光致形状记忆聚合物的研究进展

张纪雯, 白永康*, 陈鑫*

西安交通大学化学工程与技术学院, 西安 710049

* E-mail: yongkangbai@sina.com; chenx2015@xjtu.edu.cn

收稿日期: 2019-09-05; 接受日期: 2019-11-11; 网络版发表日期: 2020-01-20

国家自然科学基金(批准号: 51903204, 81601606)和陕西省自然科学基金(编号: 2018JQ5210)资助项目

摘要 形状记忆聚合物(shape memory polymer, SMP)作为一种智能响应材料, 能够响应外界刺激进而改变其形状。光致形状记忆聚合物则是在形状记忆材料的基础上引入光响应官能团或者光热转换试剂, 从而实现材料的光响应性。相比于传统的形状记忆聚合物, 光致形状记忆聚合物具有响应方式简单, 且能够实现形变行为的远程控制和精确调控等优势。本文综述了光致形状记忆聚合物的研究进展, 分别介绍了形状记忆聚合物的含义、光响应形状记忆机制及两类光响应形状记忆聚合物, 并进一步阐述了其在多种领域的应用前景、存在的问题以及展望。

关键词 智能材料, 光致形状记忆聚合物, 可逆光化学反应, 光热转换效应

1 引言

形状记忆聚合物(shape memory polymer, SMP)是一种智能响应性材料, 能够在外界条件刺激下发生形状的变化, 并在一定条件下保持该暂时形状, 而当刺激条件再次施加时能够回复到原始形状(或称为永久形状)。形状记忆聚合物作为一种新兴的智能材料, 与传统的形状记忆合金相比, 具有成本低、质量轻、形变量大、易加工以及响应方式多样化等优点^[1]。由于其独特的优势, 使其能够广泛应用于各个领域, 如航空航天、生物医药、智能器件等领域^[2~5]。

形状记忆聚合物的记忆特性主要源于材料的双组成结构: 固定相和可逆相(或者称为交联点和分子开关)。其中固定相主要起记忆材料原始形状的作用, 它可以是化学交联点(热固性), 也可以是物理交联点(热

塑性)。而可逆相则是用来固定材料的暂时形状, 在材料转变温度附近发生冻结或软化, 导致其力学性能发生转变。可逆相可以是结晶态和无定形态, 因此形状记忆聚合物的开关温度 T_{trans} 既可以是熔融温度 T_m , 也可以是玻璃化转变温度 T_g ^[6]。

经典的形状记忆循环分为三个步骤: (1) 编程过程, 通常在高温时使用外力设定所需的暂时形状; (2) 储能过程, 这一阶段通过降低温度并撤去外力固定暂时形状; (3) 回复过程, 聚合物受到外界刺激回复其原始形状的阶段^[7]。图1给出了一个典型的形状记忆循环示意图。低温时, 聚合物分子链处于冻结状态, 聚合物通常表现为刚性的塑料; 当升温至转变温度 T_{trans} 以上时, 分子链运动加剧, 聚合物变成软质橡胶(或弹性体)。再施加一定外力, 聚合物宏观尺寸变化, 微观分子链构象发生改变, 体系熵降低。当降温到 T_{trans} 以下时,

引用格式: 张纪雯, 白永康, 陈鑫. 光致形状记忆聚合物的研究进展. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 1546–1562

Zhang J W, Bai Y K, Chen X. Development of light-induced shape memory polymers (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 1546–1562, doi: 10.1360/SST-2019-0316

图 1 (网络版彩图)形状记忆聚合物循环的示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the shape memory polymer cycle.

分子链活动性降低,体系被冻结,去除外力后聚合物能固定暂时形状.当温度再次升高到转变温度 T_{trans} 以上时,分子链运动加剧,体系熵增加,储存的能量被释放,分子链段回复到初始状态^[8].

形状记忆聚合物作为一种刺激响应材料,可以使用的刺激源有光、热、电、磁、化学环境等,与其他响应手段相比,以光作为刺激源具有独特的优势:(1)及时性,通过对光源的控制,可以使刺激源瞬间到达指定位置激发响应;(2)光可以长距离传播,实现远程操控形状记忆聚合物的形变行为;(3)可以通过调节光源的大小,任意控制激活局域,从而能够局部精确控制材料的形状变化;(4)近红外光可以穿透皮肤,作为体内植入材料的刺激源,精确作用于目标位置,降低对周围组织的损害^[7,9,10].基于以上优势,光响应形状记忆聚合物在自修复材料、生物医学、光致驱动器以及微图案等一些领域中具有独特的应用前景,从而引起人们的广泛关注.本文综述了光响应形状记忆材料的机理,详细介绍了基于两种不同响应机制的光致形状记忆聚合物,并阐述了该材料作为一种新兴智能材料在多种领域的应用以及未来研究的展望.

