

· 研究论文 ·

室温光致形变主链型交联液晶高分子纤维执行器*

黄鑫 庞馨蕾 秦朗 俞燕蕾**

(复旦大学材料科学系 聚合物分子工程国家重点实验室 上海 200433)

摘要 将分别含有偶氮苯和苯甲酸苯酯的2种液晶单体与伯胺进行迈克尔加成反应, 得到分子量可控的主链型液晶低聚物. 利用先熔融提拉、后自由基聚合的方法将低聚物制备成交联液晶高分子纤维. 液晶单体与伯胺之间的扩链反应有效地降低了高分子网络的交联密度, 进而降低纤维的玻璃化转变温度. 同时, 这种先拉伸、再聚合的方式将纤维的取向与交联过程分开, 保证了纤维中的液晶基元沿拉伸方向呈规整排列. 因此, 取向后的交联液晶高分子纤维可在室温下实现可逆光致弯曲形变, 其最大弯曲角度接近 60° , 且弯曲方向可以通过改变光照方向进行调控. 这种形变幅度大、方向可控的主链型交联液晶高分子纤维有望推动光响应柔性执行器等领域的发展.

关键词 液晶高分子, 光致形变, 偶氮苯, 纤维

交联液晶高分子(cross-linked liquid crystal polymer, CLCP)兼具高分子网络的熵弹性和液晶的各向异性, 可以在外界刺激下通过有序到无序的液晶相转变实现宏观可逆形变, 是制备柔性执行器的优异材料^[1]. 目前, 根据驱动方式的不同, CLCP执行器主要分为热驱动^[2,3]、光驱动^[4,5]、电驱动^[6,7]、磁场驱动^[8,9]和湿度驱动^[10]等. 在众多的刺激源中, 光刺激源具有瞬时性、精度高、无污染等特点, 可以通过改变波长、强度、偏振方向等多种参数进行调控, 因此, 光致形变CLCP引起了研究者的广泛关注^[11-15]. CLCP的光致形变大多是基于光化学相转变原理: 通常是利用偶氮苯基团的光致顺反异构, 促使液晶基元的取向发生变化, 进一步引起整个高分子网络产生各向异性的宏观形变, 如收缩^[4]、弯曲^[5,16]、扭曲^[17,18]、振动^[19-21]等.

光致形变CLCP纤维在人工肌肉、柔性执行器等领域具有潜在应用价值, 因而研究人员对其进行了深入研究^[22,23]. Ikeda等将含有羟基的液晶低聚物与二异氰酸苯酯交联剂混合, 通过快速熔

融提拉法制备CLCP纤维^[24]. 此外, 他们还将含有偶氮苯和联苯2种液晶基元的线型高分子浸入己二异氰酸酯溶液中, 利用后交联的策略制备CLCP纤维, 进一步提高了纤维中液晶基元的取向度^[25]. 然而, 2种体系交联剂的分子结构刚性均较强, 导致纤维的玻璃化转变温度(T_g)较高, 即使在加热激活分子链运动的情况下也难以实现大幅度的光致弯曲形变. Yu等在侧基上含有琥珀酰亚胺基团的液晶高分子主链上引入聚环氧乙烷嵌段, 增强了链段的运动能力, 将液晶高分子的 T_g 降低至室温附近, 然后利用后交联法制备了可在室温下发生光致形变的CLCP纤维^[26]. 由于纤维浸泡在己二胺溶液中, 只有表层发生后交联反应, 内部并未形成高分子网络, 这限制了纤维的形变能力和回复性能. 因此, 制备可在室温下实现大幅度光致弯曲形变的CLCP纤维仍然极具挑战性.

本研究选取分别含有偶氮苯和苯甲酸苯酯液晶基元的2种单体, 以正丁胺为扩链剂, 利用迈克尔加成反应制备液晶低聚物. 在532 nm光照下, 低聚物中过量的丙烯酸酯双键进一步发生自

* 2022-03-29 收稿, 2022-04-08 录用, 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 51927805, 21734003)和上海市教委创新计划项目(项目号 2017-01-07-00-07-E00027)资助.

** 通讯联系人, E-mail: ylyu@fudan.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2022.22103

由基聚合, 得到光响应主链型 CLCP(图 1(a)). 通过液晶单体与正丁胺之间的链延长反应, 提高主链柔性, 从而降低材料的 T_g . 进一步, 采用了先对低聚物熔融提拉取向再进行光聚合交联的方式, 将成型、取向过程与交联过程分开, 既能保

证纤维具有良好的取向, 又能够保证其较高的交联程度(图 1(b)). 基于上述加工方法制备的 CLCP 纤维在室温下表现出大幅度的可逆光致弯曲形变, 在致动器、软体机器人等领域有着潜在的应用前景.

