

基于光响应高分子材料的柔性执行器件*

王 威¹ 王晓振² 程伏涛¹ 俞燕蕾^{1**} 朱玉田^{2**}

(1. 复旦大学材料科学系 上海 200433; 2. 同济大学机械工程学院 上海 201804)

摘 要 光响应高分子材料是指吸收光能后,能够在分子内或分子间产生化学或物理变化的一类功能高分子材料。伴随着分子结构与形态的改变,材料表现出某些宏观性质的变化,如在光刺激下发生形状、颜色或者折射率的变化等。光能具有环保性、远程可控性、瞬时性等优异的特性,因此光响应性高分子材料受到了越来越多的关注。通过合理的设计,光响应高分子材料可以产生光致形变或具有形状记忆功能,完成诸如伸缩、弯曲、爬行、转动等一些复杂的运动,并且可以制作成多种柔性智能执行器,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。本文综述了近年来具有光响应特性的液晶高分子、凝胶以及形状记忆高分子等材料在光驱动型柔性执行器方面的研究进展,阐述了各种执行器的运行机理,并展望了该领域的发展前景。

关键词 光响应 液晶高分子 凝胶 形状记忆高分子 执行器

中图分类号: O631.2; O753+.2; TB381 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2011)06-1165-09

Light-Driven Soft Actuators Based on Photoresponsive Polymer Materials

Wang Wei¹ Wang Xiaozhen² Cheng Futao¹ Yu Yanlei^{1**} Zhu Yutian^{2**}

(1. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. College of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract Photoresponsive polymeric materials are a kind of functional polymers that can absorb photo energy and undergo intra- or inter-molecular physical or chemical transformations. Accompanying the changes on molecular structures and configurations, the materials exhibit the variations on certain macroscopic properties such as shape, color, or refractive index in response to light. Since light is an environment-friendly, remotely controllable and instantly operatable stimulus, photoresponsive polymers attract more and more attention. By rational design, photoresponsive polymers can generate light-driven deformations or have shape-memory properties, thus they have been led to undergo sophisticated movements such as contraction/expansion, bending, creeping, and rotation and further assembled to various smart soft actuators, which have wide applications in artificial muscles, microrobots, micropumps, microvalves and so on. This article summarizes the recent progress of light-driven soft actuators made of photoresponsive liquid crystal polymers, gels, and shape-memory polymers. Their driven mechanism and development prospect are also described.

Key words photoresponsive; liquid crystal polymer; gel; shape-memory polymer; actuator

收稿: 2010 年 11 月, 收修改稿: 2011 年 1 月

* 国家高技术发展计划(863)项目(No. 2007AA03Z105)、国家自然科学基金项目(No. 50873028)和上海市自然科学基金项目(No. 09ZR1434200)资助

** Corresponding author e-mail: ylyu@fudan.edu.cn; yutianzhu@tongji.edu.cn

Contents

- 1 Introduction
- 2 Photoresponsive gels
- 3 Shape-memory polymers
- 4 Photodeformable liquid crystal polymers
- 5 Conclusions

1 引言

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,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、智能黏合剂、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,以及表面浸润性的改变等。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、瞬时性等优异的特性受到了较多的关注。

通过合理的设计,光响应高分子材料可以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,材料在尺寸变化的过程中产生了宏观的运动,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,而且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,因此光响应高分子材料及其器件的开发和应用成为各国科学家们的研究热点^[1-6]。本文综述了光响应高分子材料用于微流体系统、智能器件以及仿生等领域的研究进展。

光响应高分子材料通常含有能吸收光能的分子或官能团,在光的作用下会发生某些化学或物理反应,产生一系列结构和形态变化,从而表现出特定的功能。如图 1 所示,在光参量的作用下产生光化学转变的基团主要包括偶氮苯基团(偶极矩、尺寸和形状的改变),苯并螺吡喃基团(形成两性离子),三苯基甲烷基团(产生可逆离子解离)和肉桂酸基团(光二聚反应),这些光化学转变可以进一步诱导含有这些基团体系的光学、力学、化学性质的变化。偶

氮苯类的衍生物是目前研究最为广泛的一类光响应基团,如图 1(a)所示,在光或热的作用下,偶氮苯可以实现顺反异构化的改变,其反式构象在热力学上处于稳定状态,在紫外光的照射下,反式的偶氮苯发生异构反应,转变成顺式偶氮苯;顺式偶氮苯构象热力学上处于非稳定状态,自然状态下可逐渐恢复到反式构象,或者通过可见光的照射,或者加热也可将顺式偶氮苯回复到反式结构。

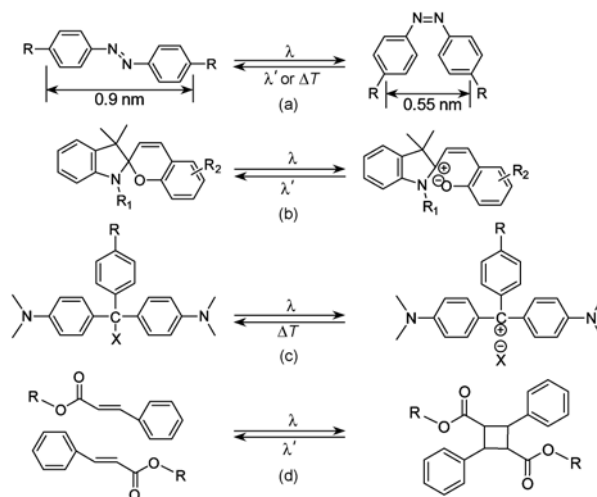


图 1 光化学转变示意图 (a) 偶氮苯衍生物的可逆光致异构化转变; (b) 苯并螺吡喃衍生物的可逆光致异构化转变; (c) 无色的三苯基甲烷衍生物在紫外光照射下转化成离子对; (d) 肉桂酸基团的可逆光二聚反应

