

## 液晶弹性体纤维在智能响应领域的研究进展

杨函瑞, 武丁胜, 郑思铭, 吕鹏飞, 魏取福\*

(江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 211422)

**摘要:** 液晶弹性体 (LCEs) 是一种包含液晶基元轻度交联的聚合物网络, 兼具聚合物网络的软弹性和液晶基元的各向异性。通过编程分子取向可使 LCEs 在受到外界环境的刺激下实现非接触运动, 表现出优异的弹性和驱动性能。液晶弹性体纤维作为 LCEs 的一种常见存在形式, 由于纤维内液晶基元取向度高, 对于各类型刺激响应更为灵敏, 且具有良好的可编程特性和优异的机械强度, 使其在众多领域展现出广阔的应用前景。综述了不同液晶弹性体纤维的主要制备方法及其响应驱动机理。分析了不同驱动方式的液晶弹性体纤维体系, 详细介绍了光响应型液晶弹性体纤维, 简要论述了液晶弹性体纤维在柔性传感、自振荡系统、仿生、人工肌肉、软体机器人方面的最新研究进展, 并对其发展前景进行了展望。

**关键词:** 液晶弹性体纤维; 智能驱动; 制备方法; 响应类型; 驱动机理; 应用

**中图分类号:** TQ342.8; TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 01-0061-15

## Recent progress of liquid crystal elastomer fibres in smart response field

YANG Hanrui, WU Dingsheng, ZHENG Siming, LYU Pengfei, WEI Qufu\*

(College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 211422, Jiangsu, China)

**Abstract:** Liquid crystal elastomers (LCEs) are a kind of polymer network containing slightly cross-linked liquid crystal units, which combine the soft elasticity of polymer networks with the anisotropy of liquid crystal substrates. LCEs can realize non-contact motion under the stimulation of external environment via programmed molecular orientation, which exhibit excellent elasticity and drive performances. Liquid crystal elastomer fibres, a common form of LCEs, exhibit broad application potential in many fields due to their sensitive response to various stimuli resulting from the high orientation of liquid crystal substrates within the fiber, good programmability and excellent mechanical strength. Herein, the main preparation methods and driving response mechanism of liquid crystal elastomer fibers were firstly reviewed. The liquid crystal elastomer fiber systems with different driving modes were then analyzed, with detailed introduction on the photoresponsive liquid crystal elastomers fibres. In the end, the latest research progress in the fields of flexible sensing, self-oscillatory system, bionics, artificial muscle, and soft robot of liquid crystal elastomer fibres were briefly discussed, and its development directions were also prospected.

**Key words:** liquid crystal elastomer fibers; intelligent drive; preparation methods; response types; driving mechanisms; application

随着智能家居、智能穿戴等概念的普及, 智能驱动材料逐渐成为众多学者广泛关注的焦点之一。智能驱动器件是一类将电子元件与高分子基材集成于一体的新型智能响应体系, 可以有效感知环境变化或刺激并对其做出反馈, 从而实现智能调控的效

果<sup>[1]</sup>。当前, 智能驱动器件一般包含传感器、执行器和控制单元 3 个组件。作为一类新型的智能驱动材料, 液晶弹性体 (LCEs) 是一种轻度交联的聚合物网络, 包含刚性和各向异性的液晶基元, 其结合了液晶基元的自组织特性和响应性以及聚合物橡胶

收稿日期: 2023-03-07; 定用日期: 2023-05-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230179

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52003191); 江苏省自然科学基金项目 (BK20221539)

作者简介: 杨函瑞 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 6213016023@stu.jiangnan.edu.cn. 联系人: 魏取福 (1964—), 男, 教授, E-mail: qfwei@jiangnan.edu.cn.

的熵弹性<sup>[2]</sup>。LCEs 可以通过编程分子取向实现外界刺激下的非接触运动, 当其加热到清亮点温度以上时, 聚合物网络将沿液晶取向方向收缩, 并在垂直方向上扩展, 在宏观上显示驱动形变; 当撤除刺激后, 聚合物网络提供弹性力使其恢复到原来的形状<sup>[3-5]</sup>。研究表明, 可以通过在 LCEs 中添加不同的功能性分子材料实现其在不同环境中的刺激响应能力。其中, 液晶弹性体纤维作为 LCEs 的一种常见存在形态, 其内液晶基元高的取向度对各类型刺激的响应更为灵敏, 且其具有良好的可编程特性和优异的机械强度, 在人工肌肉、软体机器人、可穿戴等智能驱动领域具有广泛的应用前景, 如图 1 所示。

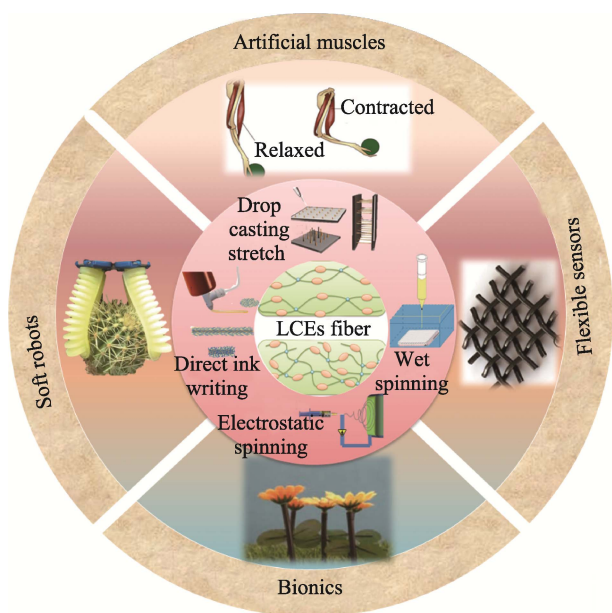


图 1 液晶弹性体纤维的制备方法及其主要应用领域<sup>[16,18,33,42,54,59]</sup>  
Fig. 1 Preparation methods and main application fields of liquid crystal elastomer fiber<sup>[16,18,33,42,54,59]</sup>

本文综述了液晶弹性体纤维的常用制备方法; 分析并阐明了 LCEs 对不同刺激类型的驱动响应机理; 简要论述了纤维态 LCEs 复合材料在柔性传感器、自振荡系统、仿生、人工肌肉、软体机器人等方面的应用; 对液晶弹性体纤维复合材料在智能驱动领域的发展前景进行了展望。本文将有助于全面了解液晶弹性体纤维制备方法及其最新研究进展, 旨在对现有体系不断总结的同时寻找新的策略来扩展液晶弹性体纤维的应用环境。

## 1 液晶弹性体

LCEs 是一类轻度交联的网状结构聚合物, 结合了液晶分子的有序性、响应性以及橡胶分子链段的熵弹性<sup>[2]</sup>。作为一种新型的刺激响应材料, LCEs 通

过编程分子取向在接收到外界环境如光、热、电、磁、湿度、酸碱度等刺激下, 其分子内部液晶基元的排列方式发生改变 (图 2), 在宏观上显现出形状的变化, 撤回刺激后, 恢复到原来的形状, 实现了外界刺激下的非接触自发运动, 并具有良好的可逆驱动性能, 其响应速度快, 具有较大的驱动应力和应变, 在人工肌肉、可重构自愈合、软体机器人等智能驱动领域表现出巨大的应用潜力。

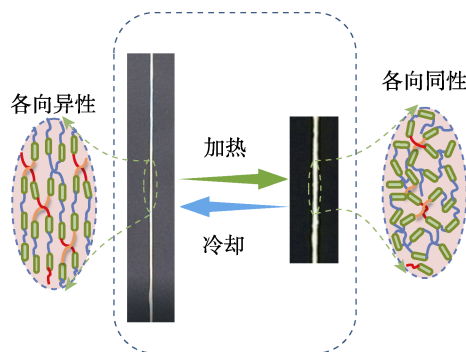


图 2 LCEs 相变过程示意图 (相态由各向异性到各向同性转变过程)

Fig. 2 Schematic diagram of LCEs phase transition process (the process of phase transition from anisotropic phase to isotropic phase)

一般来说, 为了使 LCEs 具备各向异性特点, 聚合物网络分子主链或侧链上需要包含具备取向形态的液晶基元。目前, 根据液晶基元的分布位置, LCEs 可分为主链型液晶弹性体 (MLCEs) 和侧链型液晶弹性体 (SLCEs)。MLCEs 的液晶基元排列于分子主链内, 与 SLCEs 相比, 具有更高的链各向异性, 在受到外界刺激时, 产生更大的可逆形变, 并且具备更优异的机械性能, 通常被应用于制备高强度、高模量的结构材料。目前, LCEs 的制备通常采用两步合成策略: (1) 液晶基元与扩链剂、交联剂初步反应聚合成液晶聚合物; (2) 液晶聚合物经过二次交联形成轻度交联的聚合物网络结构。根据液晶基元类型的不同, 可分为以下 4 种合成路径: (1) 有机硅化学合成法, 通过改变前驱体的参数, 控制聚合物网络的交联密度, 然而, 对于该方法获得的 LCEs, 小分子物质在反应后会保留在弹性体网络中, 导致获得的 LCEs 发生相转移或分离, 同时, 由于在聚氢硅氧烷前驱体中存在反应位点, 该方法不适用于制备 MLCEs; (2) 可聚合的液晶单体、自由基引发剂和交联剂混合反应, 然后在紫外线或加热条件下进行聚合, 其中, 由于选用的液晶单体相对分子质量较低, 一般采用点击化学反应来合成 LCEs; (3) 选用具有可反应官能团的液晶聚合物与

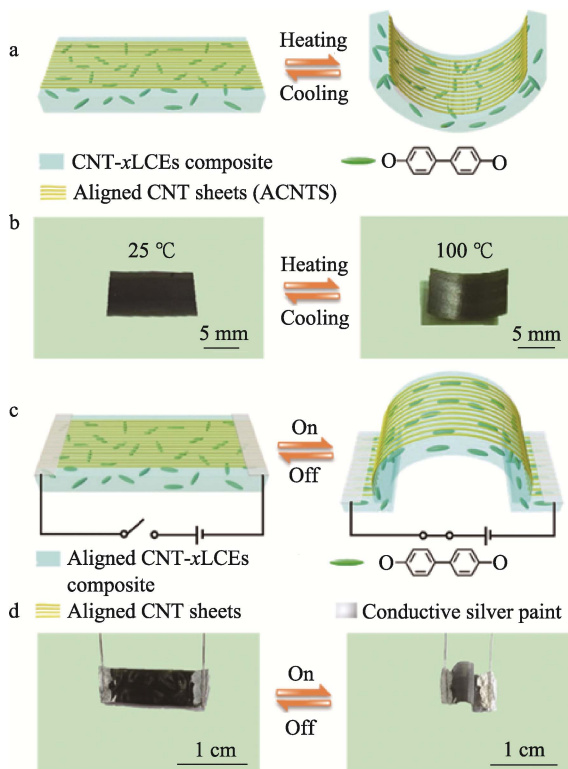
含有双官能团或多官能团的交联剂在一定条件下反应形成聚合物网络; (4) 将含有交联基团的液晶聚合物, 如含有巯基和碳碳双键的丙烯酸酯在光引发剂作用下可自聚合或交联成网络结构。通过以上策略制备的 LCEs 在未经任何处理时, 通常呈现为取向无规则多畴状态。与单畴 LCEs 相比, 多畴 LCEs 向任何方向拉伸时均呈现出软弹性现象, 无法实现稳定的可逆驱动应变<sup>[6]</sup>。

目前, 最常用的取向策略是 LCEs 在未交联定形前, 通过机械拉伸实现其单轴取向<sup>[2]</sup>。FINKELMANN 等<sup>[7]</sup>报道了通过氢硅基化反应将液晶基元接枝到硅氧烷聚合物主链上, 合成了具有取向排列的 LCEs。电场或磁场也可以使液晶基元发生取向, WANG 等<sup>[8]</sup>开发了一种自愈合、耐热和导电的排列碳纳米管 (ACNT) 液晶弹性体 (ACNTS- $x$ LCEs) 复合膜 (其中,  $x$  代表可交换链段), 该复合膜不仅具备良好的导电特性, 而且在光电刺激条件下可以实现自愈合效果。研究中, 复合膜经过划痕处理后, 在 1.18 V/mm 的电压作用下表面分布的碳纳米管 (CNT) 薄片产生稳定的电热效应, 使 LCEs 中断裂的化学键重新键合, 宏观上显示出表面划痕自愈合现象 (图 3)。