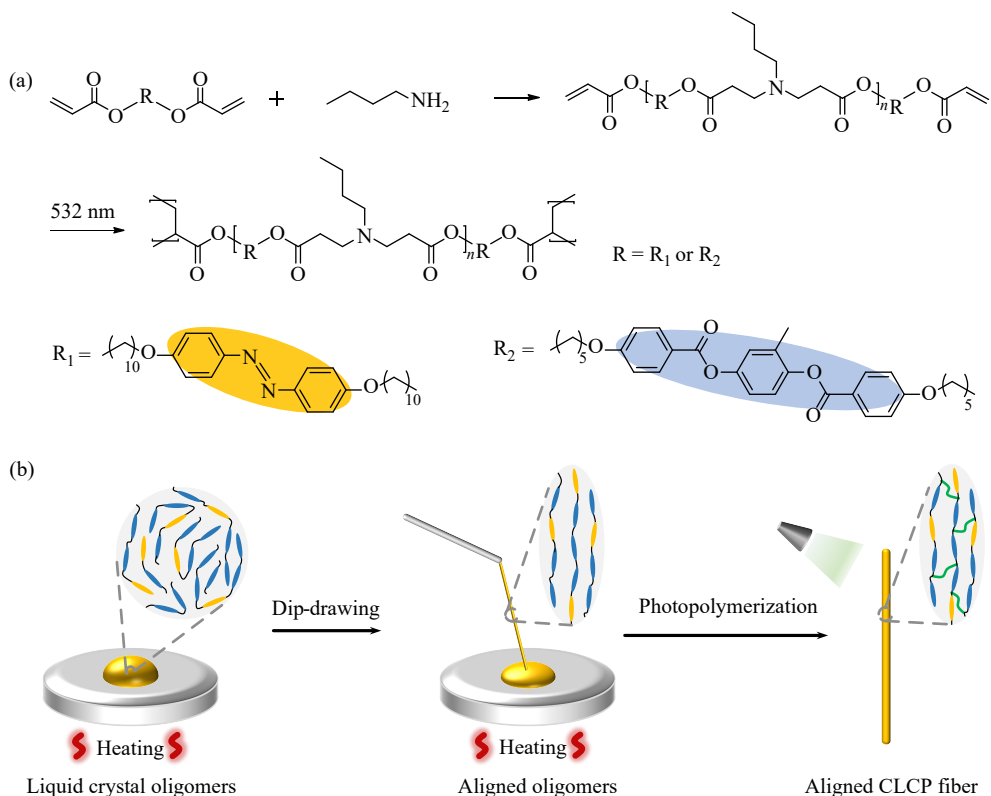


Fig. 1 (a) Chemical reaction for the preparation of the photoresponsive main-chain CLCPs. (b) Schematic illustration of mesogenic alignment caused by dip-drawing. (Inset) From left to right, morphologies of molecular orientation in the liquid crystal oligomers, aligned oligomers, and aligned cross-linked CLCP fiber.

1 实验部分

1.1 实验原料

液晶单体 4,4'-二(11-(丙烯酰氧基)十一烷氧基)偶氮苯(DA11AB, 根据文献合成^[27])、1,4-二(4-(6-丙烯酰氧基)正壬氧基)苯甲酰氧基-2-甲基苯(RM82, 北京八亿时空液晶科技股份有限公司)、双 2,6-二氟-3-吡咯苯基二茂钛(Irgacure 784, 上海厚诚精细化工有限公司)、正丁胺(n-BA, 百灵威科技有序公司)。

本实验中用到的二氯甲烷(CH₂Cl₂)购于国药集团化学试剂有限公司, 需添加氢化钙后蒸馏纯化. 作为沉降剂的正己烷(n-Hexane)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 直接使用不做处理.

1.2 液晶低聚物的合成

在 4 个 25 mL 单颈茄形瓶中均加入 DA11 AB (67.0 mg, 0.101 mmol) 和 RM82 (71.9 mg, 0.404 mmol). 利用双排管抽真空通氩气反复 3 次, 确保体系处于无水无氧的环境, 然后用注射器向体系内加入 0.3 mL 无水 CH₂Cl₂, 搅拌使 2 种单体溶解. 待单体溶解后, 利用液氮将反应体系冻结, 并抽真空除掉溶剂中的溶解氧. 当反应体系降至室温时, 在氩气保护下向体系中加入正丁胺的 CH₂Cl₂ 溶液 (含 n-BA 49 μL, 0.495, 溶剂共 0.5 mL). 将 4 个茄形瓶封闭, 置于 45 °C 油浴中并保持搅拌, 控制反应时间分别为 4、6、24 和 48 h. 然后将反应液滴入正己烷中沉降, 析出黄色黏稠状产物, 在 45 °C 真空烘箱中干燥得到黄色固体 (产率 92%).