Fig. 1 Schematic representation of chromophores that display photochemically-induced transitions (a) reversible trans (left) and cis (right) photoisomerization of azobenzene derivatives; (b) reversible photoisomerization of spirobenzopyran derivatives; (c) dissociation of triphenylmethane leuco derivatives into an ion pair under ultraviolet irradiation; (d) reversible photodimerization of cinnamoyl group

2 光响应性凝胶

凝胶一般是指三维网络结构的高分子化合物与溶剂组成的体系。由于它是一种三维网络立体结构,因此它不被溶剂溶解,同时分散在溶剂中并能保持一定的形状。溶剂虽然不能将三维网状结构的高分子溶解,但高分子化合物中亲溶剂的基团部分却可以被溶剂作用而使高分子溶胀。当外部环境发生微小变化时,凝胶体积会随之发生数倍或数十倍的变化,当达到并超过某临界区域时,甚至会发生不连续的突跃性变化,即所谓体积相转变,而且这种变化是完全可逆的。目前,凝胶在药物控制释放体系、记

忆元件开关、人造肌肉、化学存储器、物料分离等领域都显示出良好的应用前景。

光响应性高分子凝胶则是一类在光的刺激下发生不连续体积变化的交联聚合物溶胀体系。Sumaru等利用一种含有苯并螺吡喃发色团的聚异丙基丙烯酸酰胺凝胶置于微流道的特定部位,用原位光聚合法制备出一种阀门装置^[7]。如图1(b)所示,在紫外光的照射下,苯并螺吡喃基团发生异构化,由一个中性的物质变成一个含有两性离子的物质,分子链的极性增加使得高分子-高分子、高分子-溶剂的相互作用发生显著改变,从而引起整个聚合物链脱水;因此凝胶发生收缩,体积减小,实现阀门开启的功能,水流入下方的容器中,如图2所示。他们在同一块基板上制备了三个独立的阀门,在蓝光的照射下,三个阀门能够独立工作,互不影响,每个阀门经过几十秒的蓝光照射后就能够开启运作。

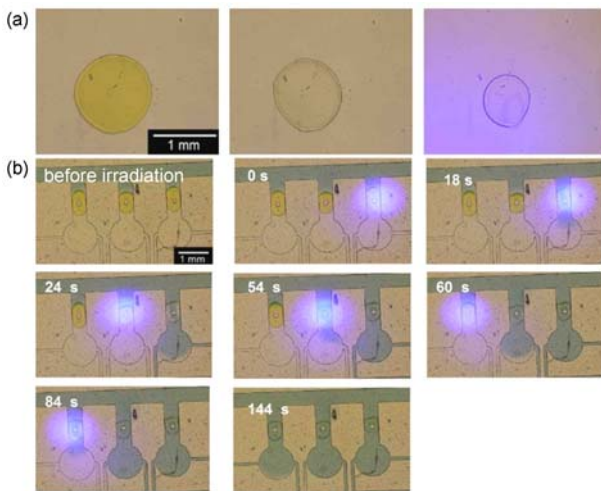


图2 (a)光照下凝胶收缩;(b)在光照下三个微型阀门分别工作^[7]

Fig. 2 (a) Photographs showing the shrinking of the gel in response to light; (b) Three microvalves work separately upon irradiation with blue light^[7]

Neckers等将丙烯酸和丙烯酰胺单体利用反向乳液聚合的方法制备出一种核-壳结构的凝胶,核凝胶具有较好的亲水性,壳结构含有偶氮苯发色团^[8]。这种结构具有超强的吸水性,如图3所示,其吸收水的重量大约相当于自重的2 800倍。由于偶氮苯发色团的存在,凝胶具有光响应性能,在350nm紫外光的照射下,其中的偶氮苯基团发生从反式到顺式的异构化转变,引起分子长度的缩短,高分子链收缩,进而引起聚合物宏观上的收缩,将水从凝胶体系中挤出。

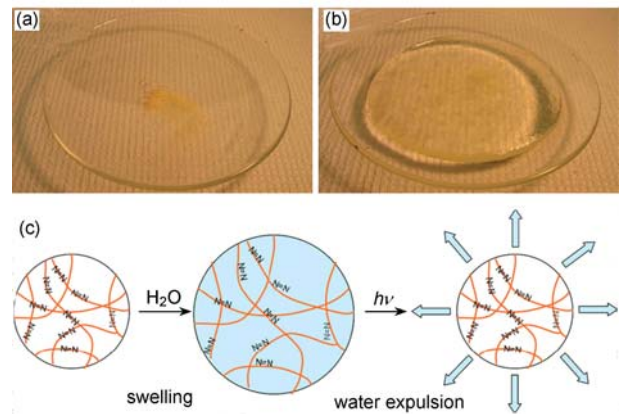


图3 (a)干的聚合物(0.02 g);(b)聚合物溶胀(55 g);(c)溶胀后的光响应性超吸水聚合物吸光后使水溢出的示意图^[8]

