，以便在光控收缩/伸展期间保持垂直。图 17 展示了光控偶氮苯复合膜机械手执行一系列类似机器人的任务，包括抓取、提升、下降和释放管状聚氨酯泡沫。在紫外光照射下，夹持器牢牢地抓住管状物体，随后实现提拉或释放等行为。偶氮苯液晶驱动器在机械手领域的应用为推进其实用化打下了坚实的基础。

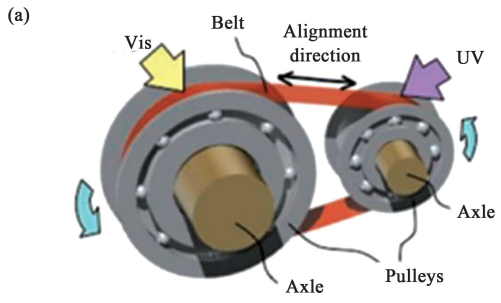


图 16 光控偶氮苯聚合膜马达示意图(a)和相应的实物照片(b)

Fig.16 Schematic diagram of photo-controlled azobenzene polymer film motor (a) and corresponding physical photo (b)

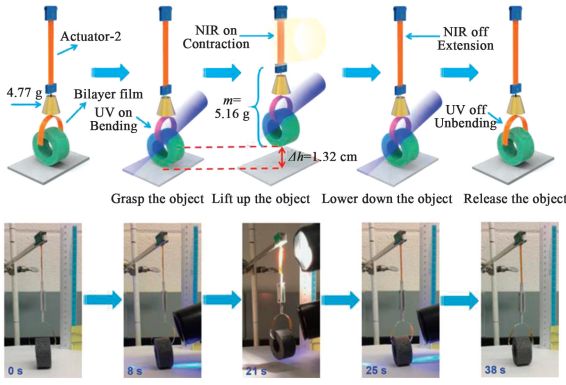


图 17 偶氮苯复合膜在光照下提拉重物

Fig.17 Azobenzene composite film for lifting heavy objects under light irradiation

2.3.6　光控位移运动

开发一种具有仿生功能的新型驱动行为是拓展偶氮苯聚合膜应用的重要研究方向。在自然界中，皮肤柔软的生物（如毛毛虫）通过灵活地改变身体的形状来实现运动。模仿这些软体动物，为偶氮苯聚合膜在仿生爬行软机器人领域提供了重要的启示。Zhao 等人将偶氮苯聚合膜和双向拉伸聚丙烯膜结合制备复合膜[9]。当聚丙烯膜朝上或朝下时，在紫外光照射下会发生不同方向的弯曲行为。当停止紫外光照射后，由于弯曲的聚丙烯膜有恢复平整的趋势，从而带动整个复合膜恢复最初平整的状态。在紫外光照射下，复合膜向下弯曲。由于基材表面呈锯齿状，承受较大摩擦力的前端起到固定作用，因此复合膜向下弯曲导致其后半部分向前移动。停止紫外光照后，由于聚丙烯膜的弹性恢复使复合膜回到最初的形状。在这种情况下，后端承受较大的摩擦力并充当固定端，使复合膜的前端向前移动，从而使复合膜在锯齿状基材表面爬行（图 18(a)）。类似地，Yu 等人将商用聚酰亚胺膜和偶氮苯聚合膜组成复合膜，实现了光照下复合膜在乙醇/水表面模拟海豚游动（图 18(b)）[47]。其中选用商业化聚酰亚胺膜作为被动层，主要综合考虑了以下 3 个因素：(1)光惰性、耐化学溶剂；(2)良好的力学性能；(3)光敏层与被动层存在氢键作用，结合牢固。在紫外光照射下，复合膜在 1 s 内远离光源弯曲至最大角度；在移除光源后，2 s 内恢复之前的状态，并不需要借助加热或是可见光。该驱动过程可以重复上百次。在紫外光照射下，复合膜可以在乙醇/水表面呈现连续向前游动。由于惯性，在移除光照后不久，运动停止。再次照射紫外光后，运动重新启动。光控位移无接触偶氮苯液晶驱动器在重物运输等领域有潜在应用。

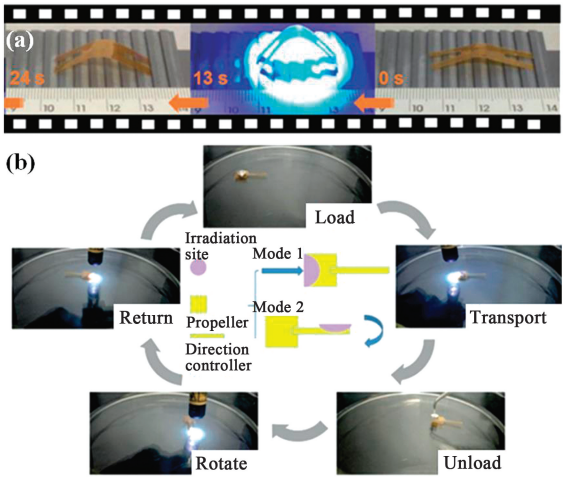


图 18　(a)紫外光照下偶氮苯复合膜在锯齿状基材上爬行；(b)紫外光照下偶氮苯复合膜在乙醇/水表面游动。

Fig.18　(a) Crawling of azobenzene composite film on serrated substrate under UV irradiation; (b) Swimming of azobenzene composite film on ethanol/water surface under UV irradiation.

2.3.7　微量液体运输

Yu 等人设计了一种新型线型偶氮苯液晶分子，其具有含双键长链烷基主链和含偶氮苯侧链（图 10(b)）。由于液晶分子的协同作用，柔性主链和偶氮苯侧链共同自组装成纳米层状结构（图 10(e)）。将该液晶分子涂覆在毛细管内壁并聚合，随后去除毛细管，制备得到微管状的驱动器。在梯度变化的 470 nm 紫外光照射后，其显示出不对称的几何变化（图 19(a)），这种现象可以成功地实现光照控制液体的运输（图 19(b)）[42]。

2.3.8　抓取、运输和卸载

受多任务处理和可移动生物系统的启发，Schenning 等人制备了一款完全由蓝光驱动的无栓软机器人。该机器人具有可控的多向运动能力，能够拾取、运输和卸载货物（图 20）[48]。软机器人由 4 个相同的光响应偶氮苯聚合膜作为腿；通过聚丙烯平台和另外 3 个作为手臂的偶氮苯聚

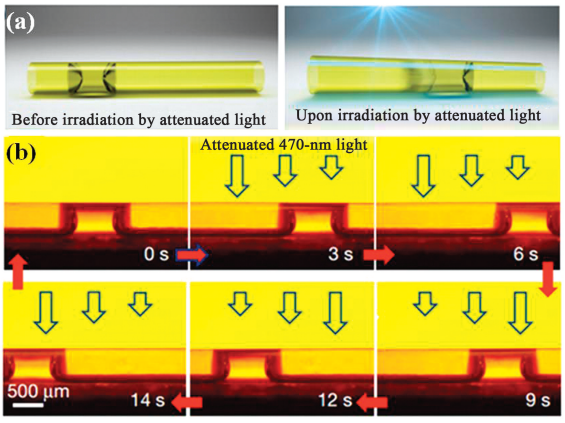


图 19　光致形变管状微驱动器中液体运输示意图(a)和相应的实物照片(b)

Fig.19　Schematic diagram of liquid motion (a) and the corresponding physical photos in the photo deformable tubular micro actuator (b)

合膜连接(图 20(b))。该装置的尺寸约为 2 cm,重量为 20 mg(图 20(a))。当软机器人接近投递箱时,为了释放货物,手臂被启动,使夹持器打开,并推动货物。此时,腿的驱动使其轻微地抬起,增强了货物进入投递箱的推力(图 20(c))。该策略展示了软驱动器中的协调运动,执行复杂程序的功能,进一步推进了偶氮苯液晶驱动器在重物运输领域的应用。

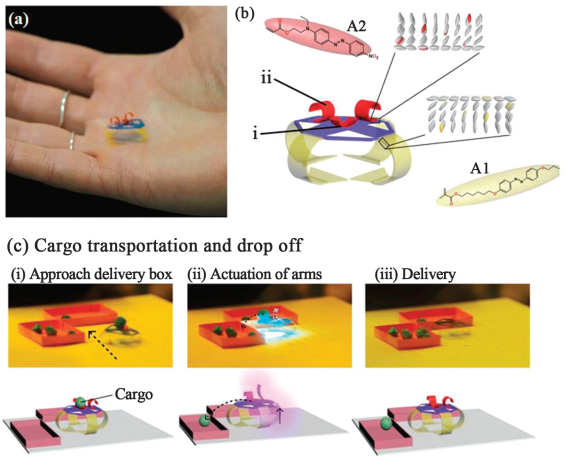


图 20 (a)软机器人装置直径为 2 cm,重量为 20 mg;(b)装置示意图展示了两种不同的光响应偶氮苯分子(黄色和红色表示),分别用于装置的腿(黄色)和手臂(红色);(c)无栓运输和货物释放的照片。

Fig.20 (a) Soft robotic device is of centimeter size (spanning 2 cm across) and weighs 20 mg; (b) Schematic depiction of the device, demonstrating the two different photo responsive azobenzene mesogens (depicted in yellow and red) used to separately address the legs (yellow) and arms (red) of the cargo handler; (c) Snapshots of the untethered transportation and cargo release.

