

基于液晶高分子的光响应智能形变材料

俞燕蕾(复旦大学材料科学系)

智能材料简述

智能材料按照其材质的不同大体上可以分为金属类智能材料、无机非金属类智能材料以及智能高分子材料。智能高分子材料与金属类智能材料和无机非金属类智能材料相比, 具有较多的优越性能, 比如, 质轻、价廉、可加工性能优良, 而且有机分子的结构上较容易接入各种功能性的官能团, 可以丰富材料的功能, 拓宽其应用范围。智能高分子材料的品种多、范围广, 包括智能凝胶、智能高分子膜材、智能纤维、智能粘合剂、智能药物缓释体系等。其外界环境的刺激方式主要有力、热、光、电、磁、化学环境等。材料的响应方式也多种多样, 主要有几何尺寸(形状)的改变、颜色的变化、电流的感应、电阻的变化, 以及表面浸润性改变等。在诸多的响应形式中, 光响应高分子材料因利用了光能特有的环保性、远程可控性、瞬时性等优异特性受到了较多的关注。

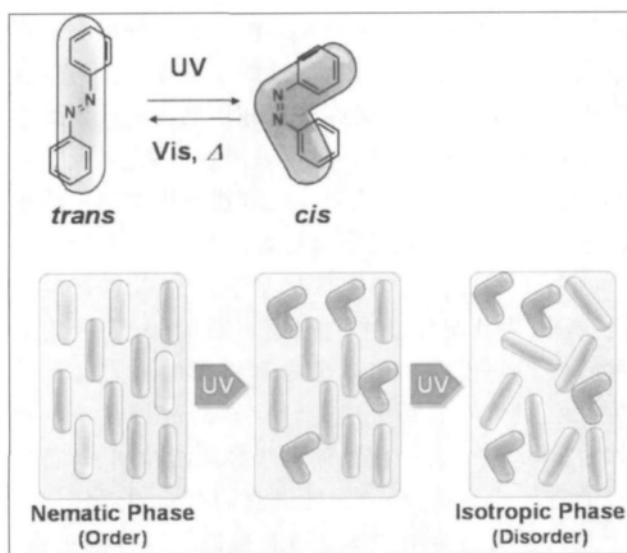


图 1. 偶氮苯光异构化及其液晶体系的光化学相转变示意图

通过合理的设计, 光响应高分子材料能够在光的作用下发生某些化学或物理反应, 产生一系列结构和形态变化, 从而产生光致形变或具有形状记忆功能。这类材料在光的刺激下会有几何尺寸(形状)的改变, 材料在尺寸变化过程中产生宏观运动, 也即产生了机械能。机械能是可以直接利用的一种能源方式, 可以对我们的生产和生活产生直接的影响。机械能的产生也使得各种自动装置以及器件的制备成为可能, 因此光致形变高分子材料及其柔性器件的开发和应用成为了各国的研究热点, 在人工肌肉、微型机器人、微泵、微阀等领域有着广泛的应用前景。

发展迅猛的光致形变液晶高分子材料

早在 1966 年, Merian 等人通过在尼龙细丝编织物中添加生色团小分子, 利用其光致异构产生的分子结构与形态变化, 获得了具有光致收缩性能的高分子材料, 然而其收缩率仅为 0.1%。在后来的 20 年中, 研究人员通过添加不同的生色团分子以及将其引入高分子主链或侧链的方式加以改进, 然而收缩率始终没有超过 2%, 以至于上世纪八十年代后极少有相关的报道出现。由于上述材料皆为无定形高分子体系, 分子链呈无规排列, 材料宏观上所产生的机械形变也是各向同性的, 形变量小, 更无法实现弯曲等相对复杂的形变模式, 严重制约了光致形变高分子材料的发展和应用。

近年来, 将有序的液晶结构引入到刺激响应性形变高分子材料中的研究越来越引起人们的重视。液晶分子具有各向异性排列和协同运动的特点, 在外场刺激下, 会产生液晶相到各向同性相的转变, 分子排列也因此出现有序-无序的变化。以偶氮苯类液晶体系为例, 反式(trans)的偶氮苯分子呈棒状结构, 形状与液晶分子相似, 对整个液晶体系有着