Fig. 3 (a) Photograph of the dry polymer (0.02 g); (b) photograph of the polymer swelled with water (55 g); (c) schematic illustrations of water removal of the photoresponsive swollen superabsorbent polymer in response to light^[8]

近年来,随着对超分子聚合物的深入研究,发展出一种利用超分子单体单元之间的非共价键相互作用来形成三维网络结构,并将有机溶剂或水包裹形成的超分子凝胶。例如,Stoddart等利用顺式和反式偶氮苯与环糊精之间不同的包络合作用制备出具有可逆光响应性的超分子聚集体^[9]。如图4所示,环糊精(cyclodextrin,以下简称CD)是一类由D-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键首尾连接而成的大环化合物,常见的 α -、 β -和 γ -环糊精分别有6、7和8个葡萄糖单元。由于每一个吡喃葡萄糖单元都是⁴C₁椅式构象,整个分子呈截顶圆锥状结构。所有的仲羟基即葡萄糖单元的2位和3位羟基均处于截锥状结构的次面(较阔端),而所有的伯羟基即葡萄糖单元的6位羟基构成了截锥状结构的主面(较窄端)。内腔表面由C3和C5上的氢原子和糖苷键上的氧原子构成,故内腔呈疏水环境,外侧因羟基的

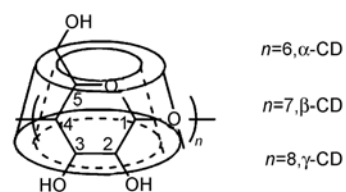


图4 环糊精结构示意图

Fig. 4 Schematic representation of the chemical structure of cyclodextrin

聚集而呈亲水性。这一独特的两亲性结构使环糊精可以作为“主体”包结不同的疏水性“客体”化合物,即所谓主-客体相互作用。一般来说, β -环糊精的空腔尺寸适合包结单环芳烃(苯、苯酚等),也可与偶氮苯衍生物客体分子形成稳定的包结络合物。实验表明,反式偶氮苯与 β -环糊精衍生物中的孔洞结构有较强的结合力,而顺式偶氮苯与该孔洞毫无作用^[9]。如图5所示,复合凝胶在355nm紫外光的照射下,复合结构中 β -环糊精包结络合作用较强的反式偶氮苯异构化为络合作用较弱的顺式偶氮苯,从而诱导复合凝胶发生凝胶-溶胶相转变;再经450nm可见光的照射,顺式偶氮苯异构化为反式偶氮苯,发生溶胶-凝胶相转变,重新形成凝胶,这种光驱动的特殊执行器有望应用在生物工程领域。



图5 超分子复合凝胶1在355nm紫外光照射下形成 β -环糊精衍生物2和含偶氮苯结构的共聚物3的溶胶; β -环糊精衍生物2和含偶氮苯结构的共聚物3的溶胶在450nm可见光照射下形成一个超分子的凝胶复合结构1^[9]

Fig. 5 Photographs for the gel-to-sol and sol-to-gel phase transition; upon photoirradiation with UV light at 355nm, the supramolecular inclusion complex hydrogel 1 is converted efficiently to the deoxycholate- β -CD derivative 2 and azobenzene-branched poly(acrylic acid) copolymer 3 (sol phase); Upon photoirradiation with visible light at 450nm, the sol phase is converted to the hydrogel 1^[9]

3 形状记忆高分子材料

形状记忆高分子材料是一类新型的功能高分子,对传统的高分子材料如聚乙烯、聚异戊二烯、聚

酰胺、聚氨酯等进行一定的分子设计,使其在一定的条件下形成某种形状(初始状态),通过改变外部的条件,材料可相应地改变形状并且能够得到固定(变形状态),当给予一定的外部刺激时,材料便可以恢复至初始的状态,像是具有生物体的记忆功能。高分子材料的形状记忆性是通过它所具有的多重结构的相态变化来实现的,如结晶的形成与熔化、橡胶态与橡胶态的转化等,因此迄今开发的形状记忆高分子材料都具有两相结构。

光响应形状记忆高分子材料可以分为两类:一是基于光响应分子的可逆光致异构化转变直接获得两种结构,使材料具有形状记忆特性。二是在热响应型形状记忆高分子材料中加入具有光热转换效应的材料,通过其光吸收产生的热效应间接实现高分子材料的形状记忆。

Lendlein等^[10]制备了两种含有肉桂酸基团的光响应形状记忆高分子材料。第一种聚合物网络是含肉桂酸(CA)基团的丙烯酸-肉桂酰-乙二酯(HEA-CA)与丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯的共聚物,以丙烯酸酯基团封端的聚丙二醇为交联剂制备得到,该聚合物网络中CA基团以接枝方式连接到聚合物链上;第二种聚合物网络是在丙烯酸丁酯与以丙烯酸封端的聚丙二醇形成的互穿聚合物网络中掺入20%(wt)的星形聚合物SCAA。如图6(a)所示,SCAA是将肉桂亚基乙酰(CAA)光敏基团连接在4个末端上的星形聚合物。如图6(b)所示,第一种聚合物在被拉伸的状态下用波长大于260nm的紫外光照射后,由于肉桂酸基团发生的环加成反应而形成交联键,聚合物的弹性模量随之增加其分子结构被暂时锁定,聚合物膜的形状也暂时被固定住,因此当外加应力消除后,材料仍然可长时间的保留成被拉伸时的伸长状态;当在室温下用波长小于260nm的紫外光照射处于伸长状态下的材料时,肉桂酸的交联键开始解离,材料又回复到未被拉伸之前的状态。如图6(c)所示,将第二种聚合物光交联后制成为螺旋状,在波长小于260nm的紫外光照射下也基本能够回复到最初的平展状态。图6(d)是该光响应形状记忆高分子的作用机理示意图,实心圈表示聚合物网络的交联点,实心菱形表示环二聚反应的交联点,空心三角表示肉桂酸基团。