2.3.9 多重信息存储协同驱动

先进的加密/解密策略对于信息保护和数据安全具有重要意义。Guo 等人首次提出了一种用于多维和多级加密的新型液晶弹性体,该弹性体通过光可调谐荧光和光可编程形状的协同作用而实现。样品的制备方法是通过共价键将聚集诱导发光的 α-氰基二芳基乙烯氢键络合物和偶氮苯衍生物引入液晶弹性体网络中。由于这两种光敏衍生物在相同的激发光下发生光异构化,因此制备的液晶弹性体薄膜表现出适合于数据存储和加密的光诱导可逆荧光变化和形状变形。在此基础上,协同使用基于光刻技术的二维荧光图像和光编程三维形状配置可以实现多维和多级加密。此外,该加密策略可重新编程,允许重复编码和解密(图 21)[49]。

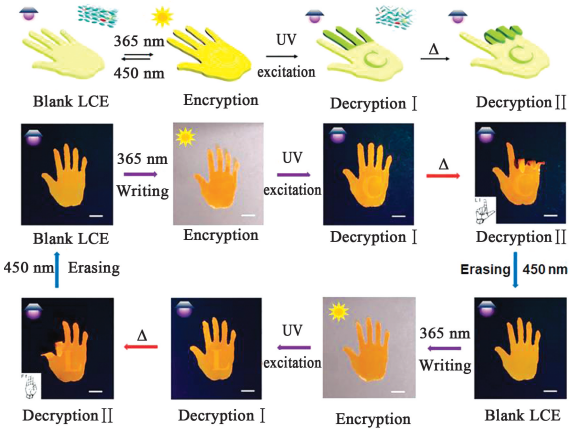


图 21 用于多级和多维数据存储和解密的荧光液晶弹性体的原理图和相应的真实照片

Fig.21 Schematic diagram and corresponding real photos of fluorescent liquid crystal elastomer for multistage and multidimensional data storage and decryption

2.4 偶氮苯液晶驱动器发展历程——缺陷克服

偶氮苯液晶驱动器的基本驱动机理是偶氮苯分子的光致异构化。虽然具有快速响应等优势,但仍然存在一些固有缺陷。例如顺式偶氮苯构型不稳定,无法有效地保持驱动形状;顺式-反式偶氮苯构型转变慢的热弛豫过程;单一的刺激响应和单一波长光响应等。科学家为了解决上述缺陷,发展了氟化偶氮苯分子、推-拉偶氮苯分子或构建含响应层和被动层的复合膜等手段,进一步推进了偶氮苯液晶驱动器的多功能化。

2.4.1 顺式偶氮苯构型稳定性

一般情况下,偶氮苯分子的稳定构型为反式,在紫外光照射下发生反-顺异构化转变为顺式构型。顺式偶氮苯分子由于热力学不稳定性,经可见光照射或热处理后易变为反式构型。在分子层面上,顺式偶氮苯分子构型不能长期维持反应;在宏观层面上,紫外光照射后弯曲的偶氮苯聚合膜在自然条件下并不能长期保持。为了解决这个缺陷,White 等人通过自由基诱导的巯基丙烯酸酯

链转移反应制备氟化的偶氮苯分子，即在苯环上引入氟原子（图 22(a)）[50]。由邻氟偶氮苯分子聚合形成的液晶膜可以实现长时间的宏观形状变形。在紫外光照射后，弯曲的薄膜在 72 h 以上呈现出持续的形状变形。基于光致变形的显著特征，实现了所制备的偶氮苯聚合膜形状变形和形状恢复的全光控制（图 22(b)）。

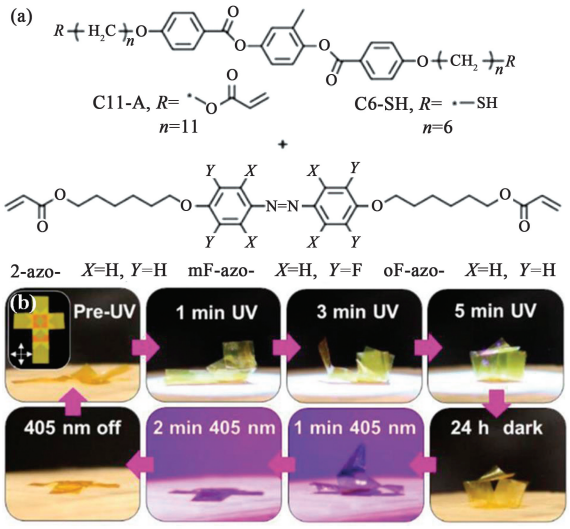


图 22　(a)氟化偶氮苯分子式和相应的聚合过程；(b)正方体形折纸形状变形和形状恢复的全光控制。

Fig.22　(a) Molecular formula of fluorinated azobenzene and corresponding polymerization process; (b) All optical control for shape distortion and shape recovery of square origami.

2.4.2　形状自恢复性能

对于驱动器而言，我们一方面希望其驱动形状可以长期保持；同时另一方面，在许多情况下，又希望驱动器在实现驱动行为后，移除刺激源可以快速恢复驱动前的状态，即具有形状自恢复性能。对于偶氮苯聚合膜而言，紫外光照射后可以发生明显的弯曲，但是其形状的恢复必须借助可见光或加热才能在短时间内完成。为了赋予偶氮苯聚合膜形状自恢复性能，Yu 等人制备了双层结构的复合膜，一层是偶氮苯聚合膜，另一层是聚酰亚胺膜[47]。在紫外光照射下，复合膜在 1 s 内远离光源弯曲至最大角度；移除光源后，2 s 内恢复之前的状态，并不需要借助加热或是可见光（图 23(a)）。该驱动过程可以重复上百次（图 23(b)）。偶氮苯聚合膜的形状自恢复性能是实现爬行等仿生驱动行为的重要前提。

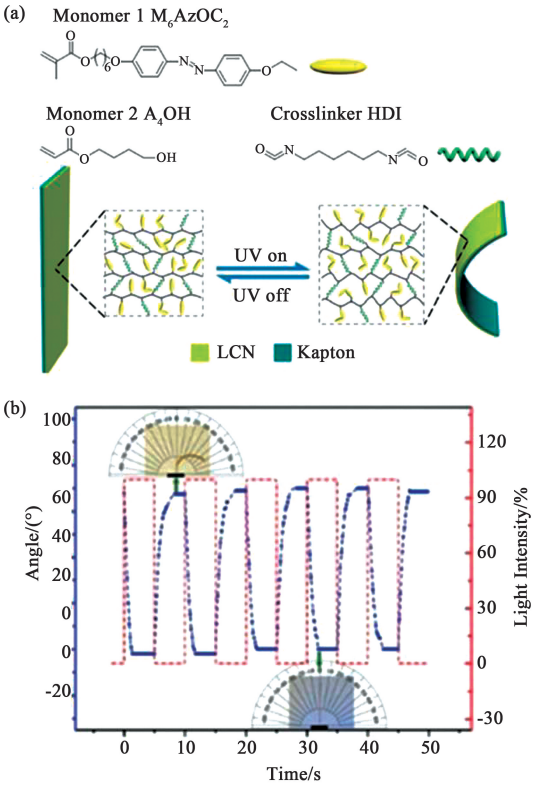


图 23　(a)偶氮苯复合膜形状自恢复性能示意图；(b)偶氮苯复合膜在周期性光照下具有良好的驱动重复性。

Fig.23　(a) Shape self recovery performance of azobenzene composite film; (b) Azobenzene composite film has good actuation repeatability under periodic light irradiation.

除了设计含主动层和被动层的复合膜来实现形状自恢复性能外，通过在偶氮苯分子中引入推-拉电子基团也可以很大程度上缩短顺式偶氮苯分子的热弛豫过程。Broer 等人利用两步法来缩短偶氮苯分子热松弛的时间：(1)分子中添加一个推-拉电子基团；(2)形成可互变异构化的偶氮腙。在此基础上，通过快速顺反热弛豫法将偶氮苯衍生物并入液晶网络中，最终制备出一种光敏聚合物薄膜（图 24(a)）[51]。在紫外光照下，薄膜可以沿着平坦基底方向快速移动（图 24(b)）。这种光敏薄膜在光驱动和自清洁领域都具有很大的应用价值，特别是在小型化运输等领域具有潜在的前景。

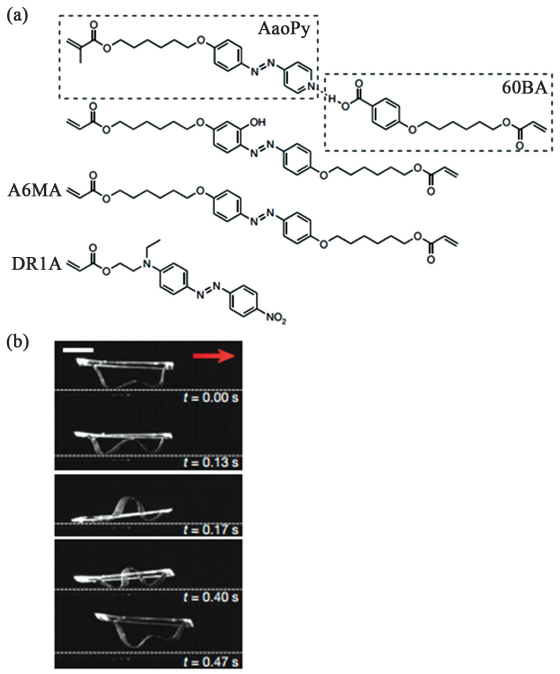


图 24 (a)实验所用材料的分子式;(b)薄膜沿平坦基底方向快速移动实物照片。

Fig.24 (a) Molecular formula of materials used in the experiment; (b) Physical photos of rapid movement of film along the flat substrate direction.

