

基于动态共价键的液晶弹性体可逆三维结构加工方法研究进展

张宇白, 吉岩

引用本文:

张宇白,吉岩. 基于动态共价键的液晶弹性体可逆三维结构加工方法研究进展[J]. 液晶与显示, 2022, 37(2): 199–216.

ZHANG Yu-bai,JI Yan. Research progress in processing methods of reversible three-dimensional structures of liquid-crystalline elastomers based on dynamic covalent bonds[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 199–216.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0309>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

光取向液晶微结构及其光子元件

Photoalignment enabled liquid crystal microstructures for optics and photonics

液晶与显示. 2021, 36(7): 921–938 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0004>

硅上液晶显示器件结构的优化

Optimized device structure of liquid crystal on silicon

液晶与显示. 2019, 34(10): 945–951 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193410.0945>

基于手性和光控取向操控的液晶自组装微结构

Self-assembled microstructures of liquid crystals based on chirality and photoalignment control

液晶与显示. 2020, 35(9): 885–891 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203509.0885>

混合排列柱状薄层中的向列相液晶指向矢分布的研究

Director distributions of nematic liquid crystals in hybrid arrangement cylindrical cells

液晶与显示. 2017, 32(1): 13–18 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20173201.0013>

文章编号:1007-2780(2022)02-0199-18

基于动态共价键的液晶弹性体可逆三维结构 加工方法研究进展

张宇白¹, 吉 岩^{2*}

(1. 中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083;

2. 清华大学 化学系, 生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要:液晶弹性体是一类在外界刺激(如热、光、电、磁等)下能够产生宏观可逆形变的智能材料。液晶弹性体必须经过取向后才能够展现宏观可逆形变性能。动态共价键在一定的条件下可以发生可逆断裂与再生成,能够改变传统共价交联网络的拓扑结构,因此可被用于液晶弹性体的取向中。液晶弹性体可构筑具有一定形状、且在外界刺激下能够产生可逆形变的智能三维结构,在生物医药、组织工程、航空航天以及柔性机器人等多种领域具有广阔的应用前景。基于动态共价键取向法,对液晶弹性体进行三维空间取向或对液晶弹性体进行组装,有助于提高液晶弹性体可逆三维结构的复杂性,并丰富其形变模式。本文对基于动态共价键的液晶弹性体可逆三维结构的加工方法进行综述,并对该领域的挑战和机遇进行分析。

关键词:液晶弹性体;动态共价键;可逆三维结构;取向;组装

中图分类号:O753⁺.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2021-0309

Research progress in processing methods of reversible three-dimensional structures of liquid-crystalline elastomers based on dynamic covalent bonds

ZHANG Yu-bai¹, JI Yan^{2*}(1. *Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China;*2. *MOE Key Laboratory of Bioorganic Phosphorus Chemistry and Chemical Biology,
Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)*

Abstract: Liquid-crystalline elastomers (LCEs) are a type of smart materials that can produce macroscopic reversible deformation under external stimuli (such as heat, light, electricity, magnetism, etc.). Only LCEs that are aligned can exhibit macroscopic reversible deformation. Dynamic covalent bonds can be reversibly broken and regenerated under certain conditions, which can change the topological structure of traditional covalent cross-linked networks. Introducing dynamic covalent bonds into LCEs enables a new strategy to align the material. Liquid-crystalline elastomer reversible three-dimen-

收稿日期:2021-11-30;修订日期:2021-12-16.

基金项目:国家自然科学基金(No.51722303, No.21674057)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.51722303, No.21674057)

* 通信联系人, E-mail:jiyan@tsinghua.edu.cn

sional structures have certain three-dimensional shapes and can produce reversible deformation under external stimuli, which can be used in biomedicine, tissue engineering, aerospace, and flexible robots. In order to obtain liquid-crystalline elastomer reversible three-dimensional structures with more complex shapes and multiple deformation modes, the liquid-crystalline elastomers can be three-dimensionally aligned or assembled based on the orientation method of dynamic covalent bonds. This article reviews the processing methods of the liquid-crystalline elastomer reversible three-dimensional structures based on dynamic covalent bonds, and analyzes the challenges and opportunities in this field.

Key words: liquid-crystalline elastomers; dynamic covalent bonds; reversible three-dimensional structures; alignment; assembly

1 引言

液晶弹性体 (Liquid-crystalline elastomers, LCEs) 是一类既具有液晶的各向异性, 又具有橡胶的弹性的交联高分子材料^[1-10]。它在外界刺激 (如热、光、电、磁等) 下能够产生可逆形状变化, 因此在柔性驱动器、人工肌肉、柔性机器人及柔性显示器等多种领域具有广阔的应用前景^[3,5-6]。

液晶弹性体需要经过取向后才能够展现出双向形状记忆功能^[8]。未取向前的液晶弹性体为多畴液晶弹性体, 其内部的液晶基元仅呈局部有序, 整体呈无序状态, 故在无外力的情况下无法展现明显的双向形状记忆功能。当液晶弹性体内部的液晶基元呈大规模有序排列后, 则可以得到能够进行双向形变的单畴液晶弹性体^[2,5,8]。

传统的两步交联法是最早被用来制备单畴液晶弹性体的^[11]。该方法在某一时刻将反应停止, 对形成的凝胶状网络施加外力进行拉伸取向, 在保持外力的状态下将反应继续进行完成液晶基元取向的固定。此种方法不易掌控反应停止的时间, 且凝胶状网络受到外力极易断裂, 取向的难度大, 成功率低。表面层取向法和外部场取向法随后也被用于单畴液晶弹性体的制备, 它们利用取向层、磁场或电场先对液晶基元进行取向, 再对其进行交联^[12-14]。其他方法例如喷墨打印、软刻蚀技术和微流控等也基于上述原理^[15-17]。3D 打印能够形成较复杂的形状, 但对原料墨水要求很高, 能够打印的液晶弹性体体系也有限^[18-19]。双反应两步交联法对传统的两步交联法进行改进, 通过将形成多畴液晶弹性体网络基于的化学反应条件与取向所基于的化学反应条件区分, 成功降低

了取向难度, 同时提高了取向成功率^[20-21]。但以上方法均采用先取向, 再交联的形式。同时, 单畴液晶弹性体一旦成型, 便无法再改变其形状与形变模式, 不具有重塑形的性质。

动态共价键 (Dynamic covalent bonds, DCBs), 因其能够在特定条件下发生可逆断裂与生成, 从而使成型后交联网络的拓扑结构发生改变, 因此十分适用于液晶弹性体的取向及其可逆三维结构的构筑^[1-3]。含动态共价键的液晶弹性体因为可发生交换反应, 被称为 exchangeable liquid-crystalline elastomers (xLCEs)^[22]。自 2014 年以来, 研究者们将不同种类型的 DCBs 应用于 LCEs 的取向中, 在得到伸长-缩短二维形变模式的基础上, 形成了弯曲、卷曲、螺旋等三维形变模式^[3]。同时, DCBs 能够赋予 LCEs 组装的性能, 从而形成更加复杂的三维结构。因此, 使用动态共价键取向法能够制备复杂三维形状和复杂形变模式的 xLCEs 可逆三维结构, 从而满足柔性驱动器及柔性机器人等应用对液晶弹性体材料的要求^[23]。此外, 应用动态共价键, 还能够赋予 LCEs 再加工、组装、自愈合、可回收等之前不具备的性能。

本文对 xLCEs 加工方法进行介绍, 重点对 xLCEs 可逆三维结构的设计、合成、加工及应用等方面进行分析和综述其研究进展, 并对 xLCEs 可逆三维结构的未来发展进行展望。

2 xLCEs 可逆三维结构加工原理

xLCEs 可逆三维结构的加工依赖于 DCBs 的可逆断裂与生成。通常, 研究者通过一定的化学反应, 将动态共价键引入 LCEs 体系中, 形成多畴

xLCEs。再在一定的外界刺激(如光、热等)条件下对多畴 xLCEs 施加一定外力进行形状编辑,使其内部液晶基元被外力取向。同时,外界刺激能够激活多畴 xLCEs 中的 DCBs,发生共价键的可逆断裂与生成,交换反应快速发生,交联网络结构发生重排。随后,在保持外力的同时撤去外界刺激(若交换反应进行较慢,也可以在没有外力的情况下撤去外界刺激),交换反应停止,将新的液晶基元取向固定,从而实现了单畴液晶弹性体的制备^[2-3]。

根据在取向时施加的外力方向及大小不同,对单层 xLCEs 膜结构进行加工,能够得到具有多种不同形状及形变模式的 xLCEs 可逆三维结构。由于激活 DCBs 的外界刺激不同,其在 xLCEs 中的具体作用原理也不同。

由于 DCBs 能够赋予交联高分子网络再加工的性质,在对单层 xLCEs 膜结构进行加工的基础上,还可以对 xLCEs 进行组装加工,形成双层膜结构或自由焊接结构,从而得到基于单一材料或基于多材料的具有更复杂形状和形变模式的 xLCEs 可逆三维结构。

下文将具体针对不同的 xLCEs 可逆三维结构,从其制备原理、取向原理及进一步组装原理的角度,对 xLCEs 可逆三维结构的加工方法进行综述。

3 xLCEs 可逆三维结构加工方法

3.1 单层膜结构 xLCEs 加工方法

单层膜结构加工方法是指在多畴液晶弹性体形成后,在不进行组装的前提下,通过一定方向和大小外力,直接对 xLCEs 中液晶基元的取向进行编辑,利用外界刺激将取向固定后,得到三维的可逆形变模式(例如螺旋、弯曲、卷曲、凸起等)。

单层膜结构加工方法是构建 xLCEs 三维可逆结构较常用的方法,其根据高分子网络内部 DCBs 的激活原理不同,可分为热加工法和光加工法。

需要说明的是,部分涉及到组装法的研究将在后文提及,在本节中不做过多介绍。

3.1.1 热加工法

热加工法是指能够通过加热使得动态交换反应发生,进而可用于对多畴液晶弹性体进行取向

的方法。能够通过加热引发动态交换反应的动态共价键根据其交换机理不同有很多种,其中,酯交换反应、硼酸酯交换反应、二硫键交换反应、硅氧交换反应、氨基甲酸酯交换反应、Diels-Alder 反应等可逆交换反应动态共价键已被用于液晶弹性体的取向中。