基于形状记忆高分子的材料在生物医学领域具有较大的应用前景,最近Burdick等制备了一种金纳米棒复合的生物可降解的形状记忆高分子材料^[11]。如图7所示,在红外光的照射下,金纳米棒

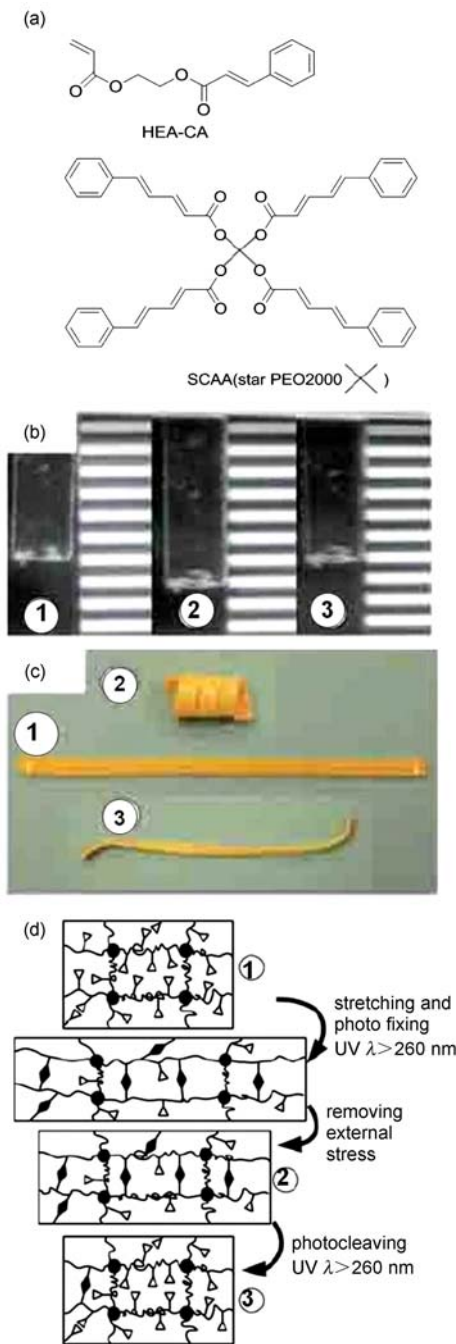


图 6 (a) 含肉桂酰基团的光响应化合物; (b) 光响应高分子的形状记忆效应: (1) 持久形状, (2) 临时形状, (3) 光照后恢复到持久形状; (c) 互穿聚合物网络薄膜: (1) 持久形状, (2) 螺旋蜷曲形状, (3) 经紫外光照射后形状回复; (d) 光响应形状记忆高分子的分子机理^[10]

Fig. 6 (a) The light-active compounds containing a cinnamic group; (b) Shape-memory effect of photoresponsive polymers: (1) permanent shape, (2) temporary shape, (3) recovered permanent shape; (c) An interpenetrating polymer network film: (1) permanent shape, (2) corkscrew spiral temporary shape, (3) recovered shape obtained by irradiation with UV light; (d) Molecular mechanism of the light-active shape memory effect^[10]

发生表面等离子共振吸收,将光能转化为热能,材料的温度逐渐升高,使其从无定形的玻璃态变为橡胶态,从而可以从暂时的形状恢复到最初的预设形状,这是一种间接的光响应性形状记忆高分子材料,利用金纳米棒吸收能量从而传至高分子体系。金纳米棒的加入并没有对材料的交联反应以及其组织响应性产生影响。

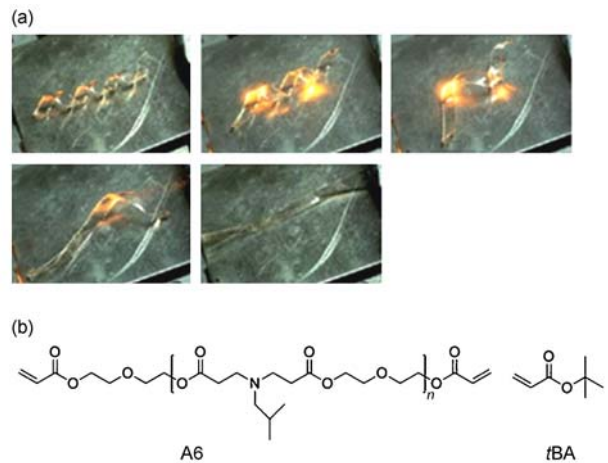


图 7 (a) A6/tBA (15:85) 交联聚合物与金纳米棒形成的复合物在 0.3 W 红外光照射下形状改变的图片; (b) 形成交联聚合物所需的单体 A6 和 tBA^[11]

Fig. 7 (a) Photographs of the shape transitions of the polymers fabricated from 15:85 A6/tBA networks with Au nanorods (mid-concentration) after exposure to 0.3 W IR light; (b) Structures of monomer A6 and monomer tBA used for the network formation^[11]