此外, 对于较薄材料的液晶均匀取向也可以采用表面对齐的方式。KIM 等<sup>[9]</sup>提出了一种新型光-电双响应 CNTs/LCEs 材料的制备策略, 基于此设计开发了一种可编程、多响应致动器。在纳米复合材料中, CNTs 不仅发挥机械增强、导热性和导电性增强的作用, 还可以作为 LCEs 的排列层。通过控制 CNTs/LCEs 复合材料中 CNTs 层的方向、位置和数量, 建立了可见光响应或电流响应的可编程、图案化致动器。此外, 研究中将 CNTs/LCEs 复合薄膜扭曲成纤维增加了其驱动形变量, 从而在施加 15.1 V/cm 的直流电压下, 达到 12% 的驱动应变。与复合薄膜相比, 液晶弹性体纤维具有更好的功率密度和拉伸性能。

## 2 液晶弹性体纤维

液晶弹性体纤维作为 LCEs 的一种常见存在形式, 其液晶基元的高取向度对刺激的响应时间更快, 具有较大的弹性和抗拉强度, 在柔性传感器、智能穿戴、人工肌肉、软体机器人等领域具有良好的应用价值。众所周知, 在纤维纺丝过程中, 液晶基元的排列是自发有序的<sup>[10-11]</sup>。目前, 制备液晶弹性体纤维有一步或两步交联法, 即直接将液晶单体或液晶聚合物前驱体与交联剂混合形成交联网络结构聚合物, 经过干法纺丝、湿法纺丝、静电纺丝、3D 打印等不同方法制备, 其制备途径及相关参数见表 1。在最初的研究中, 研究者提出在离心机中进行第一步反应合成弹性体, 在第二步交联反应中液晶基元的方向被化学固定<sup>[12]</sup>。通过该方法, 仅能合成厚度 >100  $\mu\text{m}$  的弹性体薄膜。OHM 等<sup>[13]</sup>通过湿法纺丝法来制备 MLCEs 的定向纤维。利用微流控技术将光交联近晶主链聚合物溶液注入共流动的硅油流中。溶剂扩散到油中产生聚合物丝, 通过紫外线照射实现持续交联, 进而得到高度取向的纤维, 在聚合物丝发生相转变过程中表现出可逆和显著的驱动形变。另一方面, 通过静电纺丝技术可以实现定向液晶弹性体纤维规模化连续生产, 其纤维直径约为 18.5~57.1  $\mu\text{m}$ <sup>[10-14]</sup>。SHARMA 等<sup>[10]</sup>提出了一种制备向列型芯鞘 LCEs 聚合物纤维 [(3.0 $\pm$ 0.7)  $\mu\text{m}$ ] 的方法。采用静电纺丝装置将含有光交联低相对分子量液晶和聚乳酸的溶液进行纺丝, 形成同轴 LCEs 聚合物纤维, 实现了连续性制备液晶弹性体纤维。随着纺丝技术的不断创新, 打印被认为是一种很有前途的技术, 可以为各种定制材料创建复杂的 3D 结构, 包括金属、陶瓷以及智能聚合物。在 3D 打印中, 纤维在被挤出时会受到剪切应力, 液晶基元按照一定的顺序定向排列在 LCEs 纤维内部。LIN



a、b—ACNTS/CNT- $x$ LCEs 自愈合膜的热驱动示意图和实物图;  
c、d—ACNTS/ACNT- $x$ LCEs 自愈合膜的电驱动示意图和实物图;  
CNT 为碳纳米管

图 3 LCEs/CNTs 自愈合膜状软体驱动器<sup>[8]</sup>

Fig. 3 Soft actuator based on LCEs/CNTs self-healing films<sup>[8]</sup>

等<sup>[15]</sup>提出了一种基于液体墨水 3D 打印的方法,利用单步连续纺丝技术成功制备液晶弹性体纤维,该纤维表现出良好的热驱动能力和较强的机械性能。然而,单独的 3D 打印技术制备的 LCEs 难于满足复杂形状物体的性能要求,因此 4D 打印技术应运而生<sup>[16]</sup>。在 4D 打印中,时间通常作为第四维度引入,4D 打印纤维材料受到适当刺激后,能够随时间的推移发生一定的形状变化。KOTIKIAN 等<sup>[17]</sup>通过 4D

打印技术制备了可控制收缩驱动、自感应和闭环控制的神经支配 LCEs 执行器组件,该复合纤维以 LCEs 为外壳、纯液态金属为芯,通过直接墨水书写的方式制备而成,其导向器沿打印路径对齐取向,镓铟液态金属元件的本质柔软性使纤维材料在形状变化、电阻自感应和闭环控制策略方面具有较高的应用价值。

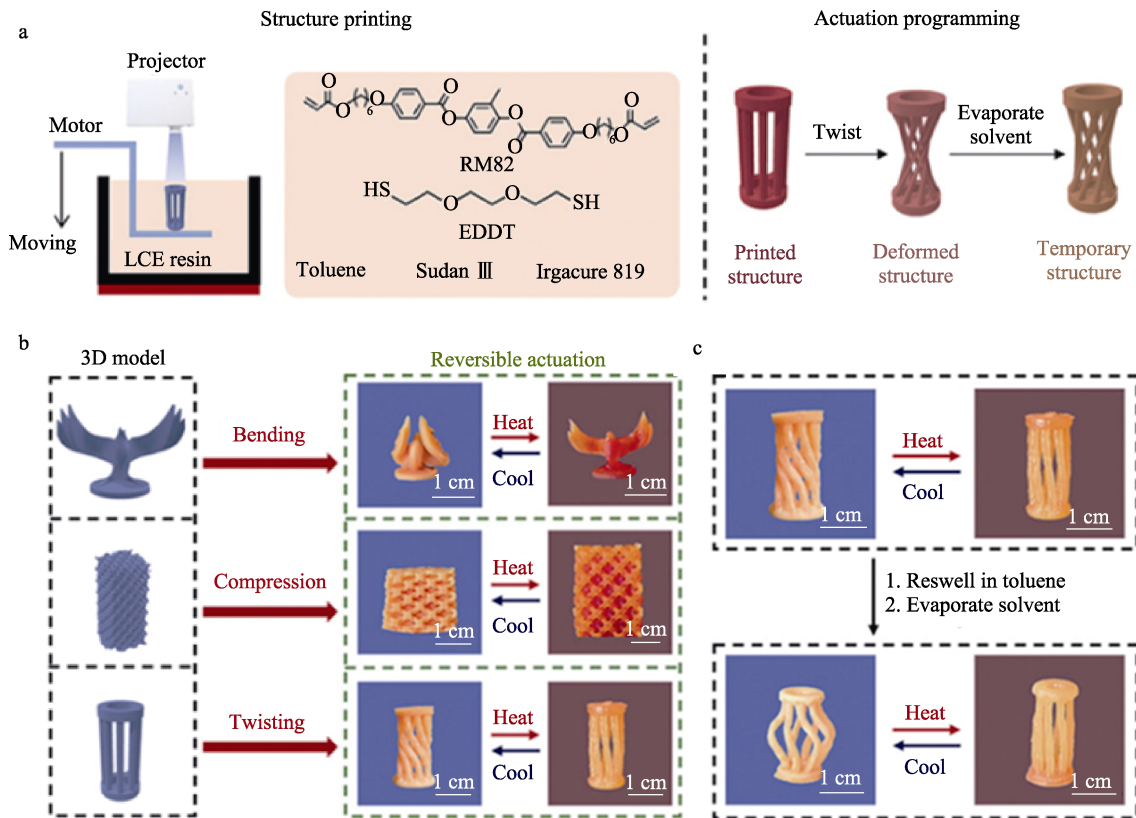
表 1 不同纺丝方式制备途径及相关参数  
Table 1 Preparation methods and relevant parameters of different spinning methods

纺丝方式	反应物	纺丝特点	工艺参数	主要应用	参考文献
静电纺丝	4-(3-丙烯酰氧基丙氧基)苯甲酸 2-甲基-1,4-苯酯、1,4-双(2-巯基乙基)丁二酸酯	静电纺丝纳米纤维直径可达几微米甚至几纳米,高纵横比、大比表面积、高取向度、孔隙可控;单根纤维力学性能不足,可通过加捻成纱线加以改善	静电纺丝电压:5~8 kV;纤维接收距离:10~18 cm;静电纺丝速率:0.02~1 mL/min;聚合物溶液质量分数:20%~30%	LCEs 微纤维驱动材料;多功能软体机器人;构建微流控装置	[10-14]
湿法纺丝	6-{4-[3-溴-4-(6-羟基己氧基)苯基]苯氧基}己-1-醇、6-{4-[对-(6-羟基己氧基)苯基]苯氧基}己-醇	纺丝纤维直径均匀且易控制;工艺流程较为简单,生产效率较高;凝固浴后处理工艺复杂,对环境存在一定的影响	凝固浴:一般为硅油体系;纺丝液质量分数:25%~35%;注射泵加热装置:~40 °C(根据材料的近晶 A 相温度调整)	纤维驱动材料;柔性传感器;智能纺织品	[13]
干法纺丝	4-(3-丙烯酰氧基丙氧基)苯甲酸 2-甲基-1,4-苯酯、1,6-己二硫醇	液晶单体、扩链剂等原材料来源广泛;纤维取向度易于控制,可制备长丝;纺丝成形过程较受到环境影响;溶剂挥发,污染环境	挤压压力 50 kPa;喷嘴速率 5 mm/s;滚轴旋转速率 1 mm/s	智能纺织品;人工肌肉;智能服装;软体机器人	[18]
3D 打印	1,4-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]-甲基苯、正丁胺	制备纤维复合材料具有复杂 3D 形态结构;3D 打印过程中速度存在其内在局限性;原材料可选范围小且纺丝能耗高	打印速率 120 mm/min;打印温度 80 °C;挤出压力 180 kPa	智能软体机器人;可重构软电子;投频设备	[6]

## 2.1 热响应液晶弹性体纤维

LCEs 作为智能材料的重要组成部分,因其优异的热致形变特性而受到人们的广泛关注<sup>[2]</sup>。液晶分子与交联剂在特定条件下发生轻度交联反应,其聚合网络经过取向定型后,形成了向列型 LCEs。LCEs 在加热到清亮点温度以上时会发生各相异性相-各同性相、分子结构有序-无序的转变,在此过程中 LCEs 将沿着平行于液晶初始取向方向收缩,同时沿着垂直取向方向扩张,在冷却到相转变温度以下时,储存在聚合物链中的弹性力引导液晶基元恢复到原来的形状。ROACH 等<sup>[18]</sup>提出了一种基于双功能团丙烯酸酯单体和硫醇两级光-热固化反应制备可逆驱动液晶弹性体纤维的方法,研究表明,得到纤维模量为 2 MPa,驱动应变为 51%,断裂应变远远 >100%。该纤维被编织、缝制成各种智能驱动材料,同时也被用于模拟具有较大应变的二头肌。为提高