酯交换化学是目前在液晶弹性体取向领域应用最多的动态交换反应。在低温时,该体系与普通的共价交联网络性质相似。但在特定温度之上时,动态交换反应被激活,此时交换反应剧烈发生,液晶弹性体的网络拓扑结构发生改变,这个使共价交联网络从凝固状态到“流动”状态的转变温度则为 T_v (Topology freezing transition temperature)^[3,24]。利用此性质,在 T_v 之上对液晶弹性体中液晶基元的取向进行改变,不仅能够实现液晶弹性体伸长-缩短的二维形变,还能够实现液晶弹性体可逆三维结构的构筑。2014 年,我们课题组首次将动态共价键引入液晶弹性体中,对液晶弹性体进行取向,得到了基于酯交换动态共价键的 xLCEs^[22]。该研究基于环氧化学,采用双端带有环氧基团的联苯型液晶基元与双端带有酸羟基的分子进行反应,将酯交换动态共价键引入液晶弹性体中,首先构建了可进行酯交换的多畴主链型 xLCEs,如图 1(a)和图 1(b)所示。此后在高温下,对多畴液晶弹性体进行拉伸,使得其内部液晶基元被外力取向,同时,酯交换反应快速发生,交联网络结构发生重排。随后,在保持外力的同时降温,交换反应停止,将取向后重排的网络结构固定下来,从而实现了单畴液晶弹性体的制备。利用上述方法,该研究还借助锥形模具,得到了当温度在 30~115 °C 之间切换时,能够进行凸起-平面的 xLCEs 可逆三维结构,如图 1(c)所示。然而,含有热引发动态共价键的液晶弹性体在使用时,若驱动温度较高,则交换反应迅速发生,导致液晶弹性体取向消失。但即使温度低于 T_v ,在催化剂 TBD 的作用下,酯交换反应还是会缓慢发生,随着驱动次数的增加,其驱动性能仍会逐渐消失。

通过热加工,也可以制备光驱动的 LCEs。我们课题组通过向 xLCEs 中添加光热转换剂的方法,在热加工的体系中实现了 xLCEs 可逆三维结构的局部光驱动^[25]。例如,我们课题组将聚多巴胺纳米粒子(PDA)掺杂进基于酯交换的 xLCEs 体系中,成功制备了光响应 xLCEs 可逆

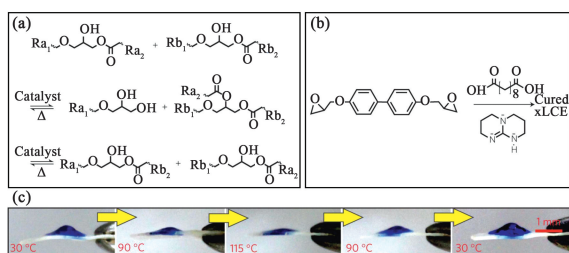


图1 酯交换 xLCEs 可逆三维结构的构建。(a)酯交换反应原理;(b)酯交换 xLCEs 体系的构建;(c)凸起型 xLCEs 可逆三维结构的热响应性能。

Fig.1 Construction of xLCEs reversible 3D structures based on transesterification. (a) Intrinsic nature of transesterification; (b) Construction of xLCEs based on transesterification; (c) Thermal response performance of xLCEs reversible 3D structures with a convex shape.

三维结构^[25]。该研究首先通过对掺有 PDA 的并通过棒状模具编辑的 xLCE 条状样品进行加热,将其制备成螺旋型 xLCEs 可逆三维结构,然后使用红外光对样品不同区域进行照射,通过将红外光照射的位置进行移动,样品因具有光驱动性能,从顶部到底部一步一步展开,如图 2(a)所示。当采用直接加热时,这种展开是难以实现的。Ikeda 等研究者通过甲基硅氧烷聚合链 PHMS 与含有双键的含酯基液晶基元、柔性剂、偶氮苯型含酯基交联剂进行反应,成功将偶氮苯引入酯交换 xLCEs 中,在热加工的 xLCEs 中实现光响应可逆形变^[26]。该研究在拉伸的状态下将 xLCEs 在 120 °C 加热 10 min,得到取向的 xLCEs,再使用波长为 365 nm,强度为 35 mW/cm² 的紫外光及波长大于 540 nm,强度为 67 mW/cm² 的可见光从不同方向对已取向的 xLCEs 进行照射不同的时间,得到可以进行弯曲程度不同的弯曲型 xLCEs 可逆三维结构以及螺距和螺旋程度不同的螺旋型 xLCEs 可逆三维结构,如图 2(b)所示。Kessler 等研究者则将双端带有环氧基团的偶氮苯液晶基元与双端带有酸羟基的交联剂进行交联,并加入酯交换催化剂 TBD,将偶氮苯引入酯交换 xLCEs 中,得到了能够光响应的盒子型 xLCEs 可逆三维结构^[27]。

在热驱动的体系中,解决 xLCEs 热稳定性差

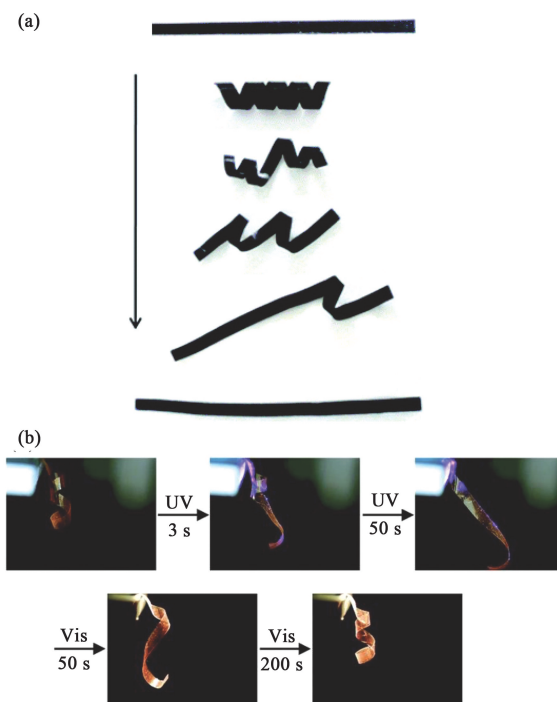


图2 基于热加工的光驱动 xLCEs 可逆三维结构。(a)PDA 掺杂的螺旋型 xLCEs 可逆三维结构的红外光响应性能;(b)基于偶氮苯的螺旋型 xLCEs 可逆三维结构的光响应性能。

Fig.2 Light-driven xLCEs reversible 3D structures made by thermal processing. (a) Infrared light responsive properties of the helix xLCEs reversible 3D structure doped with PDA; (b) Light responsive properties of the helix xLCEs reversible 3D structure based on azo-benzene derivatives.

问题的一种方式是将交换反应剧烈发生的温度 T_v 与 xLCEs 的液晶的相转变温度 T_i 之间的间隔增大,以增加热驱动次数。我们课题组使用联苯液晶基元与另一种非联苯型含有烷基长链的液晶基元 EP11 进行共聚,得到基于酯交换反应的 xLCEs,在 T_v 不变的情况下降低 T_i ,将 T_v 与 T_i 间的差距从 47 °C 拉大到 78 °C,增加反复形变的次数,使材料至少可以反复使用 120 次^[24]。Terentjev 等研究者基于环氧-巯基点击化学,使用双端带有环氧基团的联苯液晶基元与双端带有巯基的柔性间隔剂及四端带有巯基的交联剂,在酯交换催化剂 TBD 存在的条件下,成功制备了单畴液晶弹性体^[28]。该方法在降低 T_g 的同时,使用不同的柔性间隔剂,可在 42~140 °C 较宽的温度范

围内对 T_i 进行调整,进而得到 T_i 与 T_v 相差较大的单畴 xLCEs。该研究认为基于该方法,有望实现 xLCEs 可逆三维结构的制备。为进一步扩大 T_v 与 T_i 之间的间隔, Terentjev 等研究者在硅氧动态交换 xLCEs 中使用硅氧动态交换催化剂,来提高 xLCEs 的热驱动稳定性能^[29]。该研究使用双端含有丙烯酸双键的液晶基元 RM82,与双端带有巯基的柔性剂 EDDT 通过点击反应生成巯基封端的寡聚物,再与 4 端带有

双键的含硅交联剂 TMTVCTS 在光引发剂 I-651 的存在下,接受 15 min 的紫外光照进行反应交联,制备了基于硅氧动态交换的 xLCEs(图 3(a)~(c))。该研究得到了 T_v 为 250 °C、 T_i 可在 33~70 °C 之间调整的大间隔 xLCEs。基于以上方法,该研究制备了当温度在 22~75 °C 之间变化时,可以发生螺旋-平面可逆形变的热机械性能可调且具有良好热稳定性能的螺旋型 xLCEs 可逆三维结构。

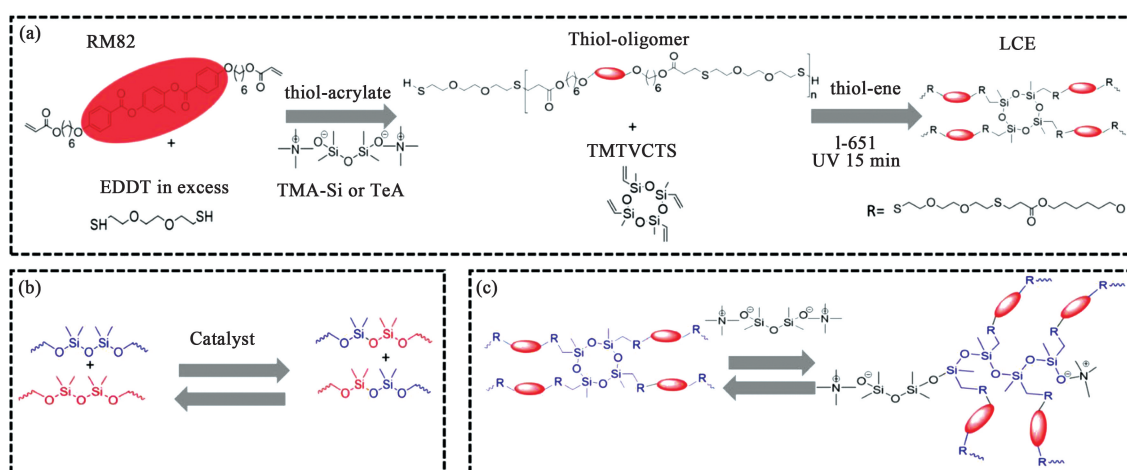


图3 基于硅氧动态交换的 xLCEs 的制备及硅氧动态交换原理。(a)xLCEs 的制备机理;(b)硅氧交换反应机理;(c)基于硅氧交换反应的 xLCEs 形变机理示意图。

Fig.3 Preparation and exchanging mechanisms of the xLCEs based on siloxane exchangeable bonds. (a) Mechanisms of xLCEs preparation; (b) Mechanisms of siloxane exchangeable bonds; (c) Schematic diagram of the deformation mechanism of xLCEs with siloxane exchangeable bonds.