4 光致形变液晶高分子

上述刺激响应性形变材料皆为无定形高分子体系,高分子链在材料中呈无规排列,材料宏观所产生的响应一般是各向同性的,或者是产生的形变应力较小,或者是无法双向操作,都在一定程度上限制了材料的应用。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。以偶氮苯类液晶体系为例,反式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稳定化作用,而顺式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 366nm 紫外光照射使其发生反式到顺式的光化学异构反应时,因为液晶基元的协同运动特性,少量顺式的偶氮苯会使得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,如图 8 所示。当含有偶氮苯的交联

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交联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。

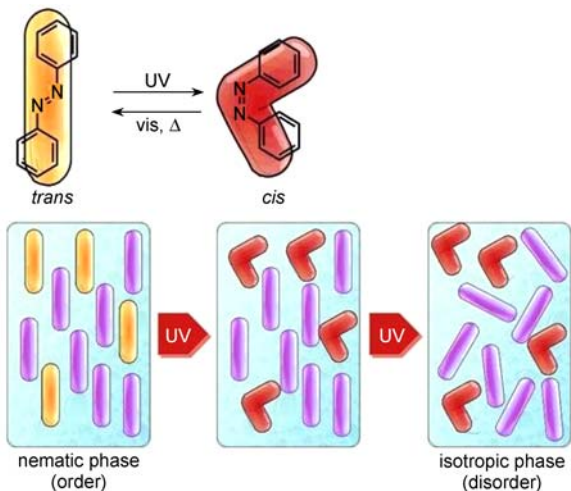


图 8 偶氮苯液晶体系的光化学相转变示意图

Fig. 8 Schematic representation of photochemical phase transition in the azobenzene-containing liquid crystal (LC) systems

Ikeda 和俞燕蕾等首先报道了含有偶氮苯的交联液晶高分子薄膜的三维运动——光致弯曲^[12],研究了紫外光和可见光照射后向列相液晶高分子薄膜的弯曲和恢复行为。紫外光的照射导致偶氮苯单元发生反式到顺式的异构,降低了向列相的有序度甚至可以引起向列相到各向同性相的转变。但是,偶氮苯单元在 360nm 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 μm 的表面区域吸收。由于所制备的交联液晶高分子薄膜的厚度远大于 1 μm ,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^[13,14]。另外,偶氮苯单元优先沿着摩擦方向排列,因此有序度只沿着此方向降低,导致了各向异性的弯曲行为。

Ikeda 等利用偶氮苯交联液晶高分子与柔性聚乙烯薄膜制备了一种复合材料,将该复合材料膜首尾相接后制成一条传动履带^[15]。履带具体的结构和光致转动过程如图 9 所示。当用紫外光和可见光同时分别照射履带的右上方和左上方时,在右侧的滑轮上产生一个收缩应力使之逆时针转动,而在左侧的滑轮上产生一个膨胀的应力也使其逆时针转

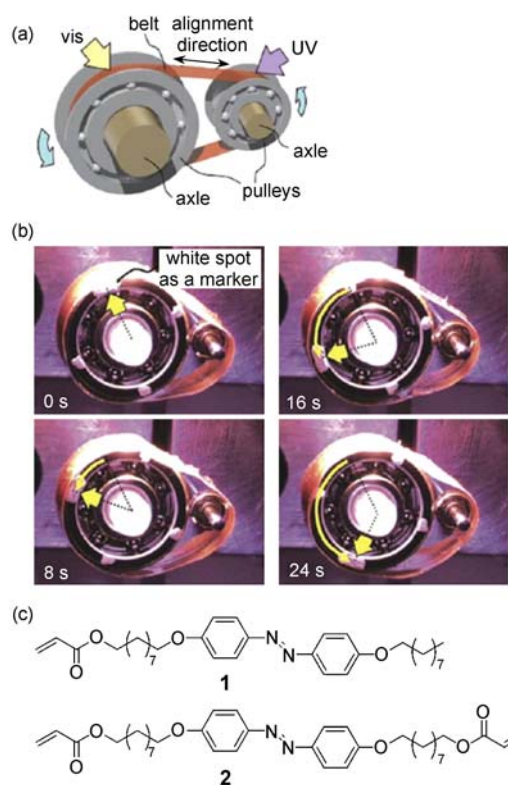


图 9 (a) 光驱动马达结构示意图; (b) 光照下马达转动图片; (c) 液晶单体和交联剂化学结构式^[15]

Fig. 9 (a) Schematic illustration of the light-driven motor; (b) Photographs showing the rotation of the motor operated by light exposure; (c) Chemical structures of the LC monomer and crosslinker^[15]

动,于是整条履带便沿着逆时针方向开始转动,而且这样的转动又会带来新的履带接受紫外光和可见光的照射,转动循环下去使得马达能够持续旋转。Ikeda 等还利用该类液晶高分子与聚乙烯的复合薄膜实现了更为丰富的三维运动^[16]。如图 10(a) 所示,他们将弯曲状复合薄膜的两端设计成摩擦性不同的节点,在紫外光和可见光的交替照射作用下,复合薄膜发生弯曲和回复的交替运动,在两端相异节点的作用下薄膜如爬虫般向一个方向行走。这种复合薄膜还可以制成可以挥舞摆动的手臂,在紫外光和可见光的照射下实现机器人手臂般的运动,如图 10(b) 所示。