纤维驱动变形率,CUI 等<sup>[19]</sup>制备了一种双晶体结构的热响应 LCEs,将其与具备可拉伸加热特性的聚合物组合,形成了双层结构纤维。结果表明,纤维在受到热刺激时能够产生较大驱动应变,LCEs 层厚度越小且发热功率越大时,纤维可以产生更大的驱动形变,这为设计热响应 LCEs 执行器和软体机器人提供了新的思路。然而,液晶弹性体纤维的单一形态限制了其应用场景,JIN 等<sup>[20]</sup>采用数字化光处理技术(DLP)对液晶有机凝胶进行 3D 打印,然后通过扭曲的方式对其形状和液晶基元进行编程,在溶剂蒸发过程中,晶格结构被整体压缩,而起重机的机翼和柱的中心分别被局部弯曲和扭曲,表明晶格结构发生了均匀的可逆膨胀,而鸟类的翅膀和柱子的中心在加热时发生了可逆的开放和不扭曲,成功构建了具有三维复杂结构的 LCEs,同时可以根据应用场景实现对变形行为的重编程(图 4)。



a—基于 DLP 的 3D 打印参数设置、墨水配方和编程插图；b—不同形态 3D 打印样品的可逆热驱动过程；c—3D 打印支柱结构的驱动重新编程（从扭转至压缩）

图 4 3D 打印液晶弹性体纤维的制备及应用场景<sup>[20]</sup>

Fig. 4 Preparation and application scenario of 3D printing liquid crystal elastomer fiber<sup>[20]</sup>

2.2 电响应液晶弹性体纤维

热响应液晶弹性体纤维虽然能够产生较大的变形，但其加热速率会因为空气的低导热率而降低，从而导致 LCEs 驱动速率低。作为一种高速率刺激方式，电刺激可以通过调整电触发因素（如电压值和脉冲时间）实现高瞬时电能输入，并快速加热整个液晶弹性体纤维，从而产生高收缩率。AGRAWAL 等<sup>[21]</sup>制备了一种具有快速机电响应（响应时间为 0.6 s）、可用于培养活性细胞的 LCEs，该 LCEs 在合成过程中将炭黑纳米粒子引入 LCEs 网络，具有很好的稳定性（循环 5000 次以上），收缩率达到 30%。LCEs 表面温度的升高表明，其不适用于生物应用，但培养动态细胞的应用环境是在水下进行的，当 LCEs 浸入水中并进行电刺激时，这会降低表面温度并加快散热速率。为提高纤维驱动变形率，SUN 等<sup>[22]</sup>通过在液晶弹性体纤维中引入柔性液态金属，既保留了纯液晶弹性体纤维的收缩变形能力，又具有电驱动特性。与刚性导电填料相比，液态金属的流体特性减轻了对 LCEs 形变的限制，确保了 LCEs 可以产生较大收缩，在 1.25 V/cm 电刺激下，0.1 s 内，液态金属/液晶弹性体纤维可以以高达 280%/s 的超快收缩率；产生 >40% 的收缩形变。总而言之，

随着 LCEs 技术的发展，能够以超快的速率输出并产生较大收缩变形成为目前的研究热点之一。

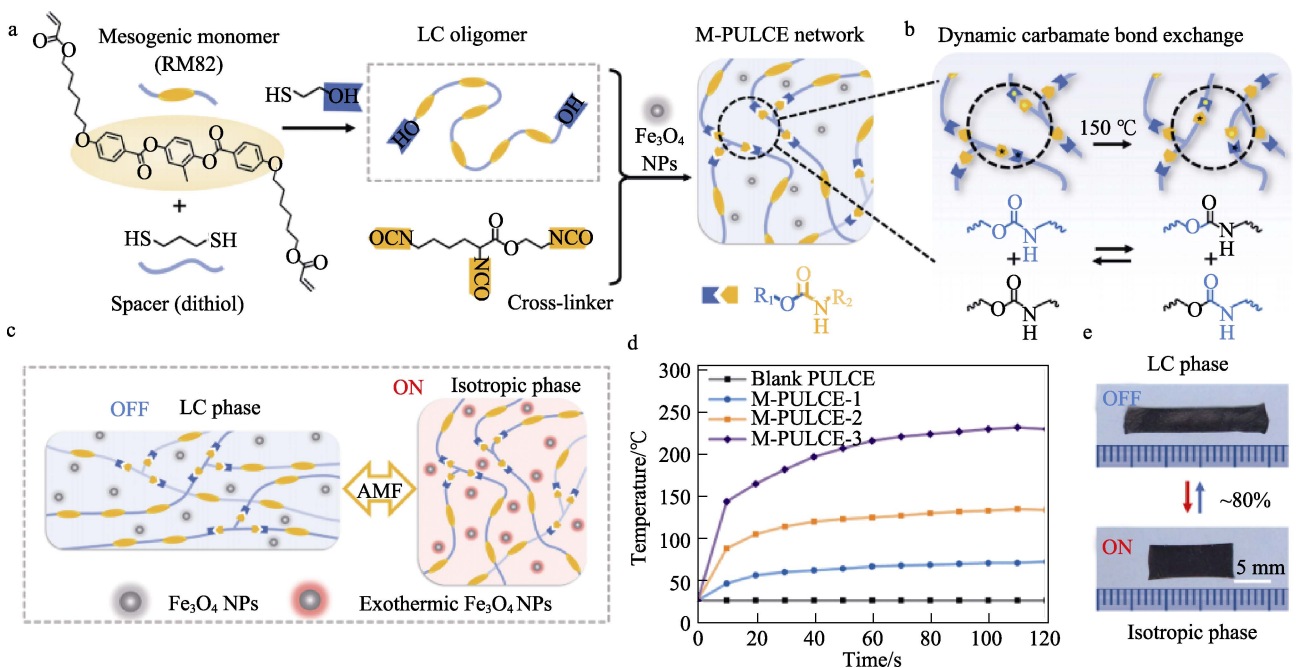
2.3 磁响应液晶弹性体纤维

磁场刺激可以对 LCEs 的驱动过程实现远程操作、精准调控的非接触响应，具有响应速度快、生物安全性磁场高和穿透性强等特点，使其应用价值越来越高。尽管磁响应 LCEs 还处于研究探索阶段，但磁场响应的一系列优异性能将极大拓宽 LCEs 材料的应用前景。

磁热效应是指在外加交变磁场的作用下，磁性纳米粒子受磁滞损耗、弛豫损耗等因素的影响而吸收外界交变磁场能量，并将此能量转换成热能<sup>[23]</sup>。磁热效应使复合纤维材料中存在磁性纳米粒子的区域在极短时间内快速升温，形成局部高温。通过调控局部区域内磁性纳米粒子含量、外界交变磁场强度等，可以灵活控制升温速率与温度变化范围。当 LCEs 升温到清亮点温度以上时会产生收缩驱动，当温度降低到清亮点温度以下时，LCEs 会自发回复到初始形状。当 LCEs 作为细胞培养的活性基质时，因其良好的附着和定向细胞的潜力使定向的细胞在外部刺激时产生动态机械信号。HERRERA-POSADA 等<sup>[24]</sup>使用氧化铁纳米粒子制备了各向异性 and 定向取

向的磁敏化 LCEs, 并评估了添加低浓度纳米粒子对其结构、热机械性能的影响。磁性 LCEs 的远程和可逆变形是通过施加交变磁场实现的, 交变磁场通过纳米粒子发热诱导向列相-各向同性相相变。磁响应 LCEs 的形变模式比较单一, 无法完成跳跃、爬行等复杂运动, 而且将磁性粒子混合于聚合物溶液时, 磁性粒子的掺杂量不易控制。当磁性粒子掺杂量过低时, 影响磁响应 LCEs 的响应速率; 当其掺杂量过高时, 有机-无机的相容性会影响 LCEs 的力学性能。WU 等<sup>[25]</sup>通过磁响应性和共价自适应网络制备了一种可以实现各种磁响应驱动的 LCEs, 其动态共价键交换可以通过交变磁场激活进行重新编程

和无缝组装, 以赋予其功能多样性和复杂性, 通过集成具有不同磁响应阈值的 LCEs, 可以轻松实现局部和顺序的磁响应控制, 交流磁场聚氨酯液晶弹性体 (M-PULCEs) 的磁驱动作用源于 LCEs 的综合效应和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs 的磁热效应 (图 5, 其中, LC 为液晶; AMF 为 4'-胺甲基荧光素; 由 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs 质量分数分别为 5%、10%、15% 制得的 M-PULCE 分别标记为 M-PULCE-1、M-PULCE-2、M-PULCE-3)。功能开发设计是纤维材料研究的重点, 开发新的具有不同功能的磁响应液晶弹性体纤维材料, 将有助于促进磁响应 LCEs 在软体机器人、电磁屏蔽和航空航天等不同领域的应用。



a—M-PULCEs 的合成示意图; b—动态氨基甲酸酯键交换过程; c—在 AMF 条件下, M-PULCE 的驱动机制示意图; d—M-PULCEs 和不同 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs 含量的加热曲线; e—单轴对齐的 M-PULCE 的相转变过程

图 5 含有动态氨基甲酸酯键的 M-PULCE 执行器<sup>[25]</sup>

Fig. 5 M-PULCE actuators with dynamic carbamate bonds<sup>[25]</sup>

### 2.4 湿度响应液晶弹性体纤维

许多生物系统都会因水或湿度而发生形状转变, 如松果的打开、兰花树种子荚的扭曲、小麦芒的弯曲和细菌孢子的扩张/收缩等。受这些天然材料的启发, 研究者制备了各种类型湿度响应液晶弹性体纤维<sup>[26-27]</sup>。湿度响应液晶弹性体纤维通常设计为双层, 通过结合亲水有机或无机成分, 如水凝胶、纤维素纳米晶体 (CNC)、氧化石墨烯和纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 来实现。与热响应纤维或光响应纤维相比, 湿度响应液晶弹性体纤维将环境空气中普遍存在的湿度转化为机械运动的动能, 使其发生致动变形, 其驱动过程具有低成本、无害和温和致动的优点。KIM 等<sup>[26]</sup>引入了一种新的水合方法, 通过 3D 打印技术制备了一种经过酸处理在纤维表面产生阳离子来提

供湿度响应的液晶弹性体纤维。通过 3D 打印将不同类型的 LCEs 集成到单一的执行器系统中, 制作了多种能够模拟生物系统和软体机器人功能的吸湿性 LCEs 执行器。HARRIS 等<sup>[27]</sup>制备了一种多重湿度响应的聚合物致动器, 基于 *n*-烷基羟基苯甲酸等化合物接收到环境 pH 变化或水的刺激时发生可逆变形。采用光聚合方式形成单畴向列型网络结构, 从而使其在有源芯片组件、传感器和执行器中具有潜在应用前景。

### 2.5 光响应液晶弹性体纤维

光作为一种清洁能源, 具有来源广泛、成本低廉、可控性高等优点, 在实际应用中, 光刺激可以实现智能材料的远程精准调控。光响应液晶弹性体纤维通常含有能够吸收某种光线波长的分子或者官

能团, 在光的照射下其分子内部结构会发生可逆的光致异构化或光致生热反应, 促使 LCEs 发生由液晶相到各相同性相的相态转变行为, 使其产生收缩、翻滚、爬行等运动。在光的刺激下, 通过改变光的照射位置、光线波数及强度, 可实现对光响应液晶弹性体的远程操控<sup>[28]</sup>。

### 2.5.1 光致异构型液晶弹性体纤维

偶氮苯分子是一种对光高度敏感的平面棒状分子, 当偶氮苯分子受到紫外光刺激时, 会发生反式-顺式光异构化<sup>[29-30]</sup>。FINKELMANN 等<sup>[31]</sup>首次研究了包含偶氮苯分子 LCEs 的光响应驱动性能, 结果表明, 其在紫外光照射下会产生显著的可逆收缩。当偶氮苯分子引入到 LCEs 中时, 其可以作为光导基团赋予弹性体光学活性, 从而使弹性体中液晶基元有序取向<sup>[32]</sup>。偶氮苯分子的反式-顺式异构化转变可能导致液晶相从有序的各向异性状态到无序的各向同性状态。在紫外光线照射下, 当偶氮苯分子基团位于 LCEs 主链时, 体系序参量的降低导致向光