为进一步解决热引发 xLCEs 的“热加工性”和“热稳定性”的矛盾问题,可以采用降低交换反应速率的方法。我们课题组通过减少酯交换催化剂,在催化剂含量相对较低的条件下,成功制备了具有较大驱动应变(95%)和优异的热驱动稳定性(驱动应变在 100 次升降温循环后可完全保持,500 次升降温循环后可保持超过 90% 初始应变的形变能力)的 xLCEs 可逆三维结构^[30]。我们课题组还基于时温等效原理,在基于环氧化学的酯交换 xLCEs 体系中,在不含催化剂的条件下,借助柱形模具,成功实现平面-弯曲、松散螺旋-紧密螺旋等 xLCEs 可逆三维结构,如图 4(a)和图 4(b)所示。此外,还成功制备了能够重塑形的在加热时“开花”的花朵型 xLCEs 可逆三维结构,如图 4(c)所示,并证明在 1 000 次升降温后,该液晶弹性体驱动性能仍良好^[31]。

解决 xLCEs 热稳定性差的另一种有效途径为将催化交换反应的催化剂移除。我们课题组通过典型的“一锅法”氢化硅烷化反应,制备了基于硅氧动态交换反应的“可开关”主链型硅氧 xLCEs^[32]。当需要对 LCE 的取向进行编辑时,可将 TMA-DMSiO 催化剂溶胀到液晶弹性体中,激活硅氧动态交换反应,将取向固定。取向完成后,在保持外力的条件下升温至 150 °C 将催化剂淬灭,由此得到的 xLCEs 则转化为普通的热固性交联网络,因此时网络中不含催化剂,故在反复升降温进行驱动时,热驱动性能不会消失。当需要再次对 xLCEs 进行重塑形时,只需再将催化剂溶胀至网络中,重复上述操作即可。基于该方法,该研究通过使用柱型模具以及凸起型模具对多畴液晶弹性体条状薄膜施加不同方向和大小的外力,成功制备了平面-弯曲、松散螺旋-紧密螺旋以及

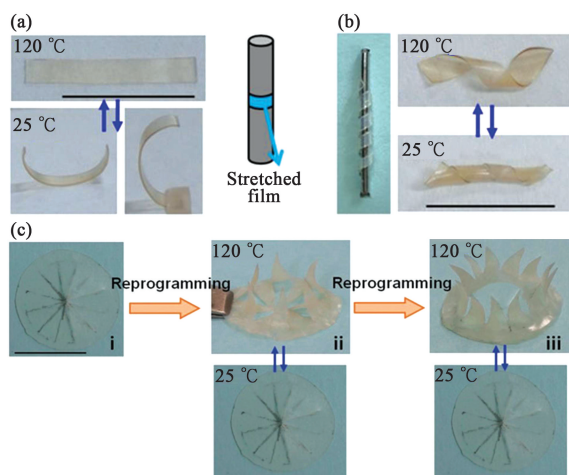


图 4 无催化剂基于酯交换构成的 xLCEs 可逆三维结构。(a) 弯曲型 xLCEs 可逆三维结构的制备和热响应性能;(b) 螺旋型 xLCEs 可逆三维结构的制备和热响应性能;(c) 花朵型 xLCEs 可逆三维结构的重塑形和热响应性能。

Fig.4 Catalyst-free xLCEs reversible 3D structure based on transesterification. (a) Preparation and thermal responsive properties of a xLCEs reversible 3D structure with curved shape; (b) Preparation and thermal responsive properties of a xLCEs reversible 3D structure with helix shape; (c) Reprogrammability and thermal responsive properties of a xLCEs reversible 3D structure with flower-like shape.

平面-凸起等三维可逆形变模式,如图 5(a)~(c)所示。此外,该研究成功制备了“花瓣”能够向上弯曲的可重塑形花朵型 xLCEs 可逆三维结构,利用该结构“花瓣”的弯曲,还能够举起一定质量的物体,如图 5(d)所示。该研究通过随时对在体系中溶胀或淬灭催化剂,实现了仅在需要的时间和地点选择性地使网络动态化,从而避免了 xLCEs 在热驱动使用时稳定性不好的问题,进而得到了具有高热驱动稳定性的“可开关”复杂 xLCEs 可逆三维结构。

以上研究均在相对较高的温度对 xLCEs 进行加工,而对 xLCEs 先进行高温预处理,也可以再在室温下对其进行加工。Zhao 等研究者将 Diels-Alder(D-A 反应)引入 LCEs 中,制备了高温预处理后室温可加工的“自锁型”xLCEs 可逆三维结构^[33]。通常,含有双烯/亲双烯体的材料

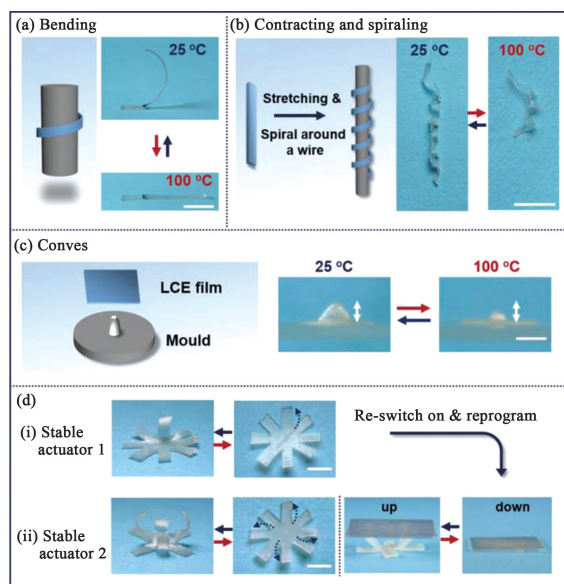


图 5 基于硅氧交换反应的 xLCEs。(a) 弯曲型 xLCEs 可逆三维结构的制备和热响应性能;(b) 螺旋型 xLCEs 可逆三维结构的制备和热响应性能;(c) 凸起型 xLCEs 可逆三维结构的制备和热响应性能;(d) 花朵型 xLCEs 可逆三维结构的重塑形和热响应性能。

Fig.5 xLCEs based on siloxane exchangeable bonds. (a) Preparation and thermal responsive properties of a xLCEs reversible 3D structure with curved shape; (b) Preparation and thermal responsive properties of a xLCEs reversible 3D structure with helix shape; (c) Preparation and thermal responsive properties of a xLCEs reversible 3D structure with convex shape; (d) Reprogrammability and thermal responsive properties of a xLCEs reversible 3D structure with flower-like shape.

网络需被加热到高温(高于 110 °C)以触发环分解逆 D-A 反应,使其达到熔融状态进行再加工,而当温度降低时,环加成 D-A 反应再次发生^[34-36]。该研究通过逆 D-A 反应加热解离 D-A 键后,将 xLCEs 样品冷却至室温。由于热解离后生成的呋喃和马来酰亚胺基团需要时间相互反应并重新形成 D-A 键合网络,缓慢的动力学使得 xLCEs 有足够的时间在室温下通过机械力将其编辑为具有取向的所需形状^[37]。随着 D-A 键的重组,液晶基元的排列和所形成的形状可以自锁,如图 6(a)所示。当再次升温至 125 °C 时,已编辑的液晶基

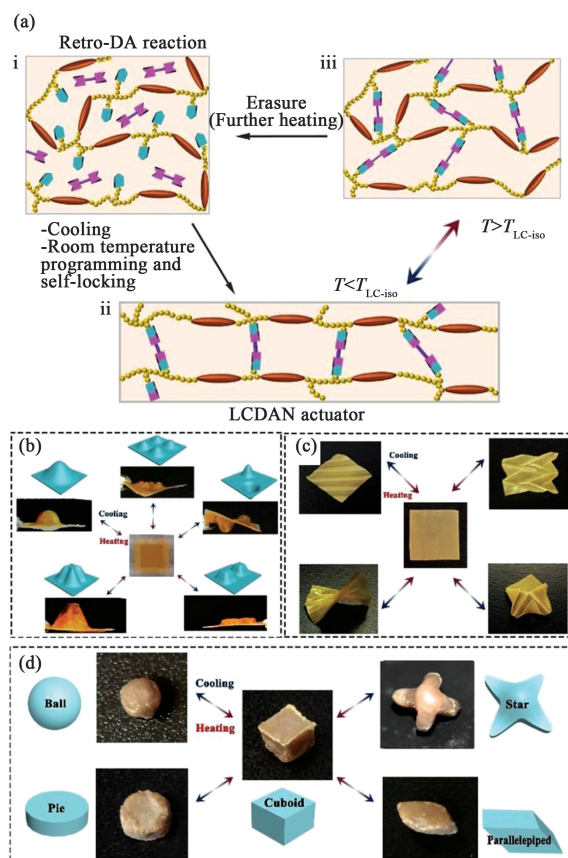


图6 基于 D-A 反应的室温可加工的“自锁型”xLCEs 可逆三维结构。(a)“自锁”原理;(b)凸起型 xLCEs 可逆三维结构;(c)折叠型 xLCEs 可逆三维结构;(d)像橡皮泥一样变形的块状 xLCEs 可逆三维结构。

Fig.6 xLCEs based on Diels-Alder reaction. (a) “Self-lockable” mechanisms; (b) xLCEs reversible 3D structure with a convex shape; (c) xLCEs reversible 3D structure with folded shape; (d) xLCEs reversible 3D structure that can shape-morph like plasticine.

