

液晶聚合物分子排列调控的研究进展

詹媛媛¹, 俞燕蕾², 李楠³, 周国富^{1,3,4*}

- (1. 华南师范大学华南先进光电子研究院, 彩色动态电子纸显示技术研究所, 广州 510006;
2. 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;
3. 深圳市国华光电科技有限公司, 深圳 518110; 4. 深圳市国华光电研究院, 深圳 518110)

摘要: 液晶的应用不仅仅局限于电视或电脑, 具有光响应性的液晶在许多领域都存在应用, 如平板显示、光学领域、光驱动设备以及许多正在发展的微科技领域。液晶作为一种中间相的物质, 既表现了液体的流动性, 又具有晶态的分子规整排列的性质。液晶软物质材料具有许多有趣的性质, 如自组装性质、长程有序的流动性、分子协同作用、双折射性质和物理性质(光、力和电)的各向异性、外场诱导的表面分子取向以及液晶弹性体的刺激响应性形变。文中综述了具有不同液晶分子取向排列的液晶聚合物的刺激响应性形变, 着重介绍了光取向技术诱导液晶分子取向的液晶聚合物的刺激响应性形变行为, 并展望了未来液晶材料的设计在微流体和微型机器人领域的潜在应用。

关键词: 液晶; 液晶聚合物; 分子取向; 光取向; 响应性形变

中图分类号: O644.1; TQ317.4 文献标志码: A 文章编号: 1000-5463(2017)01-0001-08

Research Progress on Modulation of Molecular Alignment of Liquid Crystalline Polymers

ZHAN Yuanyuan¹, YU Yanlei², LI Nan³, ZHOU Guofu^{1,3,4*}

- (1. Institute of Electronic Paper Displays, South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China;
2. Department of Materials Science & State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China;
3. ShenzhenGuohua Optoelectronics Tech. Co. Ltd., Shenzhen 518110, China; 4. Academy of Shenzhen Guohua Optoelectronics, Shenzhen 518110, China)

Abstract: Liquid crystals (LCs) are such a kind of important materials that influence our life, which are not limited to displays such as televisions and personal computers. Combined with photoresponsive properties, LCs can also enable to develop a great variety of applications in various fields, including flat panel displays, photonics, photo-driven devices, and more recent nanotechnology. LCs demonstrate special characteristics of both mobility of an isotropic liquid and ordered regularity of a crystalline solid, thus termed as intermediate phase. The unique features of LCs provide liquid crystalline materials with interesting properties such as ability to self-assembly, fluidity with long-range order, molecular cooperation motion, birefringence and anisotropy in physical properties (optical, mechanical and electrical), molecular alignment at surfaces induced by external fields, deformation of LC elastomers responding to certain stimuli. Responsive deformation of LC polymers (LCPs) with different alignment of molecules is reviewed. Perspective and further applications in the future of LCPs in the field of micro fluid and micro robot are discussed.

Key words: liquid crystals; liquid crystalline polymers; molecular alignment; photoalignment; responsive deformation

交联液晶聚合物(Cross-linked Liquid Crystalline Polymers, CLCP)材料具有液晶特有的结构有序

性, 在外界刺激(如光、热或磁场)下能发生宏观形变, 如弯曲、扭曲或卷曲等。其原因在于: 无论是聚

收稿日期: 2016-10-30

《华南师范大学学报(自然科学版)》网址: <http://journal.scnu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金项目(10974059, 51561135014); 教育部“长江学者和创新团队发展计划”项目(IRT13064); 广东省引进创新科研团队计划项目(2013C102); 广东省科技计划项目(2015A050502005); 高等学校学科创新引智计划项目(光信息创新引智基地)

* 通讯作者: 周国富 教授, 国家“千人计划”入选者, 广东省领军人才, Email: guofu.zhou@m.scnu.edu.cn.

合物主链上的液晶基元还是侧链上的取代基团,都具有一定程度的分子取向.因此,液晶材料可以通过设计分子排列继而获得预期的刺激响应性形变.液晶材料的这一特性也让其在微流体领域和微型机器人领域存在巨大的潜在应用价值.

现阶段液晶材料的研究大多数是基于向列相液晶,其棒状分子的取向可以用指向矢 n 和有序参数 S 表征.通常液晶包含多畴的分子结构,而局部的液晶分子结构可以用不同取向技术进行取向,如电场取向^[1]、磁场取向^[2]、流动场取向^[3]或诱导取向层^[4-5].若将取向的液晶分子与交联剂采用化学方法进行聚合,液晶分子能够在有效地诱导取向后被固定于液晶网络中.但由于取向技术的限制,聚合物薄膜的厚度通常需限定在一定范围内.根据聚合物的玻璃化转变温度,聚合物网络在室温下或为弹性体或为玻璃态,不同状态下的聚合物网络机械性能不同.然而,2种状态下的聚合物薄膜都能发生刺激响应性形变.目前,常用的液晶分子取向的方法有以下几种:液晶取向剂诱导液晶基元的取向^[5]、光诱导取向液晶分子^[6]以及磁场诱导取向液晶分子^[7-8].