复旦大学俞燕蕾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^[17,18]。其驱动波长大于 430nm,实现了太阳能到机械能的直接转换。其弯曲机理与紫外光驱动交联液晶高分子膜弯曲机理类似,也是由于薄膜表层的偶氮二苯乙炔基团

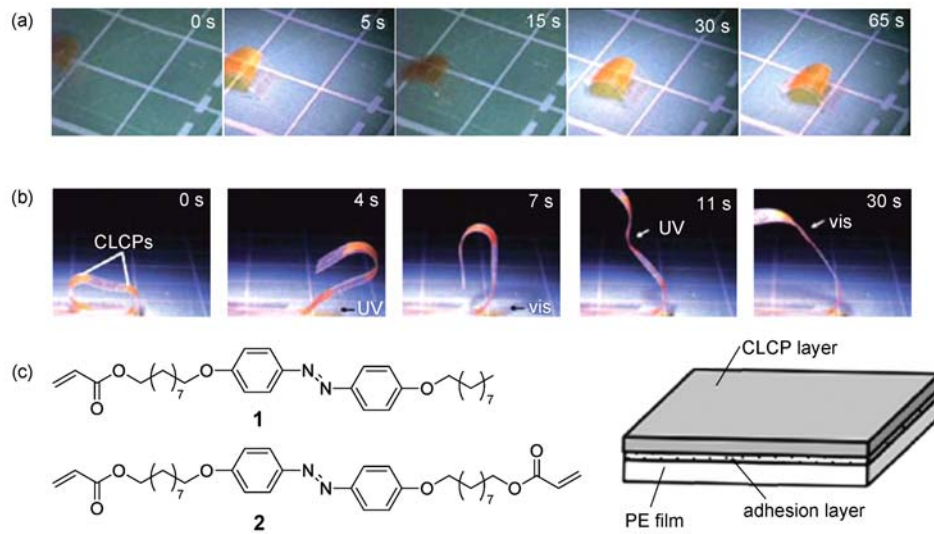


图 10 (a) 光驱动爬虫走动; (b) 光驱动机器人手臂运动; (c) 单体与交联剂的化学结构式^[16]

Fig. 10 (a) Photographs showing the inchworm walk driven by light; (b) Photographs showing the robotic arm motion driven by light; (c) Chemical structures of the LC monomer (molecule 1) and LC diacrylate crosslinker (molecule 2) used in this study^[16]

在 430nm 光照后发生异构化,表层发生收缩,导致薄膜迎着入射光的方向弯曲。他们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^[19]。如图 11 所示,在移动物体时,首先照射手爪结构使其张开;接着光源转向手腕部位,手腕部位的形变使其带动手爪逐渐靠向物体;当照射数秒停止后,手爪恢复环状结构,从而将物体包住;这时再照射上部的手臂结构,其弯曲形变带动整条手臂发生位移,从而将物体移至目的地;再次照射手爪部分,环状结构打开,将物体放下。整个过程在大约 45s 内完成,所用的可见光波长为 470nm,光强约为 30mW/cm²,整个微机器人中液晶高分子膜的重量约为 1mg,可搬运的物体重量约 10mg,是实际驱动部件重量的 10 倍之多。在该过程中,物体在水平方向上移动了约 20mm,被“拎起”的最大高度约为 5mm。

同济大学朱玉田课题组与复旦大学俞燕蕾课题组合作,发明了光驱动微泵,并得到了实验的验证^[20]。微泵结构设计图如图 12 所示,微泵主要由泵膜、泵腔、液晶高分子薄膜和盖板等组成,当紫外线照射时,液晶高分子薄膜表层收缩,向下弯曲,使得泵膜向下变形,泵腔体积减小压力增大,从而入口阀关闭,出口阀打开,流体从泵腔流入出口管道。当可见光照射时,光致弯曲材料从弯曲状态回复到平整状态,使得泵膜也向上运动,回复到初始状态,泵腔体积增大压力减小,从而入口阀打开,出口阀关

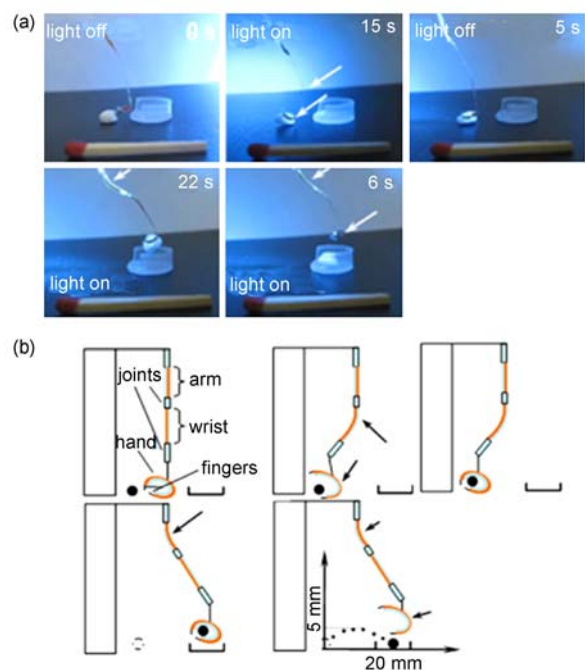


图 11 完全由可见光控制的微机器人动作实验照片及示意图^[19]

Fig. 11 Schematic illustrations and photographs of the visible-light-driven microbot^[19]