2.4.3 红外光响应的偶氮苯聚合膜

偶氮苯聚合膜通常是由紫外或短波长的光驱动,具有明显的劣势。通过将上转换的稀土纳米粒子镀在偶氮苯聚合膜表面,可以实现其对长波长光的响应。但是需要的光能量很强,会产生较大的热效应。为了解决这一问题,Yu 等人通过将三重态上转换荧光体系和偶氮苯聚合膜结合,实现了低能量下长波长光驱动的复合膜(图 25(a))[52]。在 635 nm 光的照射下,复合膜弯向光源。其原理是:上层的上转换薄膜将红光转变成偶氮苯聚合膜可吸收的蓝光,从而引起偶氮苯分子的光致异构化,造成复合膜弯向光源。为了简化生物模拟,将一片厚度为 3 mm 的猪肉放在光源和复合膜之间。红外光可以透过猪肉而使复合膜驱动,使其有望应用在生物领域(图 25(b))。

2.4.4 多刺激响应

偶氮苯聚合膜是典型的光响应驱动器,但是多刺激响应驱动器对于实现复杂的驱动行为具有重要意义。因此,赋予偶氮苯聚合膜除了光响应

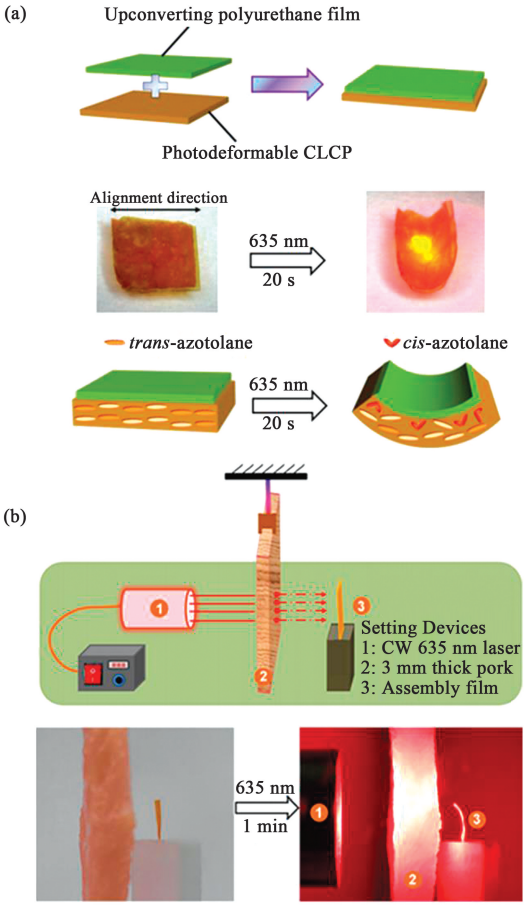


图 25 (a)三重态上转换荧光体系和偶氮苯聚合膜结合实现对红外光的响应;(b)红外光透过猪肉使复合膜驱动。

Fig.25 (a) Combination of triplet up-conversion fluorescence system and azobenzene polymer film to achieve infrared response; (b) Composite film actuated by infrared light through pork.

之外的刺激响应就显得尤为重要。Yu 等人制备了疏水、无孔的交联偶氮苯聚合膜,其能够对环境湿度快速地响应而驱动[53]。这主要是因为 C=O 和 C—O—C 基团的水合作用(图 26(a))。进一步用偶氮苯聚合膜制备了一棵“树”,当人的手指接近它但没有直接接触时,其远离手指弯曲。具体来说,当手指接近“树”的背面时,它自发地开始垂直于液晶取向方向弯曲,并在几秒钟内从后弯曲变为向前弯曲(图 26(a))。此外,由于含有偶氮苯基团,制备的聚合膜对光也有响应驱动行为。基于偶氮苯聚合膜的光和湿度响应,构建了逻辑电路(图 26(b))。另外,Schenning 等人将一种偶

氮苯衍生物分散红 1 加入到由不同链长的丙烯酸酯基羧酸单体组成的液晶混合物中。聚合后，将聚合膜浸入碱性 KOH 溶液中，使其对湿度敏感[24]。碱处理破坏了羧酸二聚体之间的氢键，并将它们转化为吸湿性羧酸盐。在聚合膜的垂直取向侧选择性地进行碱处理，以形成吸湿表面。除了使聚合膜吸湿之外，碱处理还使聚合膜进一步收缩，从而导致其曲率增加。在低湿度下，由于垂直取向侧表面的光致膨胀，聚合膜稍微张开，曲率减小。在高湿度下，由于垂直取向侧吸水膨胀，造成聚合膜曲率减小。随后被光照射，光热效应引起了垂直取向侧吸收的水被释放而发生收缩，聚合膜曲率增加(图 26(c))。

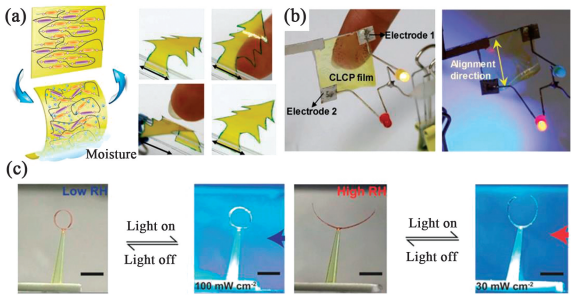


图 26　(a)偶氮苯聚合膜湿度响应原理和对应的实物展示；(b)由光和湿度响应聚合膜构建的逻辑电路；(c)不同湿度环境下的偶氮苯聚合膜多刺激响应行为。

Fig.26　(a) Humidity-responsive principle of azobenzene polymer film and corresponding physical display; (b) Logic circuit constructed by photo and humidity-responsive polymer film; (c) Multi stimulus responsive behavior of azobenzene polymer film under different humidity conditions.

2.4.5　驱动性能提升

偶氮苯液晶驱动器的驱动性能是衡量其多功能性和可应用性的最重要指标。由于偶氮苯分子对紫外光强的吸收系数，通常只有偶氮苯聚合膜表面约 1 μm 厚度的区域可以接收到紫外光，这也导致了偶氮苯液晶驱动器驱动性能有限。基于此，Priimagi 等人提出了预照射红光来提高偶氮苯聚合膜驱动性能的方法[54]。当偶氮苯聚合膜被紫外光照射时，呈现光化学驱动模式，弯曲角约为 20°。当偶氮苯聚合膜被红光照射时，呈现光热驱动模式，弯曲角约为 40°。进一步，当用紫外光和红光同时照射偶氮苯聚合膜，弯曲角增加至 120°(图 27)。驱动性能提升的原因是红光照射使聚合物网络中的应力得到了有效释放。偶氮苯液晶驱动器驱动性能的提升是推进其实用化的重要基础。

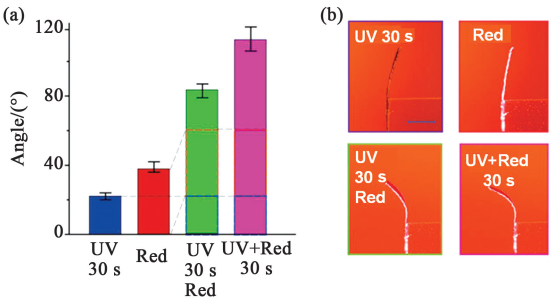


图 27　不同光照条件下偶氮苯聚合膜的弯曲角度(a)和相应的图像(b)

Fig.27　Bending angles of azobenzene polymer film upon different stimuli (a) and corresponding photos (b)

目前报道的光响应液晶聚合物的最大收缩率仅为 20%。液晶聚合物材料的超大幅度一维收缩仍然没有实现。为了解决这一缺陷，Yu 等通过在线性液晶聚合物中引入应变储能的方法，实现了液晶聚合物纤维材料的超大幅度光致收缩，收缩率高达 81%，超过了目前所有已报道的可一维收缩液晶聚合物材料。他们合成了具有长柔性链结构的线性偶氮苯液晶分子(图 28(a))，通过高温拉伸和降温固定形状，促使液晶基元排列为规整的层状结构。其次，通过偶氮苯分子的光致异构化过程，实现有序度变化和应变储能释放，从而驱动纤维材料的宏观 81%大幅度收缩(图 28(b))[55]。

2.5　偶氮苯光子晶体

偶氮苯液晶是一种常被忽视的动态发光材料，由于其独特的光致异构化，其优越性逐渐凸显。偶氮苯分子与光子晶体结合将赋予材料前所未有的光学性能，并在动态图案化光子晶体领域具有潜在的应用前景[56]。Wang 等人发展了一种制备 Janus 偶氮苯光子晶体的简易方法[57-58]。图 29(a～d)展示了通过“牺牲模板”的光聚合方法制备 Janus 偶氮苯光子晶体聚合膜流程示意图。首先，将亲水的 SiO_2 蛋白石模板与含有聚乙烯醇层的玻璃片结合，制备特殊的液晶盒(图 29(a))。随后，在 110 ℃下(各向同性态)，在毛细力作用下

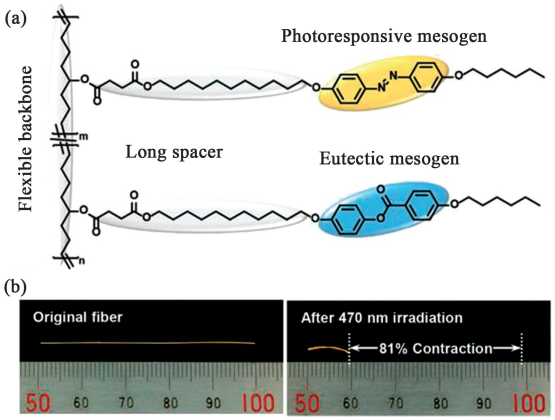


图 28 (a)实验所用材料的分子式;(b)在 470 nm 光照射下,液晶纤维的光致收缩 81%的照片。

Fig.28 (a) Molecular formula of materials used in the experiment; (b) Photos of light-driven contraction up to 81% of the liquid crystal fiber under 470 nm light irradiation.