弯曲, 当偶氮苯分子基团位于 LCEs 侧链时, 因基团自由体积的膨胀效应导致弯曲而远离光源<sup>[33]</sup>。LIU 等<sup>[33]</sup>采用滴铸/拉伸方法制备了一种光纤阵列, 不仅可以光跟踪, 而且可以光传导。通过调整光响应性偶氮苯分子在聚合物网络中的位置, 利用各种液晶网络构建纤维阵列, 以了解光响应程度与偶氮苯分子位置之间的相关性 (图 6)。PANG 等<sup>[34]</sup>结合形状记忆效应和光化学相变特点制备了一种近晶 B 相线性液晶共聚物, 实现了高达 81% 的光驱动收缩。重要的是, 这种高度有序的结构牢固地锁定了压力诱导型应变能, 该应变能在发生反式-顺式光异构化时迅速释放, 破坏了层状液晶相, 从而实现如此大的收缩。目前, 光致异构 LCEs 研究通常集中在采用分子合成及设计的方式, 赋予复合材料驱动特性, 而对光致异构分子进行表面功能化修饰的研究较少, 通过功能化修饰可以有效增强其光刺激-响应-驱动性能, 从而拓宽其应用领域。

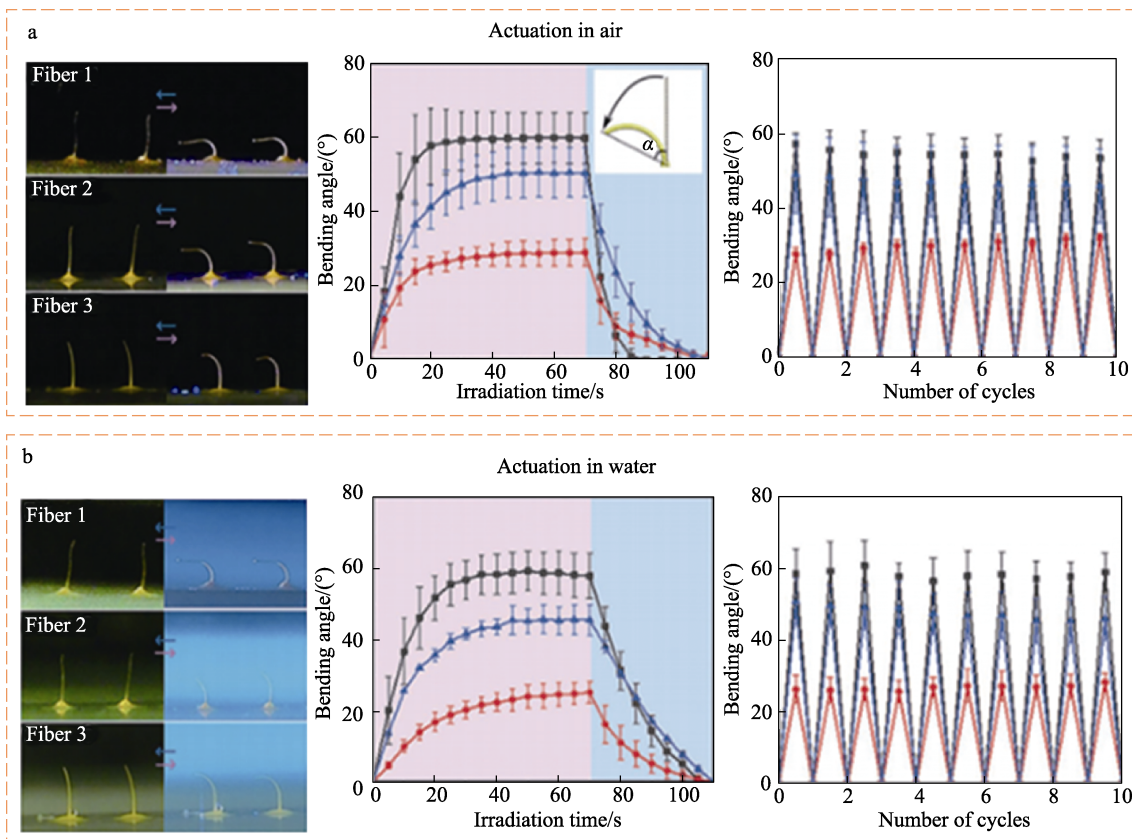


图 6 纤维在空气 (上部照片) (a) 和水 (底部照片) (b) 中的光驱动行为 (测试纤维长度 3.5 mm)<sup>[33]</sup>

Fig. 6 Photomechanical behavior of fibers in air (upper photos) (a) and water (bottom photos) (b) (The length of all tested fibers was 3.5 mm)<sup>[33]</sup>

### 2.5.2 光致生热型液晶弹性体纤维

在光驱动策略中, 光热驱动是一种常用的方式, 可以通过各种光热效应 (如体积膨胀、分子解吸附作用、表面张力效应) 使其温度升高到清亮点温度

之上, 从而实现光致形变<sup>[35]</sup>。当光响应液晶弹性体纤维中掺杂的光热转换材料吸收光后, 一部分能量以光子的形式释放, 另一部分能量则转变为热能, 作用于 LCEs, 使材料温度升高到清亮点温度之上,

从而实现弹性体的光致形变。

### 2.5.2.1 基于碳基材料光响应液晶弹性体纤维

碳基材料主要是指炭黑、石墨烯及 CNTs。在适宜波长光的照射下,位于碳纳米材料  $sp^2$  杂化轨道上的电子从基态跃迁到激发态,激发碳纳米晶格的扩增振动产生热量<sup>[35-37]</sup>。由于其良好的力学性能、导电性及光学性能,用量非常少的碳基材料作为光热层的驱动器受到了人们越来越多的关注。CNTs 具有光热活性<sup>[38]</sup>,可以吸收不同波长的光且光热转换效率较高,将获得的热能快速转移到复合液晶弹性体纤维上,可实现有效的光热驱动。LIU 等<sup>[39]</sup>采用挤压工艺制备了一种 LCEs 复合细丝。在复合细丝中,少量 CNC 的添加促进了液晶分子沿着长丝的长轴取向排列。在 LCEs 基体中引入质量分数高达 2% 的 CNTs,大大提高了纤维的力学性能和驱动速率,其杨氏模量达到 40 MPa,热响应时间在 10 s 以内。虽然 CNC 的加入极大地缓解了 CNTs 的团聚现象,但纤维的热响应灵敏度受到了一定的影响。YU 等<sup>[40]</sup>通过涂层法制备了一种核壳型 CNTs@LCEs 复合纤维致动器。在近红外光的照射下,纤维可以向任意方向发生向光性弯曲,举起超过自身质量 4600 倍的载荷,并可以模拟人工肌肉来控制感知肘部及抓手动作。HU 等<sup>[41]</sup>制备了一种自缠绕液晶弹性体纤维致动器,该纤维具有高收缩和高应力、机械鲁棒性(超过 1000 个光变形循环没有明显疲劳)等特点,在光刺激下可以实现弯曲、扭曲、卷曲等驱动变形,而且制备方法简单、便捷,为其发展为高性能的人工肌肉提供了可能性。YANG 等<sup>[42]</sup>受向日葵面向太阳的启发,开发了一种具有光跟踪和自适应能力的光致 MXene 增强软管驱动器。该致动器具有全方位自定向能力,能够在 3D 空间的所有顶角和方位角中对光快速感应、连续跟踪。

### 2.5.2.2 基于贵金属材料光响应液晶弹性体纤维

贵金属材料主要是指金、钯、银纳米颗粒等,贵金属的光热转换特性来源于材料内部具有许多热转换的可移动电子,具有独特的等离子体共振效应。当入射光的频率与金属中离域电子振荡频率相匹配时,电子会被激发产生共振,振动的电子由于阻尼作用将动能转变为热能,从而作用于 LCEs<sup>[43]</sup>。ZHANG 等<sup>[44]</sup>报道了一种纳米银/液晶弹性体纳米纤

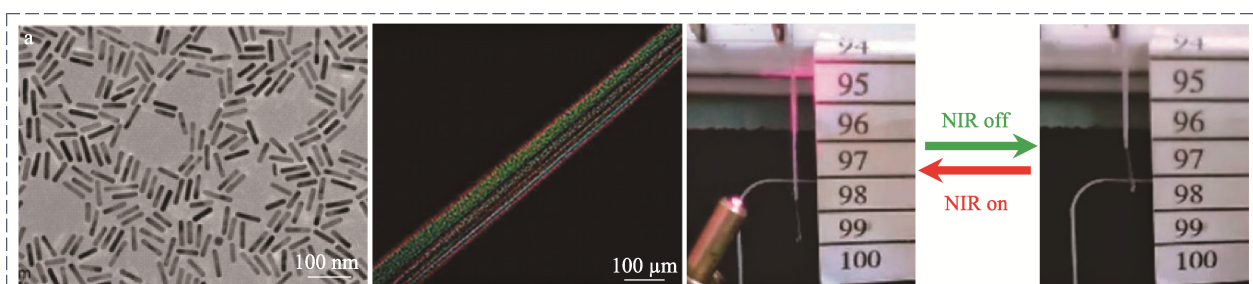
维复合材料,通过溶剂交换工艺策略,将银纳米颗粒掺杂到单畴聚硅氧烷基 LCEs 中。利用银纳米粒子的表面等离子体共振效应,将光能转化为热能,实现了 LCEs 的光热机械驱动。该纳米银/液晶弹性体纳米复合材料在光照下展现出优异的光热驱动性能,如响应灵敏,驱动便捷等,使其在智能驱动领域展现出广阔的应用前景。YANG 等<sup>[45]</sup>采用三步硫醇点击化学法制备了一种新型的近红外光响应金纳米棒/液晶弹性体复合纤维,研究表明,由于金纳米棒显著的光热效应,在金纳米棒负载量(质量分数为 0.09%) 较低的情况下,复合纤维在受到近红外光刺激时仍能显示出较大的驱动形变(图 7a)。

### 2.5.2.3 基于有机材料光响应液晶弹性体纤维

有机光热转换材料具有良好的生物相容性、可降解性且吸收范围易于调控,其中包括有机小分子染料、有机高分子材料、共轭聚合物等<sup>[43]</sup>。YE 等<sup>[46]</sup>将偶氮苯染料掺杂到聚甲基丙烯酸甲酯纤维中,研究表明,光学效应的主要机制是光热异构化,而不是直接的光异构化。LIU 等<sup>[47]</sup>通过两步非环烯炔易位聚合交联方法,合成了一种含有噁吩-克酮酸菁分子能实现近红外吸收功能的主链型液晶弹性体。该液晶弹性体分子链中的噁吩-克酮酸菁分子既可以产生近红外光热转换效应,又可以作为聚合物网络中的交联剂,这种方法为 LCEs 的合成提供了一种两步法非环烯炔易位聚合交联的新思路(图 7b 和 c,其中,ADMET 为无环二烯炔易位)。WANG 等<sup>[48]</sup>提出了一种双组分聚硅氧烷液晶弹性体纤维致动器的制备策略,通过该策略合成了一种模拟植物卷须复合材料,通过调控光源波长(紫外与近红外)来实现两种不同的三维可逆转换(弯曲与手性扭曲),该材料在新型控制装置中具有广阔的应用前景。

## 2.6 多重响应液晶弹性体纤维

在纳米复合纤维材料中,CNTs 不仅具有机械增强、导热导电的作用,还能作为 LCEs 的取向排列层。KIM 等<sup>[9]</sup>通过控制 CNTs/LCEs 复合纤维材料中 CNTs 层的方向、位置和数量,构建出对可见光或电流做出响应的程序化、图案化致动器。LIU 等<sup>[49]</sup>通过巯基光加成的方法将多刺激反应的四芳基琥珀腈(TASN)发色团引入到 LCEs 网络中,制备了一种 TASN/LCEs。