2 光致形状记忆聚合物的响应机理

为了实现材料的光响应形状记忆性能,目前常用的方法主要是向形状记忆聚合物中引入光热转换材料或者光敏官能团^[11].第一种也是最简单的方法,是通过引入光热转换材料,利用光热转换效应将材料的温度升高至其开关温度以上,从而激发材料的形状回复过程.从本质上看,这类光致形状记忆聚合物的响应机理仍属于热致形状记忆机制,只是在刺激形式上可以通过紫外光或红外光辐照间接触发材料的热致形状记忆过程,因此这类材料可被称作光热转化型形状记忆

图 2 (网络版彩图)基于光热效应或光化学反应的光致形状记忆聚合物的原理图^[7]

Figure 2 (Color online) Schematic illustration of light-triggered shape memory polymers based on either the photothermal effect or photochemical reactions^[7].

聚合物.第二种方法则主要基于聚合物网络中特殊官能团的可逆光化学反应.如图2所示,在这种机制下,光源可用于暂时形状的编程以及形状回复过程.当通过外力改变材料的暂时形状后,施加波长为 λ_1 的光使聚合物链段发生交联反应.由于该聚合物网络在变形状态形成新的交联网点,因此在撤去外力之后能够固定该暂时形状.为了回复其永久形状,则使用波长为 λ_2 的光照射,使聚合物网络发生解交联,从而实现材料的形状回复^[7],因此这类材料也可被称为光化学反应型形状记忆聚合物.

3 光响应型形状记忆聚合物的分类

3.1 光化学反应型形状记忆聚合物

利用光化学反应实现形状记忆聚合物形状的固定和回复,是指在聚合物网络结构中引入具有可逆光化学反应的基团或分子作为聚合物网络的可逆交联点,

通过可逆光化学反应实现聚合物网络的交联以及解交联过程, 从而实现材料的光响应形状记忆性能^[10]. 目前已报道的可用于制备光化学反应型形状记忆聚合物的可逆反应有可逆环加成反应、光致异构化以及金属配体相互作用等^[11].

3.1.1 可逆环加成反应

肉桂酸型基团是一种典型的光化学反应型分子, 能够在聚合物中通过环加成反应形成光控可逆共价交联点^[12]. 如图3所示, 当将带有肉桂酸基团的聚合物置于波长 $\lambda > 260$ nm的紫外光时, 两个相邻肉桂酸基团的双键能够二聚化形成环丁烷结构, 而当聚合物再次暴露于 $\lambda < 260$ nm的紫外光下时环丁烷便发生可逆断裂反应, 因此当将肉桂酸基团引入聚合物侧链时, 能够利用其光控可逆环加成反应作为聚合物网络的分子开关, 实现材料的光响应形状记忆性能^[13,14].

在这类光响应型形状记忆材料的研究中, 最早是在2005年于*Nature*上报道的一类能够通过紫外光照射实现形状记忆功能的肉桂酸基聚合物^[12]. 文章采用两种不同的制备方法将肉桂酸基团引入到聚合物网络中, 制备了一种接枝型聚合物以及一种互穿网络聚合物. 如图4(A)和(B)所示, 该类聚合物能够在 $\lambda > 260$ nm的紫外光照射下被固定成不同的暂时形状(拉伸、螺旋形), 这些新形状即使加热到50℃时也能长时间保持形状稳定, 而当暴露于波长 $\lambda < 260$ nm的紫外光时, 材料

图3 肉桂酸基团的光可逆共价交联

Figure 3 Photoreversible covalent cross-linking of cinnamate groups.

可以在室温下回复至原始形状, 其光致形状固定率及回复率分别可达36%及98%. 其形状记忆机理如图4(c)所示, 首先形状记忆聚合物在外力作用下被拉伸, 聚合物交联网络间的聚合物链便沿着外力方向发生伸展. 当将拉伸后的聚合物暴露于 $\lambda > 260$ nm的紫外光时, 光照区域的聚合物链便由于环加成作用形成新的交联网络, 因此聚合物链段的拉伸取向便被固定, 从而获得新的暂时形状. 而当用 $\lambda < 260$ nm的紫外光照射聚合物时, 光响应交联点会发生可逆断裂反应, 被固定的聚合物链便在熵驱动的作用下回复至原始形态, 从而实现材料的光响应性记忆过程^[7].