元取向消失,并且可以被重新编辑为具有不同形状和驱动行为的新 xLCEs 可逆三维结构。基于上述方法,该研究制备了凸起型、折叠型以及能够像橡皮泥一样变形的块状 xLCEs 可逆三维结构如图 6(b)~(d)所示。此外,该研究中的 xLCEs 既可以直接从熔体中加工(例如纤维拉伸),也可以溶解于溶液加工(例如铸造管状致动器),这是在之前的 xLCEs 体系中很难做到的。以上优点使得 xLCEs 可逆三维结构的加工难度大幅降低,避免了因高温加工带来的操作困难。基于相似的考虑,Cai 等研究者基于二硫键动态交换反应,制

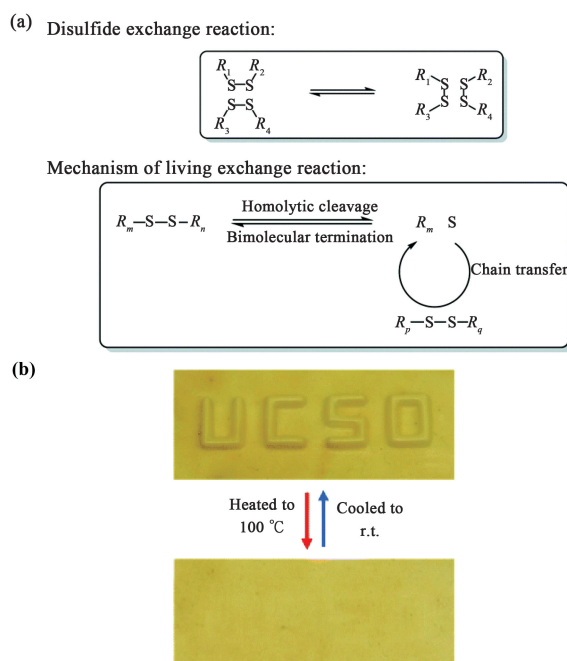


图7 基于二硫键交换反应的室温可加工的 xLCEs 可逆三维结构。(a)二硫键交换反应原理及室温可加工原理;(b)带有“UCSD”字样的凸起型 xLCEs 可逆三维结构的双向驱动。

Fig.7 xLCEs based on disulfide exchange reaction. (a) Mechanisms of the disulfide exchange reaction and the living exchange reaction; (b) Reversible actuation of the xLCEs reversible 3D film using ‘UCSD’ letters.

备了室温可加工的 xLCEs 可逆三维结构^[38]。二硫键动态交换反应是一类在加热或光照条件下能够通过自由基中间体机制发生动态交换的反应^[39-41]。通常认为在撤去加热或光照后,二硫键交换反应停止。然而,Cai 等研究者发现,在去除外部刺激后,二硫键交换反应还可以持续数小时,这是由于残存的硫自由基能够与二硫键反应生成新的二硫键和新的硫自由基,导致活性自由基的链转移,如图 7(a)所示。基于这一发现,该研究开发了一种先在 180 °C 高温处理后,可在室温且无催化剂的条件下进行取向编辑加工的 xLCEs,并制备了室温时显示由凸起组成的“UCSD”字样的薄膜,在 100 °C 时图案消失的 xLCEs 可逆三维膜结构,如图 7(b)所示。该研究为液晶弹性体在功能性生物系统中的应用奠定了基础。

为提升液晶弹性体可逆三维结构的运动模式复杂度,仅采用上述方法增加其形变模式是不够

的。目前,大多数液晶弹性体,由于液晶的相转变温度 T_i 的存在,经直接三维空间取向后,仅能够形成在两个特定形状之间进行可逆切换的液晶弹性体可逆三维结构。为增加液晶弹性体可逆三维结构的运动可控性,能够在多个形状间进行切换是非常必要的。Bowman 等研究者通过巯基-丙烯酸双键的迈克尔加成反应将氨基甲酸酯酯交换反应引入液晶弹性体体系,成功制备了能够在 4 个形状之间进行可逆切换的动态可逆聚氨酯液晶弹性体^[42]。氨基甲酸酯酯交换反应的原理如图 8(a)所示。使用该方法制备的液晶弹性体同时具有两种液晶相态(向列相和近晶相),随着温度的变化,这两种相态可以相互转变。因此,该液晶弹性体除各向同性相-向列相转变温度 T_{I-N} 外,还具有另一相转变温度,即向列相-近晶相转变温度 T_{N-Sm} 。这两个转变温度的存在再加上高分子网络玻璃化转变温度 T_g 的存在,使得该液晶弹性体在温度变化时,具有可逆的四重形状记忆功能。基于此原理,该研究利用剪刀和直接外力塑性取向法,制备了当温度从 105 °C 逐渐降温至 -18 °C,再从 -18 °C 逐渐升温至 105 °C 时,能够实现平面正方形-半风车形状-风车形状-平面正方形-

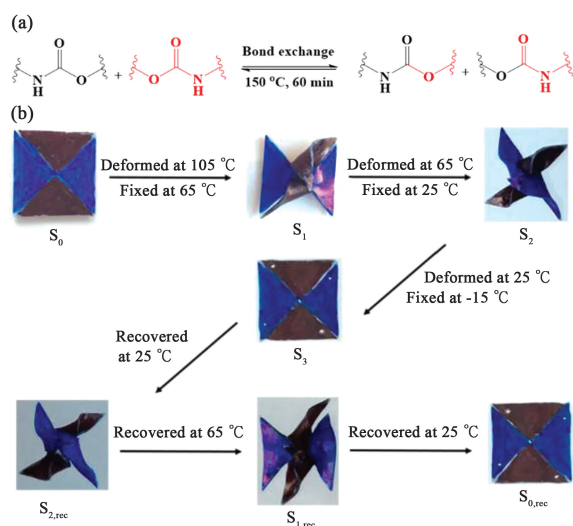


图 8 基于氨基甲酸酯酯交换反应的 xLCEs。(a)氨基甲酸酯酯交换反应机理;(b)风车型四重形状可逆切换的 xLCEs 可逆三维结构。

Fig.8 xLCEs based on carbamate exchange. (a) Mechanisms of carbamate exchange; (b) A wind-vehicle-shaped xLCEs reversible 3D structure with quadruple reversible shape changes.

风车形状-半风车形状-平面正方形四重形状可逆切换的 xLCEs 可逆三维结构,如图 8(b)所示。该研究不但成功制备了一种基于氨基甲酸酯酯交换反应的新 xLCEs,更实现了液晶弹性体的多重可逆形变,增加了 xLCEs 可逆三维结构的形变复杂性,拓展了其在多功能器件合成等领域中的应用。

3.1.2 光加工法

xLCEs 可逆三维结构的光加工法是指在对 LCEs 施加外力的同时,通过光照直接或者间接引发动态反应,从而改变网络拓扑结构,固定 LCEs 取向的方法。

最早的光加工是采用光热物质实现的一种间接加热的加工方法。我们课题组在酯交换体系中添加了具有光热转换效应的碳纳米管(CNTs),使用波长为 808 nm,强度为 0.84 W/cm² 的红外光对 CNTs 掺杂的 xLCEs 进行取向,得到了既能对热响应,又能对 0.47 W/cm² 的红外光进行响应并跳舞的人型 xLCEs 可逆三维结构^[43]。然而,在上述体系中,分散在分子体系中的 CNTs 易聚集,导致材料的光热转换性能不均一,从而影响其驱动均匀性和稳定性,严重时,还可造成材料局部超温,损坏材料。我们课题组使用苯胺寡聚物代替 CNTs,将其掺杂入酯交换 xLCEs 体系中,得到光热转换剂分散更加均匀的光加工 xLCEs^[44]。

随后,光直接调控的动态反应也被应用于 LCEs 中。加成断裂链转移反应是一类基于自由基调控的反应,其体系内的自由基能够与双键先进行加成反应,形成中间体,之后中间体另一侧的共价键发生断裂,并产生一个新的自由基。上述过程遵循共价键先加成后断裂的机理,并最终达到可逆平衡。Bowman 等研究者首次将基于加成断裂链转移反应的动态交换化学结合到液晶弹性体中,以促进液晶基元取向及双折射性质的空间控制^[45]。在光照时,加成断裂链转移反应发生,导致液晶基元进行取向;而当光照停止时,液晶基元的取向则被固定。使用这种方法,通过调整光强度、温度和交联密度能够选择性地调控双折射性质,同时还能够形成光响应表面图案。我们课题组基于加成断裂链转移反应制备了管状 xLCEs 可逆三维结构^[46]。该管状三维结构能够在温度改变时,发生伸长-缩短、弯曲-伸直以及扭

曲-伸直等形变模式,如图 9(a)和图 9(b)所示。值得一提的是,该研究通过对管状三维结构的不同部位进行不同方向的取向,同时结合光照刺激能够实现区域化照射的特点,成功地在无组装情况下,在同一个管状三维结构中得到了一部分进行轴向伸长-缩短而另一部分进行径向的截面扩大-缩小的三维复合形变模式。该复合管状可逆三维结构在温度升高时能够通过轴向与径向的收缩将小球包裹住抓取,当温度降低时,再通过轴向与径向的扩张将小球放下,从而实现小球的抓取移动,如图 9(c)和图 9(d)所示,在柔性机器人等领域中具有广阔的应用前景。随后, Bowman 等研究者将加成断裂链转移官能团通过巯基-烯迈克尔加成反应,结合到丙烯酸双键封端的液晶低聚物主链中,制备了基于光引发动态共价键的 xLCEs^[47]。该网络中含有光引发剂,以便在光照时产生自由基,进而引发加成断裂链转移反应,改变网络拓扑结构,如图 10(a)所示。基于此方法,该研究对多畴液晶弹性体薄膜施加外力将其折叠后,在折叠的状态下用 320~500 nm (100 mW/cm²)的光配合 30~40 °C 的缓和加热,进而对其液晶基元进行三维取向,得到在高温下展开,低温下折叠的 xLCEs 可逆三维结构,如图 10(b)所示。此外,以光作为刺激源,具备高度可控的特点,能够实现局部光照,在制备单畴液晶弹性体时

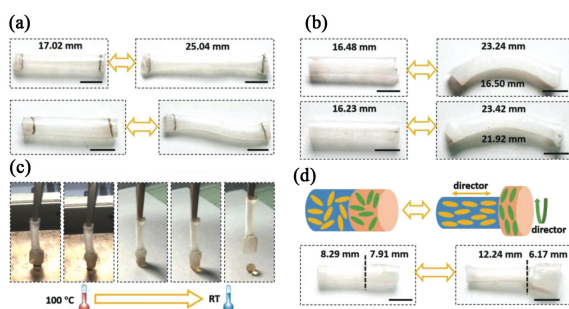


图 9 基于加成断裂链转移反应的管状 xLCEs 可逆三维结构。(a)伸长-缩短及扭曲-伸直热响应性能;(b)弯曲-伸直热响应性能;(c)温度改变时小球的抓取;(d)管状抓手的制备。

Fig.9 Tubular xLCEs based on addition fragmentation chain transfer. (a) Elongation-contraction heat responsive mode and twisted-untwisted heat responsive mode; (b) Bending-straight heat responsive mode; (c) Fetching the ball with temperature changing; (d) Preparation of the tubular gripper.