1.3 CLCP纤维的制备

将预先配置的液晶低聚物和光引发剂混合，置于热台上加热至 76 °C. 待混合物完全熔融后，用牙签戳入混合物中，并快速提拉出纤维. 将纤维两端固定，在拉伸状态下置于 50 mW·cm⁻²的 532 nm 绿光下室温聚合 4 h，即可得到 CLCP 纤维. 为了控制纤维取向等条件一致，截取提拉纤维末端直径约为 20 μm 的部分进行测试，其具有较高的取向度和自支撑能力.

1.4 表征方法

¹H-NMR 所用型号为 AVANCE III HD 400 MHz，以 CDCl₃ 为溶剂；GPC 所用型号为 LC-10ADvp，样品配成浓度约为 2.0 mg·mL⁻¹ 的四氢呋喃溶液；DSC 型号为 Q2000，主要用于测定液晶低聚物的液晶相范围，升降温速率为 5 °C·min⁻¹，升降温范围为 0~120 °C；POM 型号为 DM2500P，用于观察液晶低聚物的液晶相织构；二维广角 X 射线衍射仪型号为 D8 Discover，用于表征 CLCP 执行器取向结构，工作电压为 40 kV，工作电流为 40 mA，X 射线垂直于纤维长轴方向入射；紫外可见吸收光谱仪型号为 Lambda 650，用于表征液晶低聚物的光致异构化行为，波长范围为 300~600 nm；紫外光源型号为 ZUV-H30MC，波长为 365 nm，强度为 0~160 mW·cm⁻²；绿光光源型号为 HLV-24GR-3W，波长为 530 nm，强度为 0~120 mW·cm⁻²；光聚合制备 CLCP 所用绿光由上海熙隆光电科技有限公司生产的多模光纤耦合激光器产生，波长为 532 nm，光纤输出功率为 0~500 mW；超景深显微镜型号为 VHX-1000C，主要用于拍摄 CLCP 纤维的光致形变过程，以及测量纤维直径.

2 结果与讨论

2.1 低聚物的热力学和液晶性质表征

首先利用 GPC 测定了液晶低聚物的分子量及分子量分布(表 1). 在反应条件一致的情况下，

Table 1 Characterization of the LC oligomers.

Reaction time (h)	Yield (%)	M_n^a (g·mol ⁻¹)	PDI ^a
4	85	4932	1.12
6	83	7155	1.31
24	82	8219	1.41
48	86	8781	1.52

^a Determined by gel permeation chromatography (GPC).

通过将迈克尔加成反应时间由 4 h 增加至 48 h，使低聚物的数均分子量由 4932 g·mol⁻¹ 增大到 8781 g·mol⁻¹. 利用 DSC 和变温 POM 测试了扩链反应 48 h 后的低聚物热力学性能和液晶性质. 由图 2(a)可见，当以 5 °C·min⁻¹ 的速率升温时，低聚物在 28~43 °C 之间有一个热熔变化台阶，说明其 T_g 略高于室温. 升温至 48 °C 时，曲线上出现一个微弱的吸热峰，对应不同液晶相之间的转变. 继续升温，在 93 °C 也出现一个吸热峰. 如图 2(b) 所示，POM 照片显示低聚物在室温下呈现出明显的纹影织构，表明其在室温下具有液晶性. 升温至 93 °C，液晶织构消失，表明 93 °C 为低聚物的液晶相-各向同性相转变温度 T_{iso} (isotropic transition temperature, T_{iso}). 在降温过程中，低聚物在 89 °C 由各向同性相回到液晶相，液晶织构重新出现，表明该液晶低聚物的相转变过程是可逆的.

2.2 液晶低聚物的光致异构化

利用紫外可见吸收光谱研究液晶低聚物的光致异构化，结果如图 2(c) 和 2(d) 所示. 当 365 nm 紫外光照射低聚物的二氯甲烷溶液时，位于 363 nm 处的 *trans* 异构体的 π - π^* 最大吸收峰强度降低，位于 451 nm 处的 *cis* 异构体的 n - π^* 吸收峰强度上升，表明液晶低聚物在 365 nm 紫外光的照射下发生了 *trans-cis* 异构化转变. 当利用 530 nm 绿光照射液晶低聚物的二氯甲烷溶液时，*trans* 异构体的 π - π^* 最大吸收峰强度上升，*cis* 异构体的 n - π^* 吸收峰强度降低，表明液晶低聚物在 530 nm 绿光照射下发生 *cis-trans* 异构化转变. 液晶低聚物在紫外光照下的 *trans-cis* 异构化程度为 90% ($A_0 - A_t/A_0$)，为 CLCP 优异的光致形变性能奠定了基础^[28,29].