北卡罗来纳大学的Rochette和Ashby^[15]采用肉桂酸的酰氯衍生物制备了两种新型双官能团单体, 进而合成了一系列侧链含有光响应基团的聚酯氨酯形状记忆材料, 显示出良好的光和热响应形状记忆性能. 如图5所示, 在室温条件下利用302和254 nm波长紫外光的选择性照射, 便可实现材料的形状塑造及回复过程,

图4 (网络版彩图)(a) 接枝型聚合物的形状记忆过程; (b) 互穿网络型聚合物的形状记忆过程; (c) 肉桂酸酯基形状记忆聚合物光响应形状记忆机理^[7]

Figure 4 (Color online) (a) Shape memory process of grafted polymers; (b) shape memory process of interpenetrating network polymers; (c) light response shape memory mechanism of cinnamate ester-based shape memory polymer^[7].

图 5 (网络版彩图)紫外光诱导聚氨酯材料的宏观形状记忆过程示意图^[15]

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of UV-induced macroscopic shape memory process of polyurethane [15].

其光致形状固定率及回复率分别为 $(50 \pm 0.5)\%$ 和 $(91 \pm 0.9)\%$ 。同时结合其热响应形状记忆性能,该聚酯材料还能够实现双响应条件下的三段形状记忆性能,从而实现更加复杂的形状变化。

为了提高光响应型形状记忆聚合物的实际应用前景,蒙斯大学的Pilate等人^[16]选用不同结晶度的己内酯低聚物、光响应性肉桂酰胺单体以及辛二异氰酸酯作为交联剂,通过反应性挤压成型技术制备了具有光热双响应的形状记忆聚酯氨酯材料。该材料利用肉桂酰胺单体在不同波长紫外光照射下产生的可逆环加成反应,实现了材料的光响应形状记忆性能,其光致形状固定率和回复率分别为43%及27%。为了进一步提高材料的光响应性能,他们在聚己内酯链段中引入四马来酸制备出了四臂星型聚己内酯,并将其掺入聚酯氨酯中,使材料的光致形状固定率和回复率分别提高到66%和76%。

从目前这些相关研究可以看出,基于可逆环加成的光响应形状聚合物虽然可以达到较高的形状回复率(聚合物链段的熵弹性),但其光致形状固定率仍然难以达到较高的水平,这主要是由于利用光交联方式难以达到固定内应力所需的交联度,使材料在撤去外力后发生急剧的力学松弛作用,从而大大降低了材料的形状固定率。

3.1.2 可逆光致异构化分子

此类光响应形状记忆聚合物主要基于紫外光诱导

下光响应基团的顺式-反式结构转变,例如偶氮苯分子。如图6所示,偶氮苯存在两种不同的状态(顺式和反式构象),在不同波长紫外光的辐照下,可以从一种状态可逆地切换到另一种状态。当偶氮苯基团与大分子连接时两种顺反异构体之间的相互转化便可以引起聚合物材料形状的宏观变化^[17]。

四川大学的张晟团队^[18]将 β -环糊精和偶氮苯等基团引入聚丙烯酰胺侧链,制备了一种光响应形状记忆水凝胶。其光响应机制主要基于 β -环糊精和偶氮苯基团之间的相互作用:在可见光下,反式偶氮苯基团可以包含在环糊精的空腔中形成包合物并起到物理交联作用,用于固定材料的暂时形变;而在紫外光下,由于环糊精和顺式偶氮苯基团的不匹配性,发生包合物的解离,从而实现材料的光响应形状回复过程。类似地,Wen等人^[19]则是将偶氮苯基团引入液晶聚氨酯的侧链,获得了一种光热双响应的形状记忆液晶弹性体。一方面利用该液晶聚氨酯存在的两种转变温度(玻璃化转变温度和清亮点温度),使其能够实现三段形状记忆效应。另一方面如图7(a)所示,基于偶氮苯的反式顺式光致异构化,在不同波长的可见光(450和550 nm)照射下能够实现材料的光响应形状变化。

利用偶氮苯基团的光致异构化除了能够实现材料的宏观形状变化,也可以用于调控材料的微观结构。东华大学的林绍梁团队^[20]采用呼吸图法,并结合蒸汽交联和定向光控技术制备了一种含有偶氮苯基团的多孔聚合物薄膜。该材料在偏振光照射下,偶氮苯基元能够实现光取向。通过调整线性偏振光的偏振方向,聚合物

图 6 偶氮苯基团的顺反式光异构化

Figure 6 Cis-trans photoisomerization of azobenzene groups.