本文主要介绍采用不同分子取向技术制备的具有不同分子取向的液晶聚合物刺激响应性形变,主要阐述了传统液晶取向剂诱导液晶分子取向的技术和光控诱导分子取向的技术,以及磁控取向技术制备的液晶聚合物的刺激响应性形变.

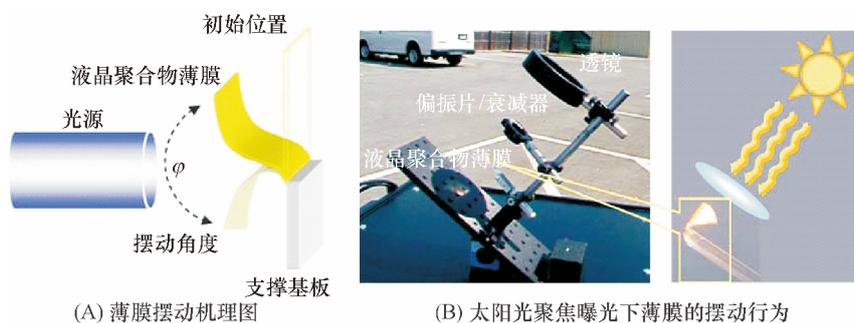


图 1 分子平行取向的交联液晶聚合物薄膜的光响应性形变^[11]

Figure 1 Photoresponsive deformation of CLCP film with planar uniaxial director of molecules^[11]

1.2 具有分子垂直取向结构的液晶聚合物的形变

平行取向的聚合物薄膜中液晶基元只沿着特定的分子取向方向发生刺激响应性形变,而分子垂直取向结构的液晶聚合物薄膜的响应性形变方向则是各向同性的,不具有分子取向方向的特异性.基于 IKEDA 等^[13]研究的平行取向的偶氮苯基元对液晶薄

1 液晶取向剂诱导液晶分子取向的液晶聚合物的形变

1.1 具有分子平行取向结构的液晶聚合物的形变

通过设计液晶分子在聚合物网络中为平行取向结构,液晶聚合物薄膜可实现在外界刺激(如光或湿度)下发生复杂规律的响应性形变^[9].科学家们研究了采用 440-514 nm 波长范围内的多波长光源,驱动单畴偶氮苯基元的液晶网络的偏振选择性弯曲、多畴偶氮苯基元液晶网络的双向弯曲,以及单畴偶氮苯液晶网络悬臂梁的摆动行为^[10-12].其中,SE-RAK 等^[11]报道了一种采用平行取向剂诱导的分子面内取向的液晶聚合物悬臂梁的光响应性振动行为.通过对光源强度、悬臂梁长宽比以及大气压力等参数的调节,可获得振动频率更快、效率更高的悬臂梁微执行器.在光强为 100 mW 的多波段激光(457、488、514 nm)刺激下,其最大振动频率可以达到 270 Hz.如图 1B 所示,该悬臂梁可以在太阳光的聚焦光下发生高频率的振动,尺寸为 5 mm × 0.8 mm × 0.05 mm 的悬臂梁微执行器的振动频率约为 28 Hz,振幅约为 110°.悬臂梁发生振动的原因是因为太阳光波长的最大吸收峰约为 500 nm,该波长下偶氮苯基元发生光异构化反应,进而发生再取向作用.这一太阳光驱动的振动行为为能源收集和光源转换领域开拓了新视野.

膜形变的影响, KONDO 等^[14]报道了液晶基元垂直取向的液晶材料在紫外光刺激下的形变.如图 2 所示,薄膜置于热台上升温至玻璃化转变温度以上时,在自支撑状态下可发生光致形变.当薄膜在 366 nm 紫外光照射下,上侧薄膜表面的偶氮苯基元发生反式到顺式的异构化转变,发生膨胀,进而发生背离光源的弯

曲,直到达到最大弯曲程度.由于液晶基元垂直于薄膜表面取向排列,紫外光刺激下薄膜表面发生各向同性的膨胀.此外,偶氮苯分子的高浓度及高消光系数阻止了紫外光渗透入膜内,因而膜两侧不均匀的各向异性使其发生背向光源的弯曲.