2.3 CLCP 纤维的表征及其光致形变

选取直径约为 20 μm 的 CLCP 纤维，利用正交偏光显微镜下的明暗变化判断 CLCP 纤维的各向异性. 如图 3(a) 所示，当纤维的拉伸方向与正交偏振片方向平行时，视野最暗；呈 45° 时，视野最亮，表明 CLCP 中的纤维呈单畴取向. 进一步利用 2D XRD 表征液晶基元的取向. 如图 3(b) 所示，衍射图中高角度区赤道线上出现了明亮且对称的衍射弧，表明液晶基元沿着纤维拉伸方向高度取向. 在明确 CLCP 纤维中液晶基元的取向情况后，进一步探究了纤维在紫外光和可见光

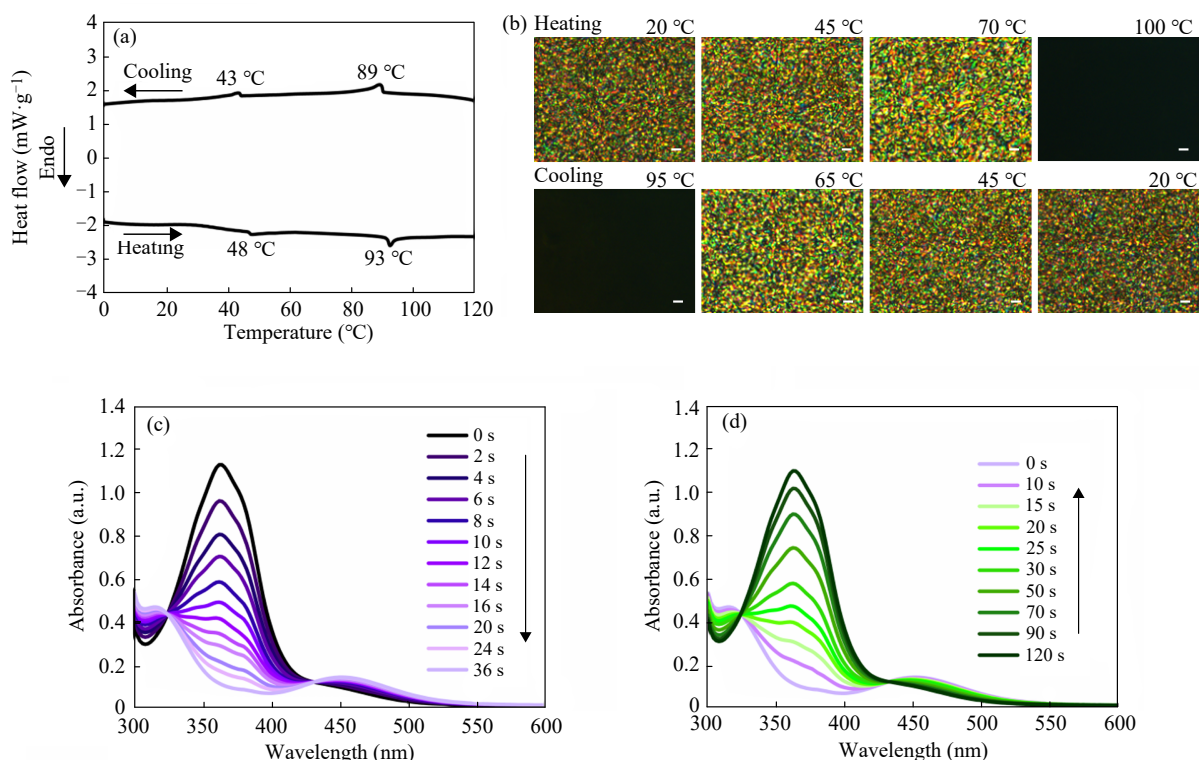


Fig. 2 (a) DSC curves and (b) POM images of the LC oligomer upon heating and cooling. Scale bars: 5 μm . (c) UV-Vis absorption spectra of the liquid crystal oligomer in CH_2Cl_2 ($c = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) upon exposure to 365-nm light ($23 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) and (d) followed by 530-nm light irradiation ($27 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$).