图 7 (网络版彩图) (a) 基于偶氮苯的宏观光驱动形状变化行为^[19]; (b)~(e) 微观光驱动形状记忆行为^[20]

Figure 7 (Color online) (a) Macroscopic light driven shape change behavior^[19]; (b)~(e) microscopic light driven shape memory behavior^[20].

薄膜的微孔可以轻易地转换成各种形状, 包括矩形、菱形和平行四边形(图7(b)). 随后, 通过热处理或紫外光辐照, 取向的聚甲基丙烯酸酯链能够回复到其原始的各向同性状态, 从而实现材料的微观光控形状记忆效应。

因此利用偶氮苯的光致异构化不仅能够实现材料从宏观乃至微观的光响应形状记忆性能, 同时还能实现材料可逆形状记忆效应, 能够进一步拓展材料在光致驱动器以及光学器件中的应用。但是从目前的研究

也可以发现, 其光致形状记忆效应一般只限于简单的形状变化, 而难以实现更为复杂的形变驱动, 需要进一步的研究和开发。

3.1.3 金属配体相互作用

金属配体相互作用作为一种光控可逆反应基团, 也可以作为形状记忆聚合物的可逆交联点, 实现材料的光响应形状记忆性能^[21]。其响应机制主要是基于金属和配体间配位作用在紫外光照下的可逆断裂: 当材料受到紫外光辐照时, 聚合物网络中的金属配位键发生断裂, 此时可借助外力使材料获得各种暂时形状, 然后在撤去光源后金属配体相互作用便重新形成, 从而实现暂时形状的固定。而当材料再次暴露于紫外光时, 金属配体相互作用发生解离, 聚合物链段释放存储的应变并回复其原始形状^[22]。

舍布鲁克大学的Li等人^[23]采用溶液浇筑法以聚环氧乙烷和聚丙烯酸为聚合物基底制备了一种形状记忆复合物, 通过表面图案化在聚合物网络中形成 Fe^{3+} /PAA配位相互作用, 然后通过控制热和光实现材料从二维到三维的可逆形状转变。图8是该体系可逆形状转变过程的机理图。首先引入 Fe^{3+} /PAA配位相互作用作为额外的交联点, 降低材料改性区域的热致松弛效应, 然后通过紫外光还原将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 导致配位相互作用的解离, 而图案化区域中的应变则可以在加热时得到释放, 使得材料能够逐渐回复其原始的平面形状, 因此利用该过程能够更加简便地实现各种复杂三维结构的构筑, 从而满足实际情况中对材料各种形状的应用需求。

图 8 (网络版彩图) PEO/PAA共混物的可逆2D-3D形状转变过程机理图^[23]

Figure 8 (Color online) The mechanism of reversible 2D-3D shape transformation of PEO/PAA blends^[23].

3.2 光热转换型形状记忆聚合物

相比于上述提及的光化学反应型形状记忆聚合物, 通过在聚合物网络中引入光热转换材料从而实现光致形状记忆效应的过程更加简单有效. 为了实现聚合物的光热响应性, 目前主要是通过向热响应形状记忆聚合物引入光热转换材料, 例如贵金属纳米材料、碳材料、稀土金属材料等. 这些材料不仅是强光吸收剂, 并且能够通过受激电子的非辐射能量衰减高效地将光能转化为热能, 提升材料内部的温度, 从而实现材料的光响应形状记忆性能^[9].

3.2.1 碳材料

碳材料作为一种传统的光热转换材料, 具有较高的光热转换率以及较宽的光学吸收带, 常见的碳材料主要包括碳纳米管、氧化石墨烯、石墨烯、炭黑等. 碳材料的光热转换机制主要源于其光子激发后的电声子耦合作用: 在受到光源辐照时, 碳材料能够吸收光子能量超过其光学带隙的光子并激发电子至激发态, 随后激发电子会将能量通过电声子耦合作用传递至晶格中, 同时产生大量的热能. 而对于不同的碳材料, 由于晶格的不同其热导率也大不相同. 金刚石、石墨烯或碳纳米管等含有完美的 sp^3 或 sp^2 晶格, 使其具有较高的热导率, 因此其光热转换效率也相对较高. 而对于无定型碳, 其热传导主要受声子在晶界或是无序结构中的散射所限, 导致其热导率相对较低^[24]. 但不论是哪种碳材料, 由于其相对优异的综合性能, 目前已被广泛用于制备各种光热响应材料.