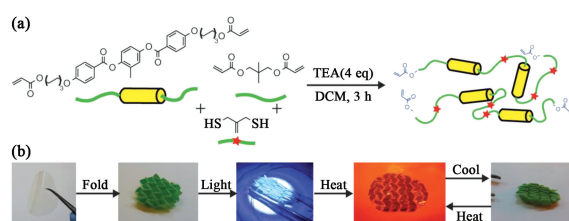


图 10 基于加成断裂链转移反应的 xLCEs。(a) xLCEs 的制备;(b)折叠型 xLCEs 可逆三维结构的制备及热响应性能。

Fig. 10 xLCEs based on addition fragmentation chain transfer. (a) Preparation of xLCEs; (b) Preparation and thermal responsive properties of the folded xLCEs reversible 3D structure.

引入不对称性,从而丰富其形变模式。

肉桂基团基于[2+2]环加成反应在光照下也可以发生可逆结构变化。当受到波长超过 280 nm(例如 365 nm)的紫外光照射时,肉桂基团中的双键可以形成四元环,而四元环中新形成的键在波长低于 280 nm(例如 254 nm)的紫外光照射下又能裂解,回到其原始双键状态^[48-49]。

Cai 等研究者将二硫键引入由巯基-丙烯酸双键反应得到的液晶弹性体网络,利用二硫键的交换反应引起聚合物网络的重排,从而可以通过紫外线照射或加热将液晶弹性体进行取向^[50]。基于该液晶弹性体出色的可重编程性和可再加工性,该研究通过压印光刻技术进一步制造了可形变的微柱阵列可逆三维结构,当微柱阵列被加热到 90 °C 时,柱的高度由原来的(42.5 ± 0.6) μm 缩短至(35.0 ± 2.3) μm,宽度由原来的(38.4 ± 1.9) μm 扩大至(42.9 ± 1.5) μm,在冷却至室温后,柱子恢复到其初始大小。这是通过之前的制备技术很难实现的。

蒽二聚体在 254 nm 紫外光照下能够发生光解。Zhao 等研究者利用蒽二聚体的这一性质,开发了无需对不同部位的液晶基元进行不同方式的编辑,在同一液晶弹性体上的不同部位实现不同的驱动性能,对单个液晶弹性体驱动器进行光引发重塑形的新方法^[51]。使用该方法不仅可以调节其形状变换,还可以改变运动行为。该过程基于受控的光解交联,只需要使用一种波长的光,在室温下进行,并且不涉及聚合物的机械变形或重塑。该研究表明,通过光引发重塑形,可以制备在

刺激下进行折叠和展开,以在平面和各种目标三维形状之间切换的折叠型 xLCEs 可逆三维结构。此外,该研究使用掺杂染料的液晶弹性体驱动器,制备了能够在光引发重塑形下改变运动方向的光驱动微步行器 xLCEs 可逆三维结构。这是液晶弹性体驱动器在光引发重塑形方面向前迈出的重要一步。

3.2 xLCEs 的组装加工方法

想要使 LCEs 可逆三维结构的形状和功能进一步复杂化,仅使用单片结构的 xLCEs 是远远不够的,必须对同种甚至异种的 xLCEs 进行组装,得到由单一材料及多种材料组成的 xLCEs 可逆三维结构,丰富其形状及功能,从而拓宽其应用前景。目前,无论是同种 xLCEs 的组装加工还是异种 xLCEs 的组装加工,均可通过双层膜组装或自由焊接组装实现。

双层膜组装可通过共价键或非共价键将同种或异种材料具有不同驱动性能的 LCEs 堆叠,在典型的双层膜结构中,其中一层能够主动进行刺激响应,而另一层则没有被激活,这在空间上部分限制了双层膜结构的尺寸变化,从而导致弯曲、螺旋、卷曲等。双层膜法是不含动态共价键的 LCEs 体系中制备弯曲、螺旋、卷曲等 LCEs 可逆三维结构的主要方法,其相关研究层出不穷^[52-60]。在含有动态共价键的 xLCEs 体系中,虽可直接对液晶基元的取向进行编辑,实现上述三维可逆形变模式,但通常形成的可逆三维形状的弯曲、螺旋或卷曲程度难以控制。双层膜法能够组装具有不同性质的 xLCEs,从而制备具有更高可控程度的弯曲、螺旋、卷曲等双层膜 xLCEs 可逆三维结构。通过在暴露于刺激之前对双层膜的几何形状进行编辑,可以在一定程度上控制形变的方向和程度^[61]。但基于双层膜法形成的 LCEs 可逆三维结构仍然存在形状与功能复杂度低的问题。使用双层膜组装法只能形成较简单形状的结构,很难实现复杂的多材料结构。双层膜 xLCEs 可逆三维结构利用组装,大多只能使整体实现一个新的功能(通常只能实现与弯曲相关的可逆形变模式),而无法实现使整体中的不同部位具有不同的性质,从而展现不同的功能。例如,基于双层膜法形成的花朵型 LCEs 可逆三维结构只能使花瓣同时弯曲,而很难实现在某些刺激下只有一部分花瓣弯曲。因此,双层膜组装法制备的 xLCEs

可逆三维结构,其形状与功能复杂度都受到一定限制。

自由焊接法是一种简单、直接、牢固且高效的液晶弹性体组装方法。相比于双层膜法,自由焊接法能够将具有不同结构、性质和功能的 xLCEs 组装在一起,实现不同部位具有不同的功能,其自由度更高,能够形成形状与功能更加复杂的 LCEs 可逆三维结构。我们通过焊接法在无动态共价键的 LCEs 体系中实现了多材料复杂可逆三维结构的构建^[20]。但基于非动态共价键体系制备的复杂 LCEs 可逆三维结构无法进行重塑形,不利于回收再利用。而动态共价键因具有在特定条件下能够发生可逆断裂-形成的特点,从而能够在较简单的操作下实现液晶弹性体的焊接,形成具有复杂形状及功能且能够回收再利用的 xLCEs 可逆三维结构。

下文将分别综述同种 xLCEs 和异种 xLCEs 的具体组装加工方法。

3.2.1 同种 xLCEs 的组装加工

将同种 xLCEs 进行组装可以得到由单一材料组成的 LCEs 可逆三维结构。

基于同种材料的双层膜组装法能够得到多种单材料 xLCEs 可逆三维结构。同种材料的双层膜组装通常有两种方法。第一是将同种体系的单畴和多畴 xLCEs 上下两层重叠进行组装,利用在外界刺激下一层进行驱动,一层不进行驱动制得弯曲类三维形变模式。形变的程度和方向可由上下层重叠的程度及单畴 xLCEs 的取向方向调节。Terentejv 等研究者将硼酸酯交换反应引入液晶弹性体,基于非均匀双层膜组装法,构建了无催化剂存在的单材料 xLCEs 可逆三维结构^[62]。该研究利用巯基-丙烯酸双键的迈克尔加成反应构建液晶弹性体体系,并通过双端带有巯基的柔性间隔剂将硼酸酯键引入,如图 11(a)和图 11(b)所示。基于上述反应,该研究在低温(在液晶相态)下得到单畴液晶弹性体,并将单畴液晶弹性体(蓝色部分)局部覆盖在多畴液晶弹性体上,通过动态共价键进行双层膜组装,由此得到当温度在室温和 100 °C 间变化时,能够可逆进行展开-卷曲/弯曲运动的半管形状及盒子形状的双层膜 xLCEs 可逆三维结构,如图 11(c)和图 11(d)所示。该体系中由于不存在催化剂,使得到的双层膜 xLCEs 可逆三维结构热驱动稳定性能提高。

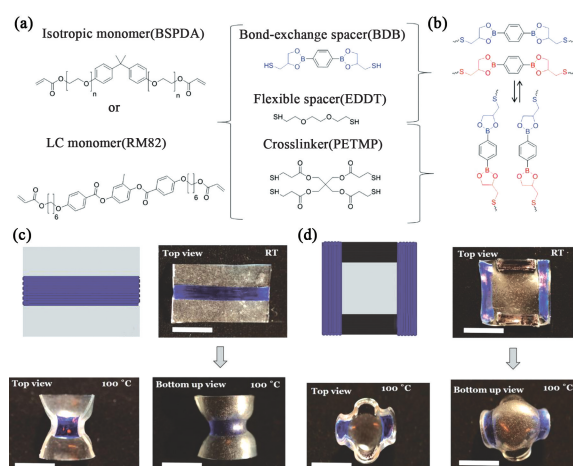


图 11 基于硼酸酯交换反应的 xLCEs。(a)原料分子结构;(b)硼酸酯交换反应机理;(c)半管型双层膜 xLCEs 可逆三维结构的制备和热响应性能;(d)盒子型双层膜 xLCEs 可逆三维结构的制备和热响应性能。

Fig.11 xLCEs based on boronic transesterification. (a) Structures of the reactants; (b) Mechanisms of boronic transesterification; (c) Preparation and thermal responsive properties of the half-tube-shaped bilayer xLCEs reversible 3D structure; (d) Preparation and thermal responsive properties of the box-shaped bilayer xLCEs reversible 3D structure.