将摩尔比为 5/5、3/7 或 1/9(2%摩尔分数的光引发剂 784)的 DA6AB 和 A6AB6 的混合物灌入液晶盒中(图 29(b))。接着体系以 0.5 ℃/min 冷却至 88 ℃后,用可见光(>540 nm,2 mW/cm^2,2 h)照射聚合(图 29(c))。最后,用 HF(4%质量分数,24 h)浸泡去除 SiO_2 蛋白石模板后制备得到自支撑的 Janus 偶氮苯光子晶体聚合膜(图 29(d))。

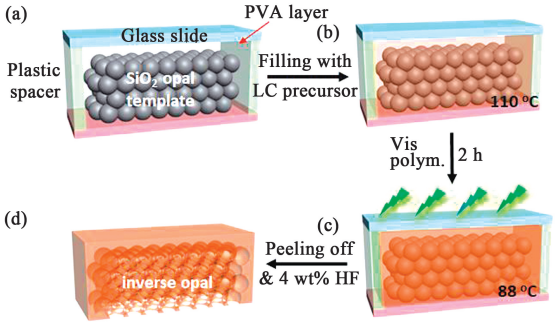


图 29 “牺牲模板法”制备 Janus 偶氮苯光子晶体聚合膜流程图

Fig. 29 Schematic illustration for the fabrication process of Janus azobenzene photonic crystal polymer film

Kim 等人实现了制备的偶氮苯光子晶体的带隙在紫外光照射下蓝移(图 30)[59]。在紫外光的照射下会引起偶氮苯分子的取向变化而造成样品整体折射率的下降,从而使样品的光子带隙蓝移 20~40 nm(图 30(b))。在紫外光照之前,因为各向同性态和分子的随机取向,孔隙中的偶氮苯分子的折射率在宏观上是平均的。然而,样品被紫外光照后,垂直于平面取向的分子随着光照时间的增加而变成了主导。结果,孔隙中的偶氮苯分子折射率下降,引起样品带隙的蓝移[31,60-61]。

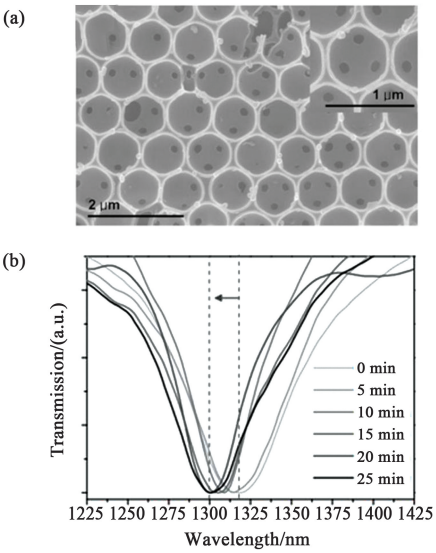


图 30 (a)偶氮苯光子晶体扫描电镜图;(b)紫外光照下偶氮苯光子晶体带隙移动。

Fig.30 (a) SEM image of azobenzene polymer photonic crystal; (b) Bandgap shift of azobenzene polymer photonic crystal under UV irradiation.

进一步,Yu 等人制备了偶氮苯光子晶体结构,并实现了光和热双重响应[62]。在被紫外光照射之前,薄膜的反射率很高,绝大部分位于 677 nm 的光并不能通过薄膜。当薄膜被紫外光照射后,反射峰的强度急剧减弱。在这个过程中,由最大值 90%下降到 20%。之后用可见光照射,反射峰的强度部分恢复。随着照射时间的增加,反射峰的强度可以恢复到最大值的 70%(图 31(a))。反射峰强度变化的原因是在紫外光的照射下,偶氮苯分子发生了异构化,导致膜收缩。然而,因为聚合膜中分子并没有取向,所以收缩的方向是不一致的,从而打乱了规则的周期结构。在被可见光照射后,偶氮苯分子回到最初的状态,从而部分恢复了规则的周期性结构(图 31(c,d))。类似地,当薄膜加热到 90 ℃时,位于 677 nm 处的反射峰几乎消失(图 31(b)),这和之前提到的光响

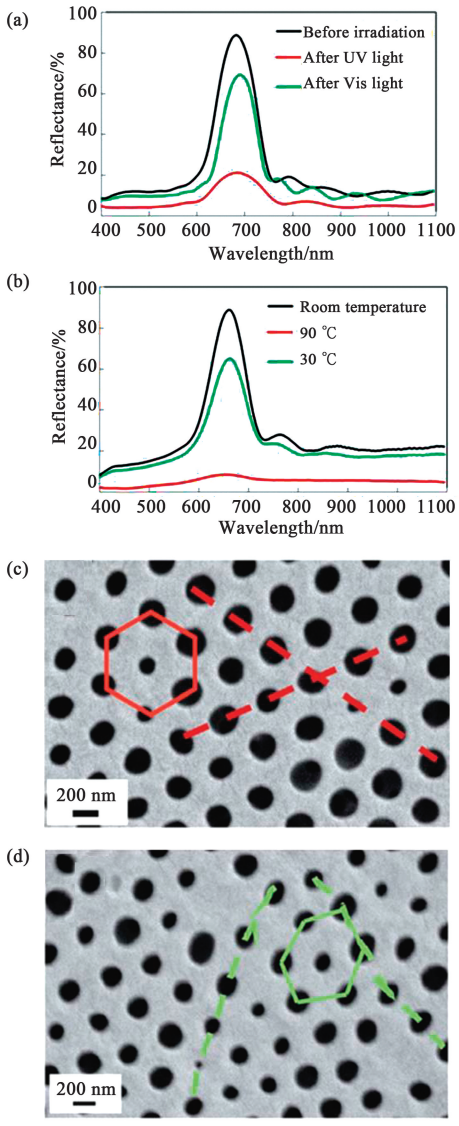


图 31　(a)紫外光/可见光照下偶氮苯光子晶体反射峰强度转变；(b)加热/冷却过程中偶氮苯光子晶体反射峰强度转变；紫外光照前(c)和紫外光照后(d)偶氮苯光子晶体的扫描电镜图像。

Fig.31　(a) Reflectance intensity transition of azobenzene polymer photonic crystal under UV/Vis irradiation; (b) Reflectance intensity transition of azobenzene polymer photonic crystal during heating/cooling process; SEM images of azobenzene polymer photonic crystal before (c) and after (d) UV irradiation.

应是不一样的。也就是说，在加热过程中，可以实现反射峰强度完全的转变。这是因为液晶分子变

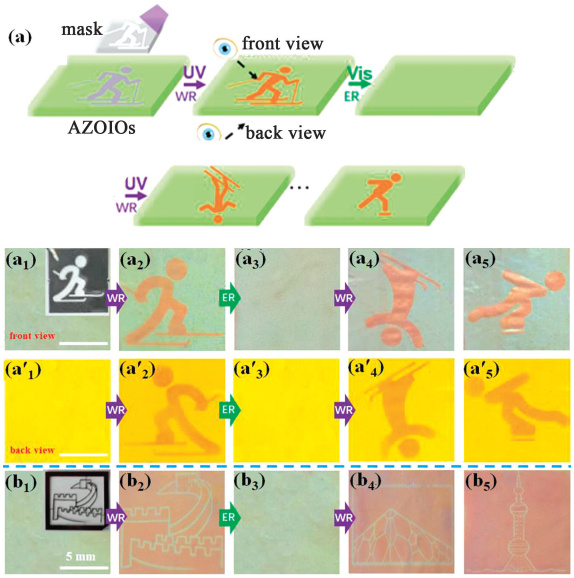


图 32　(a)滑雪过程前视图(a_1～a_5)和相应的后视图(a'_1～a'_5)中不同图案的书写(紫外光照射)和擦除(可见光照射)的可重复过程；(b_1～b_5)中国著名地标图案。(b_2)长城、(b_4)水立方和(b_5)东方明珠塔。

Fig.32　(a) Repeatable process of different patterns' writing (UV irradiation) and erasing (Vis irradiation) for the skiing process (front view, a_1～a_5) and corresponding back view (a'_1～a'_5); (b_1～b_5) Complex patterns of famous landmarks in China. (b_2) Great Wall, (b_4) Water Cube, and (b_5) Oriental Pearl Tower.