闭,流体从入口管道流入泵腔。如此不断循环,从而实现流体的单向驱动。

此外,一些与液晶高分子刺激响应性形变相关的有趣实验结果也相继有所报道。Palfy-Muhoray 等报道了小分子偶氮苯掺杂的液晶弹性体在波长为

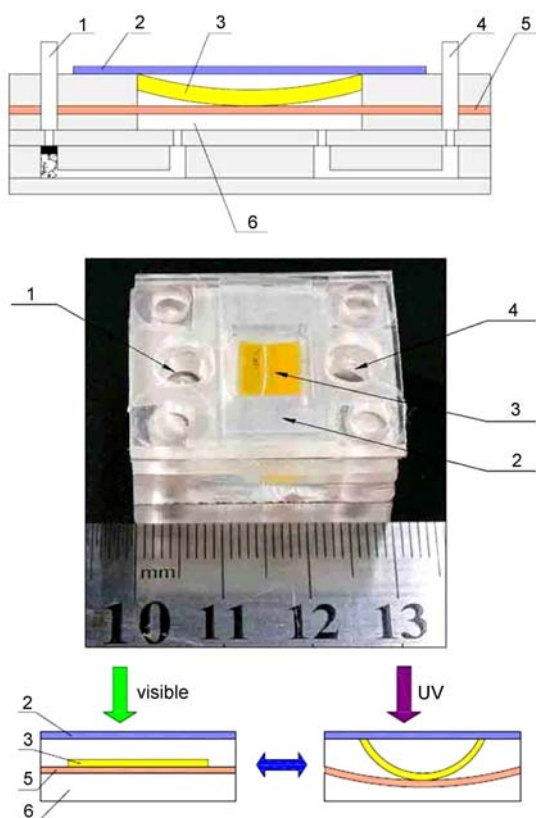


图12 光驱动微泵: (1)入口, (2)盖板, (3)光致弯曲材料, (4)出口, (5)泵膜, (6)泵腔^[20]

Fig. 12 Photoactuated micropump: (1) inlet, (2) PMMA cover, (3) photodeformable LC polymer, (4) outlet, (5) pumping diaphragm, (6) pump cavity^[20]

514nm 的激光照射下的快速弯曲行为^[21]。如图 13 (a) 所示, 当用可见光照射浮在水面上的液晶薄膜时, 薄膜会像鱼一般发生远离光源方向的游动。Bunning 等用偏振激光照射含有偶氮苯的液晶高分子悬臂梁, 发现悬臂梁产生频率约为 30Hz 的摆动, 摆动幅度达到 170° ^[22-24], 如图 13 (b) 所示。这是由于在偏振激光的照射下, 偶氮苯液晶基元由平行于激光的偏振方向排列转变为垂直于偏振方向排列 (Weigert 效应), 在悬臂梁摆动的过程中上下表面交替产生变化而产生表面收缩, 从而使悬臂梁快速摆动。Lee 等最近制备了一种偶氮苯基团在主链上的液晶薄膜, 该薄膜可用线性偏振光调控其弯曲方向, 由于该薄膜是一种非化学交联体系, 因此可以制成纤维或是薄膜等任意形状的材料^[25]。

Van Oosten 等用喷墨打印技术制备出了类似纤毛功能的微型执行器^[26]。通过选用分别对 360nm 和 490nm 的光有响应的物质 A3MA 和 DR1A 进行组合, 能够模拟纤毛的运动并实现对纤毛运动幅度大小的调控。如图 14 (a) 所示, 利用紫外光照射时,

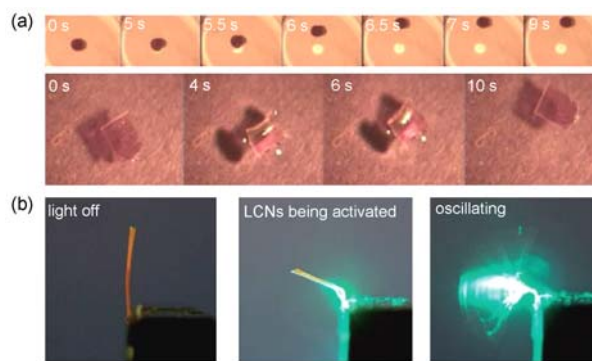


图13 (a) 液晶高分子样品在光照下从指定区域移开以及在乙二醇中游离开^[21]; (b) 液晶高分子悬臂梁在光照下摆动^[22-24]

Fig. 13 (a) A series of video frames showing the LC polymer sample moves away from the area of sustained illumination and the irregular rectangular LC elastomer sample floating on ethylene glycol first folds then swims away when illuminated^[21]; (b) The LC polymer cantilever oscillation activated by light exposure^[22-24]