第二种双层膜组装法是将同种体系的具有不同取向方向的单畴 xLCEs 上下两层重叠进行组装,利用两层取向和形变方向不一致的特点,形成弯曲、扭曲、螺旋等可逆三维形变模式。形变的程度和方向可由上下两层的重叠方式和取向的方向及程度进行调节。Huang 等研究者将硼氧六环-硼酸交换反应引入 LCEs 体系中,在无催化剂存在的条件下,通过少量水的添加和移除,引发硼氧六环-硼酸交换反应,实现单畴 xLCEs 的双层膜组装^[63]。该研究通过中间含有硼氧六环且三端带有碳碳双键的 TPTB 交联剂将动态交换单元引入 LCEs 体系中,并以聚甲基硅氧烷(PMHS)作为主链,MBB 单体作为侧链,在催化剂的存在下,通过经典的两步取向法得到单畴 LCEs。所用到的原料分子结构及交换反应原理如图 12(a)和图 12(b)所示。将具有相互垂直取向方向的单畴 LCEs 完全重叠放置,并在其中间缝隙处喷洒

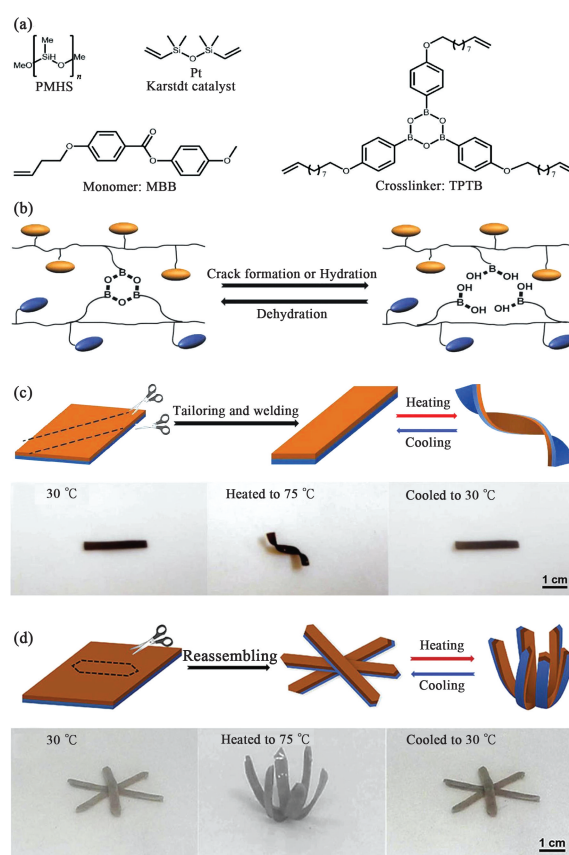


图 12 基于硼氧六环-硼酸交换反应的双层膜 xLCEs 可逆三维结构的制备和响应性能。(a)原料分子结构;(b)硼氧六环-硼酸交换反应原理;(c)螺旋型双层膜 xLCEs 可逆三维结构的制备及热响应性能;(d)花朵型双层膜 xLCEs 可逆三维结构的制备及热响应性能。

Fig.12 Preparation and responsive behavior of the bilayer xLCEs reversible 3D structure based on the boroxine-boric acid exchange reaction. (a) Molecular structures of reagents; (b) Mechanisms of the boroxine-boric acid exchange reaction; (c) Preparation and thermal responsive behavior of the helical-shape bilayer xLCEs reversible 3D structure; (d) Preparation and thermal responsive behavior of the flower-shape bilayer xLCEs reversible 3D structure.

5 μL 水,对双层膜施加压力并在 45 $^{\circ}\text{C}$ 放置 2 h 后,按照与液晶基元取向方向呈 45 $^{\circ}$ 的方向对其进行剪裁,即得到当温度在 30 $^{\circ}\text{C}$ 和 75 $^{\circ}\text{C}$ 间变化时,能够发生可逆展开-螺旋形变的螺旋型热响应双层膜 xLCEs 可逆三维结构,如图 12(c)所示。

此外,该研究还将前述组装好的双层膜按照与上层液晶基元取向方向平行的方向进行剪裁,得到能够可逆弯曲的“花瓣”,再将多个“花瓣”的中心重叠放置,并在各层中间缝隙处喷洒 5 μL 水,再次引发交换反应,施加压力并在 45 $^{\circ}\text{C}$ 放置 2 h 后,得到当温度在 30 $^{\circ}\text{C}$ 和 75 $^{\circ}\text{C}$ 间变化时,花瓣能够发生可逆展开-弯曲收起的花朵型热响应双层膜 xLCEs 可逆三维结构,如图 12(d)所示。

上述研究虽能够通过组装获得双层膜 xLCEs 可逆三维结构,但在制备过程中需要相对高温或辅助试剂来触发网络的重排。因此,这些系统中的辅助试剂失活和高加工温度可能会减短 xLCEs 可逆三维结构的使用寿命。Li 等研究者将双硒动态交换反应引入液晶弹性体中,在缓和条件下,不使用任何辅助试剂(粘合剂、胶带、催化剂或引发剂)制备了双层膜 xLCEs 可逆三维结构^[64]。该研究使用双端含有丙烯酸双键,中间含有二硒键的柔性剂将二硒键引入 LCEs 中,并利用巯基-烯点击反应得到多畴液晶弹性体。二硒键在缓和加热(> 60 $^{\circ}\text{C}$)或可见光照射下能够发

生重排,因此在这两种刺激以及外力取向的作用下均可实现单畴液晶弹性体的制备,如图 13(a)所示。将使用上述方法得到的不同取向的单畴 xLCEs 上下重叠放置,在 62 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 40 min 即可得到在温度变化时,能够进行平面-螺旋可逆驱动的双层膜 xLCEs 可逆三维结构,如图 13(b)所示。使用相似方法将两个双层膜样条的中心点进行十字组装,还可得到在温度变化时能够进行展开-弯曲可逆形变的十字抓手型双层膜 xLCEs 可逆三维结构,如图 13(c)所示。

除上述双层膜组装法外,还可以通过自由焊接组装法得到基于同种材料的 xLCEs 可逆三维结构。我们课题组首次通过自由焊接组装构建了能够同时进行热响应和光响应的单材料复杂 xLCEs 可逆三维结构^[43]。该研究在酯交换 xLCEs 体系中掺杂具有光热转换效应的 CNTs,使用波长为 808 nm,强度为 0.84 W/cm^2 的红外光对掺杂的 xLCEs 进行取向,得到单畴 xLCEs,再将单畴 xLCEs 样品进行重叠放置,随后对重叠区域进行红外光照射,其中的 CNTs 能将红外光转换成热,从而激发网络中的酯交换反应,将重叠区域连接,实现 xLCEs 的远程光焊接。通过上述方法进行多次焊接,该研究成功制备了当温度在室温与 120 $^{\circ}\text{C}$ 之间切换时,能够产生展开-弯曲可逆形变的十字形抓手 xLCEs 可逆三维结构,如图 14 所示。

Yang 等研究者通过在含有二硫键的 xLCEs 体系中引入一种混合催化剂作为“胶水”,发明了“剪切-粘贴”的焊接方法,制备了热响应人型 xLCEs 可逆三维结构^[65]。该研究首先在液晶池中得到单畴液晶弹性体薄膜,再将薄膜进行裁剪成需要的形状,然后将需要焊接的部位重叠放置,并在待焊接处刷上混合催化剂胶水,用于提高二硫键交换反应的反应速率,再在 55 $^{\circ}\text{C}$ 对其进行加热 2 h。利用上述方法,该研究成功制备了当温度在 30 $^{\circ}\text{C}$ 和 130 $^{\circ}\text{C}$ 之间切换时,能够扭动的热响应人型 xLCEs 可逆三维结构,如图 15 所示。

3.2.2 异种 xLCEs 的组装加工

利用双层膜和自由焊接组装方法不仅可以同种 xLCEs 进行焊接,得到复杂的可逆三维结构及运动模式,其最大的优点是能够将物理及化学性质不同的 xLCEs 进行组装,以得到具有多组分多功能的 xLCEs 可逆三维结构,拓宽其应用

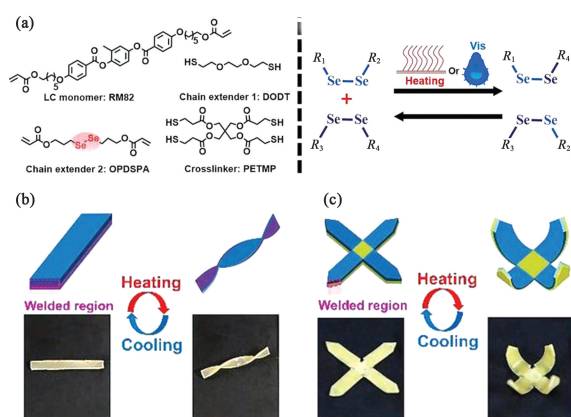


图 13 基于双硒动态交换反应的 xLCEs。(a)原料分子结构及双硒动态交换反应原理;(b)双层膜螺旋型 xLCEs 可逆三维结构的制备及热响应性能;(c)双层膜花朵型 xLCEs 可逆三维结构的制备及热响应性能。

Fig.13 xLCEs based on diselenide bonds. (a) Structures of the reagents and the mechanism of the diselenide bonds; (b) Preparation and thermal responsive properties of the helix bilayer xLCEs reversible 3D structure; (c) Preparation and thermal responsive properties of the flower-shaped bilayer xLCEs reversible 3D structure.

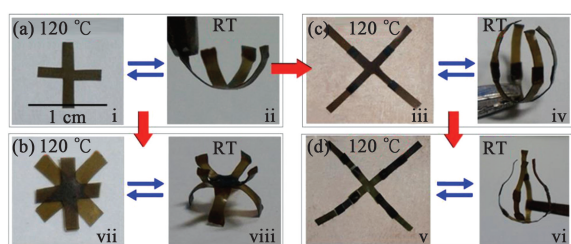


图 14 经多次焊接后得到的当温度在室温与 120 °C 之间切换时,能够产生展开-弯曲可逆形变的不同十字形抓手 xLCEs 可逆三维结构。(a) 一次十字焊接;(b)将两个(a)中所得形状再进行二次反向焊接;(c)将(a)中所得形状进行二次接枝焊接;(d)将(c)中所得形状进行三次接枝焊接。

Fig.14 Different cross-shaped grippers based on xLCEs reversible 3D structures that can produce unfolding-bending reversible deformation when the temperature is switched between room temperature and 120 °C, which is made by multiple-time welding. (a) One-time cross welding; (b) Reverse welding of the two shapes obtained in (a); (c) Two-time graft welding of the shape obtained in (a); (d) Three-time graft welding of the shape obtained in (c).