舍布鲁克大学的Zhao等人^[25]通过将碳纳米管掺杂入甲基丙烯酸缩水甘油酯和功能化壳聚糖中制备了一种近红外光响应形状记忆可注射抗菌导电水凝胶. 实验发现该复合凝胶在近红外光照射下温升最高可达到19℃, 从而实现快速的光响应形状记忆性能. 同时通过抗菌实验证明该凝胶在近红外光照射后对黄金葡萄球菌、大肠杆菌和铜绿假单胞菌三种细菌的细菌杀灭率可达到100%, 大大提高了其在生物医学领域中的应用. 北京大学的Yu等人^[26]通过将石墨烯均匀分散到含有聚偏二氟乙烯和六氟丙烯的混合溶液中, 采用简单的浇筑法制备了一种可见光响应性形状记忆复合薄膜. 结合石墨烯的光热转换效应和聚合物基底的形状记忆效应, 使该材料可利用可见光实现可逆光驱动行为.

形状记忆材料的原始形状通常受传统的成型技术(如浇筑法、模压法等)所限, 形状较为单一, 限制了其原始形状的几何复杂性, 难以满足实际应用的需求. 为了赋予材料复杂的原始形状, 研究人员通过在热固性形状记忆材料中引入了可逆动态共价键, 利用高温条件下动态键的断裂/重组过程, 实现聚合物网络结构的拓扑重排, 使形状记忆聚合物能够实现固态条件下的形状重构, 从而任意构筑所需的原始形状^[27,28]. 西安交通大学的Bai等人^[29]通过在交联聚乙醇缩丁醛(PVB)聚合物网络中引入氧化石墨烯, 制备了一种近红外光响应形状记忆复合材料. 基于PVB与异氰酸酯之间形成可逆的氨基甲酸酯键赋予材料优异的形状记忆性能以及固态塑性, 同时利用其光热转换性能, 将光致形状记忆性能以及光致塑性引入该体系. 研究还通过应力松弛实验研究了交联密度、GO含量、催化剂含量以及温度对材料固态塑性的影响, 进而分析了光源功率、辐照时间等因素对材料的光致塑性的影响. 相比于传统的热致塑性, 利用近红外光进行材料原始形状的重塑, 不仅能够避免高温塑形操作带来的不便, 还能够利用其区域选择性实现对材料原始形状的精确调控.

3.2.2 稀土金属复合物

传统三重形状记忆材料必须按照编程程序确定的变化顺序回复其永久形状, 而如果聚合物体系能够响应不同波长, 那么按需实现材料的形状回复过程将成为可能. 南京工业大学的Fang等人^[30]通过原位聚合法将含有丙烯酸修饰的Yb(TTA)₂AAPhen和Nd(TTA)₂-AAPhen有机络合物引入聚甲基丙烯酸甲酯中, 并以乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 制备了一种能够对980和808 nm近红外光选择性响应的形状记忆聚合物. 实验证明, 复合物中有机络合物的加入提升了共聚物的耐热性, 并且基于其良好的透明性和波长选择光热响应性, 由该材料制备的智能光学器件表现出局部透明性以及衍射进化过程, 显示了它在智能光学设备领域的可行性.

进一步地, Fang等人^[31]将两种稀土金属复合物填充到聚乙烯醋酸乙酯(EVA)形状记忆聚合物体系中, 利用复合材料对不同光波长的选择性光热效应实现了材料的光控多段形状记忆性能. 如图9所示, 为该材料对不同波长近红外光选择性形状回复示意图. 首先用

图 9 (网络版彩图)形状记忆聚合物对不同波长NIR选择性形状回复实验示意图^[31]

Figure 9 (Color online) Schematic diagram of selective shape recovery behaviors of SMP under different NIR wavelength [31].

980 nm红外光照射Nd(TTA)₃Phen部分, 材料不发生形状变化, 而将光源移动到Yb(TTA)₃Phen部分时则触发材料的形状回复过程. 然后将808 nm的近红外光辐照Nd(TTA)₃Phen部分时, 该侧则发生形状回复, 从而可以实现材料的光控多段形状记忆性能. 同样地, 改变光源波长的照射顺序则能够实现另一序列的光控多段形状记忆性能. 基于该工作, 能预见未来的工作可以利用原位聚合法选择合适的有机配体与反应基团设计其他涉及稀有金属有机络合物的结构作为聚合物网络的主链或交联点, 从而实现材料的多种光响应形状变化, 拓展材料的应用前景.