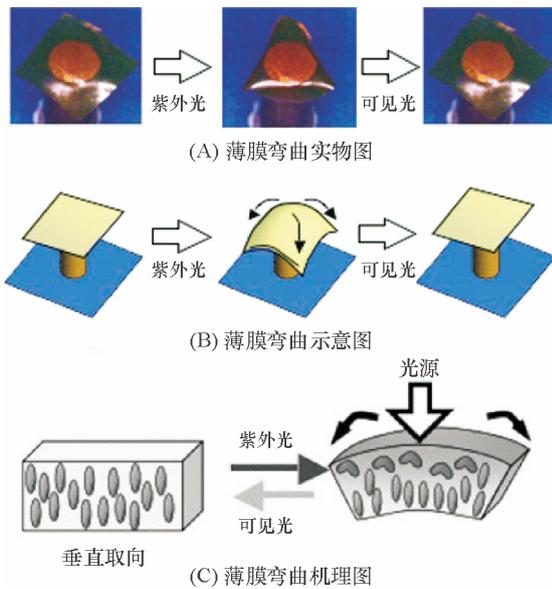


图 2 分子垂直取向的交联液晶聚合物薄膜的光响应性形变^[14]

Figure 2 Photoresponsive deformation of CLCP film with homotropic alignment of molecules^[14]

1.3 具有分子混合排列取向结构的液晶聚合物的形变

液晶聚合物网络中的分子取向除单一的平行或垂直排列外,采用表面诱导取向的方法还可使液晶分子发生混合取向排列,如倾斜排列、扭曲排列.液晶聚合物薄膜在这 2 种液晶基元扭曲向列相或倾斜

排列的情况下,可发生如双层金属条一样的弯曲或卷曲^[15].MOL 等^[16]率先研究了 2 种不同液晶分子混合取向排列结构的交联液晶聚合物的热响应性行为,采用聚酰亚胺取向剂对液晶分子进行诱导取向,制备了 2 种不同液晶分子排列的薄膜,分别为分子扭转排列和倾斜排列;在热的刺激下,2 种薄膜由于介晶基元中心分子平均指向矢不同而表现出不同的热膨胀行为.

对于分子倾斜排列的液晶聚合物薄膜,其弯曲方向只沿着一个方向,不会发生扭曲的形变;且该类弯曲的方向只由分子面内排列的一侧决定,通常沿着取向方向发生弯曲,与样品尺寸无关.这种弯曲方式几乎不受外界客观条件的影响,但若用夹子固定薄膜一端边缘,则能够更好地控制薄膜的弯曲行为.

上述分子混合排列取向的微执行器在微器件领域存在很大的应用前景.VAN OOSTEN 等^[17]模仿自然界中微生物草履虫的运动行为,采用喷墨打印的方法制备了液晶分子倾斜排列的光响应人工纤毛.如图 3A 所示,分子倾斜排列是通过在一片玻璃基板上摩擦聚酰亚胺涂层,得到预倾角为 80°的诱导取向层;再在液晶与空气界面上旋涂一层表面活性剂,诱导表层液晶分子产生面内平行排列.最后,制备得到含有 2 部分具有不同化学成分的人工微纤毛.这种结构允许在不同波长的光刺激下,每个区域都能独立地发生形变,从而引起前后不对称的运动,如图 3C 所示,在外界光刺激下,微纤毛能够在液体中产生前后的摆动行为,继而带动液体的流动.这种通过光的远程调控即可诱导液体流动的行为将在微流体领域存在巨大的应用前景.

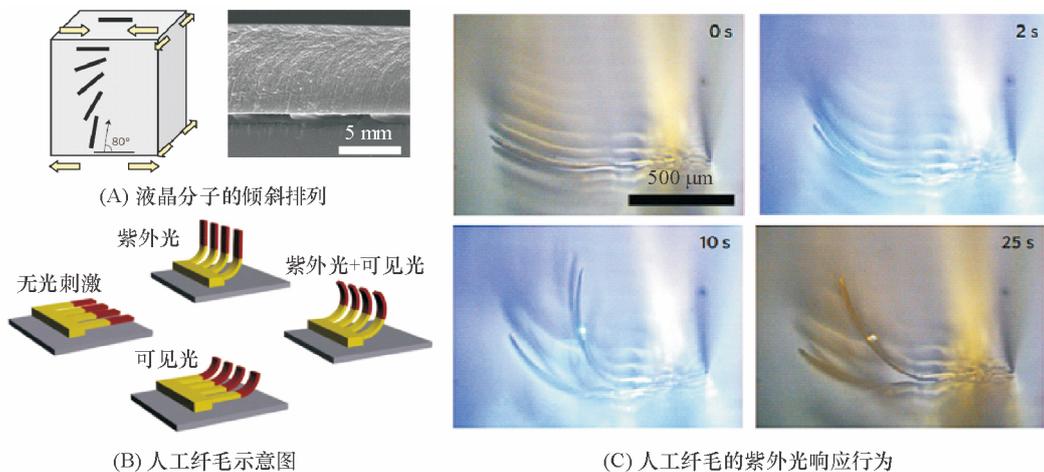


图 3 分子倾斜排列取向的交联液晶聚合物的光响应性形变^[17]

Figure 3 Photoresponsive deformation of CLCP film with splay director of molecules^[17]