照射下的形变和回复行为. 如图3(c)所示, 利用光强为 $32 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的紫外光照射纤维一侧, 纤维朝向光源弯曲. 随后在光强为 $16 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的绿光照射下, 纤维能够恢复到初始状态. 这是由于偶氮苯具有非常高的摩尔吸光系数(约为 $2.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 当紫外光照射纤维一侧时, 99%的光子都会被纤维表面厚度小于 $1 \mu\text{m}$ 内的偶氮苯分子所吸收^[30]. 纤维内液晶基元沿拉伸方向平行排列, 紫外光照射下表层的偶氮苯液晶基元发生 *trans-cis* 异构化转变, 液晶相的有序排列被打乱, 使纤维发生收缩. 在垂直于纤维长轴的方向上, 偶氮苯的异构化程度存在由大到小的梯度, 相应地产生了不对称的收缩行为, 最终纤维在内应力的驱动下朝向光源弯曲. 当弯曲的纤维受到可见光照射后, 表层的偶氮苯又发生 *cis-trans* 异构化转变, 使纤维发生回复. 除光化学相转变原理外, 还有一类熔融提拉制备的含偶氮苯纤维可以通过自由体积膨胀原理发生背向光源的弯曲行为^[31].

纤维的形变稳定性对其执行器的功能实现具有重要意义, 因此我们利用紫外光和可见光交替

照射纤维, 记录其弯曲角度 θ 的变化情况. 重复性测试显示, 在紫外光照后纤维的弯曲角度可达 $(56.6 \pm 2.4)^\circ$, 用可见光照射后纤维回复的位置距初始位置的角度偏差为 $(5.0 \pm 0.6)^\circ$ (图3(d)). 此外, 我们还测试了纤维的弯曲角度随光照时间的变化, 如图3(e)所示. 在光强为 $32 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的紫外光照射下, 纤维迅速朝向光源弯曲, 14 s后弯曲角度达到 60.2° 最大值. 停止紫外光照后再利用光强为 $16 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的绿光照射, 46 s后纤维回复到距初始位置 5.8° 处. 这是由于 *trans* 异构体在可见光区域也有吸收, 因此可见光无法使所有的 *cis* 态偶氮苯都转化为 *trans* 态. 将纤维在黑暗环境下放置 24 h 后, 偶氮苯液晶基元可以通过热弛豫由 *cis* 异构体转变为 *trans* 异构体, 从而使纤维回复到初始状态. Broer 等通过苯甲酸苯酯液晶单体与二硫醇之间的迈克尔加成反应合成了液晶低聚物, 然后再将液晶低聚物与偶氮苯液晶单体光聚合制备 CLCP 纤维^[32]. 然而该纤维在 38°C 时的弯曲角度仅有 30° . 这可能是由于该体系中只有含苯甲酸苯酯的液晶单体发生了扩链反应, 而我们的材料体系中正丁胺与 2 种液晶单体均发生扩链