成了各向同性态，当温度接近于相转变温度时，薄膜开始从各个方向收缩。温度引起的收缩程度比光照大，因为光照仅发生在薄膜表面。因此，加热可以引起周期结构的完全打乱，导致了完全的反射峰强度转变。

上述工作中，偶氮苯光子晶体在光照下带隙移动有限，并不能引起样品结构色的转变。为了解决这一问题，Wang 等人通过采用 100%含量的偶氮苯分子并结合特殊的结构(光子晶体表层覆盖约 1 μm 的薄层)，实现了 2 s 光照下样品带隙的大幅移动(60 nm)[57]。基于样品在紫外光/可见光交替照射下可逆结构色的快速转变，在同一样品上连续写入不同的滑雪过程图案，成功制备了可重写光子晶体纸张(图 32(a))。此外，从背面也可以观察到图案(图 32(a'_1～a'_5))。当从不同面观察样品时，背景区域可以显示出结构色(绿

色)或偶氮苯聚合物的本征色(黄褐色)。其实样品的背面并没有图案,只是正面图案的印记。通过类似的方法制备了中国著名地标,如长城(图 32(b_2))、水立方(图 32(b_4))和东方明珠塔(图 32(b_5))。

为了展示样品动态颜色转变的具体用途,图 33(a, b)分别制备了远程书写板/智能窗。一个汉字(图 33(a′-Ⅰ))是由手持紫外光灯在样品(绿色)上远程书写,该过程操作简单且快速。在 120 mW/cm^2 的光照强度下,信息只需 2 s 或 30 s 即可按需多次写入和擦除,其速度足以满足应用要求。此外,书写板还具有基于结构色角度依赖性的防偷窥性能。具体而言,当垂直观察时,汉字(图 33(a′-Ⅰ))可以清楚地显示。相反,当观察角度从 0°～60°变化时,汉字逐渐模糊(图 33(a′-Ⅱ))到几乎完全消失(图 33(a′-Ⅲ))。与目前流行的基于物理接触输入信息的电子书写板不同,这种含偶氮苯分子的液晶屏实现了非接触直接写入/擦除信息,具有响应速度快、耐用性高、使用方便等优点。

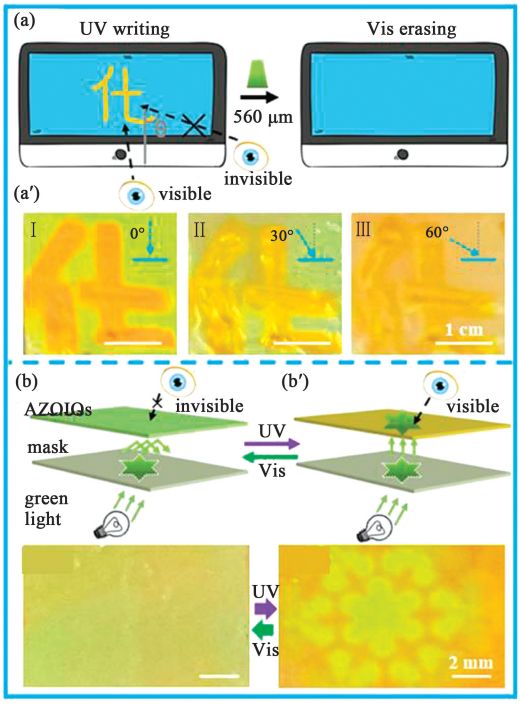


图 33 (a)远程书写板示意图;(a′)不同观察角度的图案照片;(b, b′)智能窗示意图。

Fig.33 (a) Schematic illustration of the remote-writing board; (a′) Photos of a character with different observing angles; (b, b′) Schematic illustration of the smart window.

另一个应用是基于颜色遮挡效果的智能窗(图 33(b, b′))。一个绿色的花图案是利用光通过掩模版形成的。由于颜色的遮挡作用,绿色的图案被绿色的样品所遮蔽。然而,在紫外光照射后,绿色图案可以通过橙色样品而显示出来(图 33(b′))。根据样品颜色的变化,图案可以有选择地出现或被遮挡。这种含偶氮苯分子的智能窗具有良好的可逆性和稳定性,在光学显示领域具有广阔的应用前景。

不同于传统的“牺牲模板法”,Yu 等人介绍了一种将非热纳米压印技术与光刻技术相结合,在偶氮苯聚合物涂覆的柔性衬底上制备多个纳米图形的方法[63]。选择偶氮苯聚合物作为表面涂层是因为其在光照下的机械性能具有有趣的可变性(图 34(a)),包括:光可调玻璃化转变温度及其伴随的从玻璃态到粘塑性聚合物的转变;不同波长光照下粘塑性的显著调制。在聚对苯二甲酸乙二酯衬底上,通过纳米压印可方便地制备出具有区域选择性的多个纳米图案,呈现出与角度相关的结构色图像(图 34(b))。这种灵活的、非热的、多重的纳米图案的形制备方法为按需制备复杂的纳米图形提供了启示。

Yu 等人设计了一种新的光响应三稳态手性

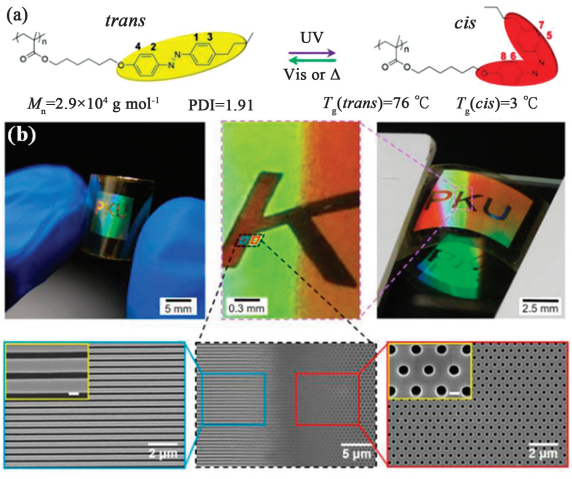


图 34 (a)光照下偶氮苯分子异构化引起的玻璃化温度的转变;(b)制备图案照片和相应扫描电镜图像。

Fig.34 (a) Change of glass transition temperature caused by isomerization of azobenzene under UV irradiation; (b) Photos and corresponding SEM images of as-prepared pattern.

胆甾相液晶分子（图 35(a)），并自组装实现结构色。通过对自组装螺旋上层结构的动态控制来调节胆甾相液晶的选择性反射。尽管之前的研究工作报道过手性胆甾相液晶分子的可调谐反射，但是这些体系都受到一个限制，即调谐范围仅限于一个窄周期。这是由于现有的光响应手性开关的螺旋扭转率变化不足并且这些开关都是双稳态。区别于之前的工作，Yu 等人通过将两个不同的光开关合并到一个手性结构中来构建。三稳态手性开关的 3 种构型之间的显著变化赋予胆甾相液晶分子两个相邻且连续的反射调谐周期，这两个周期由不同波长的光独立控制，最终实现可调制的覆盖全可见波段光范围。结合掩膜版，可以实现图案化样品的制备（图 35(b)）[64]。

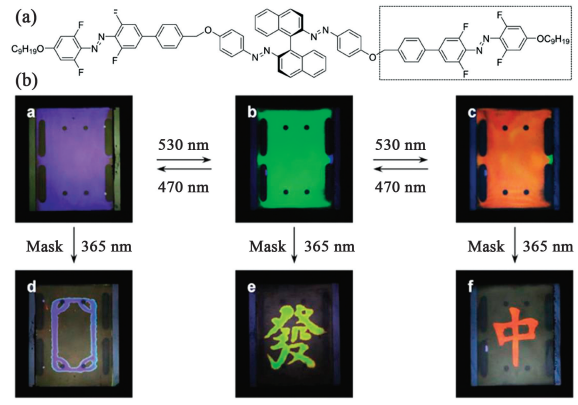


图 35　(a)实验所用材料的分子式；(b)可变色的胆甾相液晶图案化制备。

Fig.35　(a) Molecular formula of materials used in the experiment; (b) Patterned fabrication of chromotropic cholesteric liquid crystals.

传统的偶氮苯液晶驱动器通常有一些限制，例如单一的驱动方向（朝向或远离紫外光源），形状恢复需要可见光照射或热处理。同时由于偶氮苯分子对紫外光有很强的吸收，紫外光只能照射到薄膜的表面区域（约 1 μm），因此大部分薄膜无法被利用。开发含有活性层（偶氮苯）和被动层的双层复合膜或推拉式偶氮苯分子可以部分解决上述问题。然而，推拉式偶氮苯分子需要复杂的设计，双层膜需要复杂的制备工艺同时容易受到界面处应力限制。不可忽视的是，双层膜虽然具有形状自恢复性能，但同时又失去了驱动形状保持的能力。因此，迫切需要开发一种单一材料、多重驱动方向、可控形状自恢复性能且利用率高的偶氮苯液晶驱动器。基于此，我们制备了光化学/光热双驱动模式的 Janus 偶氮苯液晶驱动器。其一面为多畴的偶氮苯反蛋白石结构，另一面为单畴的纯偶氮苯聚合物。图 36 展示了 Janus 偶氮苯聚合膜在聚合物侧和光子晶体侧分别被紫外光/可见光照射下的驱动行为[65]。将聚合物膜一端固定并垂直放置。在这种情况下，弯曲角是用聚合物膜两端的基线和连接线之间的夹角来定义的（图 36(b)）。连接线是在聚合物膜的倾斜端和支撑点之间。当聚合物侧被紫外光照射时，聚合物膜缓慢地朝向光源弯曲，弯曲角为 62.8°(4 s)，即使停止紫外光照射，聚合物膜仍然保持弯曲状态。随后，在可见光照射下，薄膜在 33 s 内恢复到初始平直状态（图 b）。相比之下，当光子晶体侧受到紫外光照射时，聚合物膜迅速地远离光源弯曲。当紫外光强度从 65 mW/cm^2 提高到 100 mW/cm^2 时，聚合物膜弯曲角度从 20.8°增加到 41.8°。值得注意的是，当停止紫外光照射时，弯曲的聚合物膜立即恢复到其初始平直状态，显示出形状自恢复性能（图 36(c)）。

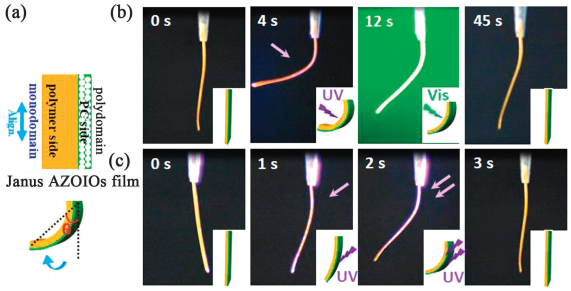


图 36　Janus 偶氮苯聚合膜在紫外光和可见光照射下的驱动行为。(a)薄膜断面和弯曲角度计算示意图；(b)照射聚合物侧；(c)照射光子晶体侧。

Fig.36　Actuation of Janus azobenzene polymer photonic crystal film when being irradiated by UV/Vis light. (a) Side-view of film and the bending angle was calculated as shown in the scheme; (b) Polymer side under light irradiation; (c) Photonic crystal side under light irradiation.