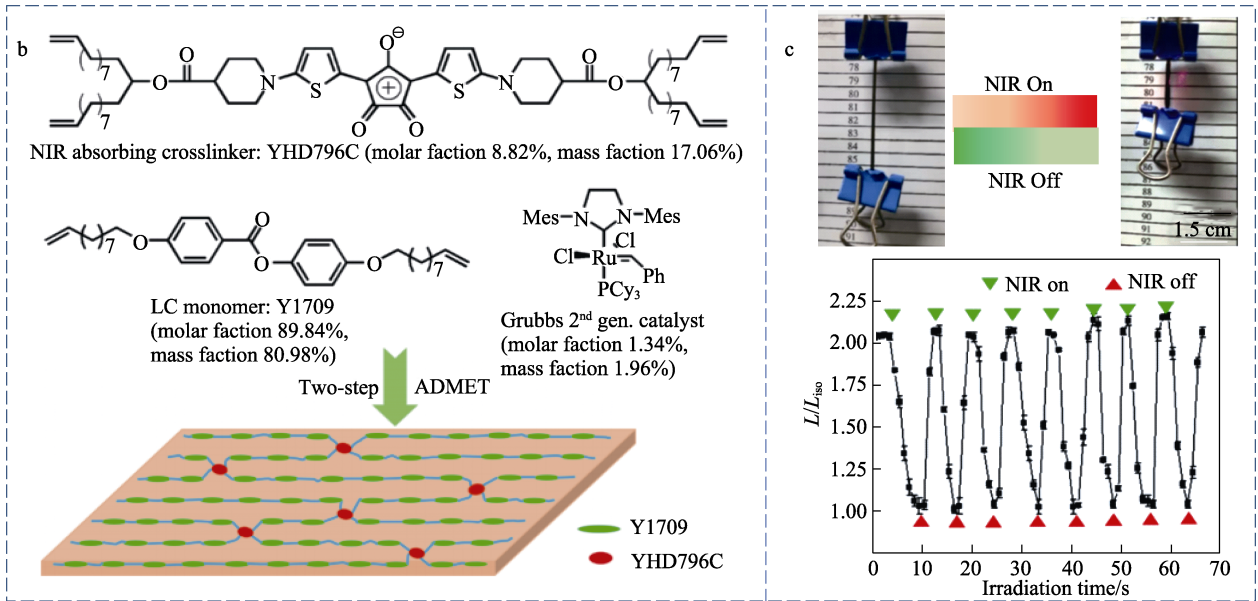
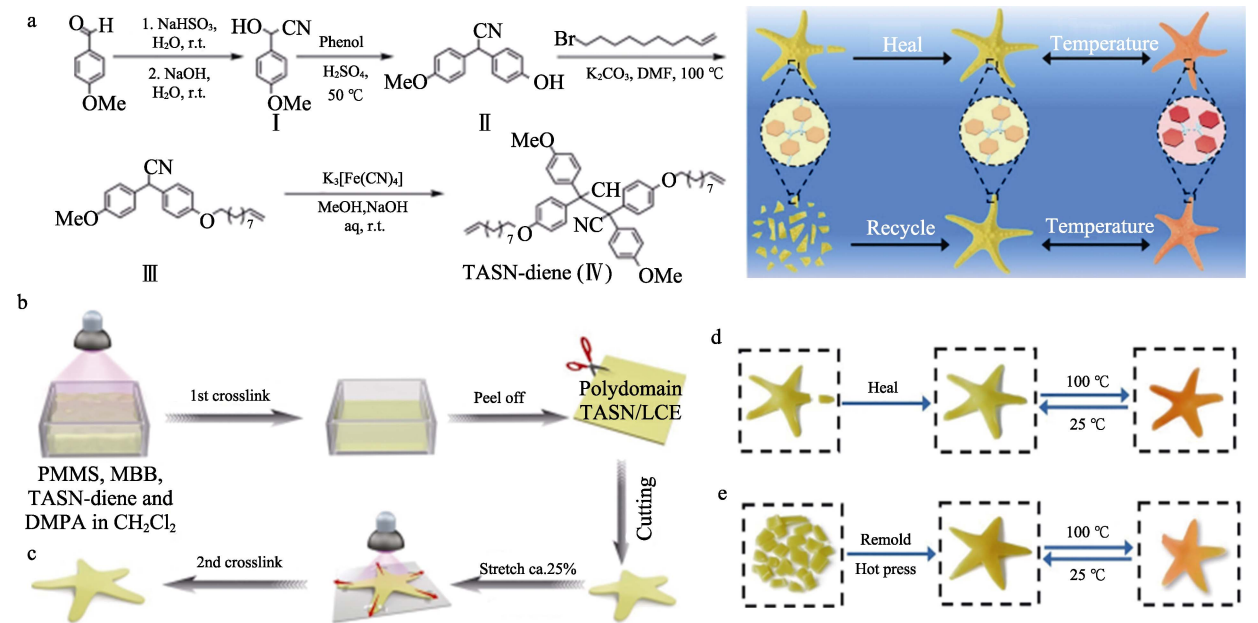


图 7 金纳米棒/液晶弹性复合纤维的偏光显微镜、透射图及其在红外光下的驱动变形 (a)<sup>[45]</sup>; 噻吩-克酮酸菁/液晶弹性体的分子构成 (b) 及其在红外光刺激下的驱动变形实物图、驱动率变化折线图 (c)<sup>[47]</sup>  
 Fig. 7 Polarizing microscope and transmission images as well as driving deformation of gold nanorods/liquid crystal elastomer composite fiber under infrared light (NIR) (a)<sup>[45]</sup>; Chemical composition of thiophene-croconaine/liquid crystal elastomer (b) and its physical diagram of actuation deformation, broken line diagram of driving rate change under NIR stimulation (c)<sup>[47]</sup>

获得的 TASN/LCEs 软致动器不仅在热、机械压力作用下表现出可逆的形状变形和可逆的变色行为, 而且显示出良好的自愈合、重复循环使用特性。TASN 及其衍生物是一系列动态共价机械发色团, 它们在外部机械刺激下可以产生亚稳态有机发光碳

自由基, 将 TASN 用两个末端乙烯基功能化, 可以同时发挥交联、变色和自愈的作用, 并将可逆的形状变形、连续运动、颜色伪装和自愈功能带入模拟海星的软执行器中 (图 8)。



a—交联剂 TASN-二烯的合成方案; b—星形 TASN/LCEs 软致动器的制备方案示意图; c—海星形致动器的自愈和循环使用示意图; d、e—分别表示人造海星经过部分自愈合和完全重构处理后, 在温度刺激下显示出可逆的颜色变化及形状变形。其中, DMF 为 *N,N*-二甲基甲酰胺; PMMS 为聚(3-巯基丙基甲基硅氧烷); MBB 为 4-甲氧基苯基 4-(1-丁烯氧基)苯甲酸酯; DMPA 为 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮

图 8 TASN/LCEs 软致动器制备过程及形状变形示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of TASN/LCEs soft actuator preparation process and shape deformation<sup>[49]</sup>

### 3 液晶弹性体纤维在智能响应领域的应用

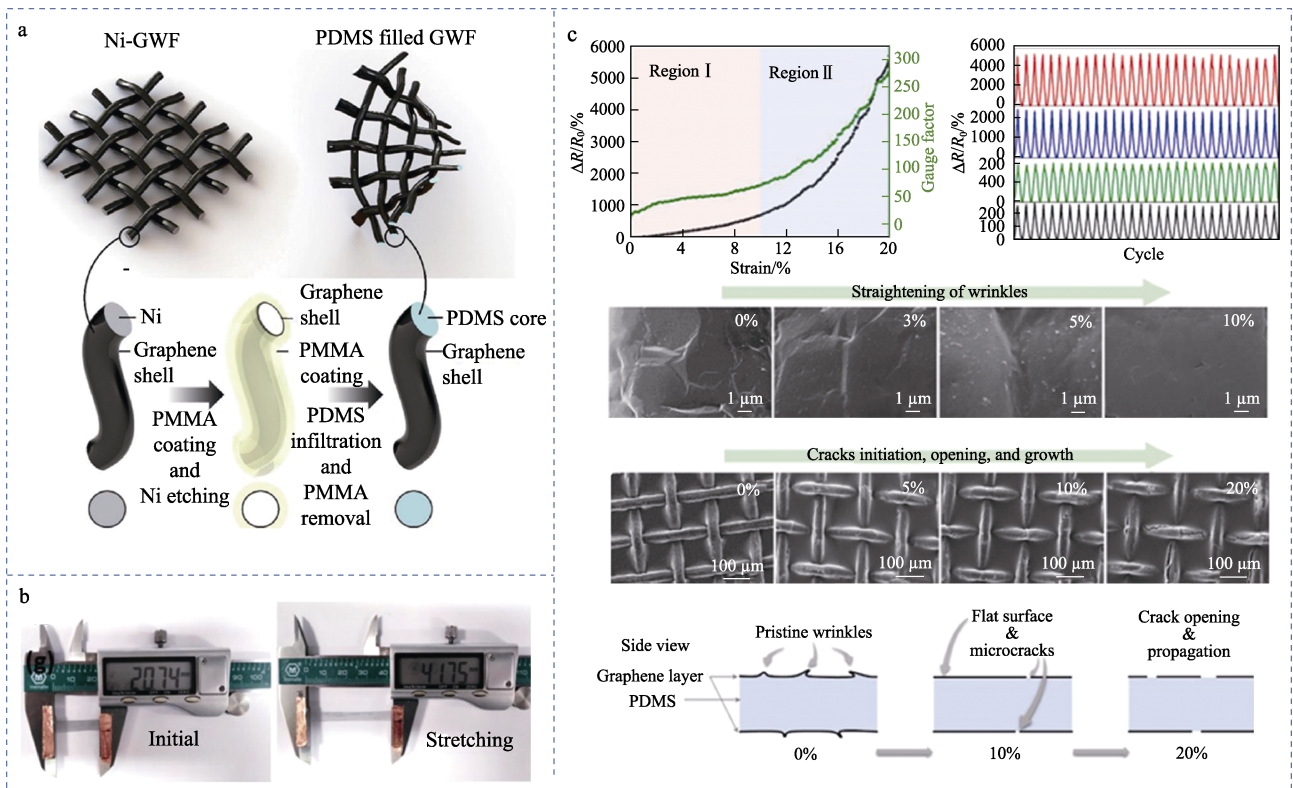
LCEs 是一种轻度交联具有各向异性的聚合物网络，同时兼具弹性体和液晶的特性。该材料的热致有序-无序转变特性可以产生较大的应变和可逆的形状变化。一些功能填料的引入使 LCEs 具备对光、电、磁、湿度等外界刺激的响应能力。近年来，众多研究学者采用干法纺丝、湿法纺丝、静电纺丝、3D 打印等技术开发了多种功能性液晶弹性体纤维，纤维具有的柔韧性和可编织特性将更多智能特性（如导电性和生物传感）整合到单一纤维中，使其在柔性传感器、人工肌肉、软体机器人、可穿戴等智能驱动领域显示出巨大的应用潜力。

#### 3.1 柔性传感器

柔性传感器具有高灵敏性和可拉伸特性，是柔性软体电子器件的重要组成部分，其原理主要为：将体系中能量进行合理转换，从而实现信息的快速传递<sup>[50]</sup>。将各种传感器集成于复合材料中，使其表现出智能化和信息化，以便应用到不同的领域，如肌电图和脑电图的信息传感、热电耦合材料的温度传感、集成发光元件复合材料的生物光子传感、形变敏感聚合物的运动感知等，而且在上述运动中可

以与肌电图传感相结合，以感知肌肉适应性。

LUO 等<sup>[51]</sup>制备了一种集成压力和张力传感功能的 LCEs 传感器。液晶的引入不仅改善了多壁碳纳米管在聚二甲基亚硅氧烷中的团聚现象，而且降低了柔性电阻传感器的杨氏模量。该传感器不仅显示了大幅应变（140%）下良好的拉伸传感特性，还具有优异的疏水性，有助于其在复杂环境下工作。LCEs 在施加机械力后立即表现出分子重新取向和光学性质的变化，然而，由于 LCEs 内在的黏弹性，撤除外力后其致动变形恢复相对缓慢，这个过程被称为蠕变恢复。相应地，LCEs 的光学性能也恢复缓慢，这往往限制了 LCEs 在传感器中的应用，因此如何调控宏观形变和微观分子取向<sup>[52]</sup>成为当前的研究热点之一。ZADAN 等<sup>[53]</sup>将 LCEs 与柔软可伸缩的热电材料相结合，制备了具有电控制驱动、主动冷却和热电转换功能的传感器。热电层由嵌入在 3D 打印 LCEs 基体中的半导体组成，并与共晶镓-锡液态金属相互连接在一起。复合层两侧覆盖均匀取向的 LCEs，通过冷热交替实现循环弯曲驱动。LIU 等<sup>[54]</sup>提出了一种高灵敏度、透明、可穿戴的应变传感器，由可拉伸石墨烯编织而成，用于监测人类生理信号（图 9）。