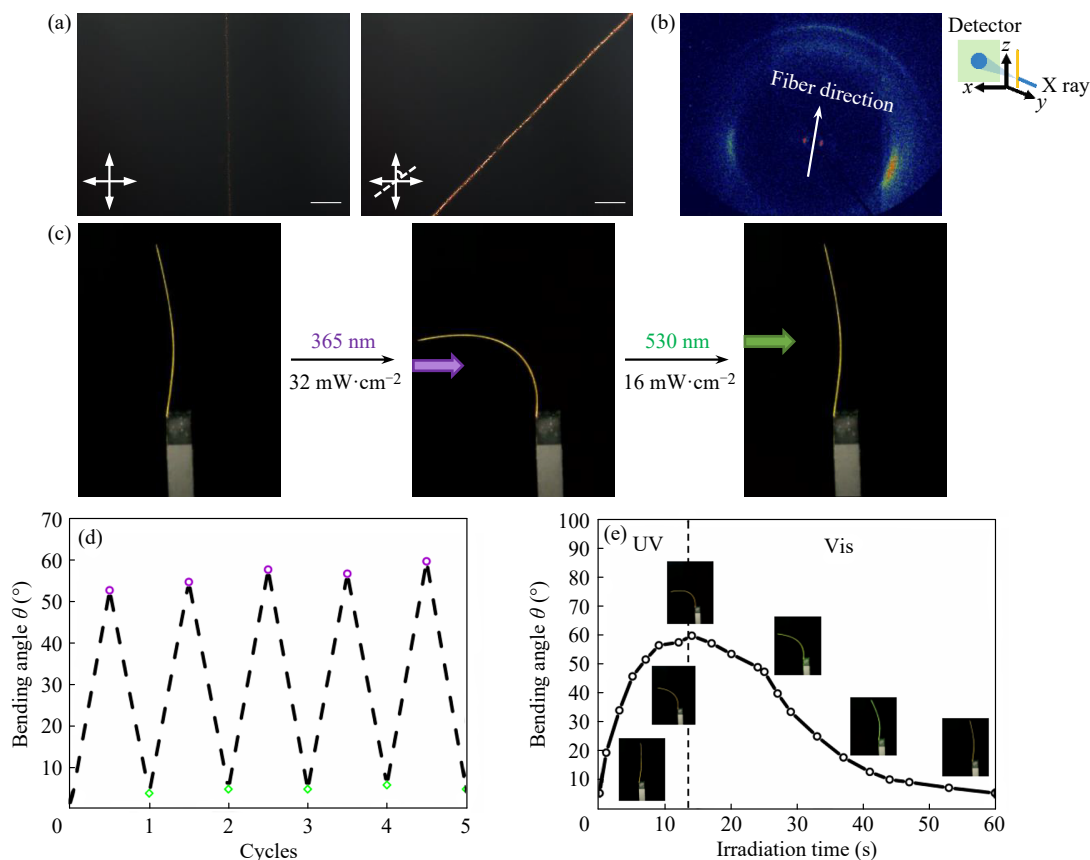


Fig. 3 (a) POM photographs showing the texture of the CLCP fiber with different angle between the fiber direction and the polarization direction of the polarizer. Scale bar: 100 μm . (b) The 2D XRD pattern of the CLCP fiber. The X-ray beam is perpendicular to the fiber direction. (c) Photoinduced bending and unbending behaviors of the CLCP fiber (6 mm \times 20 μm) upon irradiation with 365-nm UV light (32 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) and 530-nm visible light (16 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), respectively. (d) Repetition experiment for measuring the bending and unbending deformations of the CLCP fiber upon sequential irradiation with 365-nm and 530-nm light in 5 cycles. (e) The magnitude of the bending angle versus with the irradiation time.

反应，使得液晶高分子的链段运动能力增强，可在室温下发生大幅度的光致弯曲形变。

2.4 纤维弯曲方向调控

基于CLCP纤维的光致形变行为，我们还实现了对纤维弯曲方向的调控。如图4(a)所示，将尺寸为1 cm \times 20 μm 的纤维一端夹在两块载玻片之间悬挂起来。由于纤维可大致看作圆柱体，因此可以从纤维的各个侧面进行光照。首先，利用光强为32 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的紫外光从纤维的A侧照射5 s，纤维朝向光源发生弯曲。然后利用光强为50 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的绿光照射9 s后，弯曲的纤维回复至初始状态。通过改变光照方向，可以有效控制纤维的光致弯曲方向。当利用紫外光和可见光分别照射纤维的B侧、C侧和D侧时，纤维都可以发生朝向光源的弯曲和回复行为(图4(b))。由于材料的 T_g 较低，这种可控的三维弯曲形变可以在室温下发生，相较于已报道的Ikeda等^[24]在

100 $^{\circ}\text{C}$ 实现纤维的弯曲方向调控，进一步拓展了纤维执行器的应用范围，有望推动光致形变纤维在人工肌肉、光响应柔性机器人等领域的应用。

3 结论

本文通过先对液晶低聚物熔融提拉、再进行光聚合交联的方法，制备了一种光响应主链型CLCP纤维。利用分别含有偶氮苯和苯甲酸苯酯的液晶单体与正丁胺之间的扩链反应，将体系的 T_g 降低至室温附近。同时，采用先拉伸、再聚合的方法，将纤维的取向与交联过程分开，使得纤维中的液晶基元沿拉伸方向呈规整排列。取向后的纤维在室温下具有优异的光致形变性能，其最大弯曲角度为60.2 $^{\circ}$ 。此外，纤维的光致弯曲方向可以通过改变刺激光照射的方向灵活控制。这种室温下形变幅度大、方向可控的光响应纤维有望推动人工肌肉、柔性执行器等领域的发展。