图 37 展示了 Janus 偶氮苯聚合膜的驱动机理。在紫外光照射下聚合物膜存在收缩或膨胀效应：由偶氮苯分子的光异构化引起的收缩和由光热辐射引起的偶氮苯聚合物网络的膨胀。两种效

应的竞争结果决定了聚合物膜的最终弯曲方向。例如，单畴的聚合物侧受紫外光照射时，聚合物膜朝向光源弯曲，这是因为偶氮苯分子光异构化引起的收缩效应(图 37(a))。相反，光子晶体侧在紫外光照射下，聚合物膜会远离光源弯曲，这是由于紫外光与光子晶体结构之间的多重相互作用导致了较大的光热效应(图 37(b))。同时，多畴的光子晶体侧的偶氮苯分子取向过于混乱，无法产生合力。综上所述，聚合物侧的收缩占主导地位，而光子晶体侧的膨胀度较大。结果表明，Janus 偶氮苯聚合膜将光化学驱动(聚合物侧)和光热驱动(光子晶体侧)有效地结合在一起。

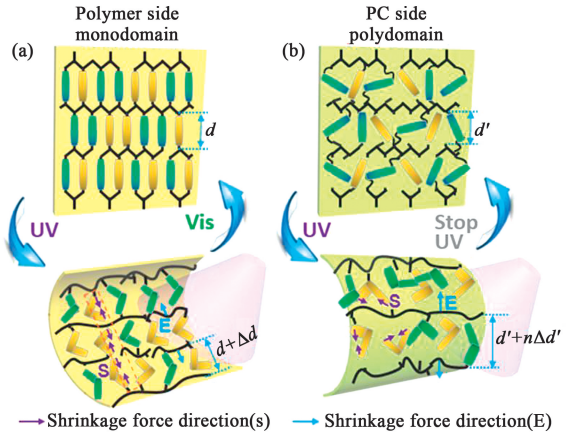


图 37 紫外光/可见光照射下 Janus 偶氮苯聚合膜不同弯曲模式机理的示意图；(a)紫外光/可见光交替照射下聚合物侧的驱动机理；(b)间歇紫外光照射下光子晶体侧的驱动机理。

Fig.37 Schematic illustration of distinct bending modes of azobenzene polymer photonic crystal film under UV/Vis irradiation; (a) Actuation mechanism of polymer side under alternating UV/Vis irradiation; (b) Actuation mechanism of PC side under intermittent UV irradiation.

图 38 中展示了一个紫外光驱动的爬行器，它可以在光滑的表面上向前爬行，这与自然界中的毛毛虫相似。首先，将聚合物膜(尺寸为 12 mm×3 mm×40 μm，光子晶体侧朝上)放置在光滑的纸板上(图 38(a_1，a_1'))。随后，在紫外光照射下，聚合物膜的左侧立即弯曲，离开光源(曲率增大)，并分别形成了左/右边缘不同的受力情况。由于不对称光照，右边缘作为固定端，左边缘基于聚合物膜的形变向前移动(图 38(a_2，a_2'))。然后，基于光子晶体侧的形状自恢复性能，停止紫外光照射后，左边缘作为固定端，右边缘向前移动(图 38(a_3～a_5，a_3'～a_5'))。最终，聚合物膜在一个周期内爬行了 3 mm(图 38(a_5))，并以 0.33 mm/s 的速度在两个周期内爬行 5 mm(图 38(a_1～a_8))。

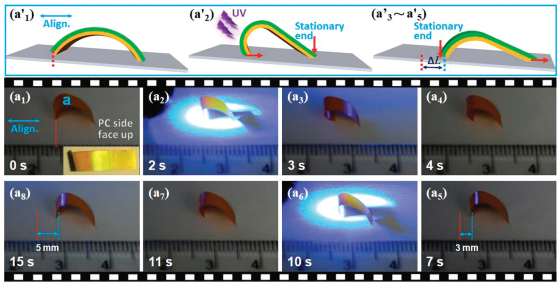


图 38 紫外光照下 Janus 偶氮苯聚合膜爬行过程照片(a_1～a_8)和相应的示意图(a'_1～a'_5)

Fig.38 UV light driven inching Janus azobenzene polymer PC film locomotion on a smooth surface (a_1～a_8) and corresponding schematic illustration(a'_1～a'_5)

偶氮苯液晶驱动器的驱动环境局限在空气体系中，并没有研究复杂液相体系中的驱动行为。同时，利用液相溶剂性质多变等优势，有望改变聚合物的弹塑性从而提高驱动性能。基于上述理解，Wang 等人进一步研究了所制备 Janus 偶氮苯光子晶体聚合膜在液相中的驱动行为。样品的一侧是单畴的纯聚合物，另一侧是多畴的反蛋白石结构。基于 Janus 结构以及溶剂/热/光和聚合物链段之间的相互作用，制备的薄膜在液相中表现出增强的驱动性能[61]。其中 Janus 结构提供了液相非均质溶胀的潜在驱动趋势，溶剂/热/光效应充分松弛了物理缠结的大分子链，改变了薄膜的力学性能，降低了偶氮苯分子异构化的能垒(图 39(a))。其中溶剂对聚合物膜的弹塑性影响是主导因素(图 39(b))。聚合物膜的光子晶体侧/聚合物侧在空气中的模量为 0.36/0.84 GPa，在水、乙醇、乙腈、甲苯、四氢呋喃和氯仿中的模量分别为 0.30/0.78，0.30/0.76，0.26/0.74，0.20/0.60，0.60/0.84，0.73/1.08 GPa。由于光子晶体侧存在孔结构，所以聚合物侧的模量始终大于光子晶体侧。随着溶剂与偶氮苯聚合物相互作用的增强，缠结的高分子链充分松弛导致样品模量逐渐降低。图 39(c)展示了聚合物侧/光子晶体侧

在紫外光照射下，聚合物膜在乙腈中的光响应驱动。值得注意的是，在乙腈中紫外光照射聚合物侧/光子晶体侧时，聚合物膜的弯曲角度为 187.6°/808.8°。在相同的辐照条件下，聚合物膜的弯曲角度比空气中的 62.8°/20.8°有很大的提高，说明液相体系可以有效地增强聚合物膜的光响应驱动性能。

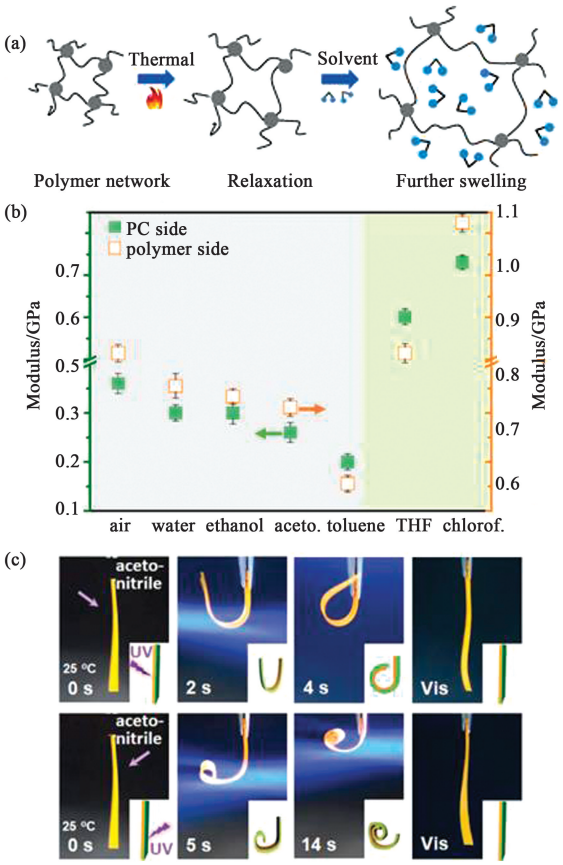


图 39　(a)聚合物网络因热效应而松弛，进一步因溶剂而膨胀的示意图；(b)不同溶剂中聚合物膜模量的变化；(c)乙腈中偶氮苯聚合物膜的增强光响应驱动。

Fig.39　(a) Schematic illustration of the polymer network relaxed by the thermal effect and then swelled by solvent; (b) Change of modulus in different solvents; (c) Enhanced photo-responsive actuation of azobenzene polymer film in acetonitrile.