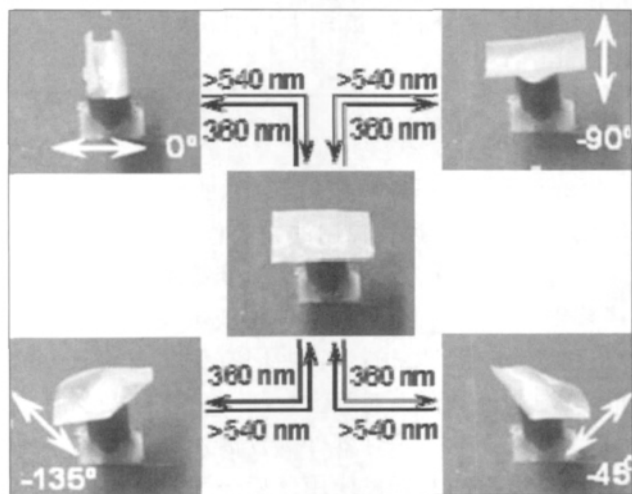


图 2. 液晶高分子膜在具有不同偏振方向(白色箭头所示)的紫外偏振光及非偏振可见光照射下可发生任意方向的弯曲

稳定化作用;而顺式(cis)的偶氮苯分子则是弯曲结构,倾向于使整个液晶体系发生取向紊乱。

在用 360 nm 左右的紫外光照射使其发生反式到顺式的光化学异构反应时,基于液晶基元的协同运动特性,少量顺式的偶氮苯会使所有液晶基元的排列方向发生紊乱。也就是说,整个体系发生了由液晶相到各向同性相的相转变(图 1 所示)。当含有偶氮苯的液晶高分子接受紫外光照射时,分子取向的变化将进一步使整个高分子网络产生各向异性的宏观形变。这种由于液晶体系的相变所产生的形变一般都是双向可控的,很大程度上拓展了材料的应用范围。

笔者在日本攻读博士学位期间,首先报道了含有偶氮苯的液晶高分子薄膜的三维运动-光致弯曲(图 2 所示)。该研究通过在偶氮苯高分子中引入有序的液晶结构,并利用交联键进一步增强了液晶分子间的协同作用。通过调节偶氮苯含量引发材料内部的梯度形变:即所制备的液晶高分子体系中的偶氮苯单元在 360 nm 附近的吸光系数很大,以至于 99% 以上的入射光子被厚度小于 1 μ m 的表面区域吸收。而液晶高分子薄膜的厚度远大于 1 μ m,因此只有面向入射光的表面区域发生偶氮苯的光异构,出现有序度的降低,薄膜本体部分的偶氮苯仍保持反式构象。这种情况下只有薄膜的表层发生收缩,导致薄膜迎着入射光的方向发生弯曲。2003 年 9 月,相关的研究结果作为第一作者发表在《自

然》杂志上。

2004 年回国后,笔者带领课题组成员通过不断调整液晶的分子结构和微观结构(液晶基元排列和相结构),全面优化了光致形变材料的各项性能,在开发可室温快速形变、多种波长光(紫外/可见/近红外)响应型新材料,以及大幅提高材料力学性能等方面做出了有特色的研究工作。在此基础上,开展具有光能-机械能直接转换特点的柔性微器件研制,开发出光控微泵、微阀、微马达等原型样机,并组装出全光驱动的多关节、多自由度微型机器人。

过去的光致形变液晶高分子材料只能在紫外光照射下才表现出良好的光致形变性能,但紫外光辐射对人体有害。如果能够开发出可见光和近红外光驱动的形变材料,则不但有望利用取之不尽用之不竭的太阳光直接作为驱动源,而且可以用于制作无害光源驱动的器件直接应用于生物体系。笔者的课题组利用含有偶氮二苯乙炔长共轭基团的液晶高分子开发出可见光(甚至是太阳光)直接驱动的光致弯曲新材料,其驱动波长大于 430 nm,实现了太阳能到机械能的直接转换。课题组同时还进一步利用该液晶高分子膜与聚乙烯薄膜复合,设计出由“手爪”、“手腕”和“手臂”等部件构成的柔性微机器人(图 3 所示)。整个微机器人中液晶高分子膜的重量约为 1 mg,可搬运的物体重量约 10 mg,是实际驱动部件重量的 10 倍之多。该研究工作于 2010 年 6 月 15 日在 Soft Matter 上刊出后,7 月即列入“Top Ten most-read articles”,并被英国皇家化学会以“Plastic light-driven microrobots”为题在 Highlights in Chemical Technology 上报道,被其电子杂志