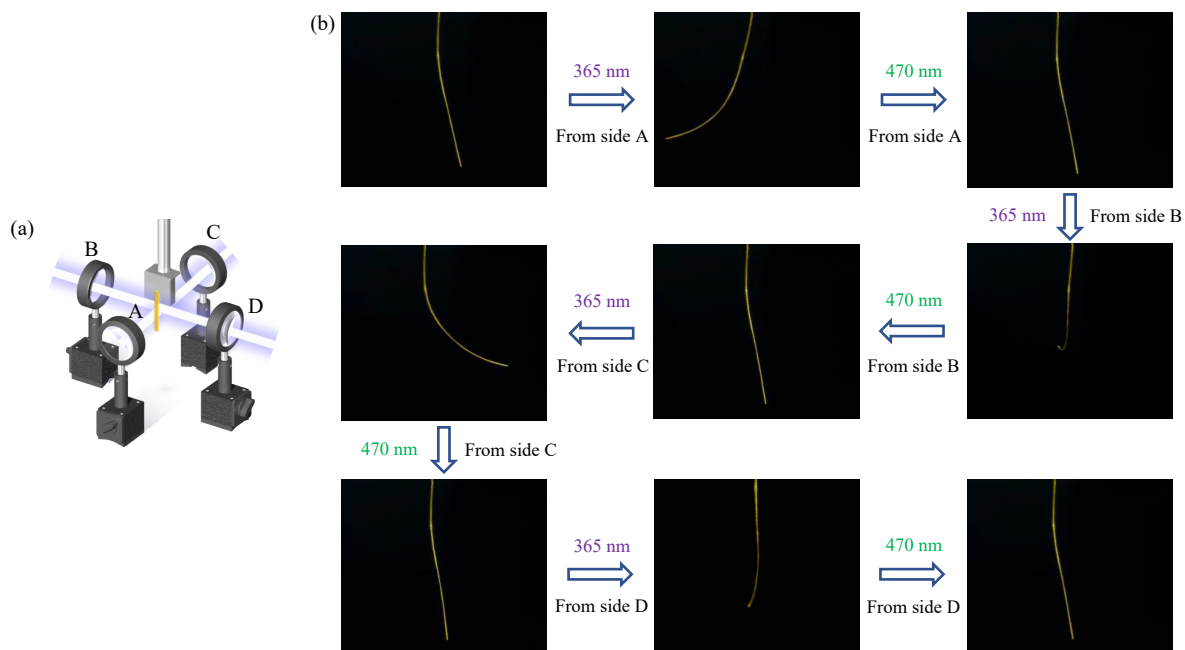


Fig. 4 (a) Schematic illustration of the experimental setup. (b) Photographs of the CLCP fiber ($1\text{ cm} \times 20\ \mu\text{m}$) that exhibits photoinduced bending and unbending behavior upon irradiation with UV light ($32\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) and visible light ($50\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). The size of the fiber is $10\text{ mm} \times 20\ \mu\text{m}$.

REFERENCES

- Pang X L, Lv J A, Zhu C Y, Qin L, Yu Y L. *Adv Mater*, 2019, 31(52): 1904224
- Kupfer J, Finkelmann H. *Macromol Rapid Commun*, 1991, 12(12): 717-726
- Ware T H, Mcconney M E, Wie J J, Tondiglia V P, White T J. *Science*, 2015, 347(6225): 982-984
- Finkelmann H, Nishikawa E, Pereira G G, Warner M. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(1): 015501
- Yu Y, Nakano M, Ikeda T. *Nature*, 2003, 425(6954): 145-145
- Lehmann W, Skupin H, Tolksdorf C, Gebhard E, Zentel R, Kruger P, Losche M, Kremer F. *Nature*, 2001, 410(6827): 447-450
- Urayama K, Honda S, Takigawa T. *Macromolecules*, 2006, 39(5): 1943-1949
- Winkler M, Kaiser A, Krause S, Finkelmann H, Schmidt A M. *Macromol Symp*, 2010, 291(1): 186-192
- Kaiser A, Winkler M, Krause S, Finkelmann H, Schmidt A M. *J Mater Chem*, 2009, 19(4): 538-543
- Liu Y Y, Xu B, Sun S T, Wei J, Wu L M, Yu Y L. *Adv Mater*, 2017, 29(9): 1604792-1604798
- Wei J, Yu Y. *Soft Matter*, 2012, 8(31): 8050-8059
- Stoychev G, Kirillova A, Ionov L. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(16): 1900067
- Iqbal D, Samiullah M H. *Materials*, 2013, 6(1): 116-142
- Qing Xin(卿鑫), Lv Jiuan(吕久安), Yu Yanlei(俞燕蕾). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2017, (11): 1679-1705
- Han S Q, Chen Y Y, Xu B, Wei J, Yu Y L. *Chinese J Polym Sci*, 2020, 38(11): 806-813
- Kondo M, Yu Y, Ikeda T. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(9): 1378-1382
- Modes C D, Warner M, van Oosten C L, Corbett D. *Phys Rev E*, 2010, 82(4): 041111
- Harris K D, Cuypers R, Scheibe P, van Oosten C L, Bastiaansen C W M, Lub J, Broer D J. *J Mater Chem A*, 2005, 15(47): 5043-5048
- Lee K M, Bunning T J, White T J. *Adv Mater*, 2012, 24(21): 2839-2843
- White T J, Tabiryan N V, Serak S V, Hrozhyk U A, Tondiglia V P, Koerner H, Vaia R A, Bunning T J. *Soft Matter*, 2008, 4(9): 1796-1798
- Serak S, Tabiryan N, Vergara R, White T J, Vaia R A, Bunning T J. *Soft Mater*, 2010, 6(4): 779-783
- Yang M Y, Xu Y Y, Zhang X, Bisoyi H K, Xue P, Yang Y Z, Yang X, Valenzuela C, Chen Y H, Wang L, Feng W, Li Q. *Adv Funct Mater*, 2022, 2201884