在自然界中，皮肤柔软的生物(如毛毛虫)通过灵活地改变身体形状，从而实现运动。模仿软体生物独特的柔软性，为仿生爬行软机器人领域提供了重要的启示。基于所制备驱动器的优良性能，图 40 展示了在乙醇(30 ℃)底部紫外光照射

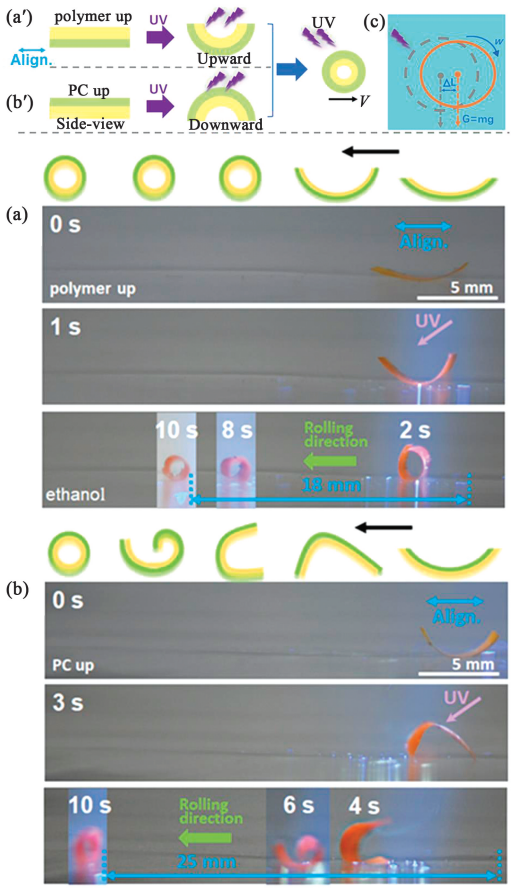


图 40　(a)薄膜聚合物侧朝上时在紫外光照射下持续滚动和相应的示意图(a′)；(b)薄膜光子晶体侧朝上时在紫外光照射下持续滚动和相应的示意图(b′)；(c)紫外光照射下非对称形变产生驱动力原理。

Fig.40　Photograph series showing continuous UV light driven forward rolling at the bottom of ethanol (30 ℃) of film (polymer up) (a) or film (photonic crystal up) (b) and the corresponding schematic illustration (a′, b′). (c) Principle of the driving force from asymmetric deformation upon UV irradiation.

下薄膜连续向前滚动[58]。驱动原理是：在紫外光照射下，光子晶体侧和聚合物侧的驱动方向不同，导致了环的形成。环向前滚动的驱动力来自紫外光照射引起的非对称形变。聚合物膜的不均匀弯曲导致朝向光源一面环的曲率减小，即紫外光照射面有变平的趋势。结果表明，这种非对称形变产生了重心的左移，从而产生了一个力矩驱动圆环在液相中远离光源滚动。驱动器在液相中的运动，为血栓的疏通和药物的释放提供了潜在的应

用前景。

3 总 结

由于光刺激具有无接触、精确控制、低能耗等优势，光控驱动器一经出现便引起了科学家广泛的关注和研究兴趣[66-68]。其中偶氮苯液晶分子基于其快速的光致异构化，成为制备光控驱动器的首选材料。通过在偶氮苯分子取向的情况下聚合成膜，可以使微观上分子尺寸的改变转变为宏观聚合膜的弯曲行为，成功地将光能转换成机械能。偶氮苯液晶驱动器的材料由最初的聚硅氧烷类、聚丙烯酸酯类发展为近期的可以脱离液晶盒限制的动态酯交换类、线型液晶高分子等。材料的发展进一步促进了驱动形式的多样化和功能化，由简单的弯曲、震荡发展为更具实际意义的马达、液体运输等形式。同时，传统偶氮苯液晶驱动器的缺陷也被完善，如发展了长时间驱动形状保持或具有形状自恢复性能、多刺激响应等驱动器。科学家通过材料改性等手段不断完善偶氮苯液晶驱动器的性能和应用，以期在人工肌肉、微型机器人等领域带来全新的应用。

但是目前为止仍然没有一款真正意义上可现实应用的偶氮苯液晶驱动器。其主要的限制因素是驱动性能有限。未来发展可实用化的偶氮苯液晶驱动器仍然有很长的路要走，同时需要着重关注以下几个方面：

(1)发展新型材料的偶氮苯液晶驱动器。聚硅氧烷类、聚丙烯酸酯类偶氮苯液晶驱动器的制备需要依赖于液晶盒，因而限制所制备聚合膜的形状局限于二维平面和小尺寸。动态酯交换网络[9]和线型液晶高分子[42,55]的出现使偶氮苯液晶驱动器的制备流程简化，同时可制备不同的三维形状。

(2)探索驱动器在微型驱动领域的应用。就目前偶氮苯液晶驱动器发展水平而言，其很难在大型驱动领域有所应用。我们可以扬长避短，发展其在微型驱动领域的应用。如在狭小空间中，可以利用无接触光控的优势，操控驱动器实现一系列传统方法难以实现的功能，如医疗领域的血管疏通。

(3)拓展偶氮苯液晶驱动器多刺激响应能力。偶氮苯分子是最典型的光响应材料。目前发展多刺激响应驱动器是实现多功能化和智能化驱动的重要条件。可以考虑将电、湿度、热等响应分子基团引入到偶氮苯液晶驱动器中[24,53]，实现偶氮苯液晶驱动器的多刺激响应能力。

(4)发展偶氮苯液晶驱动器在自适应驱动领域的应用。驱动器具有能够自适应环境的能力。同时其制备材料可回收、可生物降解和生物友好。发展对太阳光响应的偶氮苯液晶驱动器，直接利用清洁的太阳能。可以想象偶氮苯液晶驱动器在森林中浓密植被或树冠中依靠太阳能高效地移动，同时收集和传输监测数据并在使用寿命结束时自然分解。

(5)探索在交叉领域的应用。除了进一步拓展驱动器的驱动形式多样化，我们可以关注其在交叉领域的应用。如利用偶氮苯分子顺反构型折射率的不同，制备偶氮苯光子晶体，并发展为光控无墨可重写纸张[57]。或将偶氮苯基团引入到可自组装的胆甾相液晶分子中[64]，利用其光致变色的特性，进一步发展其在多功能光学器件领域的应用，如信息存储、防伪等领域。

参 考 文 献：

[1] IONOV L. Biomimetic hydrogel-based actuating systems [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(36): 4555-4570.

[2] SHANG Y Y, WANG J X, IKEDA T, *et al*. Bio-inspired liquid crystal actuator materials [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(12): 3413-3428.

[3] PALAGI S, MARK A G, REIGH S Y, *et al*. Structured light enables biomimetic swimming and versatile locomotion of photoresponsive soft microrobots [J]. *Nat. Mater.*, 2016, 15(6): 647-653.

[4] HU W Q, LUM G Z, MASTRANGELI M, *et al*. Small-scale soft-bodied robot with multimodal locomotion [J]. *Nature*, 2018, 554(7690): 81-85.

[5] 杨梦园，杨潇，封伟，等.近红外光响应液晶纳米智能材料[J].液晶与显示，2020，35(7)：631-644.
YANG M Y, YANG X, FENG W, *et al*. Near-infrared light-responsive intelligent liquid crystal nanocomposites

[J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2020, 35(7): 631-644. (in Chinese).

[6] LIU L, LIU M H, DENG L L, *et al*. Near-infrared chromophore functionalized soft actuator with ultrafast photo-responsive speed and superior mechanical property [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(33): 11333-11336.

[7] YU Q, YANG X J, CHEN Y, *et al*. Fabrication of light-triggered soft artificial muscles *via* a mixed-matrix membrane strategy [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(32): 10192-10196.

[8] LU X L, GUO S W, TONG X, *et al*. Tunable photocontrolled motions using stored strain energy in malleable azobenzene liquid crystalline polymer actuators [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(28): 1606467.

[9] LU X L, ZHANG H, FEI G X, *et al*. Liquid-crystalline dynamic networks doped with gold nanorods showing enhanced photocontrol of actuation [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(14): 1706597.

[10] YANG X, CHENG M J, ZHANG L N, *et al*. Electricity generation through light-responsive diving-surfacing locomotion of a functionally cooperating smart device [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(36): 1803125.

[11] MA M M, GUO L, ANDERSON D G, *et al*. Bio-inspired polymer composite actuator and generator driven by water gradients [J]. *Science*, 2013, 339(6116): 186-189.

[12] IKEDA T, SASAKI T,ICHIMURA K. Photochemical switching of polarization in ferroelectric liquid-crystal films [J]. *Nature*, 1993, 361(6411): 428-430.

[13] YU Y L, NAKANO M, IKEDA T. Directed bending of a polymer film by light [J]. *Nature*, 2003, 425 (6954): 145.

[14] CAO J, ZHOU C L, SU G H, *et al*. Arbitrarily 3D configurable hygroscopic robots with a covalent-noncovalent interpenetrating network and self-healing ability [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(18): 1900042.

[15] ZHANG D J, LIU J, CHEN B, *et al*. A hydrophilic/hydrophobic Janus inverse-opal actuator *via* gradient infiltration [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(12): 12149-12158.

[16] GUO W W, LU C H, ORBACH R, *et al*. pH-stimulated DNA hydrogels exhibiting shape-memory properties [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(1): 73-78.

[17] GOUJON A, LANG T, MARIANI G, *et al*. Bistable [*c*2]daisy chain rotaxanes as reversible muscle-like actuators in mechanically active gels [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(42): 14825-14828.

[18] GUPTA P, KAROTHU D P, AHMED E, *et al*. Thermally twistable, photobendable, elastically deformable, and self-healable soft crystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57: 8498-8502.

[19] GE F J, LU X L, XIANG J, *et al*. An optical actuator based on gold-nanoparticle-containing temperature-memory semicrystalline polymers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(22): 6126-6130.

[20] LU C, YANG Y, WANG J, *et al*. High-performance graphdiyne-based electrochemical actuators [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 752.

[21] WU G, WU X J, XU Y J, *et al*. High-performance hierarchical black-phosphorous-based soft electrochemical actuators in bioinspired applications [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(25): 1806492.

[22] MU J K, WANG G, YAN H P, *et al*. Molecular-channel driven actuator with considerations for multiple configurations and color switching [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 590.

[23] YANG R, ZHAO Y. Non-uniform optical inscription of actuation domains in a liquid crystal polymer of uniaxial orientation: an approach to complex and programmable shape changes [J].*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56 (45): 14202-14206.