3.2.3 贵金属纳米材料

抗氧化性的贵金属纳米材料是目前已知研究最多的无机光热转换材料. 贵金属纳米光热转换材料包括金、银、铂和钯等, 它们可以吸收光子, 将电子从基态激发到激发态, 然后通过非辐射衰变以热量的形式释放能量. 在众多贵金属纳米材料中, 金纳米材料由于其较为成熟的制备技术、较强的吸收、易于表面修饰以及在生物环境中良好的稳定性被广泛研究^[32]. 目前报道的各种金纳米结构包括金纳米棒^[33]、金纳米壳^[34]、金纳米笼^[35]、金纳米环^[36]以及手性金纳米粒子^[37]等. 其中金纳米棒以其横纵比依赖的不同吸收峰位置以及优异的光热转换率引起人们极大的关注^[38].

深圳先进技术研究院的Du等人^[39]通过在柔性电子器件背面负载单层聚异丙基丙烯酸酯/金纳米棒(PNIPAM@AuNRs)复合水凝胶从而设计了一种近红外光响应柔性电子器件, 利用复合水凝胶的近红外光响应形状记忆效应能有效调控柔性电子器件的形状. 通过调节条纹之间的距离和交联密度, 可以使复合水凝胶柔性电子器件的形状从平面结构转变为复杂的三维结构. 并且通过近红外光诱导的完整电路进一步检测了微电极阵列的性能, 表明在导电性方面它具有良好的形状适应性以及可重复性. 图10是PNIPAM@AuNRs复合水凝胶柔性电子器件在电路中的应用, 表

图 10 (网络版彩图)PNIPAM@AuNRs水凝胶复合柔性电子器件在电路中的应用^[39]

Figure 10 (Color online) Application of PNIPAM@AuNRs hydrogel composite flexible electronic devices in electric circuits [39].

明了电路的连续性以及功能性. 这一基于光热响应的复合水凝胶柔性电子器件, 为实现可穿戴以及可植入设备提供了新的研究方向, 同时也能促进对生物系统的深入研究.

舍布鲁克大学的Zhang等人^[40]将金纳米粒子(0.5wt%)引入化学交联的聚环氧乙烷中制备了一种能够可见光响应的形状记忆复合材料. 研究表明, 在固定暂时形状过程中, 能够利用金纳米粒子表面等离子体共振吸收在聚合物中形成温度梯度, 构造各种复杂的三维形状结构. 图11表征了金纳米粒子负载的交联PEO聚合物的光致温度梯度效应. 这种光致温度梯度效应使得激光能够控制多种形变并控制执行器件的复杂运动.

3.2.4 共轭聚合物

共轭聚合物一般是通过有机小分子单体氧化聚合得到的, 常见的共轭聚合物包括聚多巴胺(PDA)、聚苯胺(PAn)、聚吡咯(PPy)等, 作为光热转换试剂的一种, 具有成本低、组成单一、光学稳定性高、生物相容性高等优势^[41]. 之前所提及的在聚合物体系中引入光热转换试剂的方法大多为掺杂, 这种掺杂的方法十分简单, 但由于光热转换试剂在有机聚合物基质中的相容性差, 通常会面临一个两难困境. 光热试剂掺杂百分比比较低会削弱并减慢材料的响应性能, 而掺杂百分比高会引起填料的团聚以及相分离, 导致材料机械性能下降. 为了解决这个问题, 目前已经研究了几种方法来改善光热试剂的相容性, 例如表面改性^[42]、原位聚合^[43]等.

2018年西安交通大学的Bai等人^[43]使用冷冻-干燥的方法将聚苯胺(PAn)纤维引入聚乙烯醇制备了一种多响应形状记忆复合材料. 冷冻-干燥法可以保存材料的原始形态, 因此通过该方法可以显著降低填料在干

燥过程中的团聚. PAn纤维的引入不仅能增加聚合物体系中的物理交联点, 同时还可作为一种光热转换试剂, 使该复合材料展现出优异的水、热和近红外光响应形状记忆性能. 如图12所示, PVA-PAn-10在近红外光(4.2 W/cm^2)照射下仅需5 s即可回复原始形状, 展现出了快速的近红外光响应性能. 结合该材料优异的机械性能, 其在驱动器元件和人造肌肉等领域有重要的应用前景.