- 23 Yang J J, Zhang X F, Zhang X, Wang L, Feng W, Li Q. *Adv Mater*, 2021, 33(14): 2004754
 24 Yoshino T, Kondo M, Mamiya J, Kinoshita M, Yu Y L, Ikeda T. *Adv Mater*, 2010, 22(12): 1361–1363
 25 Ikeda T, Mamiya J, Yu Y L. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(4): 506–528
 26 Liu Y Y, Wu W, Wei J, Yu Y L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(1): 782–789
 27 Zhang Y Y, Xu J X, Cheng F T, Yin R R, Yen C C, Yu Y L. *J Mater Chem*, 2010, 20(34): 7123–7130
 28 Peng S, Guo Q, Hartley P G, Hughes T C. *J Mater Chem C*, 2014, 2(39): 8303–8312
 29 Deng Y, Li Y, Wang X. *Macromolecules*, 2006, 39(19): 6590–6598
 30 Ikeda T, Nakano M, Yu Y L. *Adv Mater*, 2003, 15(3): 201–205
 31 Cheng Z X, Ma S D, Zhang Y H, Huang S, Chen Y X, Yu H F. *Macromolecules*, 2017, 50(21): 8317–8324
 32 Gelebart A H, Bride M M, Schenning A P H J, Bowman C N, Broer D J. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(29): 5322–5327

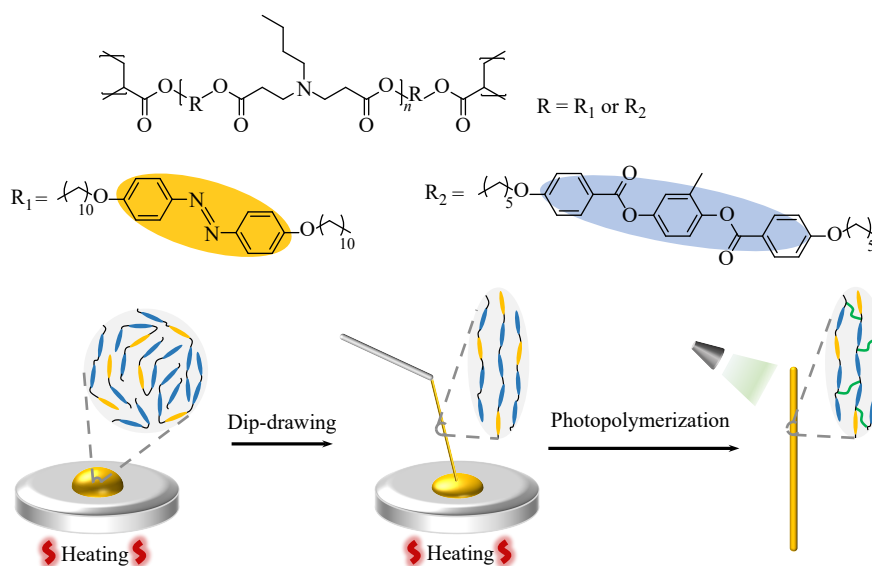
Research Article

Photodeformable Main-chain Crosslinked Liquid Crystal Polymer Fiber Actuators at Room Temperature

Xin Huang, Xin-lei Pang, Lang Qin, Yan-lei Yu*

(Department of Materials Science, State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Photodeformable crosslinked liquid crystal polymer fiber actuators have potential applications in soft robots and other fields. However, due to the limitations of processing methods, it is still a great challenge to fabricate fiber actuators that can undergo large and direction-controllable light-induced bending at room temperature. Here, the main-chain liquid crystal oligomer with controllable molecular weight is synthesized by the Michael addition reaction between primary amines and liquid crystal monomers containing azobenzene or phenyl benzoate mesogens, respectively. On the basis, the cross-linked liquid crystal polymer fiber is obtained through dip-drawing the melt oligomer followed by the radical polymerization. The chain extension reaction between the primary amine and liquid crystal monomers effectively decreases the crosslinking density of the polymer network, thus lowering the glass transition temperature. Meanwhile, the alignment and crosslinking processes are decoupled by the strategy that the oligomer is stretched first and then the polymerization is implemented, which



* Corresponding author: Yan-lei Yu, E-mail: ylyu@fudan.edu.cn

ensures that mesogens in the fiber are aligned along the stretching direction. Accordingly, the aligned fiber exhibits reversible light-induced bending at room temperature, whose maximum bending angle is close to 60° , and furthermore the bending direction can be adjusted by the light irradiation direction. The main-chain crosslinked liquid crystal polymer fiber with large and direction-controllable deformation has great potential in the field of soft robots. In addition, the method of processing oligomers and then polymerizing actuators is expected to be combined with the template method and 3D printing to fabricate actuators with complex shapes, promoting the development of photoresponsive flexible actuators and other fields.

Keywords Liquid crystal polymers, Photodeformation, Azobenzenes, Fibers