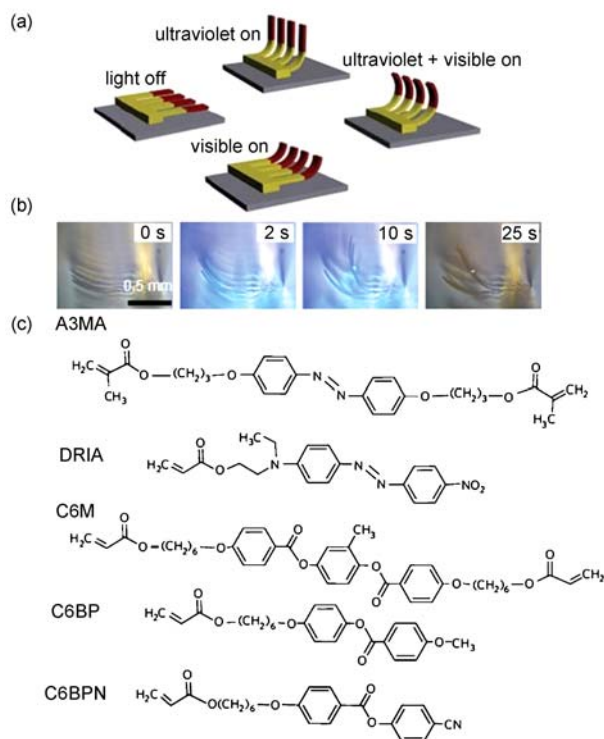


图14 (a) 不同波长的光照下人工纤毛产生不对称运动; (b) 紫外光照射下液晶高分子纤毛在水表面运动; (c) 构成执行器的液晶单体化学结构式^[25]

Fig. 14 (a) Artificial light-driven cilia produce an asymmetric motion controlled by the spectral composition of the light; (b) Photos showing the LC polymer cilia actuated with UV light on water surface; (c) Chemical structures of the monomers used to form the actuators in this study^[26]

纤毛的根部有响应,产生了弯曲,纤毛顶端没变化;利用490nm可见光照射时,纤毛顶部产生弯曲,根部没有响应,利用两种波长的光同时照射时,根部与顶部同时产生了响应。如图14(b)所示,在光的照射之下,这些纤毛结构能够运动,若将其放在水中,则能够产生扰动,促进液体的混合。最主要的是这种器件的制备是可以选择不同的喷涂液进行喷涂打印,成本较低,有利于大面积的制备响应性的执行器件,将来有望替代传统的电驱动执行器。

5 结语

光响应高分子材料在实际的应用中有诸多的优点,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程度却与日俱增。目前,光驱动执行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响应高分子材料的发展。光驱动执行器件的研制开发,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。

参 考 文 献

- [1] Chu L Y, Li Y, Zhu J H, Chen W M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 2124—2127
- [2] Zhang Y, Kato S, Anazawa T. *Sens. Actuators B*, 2008, 129: 481—486
- [3] Otero T F, Cortes M T. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 279—282
- [4] Jager E W H, Inganasa O, Lundstrom I. *Science*, 2000, 288: 2335—2338
- [5] Smela E. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 481—494
- [6] Immerstrand C, Holmgren-peterson K, Magnusson K E, Jager E, Krogh M, Skoglund M, Selbing A, Inganas O. *Mater. Res. Soc. Bull.*, 2002, 27: 461—464
- [7] Sugiura S, Sumaru K, Ohi K, Hiroki K, Takagi T, Kanamori T. *Sens. Actuators A*, 2007, 140: 176—184
- [8] Mudiyansele T K, Neckers D C. *Soft Matter*, 2008, 4: 768—774
- [9] Zhao Y-L, Stoddart J F. *Langmuir*, 2009, 25: 8442—8446
- [10] Lendlein A, Jiang H Y, Junger O, Langer R. *Nature*, 2005, 434: 879—882
- [11] Hribar K C, Metter R B, Ifkovits J L. *Small*, 2009, 5: 1830—1834
- [12] Ikeda T, Nakano M, Yu Y L, Tsutsumi O, Kanazawa A. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 201—205
- [13] Yu Y L, Nakano M, Shishido A, Shiono T, Ikeda T. *Chem. Mater.*, 2004, 16: 1637—1643
- [14] Kondo M, Yu Y L, Ikeda T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 1378—1382
- [15] Yamada M, Kondo M, Mamiya J, Yu Y L, Kinoshita M, Barrett C J, Ikeda T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47: 4986—4988
- [16] Yamada M, Kondo M, Miyasato R, Naka Y, Mamiya J, Kinoshita M, Shishido A, Yu Y L, Barrett C J, Ikeda T. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 60—62
- [17] Yin R Y, Xu W X, Kondo M, Yen C C, Mamiya J, Ikeda T, Yu Y L. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 3141—3143
- [18] Cheng F T, Zhang Y Y, Yin R Y, Yu Y L. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 4888—4896
- [19] Cheng F T, Yin R Y, Zhang Y Y, Yen C C, Yu Y L. *Soft Matter*, 2010, 6: 3447—3449
- [20] Chen M L, Xing X, Zhao L, Zhu Y T, Liu H, Yu Y L, Cheng F T. *J. Applied Phys. A*, 2010, 100: 39—43
- [21] Camacho-Lopez M, Finkelmann H, Palfy-Muhoray P, Shelley M. *Nature Mater.*, 2004, 3: 307—310
- [22] Hrozhyk U, Serak S, Tabiryan N. *Optics Express*, 2009, 17: 716—722
- [23] White T J, Tabiryan N, Serak S, Hrozhyk U, Tondiglia V, Koerner H, Vaia R, Bunning T. *Soft Matter*, 2008, 4: 1796—1798
- [24] White T J, Serak S, Tabiryan N, Vaia R, Bunning T. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 1080—1085
- [25] Choi H J, Jeong K U, Chien L C, Lee M H. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 7124—7129
- [26] Van Oosten C L, Bastiaansen C W M, Broer D J. *Nature Mater.*, 2009, 8: 677—682