基于前人的研究, SAWA 等^[18] 在含有平行取向层的液晶盒中掺杂了具有手性螺旋的单体, 研究了分子扭转排列的扭曲向列相液晶聚合物的热响应性形变行为. 通过理论模拟分析, 将条状膜剪成与底部指向矢呈 45° 时, 条状膜能够发生螺旋卷曲的形变. 如图 4 所示, 宽厚比较小的窄薄膜沿着中心线仅发生螺旋扭曲行为; 宽厚比较大的较宽薄膜则发生很大的弯曲行为, 并形成卷曲形状. 形变的类型主要取决于样品尺寸, 这是薄膜中存在的弯曲能量

消耗与面内弹性势能竞争的结果. 较窄薄膜更倾向于发生伸缩行为, 从而发生螺旋扭曲; 而较宽薄膜更易发生弯曲, 而不是伸缩. 这一结果与以往报道的扭曲向列相薄膜形成的马鞍状或单一方向弯曲的行为相似, 主要取决于形变曲率的伸缩能否发生. 当升温后原本卷曲的薄膜逐渐变为平滑状态(高于 T_{flat}), 然后发生相反方向的卷曲. 根据理论分析, 较宽薄膜在 T_{flat} 附近会发生螺旋卷曲结构, 但实验中未观察到.

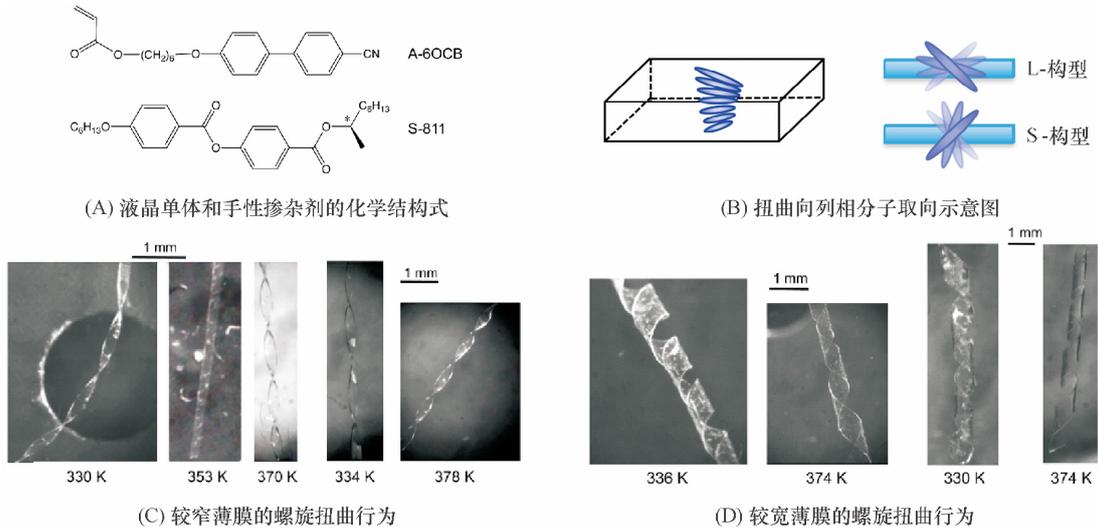


图 4 分子扭转排列取向的交联液晶聚合物薄膜的温度响应性形变^[18]

Figure 4 Photoresponsive deformation of CLCP film with twisted director of molecules^[18]

2 光控取向液晶分子的液晶聚合物的形变

前文阐述的分子取向结构都是借助于液晶取向剂进行诱导产生的单一取向或是仅仅在 z 轴分子指向矢不同的排列, 如扭转排列或倾斜排列. 宏观上观察到的聚合物网络在外界刺激下发生弯曲或卷曲行为. 此处, 将介绍液晶分子的光控取向技术, 制备刺激响应性形变形式多样的液晶执行器. 光致取向通常分为 2 种: 一种是液晶相下的液晶分子取向方向的变化, 另一种是液晶分子在光刺激下发生的相变. 2 种情况下, 双折射都发生了明显的变化, 但前者的变化较大. 线性偏振光照射下, 光响应的小分子液晶通过光化学反应转变为有序分子取向结构. 根据 Weigert 效应^[19], 小分子液晶的跃迁距转变为与线性偏振光垂直的方向. 如图 5 所示, 偶氮苯基元受到线性偏振光的辐射后, 分子长轴与偏振光方向平行的偶氮苯分子(反式异构体)被激发, 发生反式-顺式-反式的光致异构化反应. 经过数次偶氮苯

分子转动后, 分子长轴与偏振光偏振方向垂直时, 此时偶氮苯分子对光的吸收最小, 分子处于稳态. 这类典型的体系是含有偶氮苯的液晶分子或偶氮苯/低分子量液晶形成的客体-主体体系. 光取向技术容易实现定点取向形成多畴结构^[20], 不仅解决了液晶显示中的广视角问题, 也实现了聚合物薄膜的微观复杂有序排列, 有利于智能器件的开发.