[24] WANI O M, VERPAALEN R, ZENG H, *et al*. An artificial nocturnal flower via humidity-gated photoactuation in liquid crystal networks [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(2): 1805985.

[25] ZUO B, WANG M, LIN B P, *et al*. Visible and infrared three-wavelength modulated multi-directional actuators [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 4539.

[26] OKAWA D, PASTINE S J, ZETTL A, *et al*. Surface tension mediated conversion of light to work [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(15): 5396-5398.

[27] WU Z G, SI T Y, GAO W, *et al*. Superfast near-infrared light-driven polymer multilayer rockets [J]. *Small*, 2016, 12(5): 577-582.

[28] SHI Y P, SALTER P S, LI M, *et al*. Two-photon laser-written photoalignment layers for patterning liquid crystalline conjugated polymer orientation [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(7): 2007493.

[29] YANG Y, PEI Z Q, LI Z, *et al*. Making and remaking dynamic 3D structures by shining light on flat liquid crys-

talline vitrimer films without a mold [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(7): 2118-2121.

[30] UBE T, IKEDA T. Photomobile polymer materials with crosslinked liquid-crystalline structures: molecular design, fabrication, and functions [J].*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(39): 10290-10299.

[31] KIM S, SHIOZAWA T, OGATA T, *et al*. Photo-response properties of inverse opal infiltrated with push-pull type azobenzene functionalized polymer liquid crystals [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, 498(1): 40-48.

[32] PANG X L, LV J A, ZHU C Y, *et al*. Photodeformable azobenzene-containing liquid crystal polymers and soft Actuators [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(52): 1904224.

[33] UBE T, MINAGAWA K, IKEDA T. Interpenetrating polymer networks of liquid-crystalline azobenzene polymers and poly(dimethylsiloxane) as photomobile materials [J].*Soft Matter*, 2017, 13(35): 5820-5823.

[34] YU Y L, MAEDA T, MAMIYA J I, *et al*. Photomechanical effects of ferroelectric liquid-crystalline elastomers containing azobenzene chromophores [J]. *Angew. Chem.*, 2007, 119(6): 899-901.

[35] KÜPFER J, FINKELMANN H. Nematic liquid single crystal elastomers [J]. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1991, 12(12): 717-726.

[36] FINKELMANN H, NISHIKAWA E, PEREIRA G G, *et al*. A new opto-mechanical effect in solids [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87(1): 015501.

[37] BROER D J, FINKELMANN H, KONDO K. In-situ photopolymerization of an oriented liquid-crystalline acrylate [J]. *Makromol. Chem.*, 1988, 189(1): 185-194.

[38] IKEDA T, NAKANO M, YU Y, *et al*. Anisotropic bending and unbending behavior of azobenzene liquid-crystalline gels by light exposure [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(3): 201-205.

[39] MAMIYA J I, YOSHITAKE A, KONDO M, *et al*. Is chemical crosslinking necessary for the photoinduced bending of polymer films? [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18(1): 63-65.

[40] WANG J C, HUANG S, ZHANG Y H, *et al*. Hydrogen bond enhances photomechanical swing of liquid-crystalline polymer bilayer films [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(5): 6585-6596.

[41] LIU Y Y, WU W, WEI J, *et al*. Visible light responsive liquid crystal polymers containing reactive moieties with good processability [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(1): 782-789.

[42] LV J A, LIU Y Y, WEI J, *et al*. Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators [J]. *Nature*, 2016, 537(7619): 179-184.

[43] UBE T, KAWASAKI K, IKEDA T. Photomobile liquid-crystalline elastomers with rearrangeable networks [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(37): 8212-8217.

[44] SERAK S, TABIRYAN N, VERGARA R, *et al*. Liquid crystalline polymer cantilever oscillators fueled by light [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(4): 779-783.

[45] WANG J C, SONG T F, ZHANG Y H, *et al*. Light-driven autonomous self-oscillation of a liquid-crystalline polymer bimorph actuator [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2021, 9(37): 12573-12580.

[46] YAMADA M, KONDO M, MAMIYA J I, *et al*. Photomobile polymer materials: towards light-driven plastic motors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(27): 4986-4988.

[47] MA S D, LI X, HUANG S, *et al*. A light-activated polymer composite enables on-demand photocontrolled motion: transportation at the liquid/air interface [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(9): 2655-2659.

[48] DA CUNHAM P, AMBERGEN S, DEBIJE M G, *et al*. A soft transporter robot fueled by light [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(5): 1902842.

[49] GAO J J, TIAN M, HE Y R, *et al*. Multidimensional-encryption in emissive liquid crystal elastomers through synergistic usage of photorewritable fluorescent patterning and reconfigurable 3D shaping [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 2107145.

[50] DONOVAN B R, MATAVULJ V M, AHN S K, *et al*. All-optical control of shape [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(2): 1805750.

[51] GELEBART A H, JAN MULDER D, VARGA M, *et al*. Making waves in a photoactive polymer film [J]. *Nature*, 2017, 546(7660): 632-636.

[52] JIANG Z, XU M, LI F Y, *et al*. Red-light-controllable liquid-crystal soft actuators via low-power excited upconversion based on triplet-triplet annihilation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(44): 16446-16453.

[53] LIU Y Y, XU B, SUN S T, *et al*. Humidity- and photo-induced mechanical actuation of cross-linked liquid crystal

polymers [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(9): 1604792.

[54] LAHIKAINEN M, ZENG H, PRIIMAGI A. Reconfigurable photoactuator through synergistic use of photochemical and photothermal effects [J].*Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 4148.

[55] PANG X L, QIN L, XU B, *et al*. Ultralarge contraction directed by light-driven unlocking of prestored strain energy in linear liquid crystal polymer fibers [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(32): 2002451.

[56] WU P P, WANG J X, JIANG L. Bio-inspired photonic crystal patterns [J]. *Mater. Horiz.*, 2020, 7(2): 338-365.

[57] LIU J C, WANG Y, WANG J X, *et al*. Inkless rewritable photonic crystals paper enabled by a light-driven azobenzene mesogen switch [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(10): 12383-12392.

[58] LIU J C, WANG J X, IKEDA T, *et al*. Liquid-phase super photoactuator through the synergetic effects of a Janus structure and solvent/thermal/photo responses [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(48): 2105728.

[59] HONG J C, PARK J H, CHUN C, *et al*. Photoinduced tuning of optical stop bands in azopolymer based inverse opal photonic crystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17(14): 2462-2469.

[60] KIM S, ISHII S, YAGI R, *et al*. Photo-induced orientation behaviors of azobenzene liquid crystal copolymers for photonic crystals [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(82): 51978-51985.

[61] SEKKAT Z, MORICHÈRE D, DUMONT M, *et al*. Photoisomerization of azobenzene derivatives in polymeric thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, 71(3): 1543-1545.

[62] ZHAO J Q, LIU Y Y, YU Y L. Dual-responsive inverse opal films based on a crosslinked liquid crystal polymer containing azobenzene [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2014, 2(48): 10262-10267.

[63] YANG B W, CAI F, HUANG S, *et al*. Athermal and soft multi-nanopatterning of azopolymers: phototunable mechanical properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(10): 4035-4042.

[64] QIN L, GU W, WEIJ, *et al*. Piecewise phototuning of self-organized helical superstructures [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(8): 1704941.

[65] LIU J, SHANG Y, LIU J, *et al*. A Janus photochemical/photothermal azobenzene inverse opal actuator with shape self-recovery towards sophisticated motion [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021.

[66] 翟飞，封伟.4D 打印液晶弹性体软体机器人及其热致运动行为[J].应用化学，2021，38(10)：1389-1396.
ZHAI F, FENG W. 4D printed liquid crystal elastomer soft robot and its thermal derived motion behavior [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2021, 38(10): 1389-1396. (in Chinese).

[67] 骆沙曼，孙浩哲，颜世强，等.含偶氮苯的光致形变液晶聚合物的细胞生物相容性[J].应用化学，2021，38(10)：1371-1381.
LUO S M, SUN H Z, YAN S Q, *et al*. Cell biocompatibility of photodeformable azobenzene-containing liquid crystal polymers [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2021, 38(10): 1371-1381. (in Chinese).

[68] 纪宇帆，蔡锋，于海峰.液晶聚合物的表面形貌光调控研究进展[J].应用化学，2021，38(10)：1226-1237.
JI Y F, CAI F, YU H F. Research progress on photoswitchable surface topography of liquid crystalline polymer [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2021, 38(10): 1226-1237. (in Chinese).

作者简介：



刘俊超(1991－)，男，河南安阳人，博士后，2021 年于中国科学院理化技术研究所获得博士学位，主要从事液晶材料光热电性能、仿生软体机器人、离子传输和能量转换及多功能光子晶体材料研究。E-mail：liujunchao17 @ mails.ucas.edu.cn



王京霞(1971－)，女，山西运城人，博士，研究员，2004 年于清华大学获得博士学位，主要从事浸润性诱导的功能型光电器件制备及性能研究，光子晶体组装驱动器/传感器/激光器件研究，液晶光子晶体相变过程/微观结构表征/液晶组装光电器件性能研究。E-mail：jingxiawang@mail.ipc.ac.cn



江　雷(1965—),男,江苏镇江人,博士,研究员,1994 年于吉林大学化学系(日本东京大学联合培养)获得博士学位,中国科学院大学未来技术学院院长,中国科学院院士、第三世界科学院院士、美国国家工程院外籍院士,主要从事仿生超浸润界面材料与化学方面的研究:仿生超浸润材料与界面化学基础研究、动态超浸润界面研究和仿生超浸润材料与界面化学应用研究。E-mail: jianglei@iccas.ac.cn