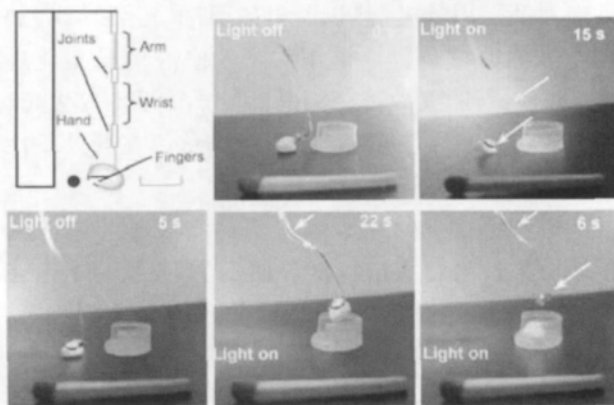


图 3. 完全由可见光控制(470 nm)的微机器人动作实验照片及示意图

Chemistry World 收录。

进一步,笔者课题组成功地将上转换发光纳米粒子与含偶氮二苯乙炔基团的液晶高分子材料复合,得到在连续波 980 nm 近红外光照射下可产生快速弯曲形变的复合薄膜。由于在连续波 980 nm 的照射下,上转换发光纳米粒子发射出蓝色的光,其在 450 nm 和 475 nm 的上转换光发射峰正好与偶氮二苯乙炔液晶高分子的吸收带相匹配,所以由纳米粒子发出的上转换光可以使偶氮二苯乙炔基团发生顺反异构化反应,从而引发复合薄膜的光致形变。近红外光具有更强的细胞和组织穿透力,并且大大降低了对生物体的伤害,使得这种新颖的光致形变液晶高分子体系在生物领域具有广阔的应用前景。该研究结果发表在 J. Am. Chem. Soc. 期刊上。

此外,课题组利用取向碳纳米管膜作为液晶排列的定向层,诱导液晶基元沿碳管排列方向产生高度取向,制备出高取向交联液晶高分子/碳纳米管复合材料薄膜。这项新技术成功避免了传统机械摩擦容易产生杂质和拉伸取向的取向度较低的缺点,不仅提高了液晶基元排列的有序度,而且使复合材料薄膜的弹性模量提高了一个数量级,拉伸强度也提高了一倍。同时,该复合材料薄膜依然具有优异的光致弯曲功能,解决了以往有机形变材料力学性能差的缺点。相关研究结果于今年 2 月份在 Angew. Chem. Int. Ed. 上刊出后,即被 Nature China 选为亮点工作加以报道。

笔者回国后不但致力于光致形变液晶高分子材料的开发与性能优化,同时着重于光控柔性微执行器的研制。目前的微电子机械系统(MEMS)执行机构大都采用静电、热以及电磁驱动,需要导线、加热器等辅助设备,严重制约了 MEMS 的微型化进程。如前所述,光致形变液晶高分子体系不仅为光-机械效应提供了新的机理,而且被认为在开发柔性微执行器方面具有很大的潜力。

笔者所负责的课题组将液晶高分子与聚乙烯等通用柔性聚合物进行复合加工,不仅组装了上述具有“手指”、“手腕”和“手臂”的多关节微机器人,还通过特殊设计的结构形式以及加工条件的优化,开发出光控微阀和微泵等原型样机,申请光控微器件相关的国家发明专利 7 项,已获 2 项授权。课题组所承担的“863”项目——光驱动型聚合物微执行

器——在中期评估中被评为“新材料技术”领域的亮点项目。

结 语

光致形变高分子材料在实际的应用中有诸多优点。利用易于远程控制的光能作为驱动方式,无需任何辅助设备,通过其自身形变等可以将光能直接转化为机械能,有望在微机械领域大展拳脚。虽然暂时的研究只限于材料本身,有关其应用研究的报道极少,但国际上对该类材料的关注度却与日俱增。目前,光驱动柔性器件的发展还存在许多的局限性和滞后性,其开发应用落后于光致形变高分子材料的发展。光驱动柔性器件的研制开发,将朝着微观化、小型化的方向发展,如微阀、微流道、微开关等,这不仅需要新概念新理论的指导,更需要新材料和新工艺的应用。此外,还存在着如何将其“嫁接”应用在微机械系统中,包括微观化结构的控制方法以及加工工艺条件等问题,例如,如何将光响应结构通过传统的加工方式或是通过特殊的复合手段高效、便捷地应用在微机械系统中。相信,光驱动执行器件的研究将朝着更深更广的领域发展直至走进人们的生活。 [责任编辑:则 鸣]

(上接第 49 页)家的好评(俞燕蕾的研究工作及其意义详见其本人在本期杂志上撰写的综述)。

访问中,俞燕蕾多次提到复旦和上海的环境对她研究工作的帮助。俞说她们不少工作都是和复旦一些高水平的研究组同行交流后产生的,包括和高分子系、化学系从事碳纳米材料的研究组交流,这些交流、交叉激发和赋予了她不少创造灵感。

俞燕蕾说她还是喜欢上海的环境:“我回国就想回上海,回复旦,复旦还是一个能让人静下心来做事情的地方。上海的一些人才培养计划如启明星、曙光等人才计划让我们有了更大的舞台。去年拿到启明星跟踪我很开心,钱虽不多,但这是一种认可,这对我们来说是很大的鼓舞。”

“学术上只要你付出就能得到回报,是相对公平的,你只要沉下心来就会有收获。现在不缺文章,而是缺有深度的工作。”临别时,俞燕蕾的这一番话令我难忘,我把它写在最后,让更多的人分享。

[江世亮采写自 2012.9.27]