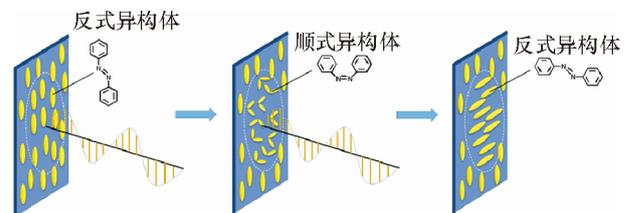


图 5 偶氮苯基元在线性偏振光下的光取向行为

Figure 5 Schematic of photoalignment process of an azobenzene group

液晶相和液晶缺陷在生物材料的自组装中占有重要地位, 如细胞膜、木制品、蚕丝和昆虫表皮. MC-CONNEY 等^[21] 研究了具有拓扑缺陷的交联液晶网络薄膜的光响应形变, 利用光取向的原理, 制备了一系列具有不同缺陷强度的聚合物薄膜. 为了研究光化学

引起的薄膜刺激响应,他们设计了多种 $|m|>1$ 的高度有序缺陷强度值的薄膜(图6)。从偏光照片可以明显观察到,黑刷子与缺陷强度的关系符合 $N=|m|\times 4$ 的关系。有趣的是,虽然每个分子指向场都不同,但仍存在相似性,如3倍对称的 $+5/2$ 和 $-1/2$ 的指向取向。此外,图中揭示了薄膜形变的规律:

(1) m 为负值时,自缺陷中心产生的发散型等距的

突起 V 越明显,符合以下关系: $V=2\times|m|+2$,且突起产生的区域是指向场中取向方向朝着缺陷中心处的区域;(2) $m>2$ 时,水滴型突起 T 与缺陷强度的关系为: $T=2\times|m|-2$ 。这2种关系说明,薄膜的形貌响应主要取决于拓扑缺陷引起的指向场中的各向异性。该研究阐述的一种形成光响应表面形貌的方法,为分子结构上自组装过程提供了理论基础。

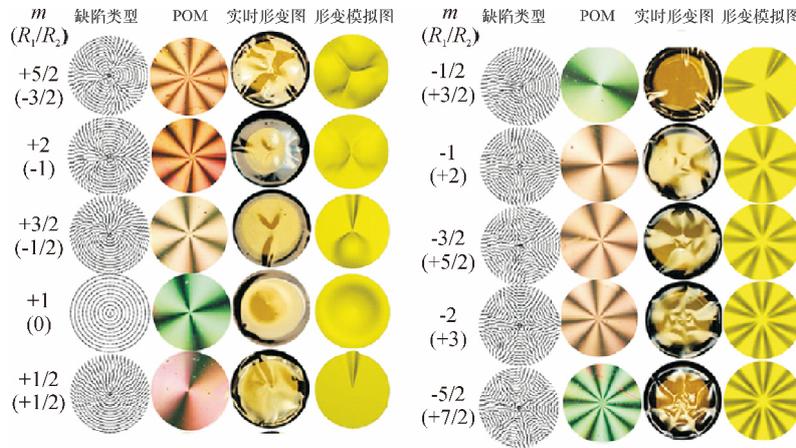


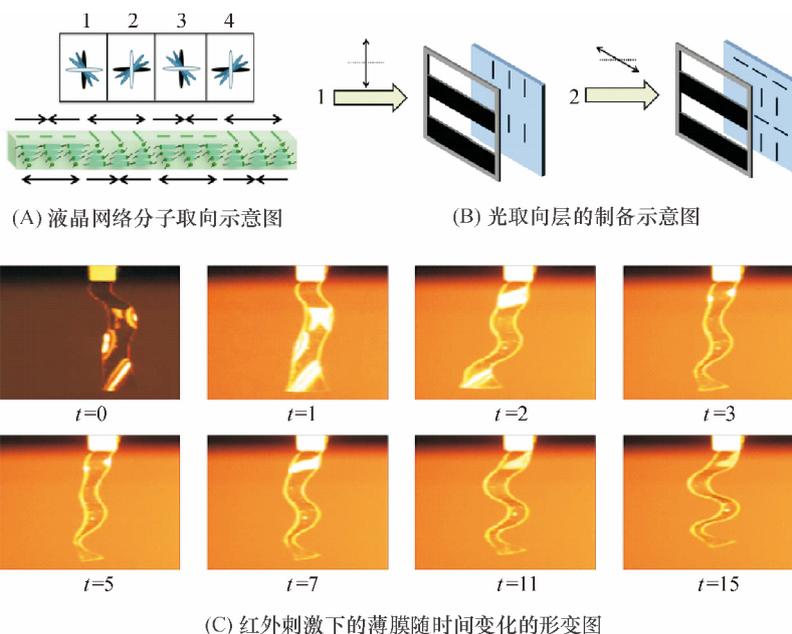
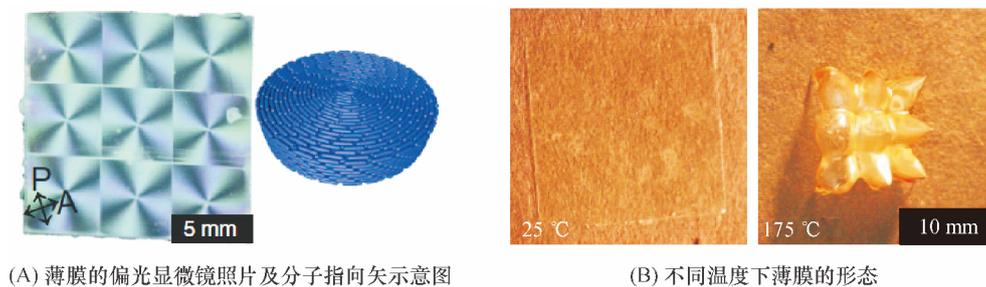
图6 不同类型缺陷的液晶聚合物薄膜的紫外光致形变行为^[21]