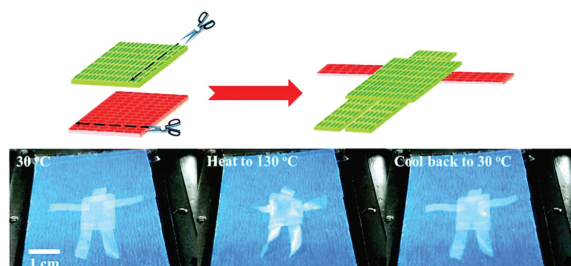


图 15 人型 xLCEs 可逆三维结构的制备方法示意图及热响应性能演示

Fig.15 Schematic diagram of the preparation method of human-like xLCEs reversible 3D structure and demonstration of its thermal response performance

领域。

Zhao 等研究者将酯交换 xLCEs 与偶氮苯相结合,得到能够进行光响应的偶氮 xLCEs,并将其与聚丙烯薄膜形成的双层膜条状结构进行首尾焊接,得到可进行快速连续运动、滚动速度可调、滚动方向可控的光驱动轮和弹簧型光驱动马

达^[66]。驱动轮和驱动马达的滚动速度可以由 xLCEs 薄膜的形变量调整,滚动方向可由光刺激的位置控制。驱动轮在紫外光照射下,外层的不均匀弯曲导致双层膜结构的曲率在面向光的一侧减小,即接受光照的右侧有变平的趋势,而未曝光的左侧保持不变。这种不对称变形会导致质心向左侧移动,从而产生一个扭矩,驱动车轮滚离平坦表面上的光束,如图 16(a)和 16(b)所示。通过将弹簧驱动器带两端与聚氨酯泡沫制成的两个轮子连接起来,光驱动弹簧三维结构的向前滚动会导致两个轮子旋转,形成光驱动马达。当紫外线照射到弹簧顶部(垂直照射)时,具有向内朝向的 xLCEs 层的弹簧状丝带发生快速缠绕形变,而向外朝向的 xLCEs 层的弹簧状丝带则显示出快速的解缠绕形变,由此导致光驱动马达的滚动,如图 16(c)和 16(d)所示。该研究基于刺激响应 xLCEs 可逆三维结构,实现了稳健、自推进(连

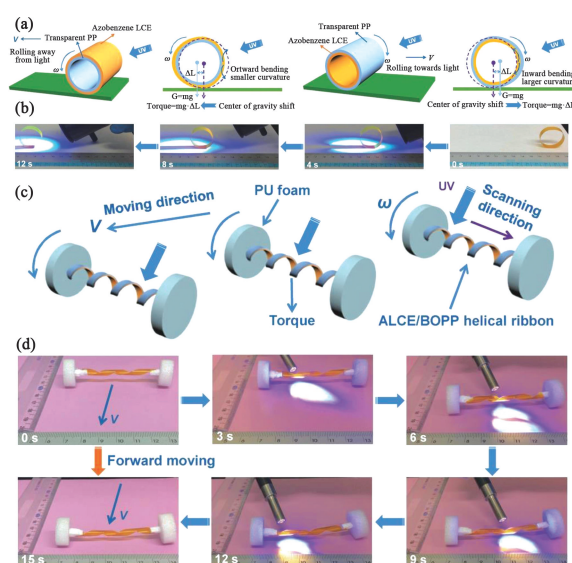


图 16 偶氮 xLCEs 光驱动轮和弹簧型光驱动马达。(a) 光驱动轮的滚动原理示意图;(b)光驱动轮的滚动实物照片;(c)弹簧型光驱动马达的滚动原理示意图;(d)弹簧型光驱动马达的滚动实物照片。

Fig.16 Photocontrolled wheels and spring-like “motors” in azobenzene xLCEs. (a) Schematic of the photocontrolled wheels rolling; (b) Photograph of the photocontrolled wheels rolling; (c) Schematic of the spring-like “motors” rolling; (d) Photograph of the spring-like “motors” rolling.

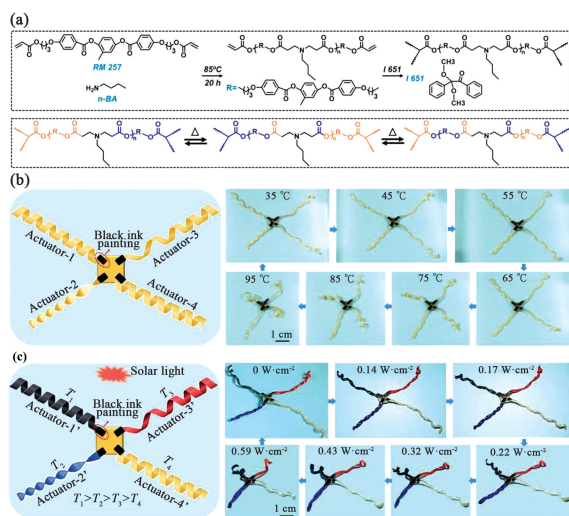


图 17 精准可控逐级可逆形变 xLCEs 可逆三维结构的构建。(a) xLCEs 的制备及动态交换原理; (b) 通过焊接得到的温度可控的逐步螺旋型复合 xLCEs 可逆三维结构的制备及热响应性能; (c) 通过焊接得到的光照可控的逐步螺旋型复合 xLCEs 可逆三维结构的制备及光响应性能。

Fig.17 Construction of the xLCEs reversible 3D structure with precisely controlled stepwise reversible deformation. (a) Preparation of the xLCEs and the mechanism of the exchange reaction; (b) Preparation and thermal responsive properties of the temperature-controllable stepwise spiral composite xLCEs reversible 3D structure made by welding; (c) Preparation and photo responsive properties of the photo-controllable stepwise spiral composite xLCEs reversible 3D structure made by welding.

续)、具有可调运动速度和可控运动方向的宏观运动,这是此前很难实现的。

自由焊接组装法因具有较高自由度,十分适用于将异种材料进行组装,实现多材料 xLCEs 可逆三维结构的制备。我们课题组在基于酯交换动态共价键的 xLCEs 体系内,在无催化剂存在的条件下,借助向列相液晶超临界的行为,实现了在 70 °C 温度范围内的逐步可逆形变,并进一步通过自由焊接制备了能够进行可控的逐步可逆形变的 xLCEs 可逆三维结构^[67]。该研究首先采用双端带有丙烯酸双键的液晶基元与 1-氨基丁烷在 85 °C 反应 20 h,生成丙烯酸双键封端的寡聚物,再

在光引发剂 I 651 的存在下进行双键的光引发聚合,得到酯交换 xLCEs,如图 17(a) 所示。此后,该研究基于墨水产生的光热转换效应将相似螺距的左旋螺旋型 xLCEs(xLCEs-1)、丝带状螺旋型 xLCEs(xLCEs-2)、不同螺距的右旋螺旋型 xLCEs(xLCEs-3) 和相似螺距的右旋螺旋型 xLCEs(xLCEs-4) 的一端进行焊接,焊接后的 4 条螺旋 xLCEs 整体呈十字状。随着温度的逐渐变化,每一条螺旋都能在很宽的温度范围内进行逐步形变,促使整体形成一个温度可控的逐步螺旋型复合 xLCEs 可逆三维结构,如图 17(b) 所示。为进一步拓展其多功能性质,将上述的 4 个螺旋 xLCEs 分别涂上不同颜色的墨水,使其具有不同的光热转换功能,当使用不同强度的太阳光对复合结构进行照射时,能够得到光照可控的逐步螺旋型复合 xLCEs 可逆三维结构,如图 17(c) 所示。

4 总结与展望

LCEs 的加工从最早的传统两步法开始,便建立了使用外力对液晶基元进行取向并通过化学反应将取向固定的加工理念。采用先取向再交联的方式,能够得到具有双向形状记忆功能的 LCEs 三维结构。而动态共价键的引入不仅使 LCEs 可以在交联后进行取向,得到 xLCEs 可逆三维结构,同时还能赋予其重塑形、自愈合等再加工性能。本文对基于动态共价键形成的 xLCEs 可逆三维结构的加工方法进行了综述。近年来,通过不同的化学反应,不同种类的热引发或光引发动态共价键与 LCEs 相结合,构建了多种不同体系的 xLCEs,并得到螺旋、弯曲、卷曲、凸起等热响应及光响应 xLCEs 可逆三维结构。尽管已有多动态共价键被引入,但 xLCE 领域还在不断发展,新的能够通过不同种刺激(例如电、磁等)激活的动态化学交换反应仍将不断引入 LCEs,得到能够进行不同刺激响应的性质更加多元化的 xLCEs 可逆三维结构。

除发展新化学以得到响应性能更加丰富的单层膜结构 xLCEs 可逆三维结构外,由于动态共价键所赋予 LCEs 的交联后可再加工的性能,还可以对单层膜结构的 xLCEs 进行组装,得到形变模式丰富的双层膜或多层膜 xLCEs 可逆三

维结构以及自由焊接 xLCEs 可逆三维结构。双层膜或多层膜结构能使弯曲类可逆形变更加可控。自由焊接结构则可以得到更加复杂的三维形状及形变模式。同时,对 xLCEs 进行组装还能够将由不同材料组成的具有不同种性质的 LCEs 组合在一起,形成能够逐级形变的或能够

进行多刺激响应的多材料多功能 xLCEs 可逆三维结构,拓展其应用前景。为了使 xLCEs 可逆三维结构走向实际应用,需要对 xLCEs 的组装进行更进一步的探索,将不同种类的动态化学相结合,实现 xLCEs 可逆三维结构的进一步复杂化和多功能化。

参 考 文 献:

- [1] MISTRY D, TRAUGUTT N A, YU K, *et al.* Processing and reprocessing liquid crystal elastomer actuators [J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 129(13): 130901.
- [2] HERBERT K M, FOWLER H E, MCCracken J M, *et al.* Synthesis and alignment of liquid crystalline elastomers [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, doi: 10.1038/s41578-021-00359-z.
- [3] SAED M O, GABLIER A, TERENTJEV E M. Exchangeable liquid crystalline elastomers and their applications [J]. *Chemical Reviews*, 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c01057.
- [4] UBE T. Development of novel network structures in crosslinked liquid-crystalline polymers [J]. *Polymer Journal*, 2019, 51(10): 983-988.
- [5] KULARATNE R S, KIM H, BOOTHBY J M, *et al.* Liquid crystal elastomer actuators: synthesis, alignment, and applications [J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2017, 55(5): 395-411.
- [6] WHITE T J, BROER D J. Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(11): 1087-1098.
- [7] JIANG H R, LI C S, HUANG X Z. Actuators based on liquid crystalline elastomer materials [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12): 5225-5240.
- [8] OHM C, BREHMER M, ZENTEL R. Liquid crystalline elastomers as actuators and sensors [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(31): 3366-3387.
- [9] YU Y L, IKEDA T. Soft actuators based on liquid-crystalline elastomers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(33): 5416-5418.
- [10] 张帅,杨洋,吉岩,等.磁响应液晶弹性体材料研究进展[J].应用化学,2021,38(10):1299-1309.
ZHANG S, YANG Y, JI Y, *et al.* Research process on magneto-responsive liquid crystalline elastomers [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1299-1309. (in Chinese).
- [11] KÜPFER J, FINKELMANN H. Nematic liquid single crystal elastomers [J]. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1991, 12(12): 717-726.
- [12] SCHUHLADEN S, PRELLER F, RIX R, *et al.* Iris-like tunable aperture employing liquid-crystal elastomers [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(42): 7247-7251.
- [13] BUGUIN A, LI M H, SILBERZAN P, *et al.* Micro-actuators: when artificial muscles made of nematic liquid crystal elastomers meet soft lithography [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(4): 1088-1089.
- [14] THOMSEN D L, KELLER P, NACIRI J, *et al.* Liquid crystal elastomers with mechanical properties of a muscle [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(17): 5868-5875.
- [15] VAN OOSTEN C L, BASTIAANSEN C W M, BROER D J. Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(8): 677-682.
- [16] YANG H, BUGUIN A, TAULEMESSE J M, *et al.* Micron-sized main-chain liquid crystalline elastomer actuators with ultralarge amplitude contractions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(41): 15000-15004.
- [17] OHM C, SERRA C, ZENTEL R. A continuous flow synthesis of micrometer-sized actuators from liquid crystalline elastomers [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(47): 4859-4862.