注：Ni-GWF 为镍-石墨烯编织织物；PDMS filled GWF 为聚二甲基硅氧烷/石墨烯编织织物；PMMA 为聚(甲基丙烯酸甲酯)

图 9 石墨烯编织织物 (E-GWF) 制造工艺示意图 (a); E-GWF 拉伸到最大应变 >100% 时的光学图像 (b); E-GWF 传感器的特性及其在拉伸应变作用下的传感机制示意图 (c)<sup>[54]</sup>

Fig. 9 Schematic diagram of fabrication procedure of graphene woven fabric (E-GWF) (a); Optical image of E-GWF when the maximum strain exceeding 100% (b); Schematic diagram of characteristics of E-GWF sensor and its sensing mechanism under tensile strain (c)<sup>[54]</sup>

功能性液晶弹性体纤维制成的传感器不仅具有占地面积小、质量轻、生产成本低、高柔韧性和透气性, 而且在室温下无需电源即可完全操作, 不需要借助其他仪器仅通过简单的肉眼便可监测数据信息, 这使传感器/检测器在电子皮肤、健康监测、可穿戴领域极具吸引力。

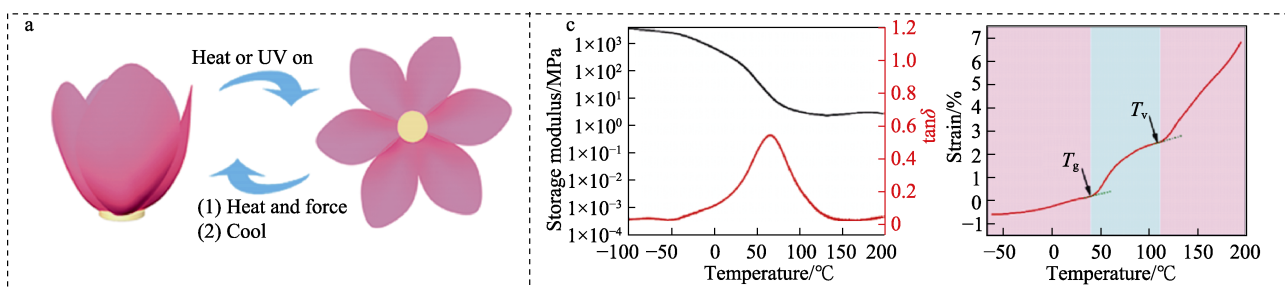
### 3.2 自振荡系统

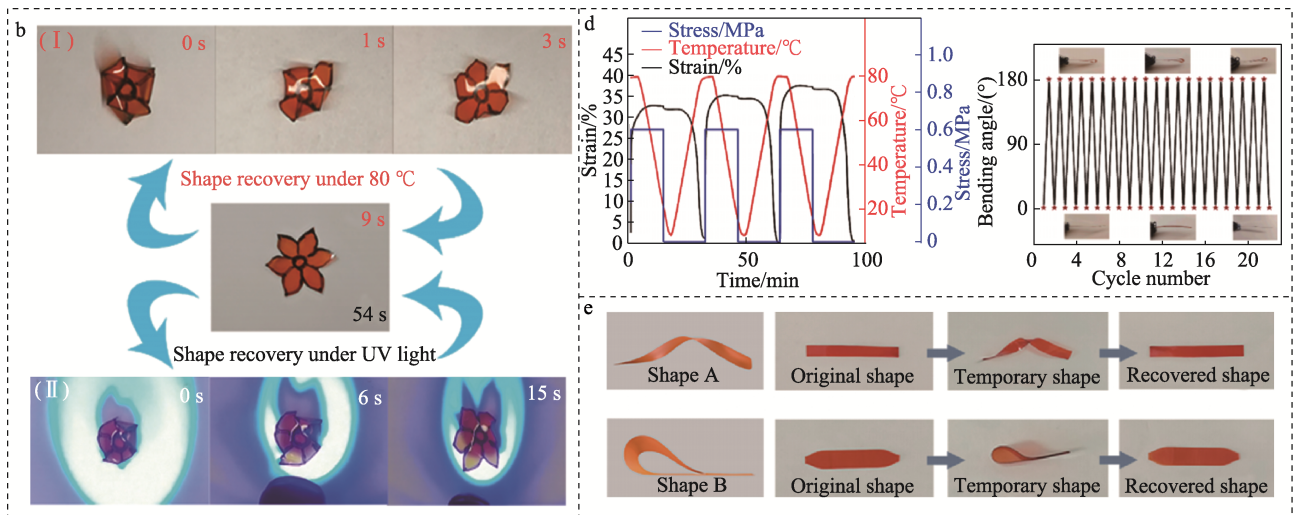
自振荡是一种由外部稳态刺激触发的周期性运动现象, 其运动过程直接从环境中获取能量进行自清洁或自驱动, 具有自主性和设备便携性的优点。自振荡运动现象一般基于响应材料, 如 LCEs、水凝胶等, 对于这些响应材料, 研究人员已经提出可通过自屏蔽机理、化学反应和变形之间的耦合机理、液滴蒸发的多过程耦合机制等维持自振荡运动。LIANG 等<sup>[55]</sup>提出了关于 LCEs 摆动的非线性动力学模型, 指出 LCEs 在恒定光照条件下, 周期性纵向收缩和松弛可以触发自振荡, 且自振荡可以通过光强、光入射角度、初始角速度、阻尼系数、重力加速度、收缩系数进行调控。GAN 等<sup>[56]</sup>提出了一种由 LCEs 组成的自振荡弹簧致动器。弹簧振子的振动有两种运动状态, 即振荡状态和静态状态。在稳定的光照下, 由于 LCEs 光纤的光驱动变形与其自身运动之间的耦合, 弹簧振荡器的振动可以持续进行。DU 等<sup>[57]</sup>提出了一种基于遮蔽机制的光动力 LCEs 弹簧振荡器, 其在多畴 LCEs 牵伸定型为单畴 LCEs 的过程中, 利用少量胶水在纤维表面涂上遮光涂层, 得到带有自遮光效果的光动力 LCEs 弹簧振荡器, 并讨论了收缩系数、阻尼系数、光线强度、弹簧常数、重力加速度、初始条件对弹簧振荡运动的影响。WANG 等<sup>[58]</sup>通过模板法开发了一种具有扭曲排列的 LCEs 加捻纤维, 当纤维受到热刺激时, 呈现出出色的自振荡和旋转性能。研究表明, 上述纤维致动器可将热能高效转化为电能, 经测试发现, 其产生的感应电压最高可达 9.4 V。自振运动可以通过从稳定的环境中收集能量来补偿阻尼耗散的能量维持自身的运动, 在信号传感器、自维持器、智能机器人等方面具有潜在的应用前景。

### 3.3 仿生

自然界中黄瓜藤蔓在阳光的刺激下扭曲攀爬, 变色龙在周围环境发生变化时自身颜色也随之变化, 捕蝇草在生物触碰之后会逐渐闭合, 这一系列的自然现象都为智能驱动的发展提供了新的思路。

JIANG 等<sup>[59]</sup>采用湿法 3D 打印与冷冻干燥技术相结合的方法制备了一种仿生 LCEs。该方法不需要加热或光固化, 在溶剂和非溶剂双向扩散过程中, 凝固浴的氧化剂促进预聚物油墨中多余的硫醇基团发生氧化偶联反应, 形成液晶网络, 保证 3D 结构的持续固化, 且构建了 LCEs 基仿生海星和仿生手, 展示了 LCEs 出色的可逆形状变化和可编程特性。WANI 等<sup>[60]</sup>基于液晶弹性体纤维设计了一种光驱动的捕蝇器, 其工作原理为捕蝇器利用光反馈来触发机械运动。该设计以光响应液晶弹性体为基础, 将其置于光纤的尖端位置, 作为能量源并用作感应环境的非接触式探头。当物体进入视野并产生足够的光学反馈时, LCEs 会向物体弯曲, 将其最终捕获。NI 等<sup>[61]</sup>采用磁场取向和软光刻技术, 构建了一种沿蜂窝高度进行液晶取向的蜂窝状 LCEs 驱动器。这种同性排列使其在蜂窝处高度收缩, 六边形的孔径在温度变化时能够自发膨胀收缩。为了解决 LCEs 的适应性和可循环性, 在 LCEs 中引入了一些新的化学交联, 如硼酯交换反应、二硫化物转化反应、可逆加成断裂链转移反应和硅氧烷交换反应。TANG 等<sup>[62]</sup>提出了基于偶氮苯发色团和动态二硫键的自愈合仿生智能驱动器。基于 LCEs 制造了一系列具有单一或复合动态三维结构的驱动器, 该驱动器能够进行双刺激响应和复杂的“仿生”运动, 如花朵的绽放、抓握和松开等 (图 10, 其中,  $T_v$  为地形转变温度)。此外, 这些柔性驱动器显示出令人着迷的特性, 例如: 高鲁棒性、出色的弹塑性形状记忆特性、易于重构和自愈。在实际生活中, 自然界中部分动植物在外界光、热、电、磁、湿度等多种刺激下表现出良好的智能显示和驱动性能, 基于液晶弹性体纤维的可逆形变和易于编程特性, 通过模仿自然界生物的智能调控行为, 致力于开发多种新





a—仿生花形驱动器的热或光驱动示意图；b—仿生花形执行器在加热或紫外线照射下的关闭和开花；c—V-LCE ( Vitrimer liquid crystal elastomer ) 的热机械性能图；d—V-LCE 的弹性形状记忆驱动图；e—不同形状 V-LCE 材料的驱动记忆特性实例

图 10 自愈仿生智能驱动器及其驱动过程示意图<sup>[62]</sup>

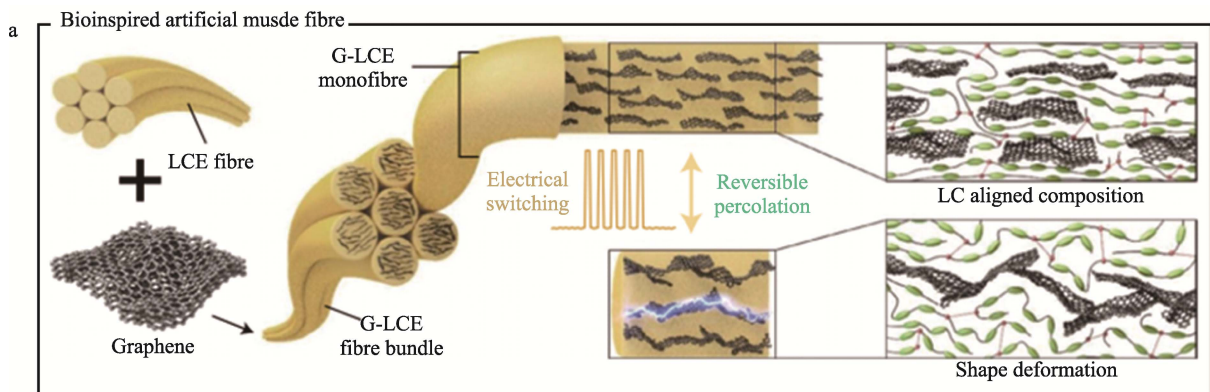
Fig. 10 Schematic diagram of self-healing bionic intelligent driver and its driving process<sup>[62]</sup>