Figure 6 UV-light responsive deformation of CLCP films subsumed with different topological defects in strength^[21]

DE HAAN 等^[9]基于交联液晶网络的二维形变,制备了一种热响应的类手风琴执行器。采用光控取向技术首先在光掩模板的作用下诱导光取向层的形成,得到包含2个不同分子扭转排列区域相间的多畴结构(图7A)。在偏光显微镜下观察获得的液晶盒,当旋转偏振片 90° 时,薄膜发生由明态到暗态的变化;当用四分之一波片转到 45° 时,每个分子排列不同的区域的明暗态不同,这是因为该补偿片与向列相中间层的指向矢或平行或垂直,因而能增大光程差或是补偿光。将薄膜剪成 $30\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 大小的条状薄膜,在红外刺激前,薄膜呈微弯曲状,这可能因为升温聚合时产生的内应力引起的;当聚合结束降至室温时,体系的各向异性增大,导致材料发生形变。红外刺激下,随着时间的延长,在垂直于薄膜放置的方向,4个不同区域的薄膜分别发生不同的弯曲行为,类似于手风琴(图7C)。本研究采用的液晶单体具有热响应性,当然也可以采用具有pH响应的液晶单体进行研究。相比于单一分子取向的单畴样品,该类面外形变在相同温度变化下可以获得更大的形变量。因而,在对形变和强度要求高的复杂形变领域,这一类执行器具有广泛的应用。

软物质材料复杂的形状或表面自适应性的可逆性和可塑性为机器人领域、航空航天领域制作小尺

寸的器件提供了前景。近年来报道了许多利用液晶弹性体加工的具有复杂空间分子排列的器件,然而已报道的液晶弹性体的材料化学性质和制备过程获得的器件性能不佳。WARE 等^[22]发明了一种含有聚酰胺酯的新型液晶弹性体材料,结合三维像素的光取向,该材料表面更易于进行液晶表面的取向排列,并使得单片薄膜上具有复杂的分子指向矢,从而在外界刺激下发生程序化的形变行为。首先采用偏振光对偶氮苯分子进行光取向,然后在取向层的诱导下,液晶分子沿着原位的指向矢进行排列,继而得到复杂有序排列的图案,相应地被刻录于液晶弹性体中,如图8A所示,偏光照片显示三维像素的薄膜具有9个缺陷部分,每个缺陷是一个中心点沿着指向矢旋转 360° 所得。当升温至某一温度后,薄膜沿着中心点的四周发生放射性膨胀,沿着指向矢的方向发生宏观的收缩,最终形成锥状。这种形状的高度比原本的膜($50\text{ }\mu\text{m}$)要增加100倍以上,锥形的顶点位于拓扑结构的中心,且位于拉伸的半球状的顶部。基于该类液晶材料的光取向技术的研究,AHN 等^[23]又报道了基于偶氮苯基团的液晶弹性体的光响应性形变的研究。同样通过采用表面取向层诱导液晶分子的复杂分子排列,制备的液晶弹性体在紫外光和可见光的交替刺激下,能够发生二维到三维的可逆形变。

图 7 类手风琴型液晶聚合物薄膜的红外光响应性形变^[9]Figure 7 Accordion-like infrared-light responsive deformation of CLCP film^[9]

(A) 薄膜的偏光显微镜照片及分子指向矢示意图

(B) 不同温度下薄膜的形态

图 8 液晶聚合物薄膜的温度响应性形变^[22]Figure 8 Thermal-responsive deformation of LCP film^[22]