涂层技术也是一种简单直接的方法制备光响应形状记忆材料. 2007年Messersmith团队^[44]首次报道了由贻贝激发灵感的聚多巴胺(PDA)涂层的表面化学特性. 由于其强大的黏合力和高效的光热转换率, 被认为是一种理想的涂层涂覆在SMP表面以诱导光吸收触发形状回复. 2016年清华大学的Wei团队^[45]将PDA涂覆于形状记忆聚合物表面, 并对聚合物表面进行图案化以实现光控形状记忆编程过程. 此外该研究基于PDA的高化学活性, 还可通过二次表面改性优化光响应形状记忆聚合物的表面性质. 类似地, 四川大学的Fu团队^[46]则在交联聚己内酯表面通过控制浸渍时间引入了梯度PDA涂层, 然后调节红外光源展示了该材料的光控多重形状记忆效应.

3.2.5 有机染料

利用有机染料的光学吸收也可以实现材料的光响应形状记忆性能, 且有机染料复合的光热响应材料可适用于各种商业和医学器件等领域, 例如传感器、医疗装置和药物递送等^[41]. 通过扩散将染料掺入聚合物主体是一种常用的手段, 但该方法存在染料分布均匀性以及掺杂量低等问题. 锡拉丘兹大学的Torbat等人^[47]使用静电纺丝技术将吡啶菁绿(ICG)染料掺入聚醋酸乙烯酯中, 制备了具有高荧光强度的近红外光响应形状记忆聚合物材料. 通过荧光分光光度法和近红

图 11 (网络版彩图) PEO@AuNP聚合物的光致温度梯度效应^[40]

Figure 11 (Color online) Schematic diagram of light-induced temperature gradient effect of PEO@AuNP [40].

图 12 (网络版彩图)不同能量密度NIR光照射诱导PVA-PAn-10的形状记忆行为^[43]

Figure 12 (Color online) Shape memory behaviors of PVA-PAn-10 induced by NIR light with different power density [43].

外光荧光成像表征材料的最佳染料浓度, 结果发现在 0.0125 mg/mL 染料浓度下能够获得最高的荧光发射强度. 并且将该材料加热或置于水中都可以表现出明显的收缩行为, 表明其具有优异的光致形状记忆效应, 而利用该特性能够实现其在食管和导尿管中的潜在应用.

3.2.6 其他光热形状记忆材料

除了上述提及的几类常见的光热转换材料, 近几年来研究报道还发现了其他类型的光热转换试剂, 如单层二硫化钼(MoS_2)、氧化钨纳米晶体(WO_{3-x})、金属离子交联作用等, 在改善传统光热材料相容性问题的基础上并极大程度地提升了光热转化效率.

单层 MoS_2 , 作为一种典型的层状金属二硫化物, 被广泛研究并应用于纳米电子学和催化领域中^[48]. 2013年新墨西哥大学的Chou等人^[49]证明了单层 MoS_2 片作为一种新型近红外光热转换剂的可能性, 并证明它在近红外光中的吸光率高于石墨烯和金纳米棒. 复旦大学的Jia等人^[50]用全氟磺酸(Nafion)作为 MoS_2 的水相剥离分散剂, 获得Nafion修饰的 $\text{MoS}_2(\text{N-MoS}_2)$ 纳米复合物, 并将其分散于Nafion基质中制备了一种N- MoS_2 /Nafion复合膜, 结合 MoS_2 片的光热转换效应和Nafion形状记忆特性, 该复合膜显示出优异的近红

外光多段形状记忆性能.

氧化钨纳米晶体(WO_{3-x}), 由于其分子内产生电荷转移和局域表面等离子共振(LSPR)吸收使它在紫外可见光区域有广泛的吸收^[51]. 基于高光热转换率 WO_{3-x} 被用作新型光热转换试剂, 据报道它的光热转换率(28.1%)接近CNT(28%), 高于AuNPs(11%), r-GO(12%), MoS_2 (12%), MnO_2 (10%)^[52]. 目前已经制备了具有可调尺寸的多种 WO_{3-x} 纳米结构, 包括纳米纤维、纳米线、球形颗粒, 其中 WO_{3-x} 纳米线表现出优异的近红外光吸收^[53]. 2019年北京大学的Wan团队^[54]将低聚乙二醇改性的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线引入交联的聚乙二醇二丙烯酸酯(cPEGDA)聚合物基质中来构建了一种光响应形状记忆致动器. cPEGDA/ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米复合材料可以在8.5 s内将局部温度提升至 160°C , 并在10 s内回复其原始形状, 表现出高效的光热转换效率和快速的光致形状记忆性能. 基于 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 广泛的吸收特性, cPEGDA/ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线执行器可响应紫外和近红外光, 并实现收缩和弯曲等形变运动. 此外, 通过利用结晶聚合物的定向链段和形状回复力的矢量和, cPEGDA/ $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线混合动力执行器能表现出稳定的手性螺旋变形.