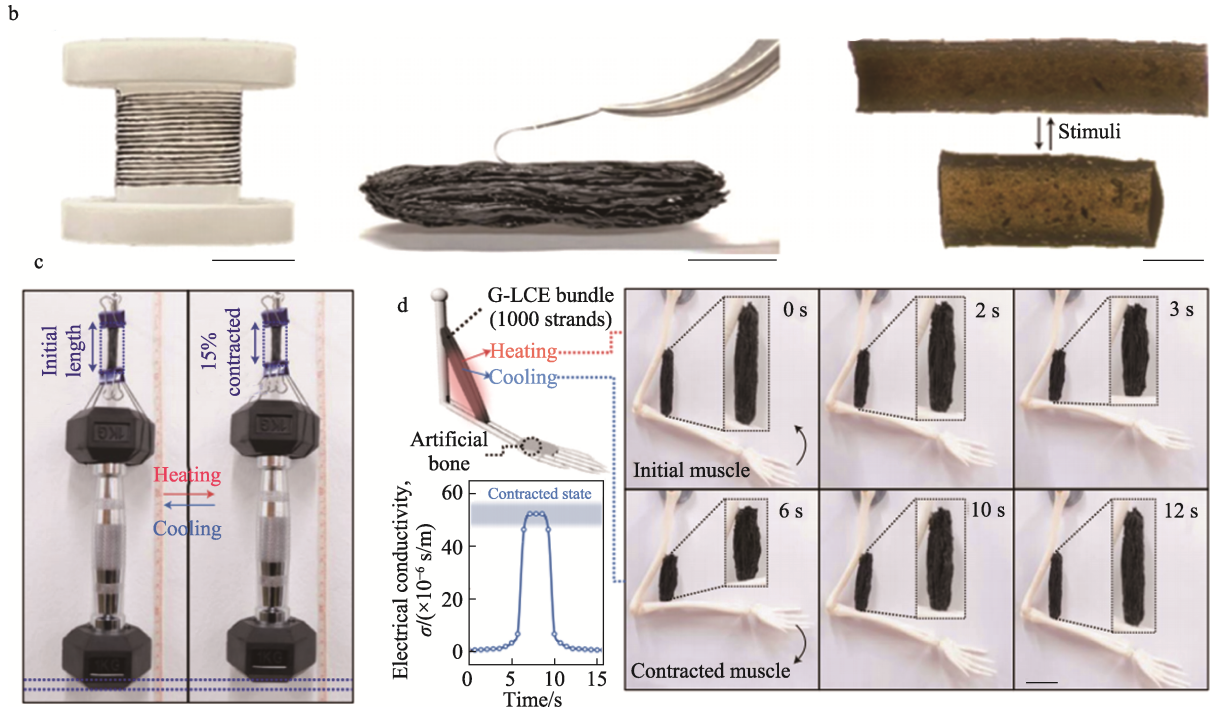
型智能调控性材料，这些材料能够持续地与外界环境变化相互作用，并实现自我调节。

### 3.4 人工肌肉

肌肉是天然的软执行器，人体肌肉（骨骼肌、平滑肌和心肌等）能够在接收到神经中枢的信号刺激后进行伸展、收缩等多种变形的复杂生物功能<sup>[63]</sup>。例如：二头肌可以通过收缩来提起重物，血管可以通过蠕动来运输血液，心脏可以通过收缩和扭转来泵送血液。为了使人体运动模式的多样性和灵活性应用于机器，研究者一直在尝试开发人工肌肉。采用液晶弹性体纤维模拟人工肌肉的构思，是源于纤维与自然肌肉的组织方式具有相似性。研究表明，液晶基元和聚合物主链的取向顺序是沿纤维轴向排列的，因此，液晶弹性体纤维在受到外界刺激时将产生轴向收缩，类似于自然肌肉运动过程<sup>[64]</sup>。WANG 等<sup>[65]</sup>通过模拟心脏心肌纤维的结构，将液晶弹性体纤维空间排列在一个弹性体中，构建人工心肌，并研究了其变形行为和泵送功能。但制备的液晶弹性

体纤维在 60 °C 左右时开始收缩，120 °C 时纤维下降到初始长度的 60%，限制了其在人体中的应用。LIU 等<sup>[66]</sup>提出了一种聚多巴胺涂层 LCEs 和低熔点合金（LMPA）的同心管形式的多功能人造肌肉。其中，外层 LCEs 用于可逆收缩和恢复（即肌肉功能）；采用凝固状态的内层 LMPA 进行变形锁定，熔融状态的 LMPA 进行角度变化监测，检测阻力变化。WANG 等<sup>[67]</sup>设计了一种由硬材料和软材料组成的复合液晶弹性体纤维。该机器人将 LCEs/CNTs 复合纤维材料作为其人工肌肉，具有很高的变形能力，在光的照射下可以精确控制其在不同地形上沿不同路径移动，具有很强的载荷能力。KIM 等<sup>[68]</sup>采用熔体纺丝工艺制备了一种具有热力学驱动的可逆纳米级纤维软驱动器，通过在 LCEs 中添加石墨烯填料赋予纤维较强的机械性能和高导热性（图 11）。人造肌肉纤维材料具有较好的柔韧性、高变形能力且驱动性能良好等优点，可广泛应用于软体机器人、假肢及生物医学设备的设计开发研究中。





a—具有可逆渗透的形状变形机制的石墨烯液晶弹性体纤维 (G-LCE) 复合纤维示意图; b—G-LCE 人工肌肉纤维的动物组织样 1000 束捆绑结构图; c—人工肌肉束热驱动实物图; d—附着在一个人工人体关节之间的动物组织样人工肌肉束的可逆驱动以及相应的电导率变化

图 11 人工肌肉纤维<sup>[68]</sup>

Fig. 11 Human-muscle-like artificial muscle fiber<sup>[68]</sup>

### 3.5 软体机器人

实现可控致动、变形锁定<sup>[69]</sup>、自感知与生物体相容性的集成一直是机器人领域研究的巨大挑战,在实际应用中目前仍以传统刚性机器人占主导地位,通过使用高精度传感器精确控制复杂运动,刚性结构可以承受较大载荷工作;但是,在使用中会因滑轮、轴承、齿轮或皮带等原因而增加自身的冗余度或复杂性,而且可能因惯性和摩擦机制的不良影响在人机交互过程中带来安全风险。与刚性机器人相比,软体机器人具有一些独特的优势,例如:更好的环境适应性、简单的结构和安全的人机交互。由于光可以易于远程精确控制,关于光控软体机器人的研究日益增多。然而,现有光驱动方式比较单一,如滚动、爬行,且承载能力有限。单个机器人的多模态运动可以提高其在复杂环境中的适应性。自然界中许多软体动物依靠自身肌肉的蠕动进行缓慢的爬行,而像螳螂、蚂蚱这种昆虫则可以通过身体的肌肉收缩而产生弹射能量进行快速的跳跃。AHN 等<sup>[70]</sup>根据蠕虫的爬行运动设计了一个拱形的 LCEs 软体机器人。该机器人可以在地面爬行,穿过约自身身高 25% 的一个通道或者跳过一个屏障,在光照射下,其也会变形成为一个弹簧-电机-锁存系统闭环,逐渐储存弹性能量,突然释放时可快速跳过墙或台阶,跳跃距离约为其体长的 8 倍,跳跃高度

约为其体高的 5 倍。ZHANG 等<sup>[71]</sup>采用纳米级石墨和聚偏氟乙烯的复合层与氧化石墨烯结合制备了一种湿度-光双响应的软体机器人。本课题组开发了一种将导电液态金属 (LM) 和形状变形液晶网络 (LCN) 集成为可编程多功能的软体机器人<sup>[72]</sup>,其结合了 LCN 的可逆形状变形特性和 LM 的光热导电特性,实现了软体机器人光/电双驱动。为了赋予软体机器人更先进的功能,通常需要更多的额外组件和复杂的控制系统。将多种功能集成到一个简单的单元中,可简化设备,促进软体机器人的小型化和便携性<sup>[73]</sup>。在各种功能中,驱动和传感能力是软体机器人的两个重要基础。驱动使软体机器人能够在外界的刺激下移动变形,而感知使控制器通过分析各种反馈信号来了解材料内部和外部的情况。驱动和感知的结合有助于软体机器人与外界环境的互动。

## 4 结束语与展望

LCEs 是一种结合了液晶的各向异性和轻度交联聚合物熵弹性的独特材料。与传统的形状记忆材料相比, LCEs 因良好的灵活性、各向异性和可逆的形状响应特性成为柔性传感器、可穿戴、软体机器人、人工肌肉等的理想材料。本文总结了近年来关于液晶弹性体纤维复合材料在智能驱动领域的研究进展,探讨了基于热、电、磁、湿度、光等多种响

应驱动方式的 LCEs 的优点及进展, 阐明了其内在驱动机理, 但仍存在一些需要改善的问题。众所周知, LCEs 高的制备成本及存在的一定缺陷力学性能极大地限制了其在实际生产中的应用。液晶弹性体纤维作为 LCEs 的一种常见存在形式, 由于纤维内液晶基元取向度高, 对各类型刺激响应更为灵敏, 且具有良好的可编程特性和优异的机械强度, 其已在实际应用中展现出广阔的应用前景。然而, 大多数的液晶弹性体纤维都是热致变形的, 很难实现真正意义上的多刺激反应和远程控制, 如光、电驱动等。目前, 研究主要集中在各种功能纳米填料(如光热、电热、磁热材料等)的物理掺杂上; 但由于功能填料在 LCEs 基体中的分散性较差, 且填料-基体之间的相互结合作用较弱, 复合材料不可避免地会发生相分离, 从而影响驱动器、传感器等的驱动传感性能。纤维基 LCEs 致动器能够响应外部刺激进行可逆、大规模、可编程变形, 在人工肌肉、仿生和可穿戴设备等许多应用中具有巨大潜力, 但其有限的自由度、单个执行器中的形状转换模式较少、难以兼具较大的驱动形变和优异的机械性能、缺乏规模化制造方法等问题都严重限制了其工程化应用。虽然对驱动器和传感器应用的探索在下一代可穿戴和智能驱动设备的设计和制造中发挥着重要作用, 但若想完全集成基于 LCEs 的智能系统仍有很长的路要走。总而言之, 为了使液晶弹性体纤维复合材料在智能驱动领域研究能从探索实验走向实际生产应用, 仍需要研究者在现有体系不断深挖的同时, 继续寻找新的制备策略来拓宽研究道路。