3 磁控液晶分子取向的液晶聚合物的形变

磁控液晶基元取向是最早用来取向液晶分子的技术,由于芳香族液晶基元具有抗磁性,在磁场的作用下棒状分子的长轴沿着平行于磁场的方向取向^[24]. LI 等^[2]利用磁场取向液晶基元的方法,制备了一种具有层状结构的向列相三嵌段共聚物仿生人工肌肉.当升温至玻璃化转变温度以上时,薄膜的尺寸逐渐发生收缩;当温度降至室温后,薄膜的尺寸又恢复到初始值.小角 X 射线散射结果表明三嵌段聚合物弹性体发生了良好的分子取向,并具有纳米级的层状结构,层状结构的间距为 15.5 nm,层状结构与磁场方向的夹角为 7.2°.广角 X 射线散射结果表明向列相亚层结构上的分子取向程度高,有序参数 S 约为 0.6.近期,为了增加液晶弹性体在磁场刺

激下的响应性形变,科学家们将无机的纳米粒子掺杂到聚合物基的材料中,获得了具有磁场记忆的响应性材料^[25-27].这种将液晶弹性体与磁性纳米粒子相结合的方法,使得制备的新器件能够在磁场作用下具有可逆的刺激响应性变化,在形变敏感器件和磁信息存储方面具有潜在的应用前景.

譬如,在摄影界,合适的光圈大小是众多影响照片效果的因素之一.手机里的相机软件以及大多数普及的成像器都采用单一的固定光圈,这主要是由于对紧凑的虹彩光圈没有适用的驱动机制.虽然已经报道了多种驱动机理,如电润湿法、压力驱动、电致变色衰减、静电驱动和磁驱动等,但到目前为止都未应用于市场. SCHUHLADEN 等^[28]受到 LCEs 可逆形变的启发,制备了一种圆形对称的放射状取向的 LCE,并模仿人眼收缩实现了可调光圈的性能(图 9).为了得到放射状取向的结构,他们考虑了以下几种方法:表面诱导取向、光取向或者磁取向.但

是由于膜较厚, 加热系统结构周围存在竞争的表面取向以及产生的离散作用, 表面诱导取向和光取向并不适合. 而磁场能够取向尺寸较大的 LCE 材料, 这是由于磁场产生的力与 LCE 横截面区域能够匹配. 这种张开的瞳孔没有光学的干扰, 能达到 100% 的透过率. 在伸缩最大和最小直径时有一个很高的圆度, 为小型摄影领域开创了新道路.

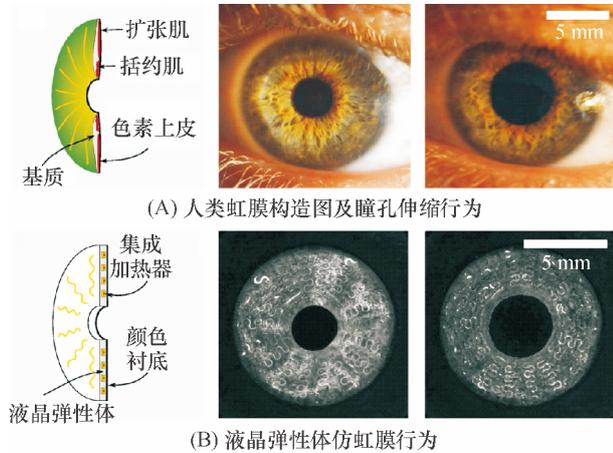


图 9 液晶弹性体材料的仿虹膜伸缩行为^[28]

Figure 9 Iris-like tunable aperture employing LCP^[28]

4 总结与展望

液晶材料的刺激响应性形变行为在微流体和微型机器人领域具有潜在的应用前景. 通过在液晶体系中设计具有特殊分子取向排列的结构, 液晶材料能够在外界刺激下发生单一甚至多重响应性的形变行为. 本文总结了采用不同分子取向方法获得的不同液晶分子取向结构的液晶聚合物, 在外界刺激 (如光或热) 下发生的单一或复杂的形变行为. 液晶分子平行取向或垂直取向排列的液晶聚合物, 在光刺激下能够发生特定方向的形变; 而液晶分子复杂取向排列的液晶聚合物在光或热刺激下可发生程序化的三维形变. 科学家们对更多液晶材料设计的研究正在展开, 下一步工作将是如何将该领域的研究应用到实际中. 由于分子取向排列结构的调控能实现材料不同刺激响应性的形变, 因而在液晶聚合物中添加特定的化学基团, 可定制具有特殊化学性质的液晶材料. 同时, 可以将液晶材料与其他材料如纳米碳管进行掺杂, 抑或是与其他聚合物通过化学键的作用形成互穿聚合物网络. 目前, 除了对液晶聚合物薄膜的研究之外, 响应性聚合物涂层领域及三维形变的液晶网络领域的研究也正在开始. 此外, 还有部分关于对液晶网络进行加工的新兴技术

也刚起步, 如喷墨打印技术、三维打印技术、刻蚀技术以及全息影像技术等.