- [18] AMBULO C P, BURROUGHS J J, BOOTHBY J M, *et al.* Four-dimensional printing of liquid crystal elastomers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(42): 37332-37339.
- [19] 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]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1389-1396. (in Chinese).
- [20] ZHANG Y B, WANG Z H, YANG Y, *et al.* Seamless multimaterial 3D liquid-crystalline elastomer actuators for next-generation entirely soft robots [J]. *Science Advances*, 2020, 6(9): 8606.
- [21] YAKACKI C M, SAED M, NAIR D P, *et al.* Tailorable and programmable liquid-crystalline elastomers using a two-stage thiol-acrylate reaction [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(25): 18997-19001.
- [22] PEI Z Q, YANG Y, CHEN Q M, *et al.* Mouldable liquid-crystalline elastomer actuators with exchangeable covalent bonds [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(1): 36-41.
- [23] SCHMITT F, PICCIN O, BARBÉ L, *et al.* Soft robots manufacturing: a review [J]. *Frontiers in Robotics and AI*, 2018, 5: 84.
- [24] 杨洋, 张锡奇, 危岩, 等. 可多次使用的液晶型类玻璃高分子 [J]. 高分子学报, 2017(10): 1662-1667.
YANG Y, ZHANG X Q, WEI Y, *et al.* A liquid crystalline vitrimer with better actuation repeatability [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(10): 1662-1667. (in Chinese).
- [25] LI Z, YANG Y, WANG Z H, *et al.* Polydopamine nanoparticles doped in liquid crystal elastomers for producing dynamic 3D structures [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(14): 6740-6746.
- [26] UBE T, KAWASAKI K, IKEDA T. Photomobile liquid-crystalline elastomers with rearrangeable networks [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(37): 8212-8217.
- [27] LI Y Z, RIOS O, KEUM J K, *et al.* Photoresponsive liquid crystalline epoxy networks with shape memory behavior and dynamic ester bonds [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15750-15757.
- [28] GABLIER A, SAED M O, TARENTJEV E M. Transesterification in epoxy-thiol exchangeable liquid crystalline elastomers [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(19): 8642-8649.
- [29] SAED M O, TARENTJEV E M. Siloxane crosslinks with dynamic bond exchange enable shape programming in liquid-crystalline elastomers [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 6609.
- [30] CHEN Q M, LI Y S, YANG Y, *et al.* Durable liquid-crystalline vitrimer actuators [J]. *Chemical Science*, 2019, 10(10): 3025-3030.
- [31] YANG Y, TARENTJEV E M, ZHANG Y B, *et al.* Reprocessable thermoset soft actuators [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(48): 17474-17479.
- [32] WU Y H, YANG Y, QIAN X J, *et al.* Liquid-crystalline soft actuators with switchable thermal reprogrammability [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(12): 4778-4784.
- [33] JIANG Z C, XIAO Y Y, YIN L, *et al.* "Self-lockable" liquid crystalline Diels-Alder dynamic network actuators with room temperature programmability and solution reprocessability [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 132(12): 4955-4961.
- [34] BERTO P, POINTET A, LE COZ C, *et al.* Recyclable telechelic cross-linked polybutadiene based on reversible Diels-Alder chemistry [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(3): 651-659.
- [35] BAI J, LI H, SHI Z X, *et al.* An eco-friendly scheme for the cross-linked polybutadiene elastomer via thiol-ene and Diels-Alder click chemistry [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(11): 3539-3546.
- [36] POLGAR L M, VAN DUIN M, BROEKHUIS A A, *et al.* Use of Diels-Alder chemistry for thermoreversible cross-linking of rubbers: the next step toward recycling of rubber products? [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(19): 7096-7105.
- [37] LIU X X, DU P F, LIU L, *et al.* Kinetic study of Diels-Alder reaction involving in maleimide-furan compounds and linear polyurethane [J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70(8): 2319-2335.
- [38] WANG Z J, HE Q G, WANG Y, *et al.* Programmable actuation of liquid crystal elastomers via "living" exchange reaction [J]. *Soft Matter*, 2019, 15(13): 2811-2816.
- [39] MICHAL B T, JAYE C A, SPENCER E J, *et al.* Inherently photohealable and thermal shape-memory polydisul-

- fide networks [J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(8): 694-699.
- [40] CANADELL J, GOOSSENS H, KLUMPERMAN B. Self-healing materials based on disulfide links [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2536-2541.
- [41] FAIRBANKS B D, SINGH S P, BOWMAN C N, *et al.* Photodegradable, photoadaptable hydrogels via radical-mediated disulfide fragmentation reaction [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2444-2450.
- [42] WEN Z B, MCBRIDE M K, ZHANG X P, *et al.* Reconfigurable LC elastomers: using a thermally programmable monodomain to access two-way free-standing multiple shape memory polymers [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(15): 5812-5819.
- [43] YANG Y, PEI Z Q, LI Z, *et al.* Making and remaking dynamic 3D structures by shining light on flat liquid crystalline vitrimer films without a mold [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2118-2121.
- [44] CHEN Q M, WEI Y, JI Y. Photo-responsive liquid crystalline vitrimer containing oligoanilines [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(11): 2139-2142.
- [45] MCBRIDE M K, HENDRIKX M, LIU D Q, *et al.* Photoinduced plasticity in cross-linked liquid crystalline networks [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1606509.
- [46] QIAN X J, CHEN Q M, YANG Y, *et al.* Untethered recyclable tubular actuators with versatile locomotion for soft continuum robots [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(29): 1801103.
- [47] MCBRIDE M K, MARTINEZ A M, COX L, *et al.* A readily programmable, fully reversible shape-switching material [J]. *Science Advances*, 2018, 4(8): eaat4634.
- [48] FRISCH H, MARSCHNER D E, GOLDMANN A S, *et al.* Wavelength-gated dynamic covalent chemistry [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(8): 2036-2045.
- [49] WANG L, YANG X F, CHEN H M, *et al.* Design of triple-shape memory polyurethane with photo-cross-linking of cinnamon groups [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 10520-10528.
- [50] WANG Z J, TIAN H M, HE Q G, *et al.* Reprogrammable, reprocessable, and self-healable liquid crystal elastomer with exchangeable disulfide bonds [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 33119-33128.
- [51] JIANG Z C, XIAO Y Y, TONG X, *et al.* Selective decrosslinking in liquid crystal polymer actuators for optical reconfiguration of origami and light-fueled locomotion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 131(16): 5386-5391.
- [52] XIAO Y Y, JIANG Z C, TONG X, *et al.* Biomimetic locomotion of electrically powered "Janus" soft robots using a liquid crystal polymer [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(36): 1903452.
- [53] ZUO B, WANG M, LIN B P, *et al.* Visible and infrared three-wavelength modulated multi-directional actuators [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4539.
- [54] LI X, MA S D, HU J, *et al.* Photo-activated bimorph composites of Kapton and liquid-crystalline polymer towards biomimetic circadian rhythms of *Albizia julibrissin* leaves [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(3): 622-629.
- [55] ZUO B, WANG M, LIN B P, *et al.* Photomodulated tricolor-changing artificial flowers [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(21): 8079-8088.
- [56] GE F J, YANG R, TONG X, *et al.* A multifunctional dye-doped liquid crystal polymer actuator: light-guided transportation, turning in locomotion, and autonomous motion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(36): 11932-11937.
- [57] WANG M, LIN B P, YANG H. A plant tendril mimic soft actuator with phototunable bending and chiral twisting motion modes [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13981.
- [58] AGRAWAL A, YUN T, PESEK S L, *et al.* Shape-responsive liquid crystal elastomer bilayers [J]. *Soft Matter*, 2014, 10(9): 1411-1415.
- [59] DE HAAN L T, VERJANS J M N, BROER D J, *et al.* Humidity-responsive liquid crystalline polymer actuators with an asymmetry in the molecular trigger that bend, fold, and curl [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(30): 10585-10588.
- [60] DAI M, PICOT O T, VERJANS J M, *et al.* Humidity-responsive bilayer actuators based on a liquid-crystalline

- polymer network [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 4945-4950.
- [61] BOOTHBY J M, WARE T H. Dual-responsive, shape-switching bilayers enabled by liquid crystal elastomers [J]. *Soft Matter*, 2017, 13(24): 4349-4356.
- [62] SAED M O, GABLER A, TERENCEJV E M. Liquid crystalline vitrimers with full or partial boronic-ester bond exchange [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(3): 1906458.
- [63] CHEN L, CHU D, CHENG Z A, *et al.* Designing seamless-welded liquid-crystalline soft actuators with a “glue-free” method by dynamic boroxines [J]. *Polymer*, 2020, 208: 122962.
- [64] CHEN L, BISOYI H K, HUANG Y L, *et al.* Healable and rearrangeable networks of liquid crystal elastomers enabled by diselenide bonds [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(30): 16394-16398.
- [65] CHEN L, WANG M, GUO L X, *et al.* A cut-and-paste strategy towards liquid crystal elastomers with complex shape morphing [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(30): 8251-8257.
- [66] 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]. *Advanced Materials*, 2017, 29(28): 1606467.
- [67] CHEN Q M, LI W W, WEI Y, *et al.* Reprogrammable 3D liquid-crystalline actuators with precisely controllable stepwise actuation [J]. *Advanced Intelligent Systems*, 2021, 3(8): 2000249.

作者简介:



张宇白(1993—),女,北京人,博士,工程师,2020年于清华大学获得博士学位,主要从事含动态共价键的高分子、液晶弹性体方面的研究。E-mail: zhangyubai.ripp@sinopec.com



吉岩(1977—),女,广西柳州人,博士,副教授,2006年于北京大学获得博士学位,主要从事含动态共价键的高分子、液晶弹性体、高分子纳米复合材料等的研究。E-mail: jiyant@tsinghua.edu.cn