#### 参考文献:

- [1] GHAHREMANI H M, LATIFI M. Overview of wearable electronics and smart textiles[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2016, 108(4): 631-652.
- [2] SUN D D, ZHANG J Z, LI H P, *et al.* Toward application of liquid crystalline elastomer for smart robotics: State of the art and challenges[J]. *Polymers*, 2021, 13(11): 1889.
- [3] 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.
- [4] SHANG Y Y, WANG J X, IKEDA T, *et al.* Bio-inspired liquid crystal actuator materials[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(12): 3413-3428.
- [5] CRESTA V, ROMANO G, KOLPAK A, *et al.* Nanostructured composites based on liquid-crystalline elastomers[J]. *Polymers*, 2018, 10(7): 773.
- [6] WANG Z J, GUO Y B, CAI S Q, *et al.* Three-dimensional printing of liquid crystal elastomers and their applications[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(5): 3153-3168.
- [7] FINKELMANN H, KOCK H J, REHAGE G. Die makromolekulare chemie[J]. *Rapid Communications*, 1981, 2(4): 317-322.
- [8] WANG H M, YANG Y, ZHANG M C, *et al.* Electricity-triggered self-healing of conductive and thermostable vitrimer enabled by paving aligned carbon nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14315-14322.
- [9] KIM H, LEE J A, AMBULO C P, *et al.* Intelligently actuating liquid crystal elastomer-carbon nanotube composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(48): 1905063.
- [10] SHARMA A, LAGERWALL J P F. Electrospun composite liquid crystal elastomer fibers[J]. *Materials (Basel)*, 2018, 11(3): 393.
- [11] NOCENTINI S, MARTELLA D, WIERSMA D S, *et al.* Beam steering by liquid crystal elastomer fibres[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(45): 8590-8596.
- [12] KRAUSE S, DERSCH R, WENDORFF J H, *et al.* Photocrosslinkable liquid crystal main-chain polymers: Thin films and electrospinning[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28(21): 2062-2068.
- [13] OHM C, MORYS M, FORST F R, *et al.* Preparation of actuating fibres of oriented main-chain liquid crystalline elastomers by a wet spinning process[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(8): 3730.
- [14] HE Q G, WANG Z J, WANG Y, *et al.* Electrospun liquid crystal elastomer microfiberactuator[J]. *Science Robotics*, 2021, 6(57): eabi9704.
- [15] LIN X Y, SAED M O, TERENTJEV E M. Continuous spinning aligned liquid crystal elastomer fibers with a 3D printer setup[J]. *Soft Matter*, 2021, 17(21): 5436-5443.
- [16] KOTIKIAN A, SAED M O, TERENTJEV E M. Study on 4D printing of liquid crystal elastomers process and properties[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2021, 57(7): 5436-5443.
- [17] KOTIKIAN A, MORALES J M, LU A. Innervated, self-sensing liquid crystal elastomer actuators with closed loop control[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(27): e2101814.
- [18] ROACH D J, YUAN C, KUANG X, *et al.* Long liquid crystal elastomer fibers with large reversible actuation strains for smart textiles and artificial muscles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(21): 19514-19521.
- [19] CUI Y, YIN Y F, WANG C J, *et al.* Transient thermo-mechanical analysis for bimorph soft robot based on thermally responsive liquid crystal elastomers[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2019, 40(7): 943-952.
- [20] JIN B J, LIU J Q, SHI Y P, *et al.* Solvent-assisted 4D programming and reprogramming of liquid crystalline organogels[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(5): e2107855.
- [21] AGRAWAL A, CHEN H Y, KIM H, *et al.* Electromechanically responsive liquid crystal elastomer nanocomposites for active cell culture[J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(12): 1386-1390.
- [22] SUN J H, WANG Y P, LIAO W, *et al.* Ultrafast, high-contrast electrothermal-driven liquid crystal elastomer fibers towards artificial muscles[J]. *Small*, 2021, 17(44): e2103700.
- [23] ZHANG S (张帅), YANG Y (杨洋), JI Y (吉岩), *et al.* Research progress of magnetically responsive liquid crystal elastomer materials[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学)*, 2016, 5(12): 1386-1390.
- [24] HERRERA-POSADA S, MORA-NAVARRO C, ORTIZ-BERMUDEZ P, *et al.* Magneto-responsive liquid crystalline elastomer nanocomposites as potential candidates for dynamic cell culture substrates[J]. *Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications*, 2016, 65: 369-378.
- [25] WU Y H, ZHANG S, YANG Y, *et al.* Locally controllable magnetic soft actuators with reprogrammable contraction-derived motions[J]. *Science Advances*, 2022, 8(25): eabo6021.
- [26] KIM K, GUO Y H, BAE J, *et al.* 4D printing of hygroscopic liquid crystal elastomer actuators[J]. *Small* 2021, 17(23): e2100910.
- [27] HARRIS K D, BASTIAANSEN C W M, BROER D J. Physical properties of anisotropically swelling hydrogen-bonded liquid crystal polymer actuators[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2007, 16(2): 480-488.
- [28] ZHENG M X (郑明心), ZENG M (曾敏), CHEN X (陈曦), *et al.* Structure and application of photoresponsive deformed liquid crystal polymers[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2021, 33(6): 914-925.
- [29] BI M, HE Y F, WANG Y H, *et al.* Photo actuation performance of nanotube sheet incorporated azobenzene crosslinked liquid crystalline polymer nanocomposite[J]. *Polymers*, 2019, 11(4): 735.
- [30] PETR M, HAMMOND P T. Room temperature rapid photoresponsive azobenzene side chain liquid crystal polymer[J].

- Macromolecules, 2011, 44(22): 8880-8885.
- [31] FINKELMANN H, NISHIKAWA E, PEREIRA G G, *et al.* A new opto-mechanical effect in solids[J]. Physical Review Letters, 2001, 87(1): 015501.
- [32] DONG L G, ZHAO Y. Photothermally driven liquid crystal polymer actuators[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2018, 2(11): 1932-1943.
- [33] LIU L, POZO M D, MOHSENEJAD F, *et al.* Light tracking and light guiding fiber arrays by adjusting the location of photoresponsive azobenzene in liquid crystal networks[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(18): 2000732.
- [34] PANG X L, QIN L, XU B, *et al.* Ultralarge contraction directed by light-driven unlocking of prestored strain energy in linear liquid crystal polymer fibers[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(32): 2002451.
- [35] HAN B, ZHANG Y L, CHEN Q D, *et al.* Carbon-based photothermal actuators[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(40): 1802235.
- [36] YANG M J, YUAN Z K, LIU J, *et al.* Photoresponsive actuators built from carbon-based soft materials[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(16): 1900069.
- [37] PAN J, LIU S Y, YANG Y C, *et al.* A highly sensitive resistive pressure sensor based on a carbon nanotube-liquid crystal-PDMS composite[J]. Nanomaterials, 2018, 8(6): 413.
- [38] MARSHALL J E, JI Y, TORRAS N, *et al.* Carbon-nanotube sensitized nematic elastomer composites for IR-visible photo-actuation[J]. Soft Matter, 2012, 8(5): 1570-1574.
- [39] LIU J Q, GAO Y C, WANG H H, *et al.* Shaping and locomotion of soft robots using filament actuators made from liquid crystal elastomer-carbon nanotube composites[J]. Advanced Intelligent Systems, 2020, 2(6): 1900163.
- [40] YU Y, LI L L, LIU E P, *et al.* Light-driven core-shell fiber actuator based on carbon nanotubes/liquid crystal elastomer for artificial muscle and phototropic locomotion[J]. Carbon, 2022, 187: 97-107.
- [41] HU Z M, LI Y L, ZHAO T H, *et al.* Self-winding liquid crystal elastomer fiber actuators with high degree of freedom and tunable actuation[J]. Applied Materials Today, 2022, 27: 101449.
- [42] YANG M Y, XU Y Y, ZHANG X, *et al.* Bioinspired phototropic MXene-reinforced soft tubular actuators for omnidirectional light-tracking and adaptive photovoltaics[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(26): 2201884.
- [43] WANG M (王猛), MA D Y (马丹阳), WANG C J (王成杰). Near infrared light response liquid crystal elastomer[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2020, 32(10): 1452-1461.
- [44] ZHANG J D, WANG J, ZHAO L N, *et al.* Photo responsive silver nanoparticles incorporated liquid crystalline elastomer nanocomposites based on surface plasmon resonance[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2017, 33(5): 839-846.
- [45] YANG H, LIU J J, WANG Z F, *et al.* Near-infrared-responsive gold nanorod/liquid crystalline elastomer composites prepared by sequential thiol-click chemistry[J]. Chemical Communication, 2015, 51(60): 12126-12129.
- [46] YE X J, KUZYK M G. Photomechanical response of disperse red 1 azobenzene dye-doped PMMA polymer fiber[J]. Optics Communications, 2014, 312: 210-215.
- [47] LIU L, LIU M H, DENG L L, *et al.* Near-infrared chromophore functionalized soft actuator with ultrafast photoresponsive speed and superior mechanical property[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(33): 11333-11336.
- [48] WANG M, LIN B P, YANG H. A plant tendril mimic soft actuator with phototunable bending and chiral twisting motion modes[J]. Nature Communication, 2016, 7: 13981.
- [49] LIU Z C, BISOIY H K, HUANG Y L, *et al.* Thermo- and mechanochromic camouflage and self-healing in biomimetic soft actuators based on liquid crystal elastomers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(8): e202115755.
- [50] FENG C R, HEMANTHA R C P, JAKLI A. Ionic elastomers for electric actuators and sensors[J]. Engineering, 2021, 7(5): 581-602.
- [51] LUO M, ZHANG Y M, LUO Y X, *et al.* A tension/pressure integrated resistive sensor comprising of a PDMS-LC-MWCNT composite[J]. Sensors, 2021, 21(18): 6078.
- [52] HISANO K, KIMURA S, KU K, *et al.* Mechano-optical sensors fabricated with multilayered liquid crystal elastomers exhibiting tunable deformation recovery[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(40): 2104702.
- [53] ZADAN M, PATEL D K, SABELHAUS A P, *et al.* Liquid crystal elastomer with integrated soft thermoelectrics for shape memory actuation and energy harvesting[J]. Advanced Materials, 2022, 34(23): e2200857.
- [54] LIU X, LIU D, LEE J H, *et al.* Spider-web-inspired stretchable graphene woven fabric for highly sensitive, transparent, wearable strain sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(2): 2282-2294.
- [55] LIANG X D, CHEN Z F, ZHU L, *et al.* Light-powered self-excited oscillation of a liquid crystal elastomer pendulum[J]. Mechanical Systems and Signal Processing, 2022, 163: 108140.
- [56] GAN F H, CHENG Q B, LI K. Light-fueled self-excited vibration of a liquid crystal elastomer spring oscillator[J]. Journal of Sound and Vibration, 2022, 526: 116820.
- [57] DU C S, CHENG Q B, LI K, *et al.* A light-powered liquid crystal elastomer spring oscillator with self-shading coatings[J]. Polymers, 2022, 14(8): 1525.
- [58] WANG Y, SUN J, LIAO W, *et al.* Liquid crystal elastomer twist fibers toward rotating microengines[J]. Advanced Materials, 2022, 34(9): e2107840.
- [59] JIANG Y Y, DONG X, WANG Q, *et al.* A high-fidelity preparation method for liquid crystal elastomer actuators[J]. Langmuir, 2022, 38(23): 7190-7197.
- [60] WANI O M, CA H Z, PRIMUMAGI A. A light-driven artificial flytrap[J]. Nature Communication, 2017, 8: 15546.
- [61] NI B, LIU G Y, ZHANG M X, *et al.* Large-size honeycomb-shaped and iris-like liquid crystal elastomer actuators[J]. CCS Chemistry, 2022, 4(3): 847-854.
- [62] TANG D, ZHANG L, ZHANG X Y, *et al.* Bio-mimetic actuators of a photothermal-responsive vitrimer liquid crystal elastomer with robust, self-healing, shape memory, and reconfigurable properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(1): 1929-1939.
- [63] GRELLMANN H, LOHSE F M, KAMBLE V G, *et al.* Fundamentals and working mechanisms of artificial muscles with textile application in the loop[J]. Smart Materials and Structures, 2021, 31(2): 023001.
- [64] NACIRI J, SRINIVASAN A, JEON H, *et al.* Nematic elastomer fiber actuator[J]. Macromolecules, 2003, 36: 8499-8505.
- [65] WANG Y P, LIAO W, SUN J H, *et al.* Bioinspired construction of artificial cardiac muscles based on liquid crystal elastomer fibers[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 7(1): 2100934.
- [66] LIU H R, TIAN H M, LI X M, *et al.* Shape-programmable, deformation-locking, and self-sensing artificial muscle based on liquid crystal elastomer and low-melting point alloy[J]. Science Advances, 2022, 8(20): 1-15.
- [67] WANG Z J, LI K, HE Q G, *et al.* A light-powered ultralight tensegrity robot with high deformability and load capacity[J]. Advanced Materials, 2019, 31(7): e1806849.
- [68] KIM I H, CHOI S, LEE J, *et al.* Human-muscle-inspired single fibre actuator with reversible percolation[J]. Nature Nanotechnology, 2022, 17(11): 1198-1205.
- [69] WANG M (王猛), YANG J F (杨剑峰). Soft robot based on liquid crystal elastomer[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2022, 34(1): 168-177.
- [70] AHN C, LIANG X D, CAI S Q. Bioinspired design of light-powered crawling, squeezing, and jumping untethered soft robot[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(7): 1900185.
- [71] ZHANG Y L, MA J N, LIU S, *et al.* A "Yin"- "Yang" complementarity strategy for design and fabrication of dual-responsive bimorph actuators[J]. Nano Energy, 2020, 68: 104302.
- [72] LV P F, YANG X, BISOIY H K, *et al.* Stimulus-driven liquid metal and liquid crystal network actuators for programmable soft robotics[J]. Mater Horiz, 2021, 8(9): 2475-2484.
- [73] LIAO W, YANG Z Q. The integration of sensing and actuating based on a simple design fiber actuator towards intelligent soft robots[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 7(6): 1-9.