参考文献:

- [1] BREHMER M, ZENTEL R. Ferroelectric liquid-crystal-line elastomers with short switching times [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1995, 16(9): 659-662.
- [2] LI M H, KELLER P, YANG J Y, et al. An artificial muscle with lamellar structure based on a nematic triblock copolymer [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(21): 1922-1925.
- [3] OHM C, SERRA C, ZENTEL R. A continuous flow synthesis of micrometer-sized actuators from liquid crystal-line elastomers [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(47): 4859-4862.
- [4] SEKI T. New strategies and implications for the photoalignment of liquid crystalline polymers [J]. *Polymer Journal* 2014, 46(11): 751-768.
- [5] KIM J H, KUMAR S, LEE S D. Alignment of liquid crystals on polyimide films exposed to ultraviolet light [J]. *Physical Review E*, 1998, 57(5): 5644-5650.
- [6] LIN X W, HU W, HU X K, et al. Fast response dual-frequency liquid crystal switch with photo-patterned alignments [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(17): 3627-3629.
- [7] ROBERTS P M S, MITCHELL G R, DAVIS F J. Memory effects in monodomain liquid crystal elastomers produced in magnetic fields [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology: Sec A*, 1997, 299(1): 223-228.
- [8] HABERL J M, SANCHEZ-FERRER A, MIHUT A M, et al. Liquid-crystalline elastomer-nanoparticle hybrids with reversible switch of magnetic memory [J]. *Advanced Materials* 2013, 25(12): 1787-1791.
- [9] DE HAAN L T, GIMENEZ-PINTO V, KONYA A, et al. Accordion-like actuators of multiple 3d patterned liquid crystal polymer films [J]. *Advanced Functional Materials* 2014, 24(9): 1251-1258.
- [10] WHITE T J, TABIRYAN N V, SERAK S V, et al. A high frequency photodriven polymer oscillator [J]. *Soft Matter*, 2008, 4(9): 1796-1798.
- [11] SERAK S, TABIRYAN N, VERGARA R, et al. Liquid crystalline polymer cantilever oscillators fueled by light [J]. *Soft Matter* 2010, 6(4): 779-783.
- [12] LEE K M, SMITH M L, KOERNER H, et al. Photodriven, flexural-torsional oscillation of glassy azobenzene liquid crystal polymer networks [J]. *Advanced Functional Materials* 2011, 21(15): 2913-2918.
- [13] IKEDA T, NAKANO M, YU Y L, et al. Anisotropic bending and unbending behavior of azobenzene liquid-crystal

- talline gels by light exposure [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(3): 201–205.
- [14] KONDO M, YU Y L, IKEDA T. How does the initial alignment of mesogens affect the photoinduced bending behavior of liquid-crystalline elastomers? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(9): 1378–1382.
- [15] 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.
- [16] MOL G N, HARRIS K D, BASTIAANSEN C W M, et al. Thermo-mechanical responses of liquid-crystal networks with a splayed molecular organization [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(7): 1155–1159.
- [17] 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.
- [18] SAWA Y, YE F F, URAYAMA K, et al. Shape selection of twist-nematic-elastomer ribbons [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(16): 6364–6368.
- [19] WEIGERT K. Savings of chlorine ethyl amounts [J]. *Deutsche Medizinische Wochenschrift*, 1919, 45: 1219.
- [20] FUKUHARA K, NAGANO S, HARA M, et al. Free-surface molecular command systems for photoalignment of liquid crystalline materials [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: Art 3320, 8pp.
- [21] MCCONNEY M E, MARTINEZ A, TONDIGLIA V P, et al. Topography from topology: photoinduced surface features generated in liquid crystal polymer networks [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(41): 5880–5885.
- [22] WARE T H, MCCONNEY M E, WIE J J, et al. Voxellated liquid crystal elastomers [J]. *Science*, 2015, 347(6225): 982–984.
- [23] AHN S K, WARE T H, LEE K M, et al. Photoinduced topographical feature development in blueprinted azobenzene-functionalized liquid crystalline elastomers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(32): 5819–5826.
- [24] 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.
- [25] MOHR R, KRATZ K, WEIGEL T, et al. Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(10): 3540–3545.
- [26] HABERL J M, SANCHEZ-FERRER A, MIHUT A M, et al. Liquid-crystalline elastomer-nanoparticle hybrids with reversible switch of magnetic memory [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(12): 1787–1791.
- [27] RIOU O, LONETTI B, TAN R P, et al. Room-temperature strain-tunable orientation of magnetization in a hybrid ferromagnetic co-nanorod-liquid crystalline elastomer nanocomposite [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(37): 10811–10815.
- [28] SCHUHLADEN S, PRELLER F, RIX R, et al. Iris-like tunable aperture employing liquid-crystal elastomers [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(42): 7247–7251.

【中文责编: 庄晓琼 英文审校: 肖菁】