金属离子在聚合物网络中能够轻易形成离子交联相互作用, 赋予材料形状记忆效应, 同时一些基于离子

交联作用的材料也具有较强的近红外光吸收性能. 研究人员设想将金属离子引入聚合物网络中在不改变聚合物网络结构和性质的基础上实现光致形状记忆效应. 2019年西安交通大学的Bai等人^[55]使用聚乙烯醇和聚丙烯酸作为骨架与各种金属离子耦合制备了一系列具有多段响应性的新型近红外光响应型形状记忆离聚物. 由于每种离子有其独特的光热效应, 因此通过调节金属离子的种类和含量可以自由地调整离聚物的光响应形状记忆性能. 图13是该研究利用三种不同金属离子所设计的三瓣花样品的光致塑化行为以及光致多段形状记忆行为, 并成功将其运用至光致驱动器中. 基于该材料的高度可控性、灵活性以及光致形状记忆特性, 使它有望应用于制造各种能实际应用的光致驱动器.

随着研究的进步, 越来越多的光热转换材料被人们所熟知, 表1总结了目前光热转换型形状记忆材料组成的基底材料、填充材料、激光类型、制备方法、形状记忆性能等. 我们期待未来有更多的光热转换材料被发现以丰富光致形状记忆聚合物的多样性以及功能性, 提高材料综合性能的同时进一步拓展材料在生物

医用、光学器件、光致驱动器等领域的应用前景.

4 光致形状记忆聚合物的应用

随着对光致形状记忆聚合物的深入研究, 对该材料的报道也越发广泛. 现阶段光致形状记忆材料以其高度灵活可控性、快速响应性、形状复杂性等多方面优势在众多领域内有着广泛的应用前景.

4.1 光致形状记忆聚合物在自修复中的应用

自修复材料是20世纪80年代发展起来的一种概念, 它主要用于治疗外部可见的裂缝以延长聚合物材料的使用寿命. 传统的自修复材料往往依赖于黏合反应, 并且在愈合之前需要借助外力使裂缝闭合, 而形状记忆性能作为形变驱动则有望于促进材料的自修复过程. 目前已有研究发现一些聚合物材料能够同时实现材料的形状记忆性能及自修复性能. 例如河南理工大学的Chen团队^[56]利用亲疏水作用制备了一种聚丙烯酰胺复合水凝胶, 该材料不仅能够体现出优异的形状记忆性能, 同时其自修复效率也可达85%以上.

图13 (网络版彩图)光致多段形状记忆行为. (a) 原始的三瓣花形样品; (b) 重新编程的样品; (c) 由近红外光功率密度控制的光控致动器^[55]

Figure 13 (Color online) Light-induced multi-shape memory behavior. (a) Original triple flower shape; (b) reprogrammed sample; (c) optical actuator controlled by the power density of near-infrared light ^[55].

表 1 光热转换型形状记忆聚合物

Table 1 Photothermal conversion shape memory polymer

基底材料	填充材料	激光类型	制备方法	响应速度/回复率
功能化壳聚糖 ^[25]	CNT	808 nm (1.4 W/cm ²)	低温聚合	1 s/100%
聚偏二氟乙烯-六氟丙烯 ^[26]	GO(3wt%)	450 nm (54 mW/cm ²)	溶液共混	100%
聚乙烯醇缩丁醛 ^[29]	GO(0.25%)	808 nm (1.0 W/cm ² 和1.4 W/cm ²)	溶液共混	6 s/93%
聚甲基丙烯酸甲酯 ^[30]	Yb, Nd	908 nm (3.2 W/cm ²), 808 nm (1.5 W/cm ²)	原位聚合	91%, 94%
聚乙烯醋酸乙酯 ^[31]	Yb, Nd	908, 808 nm	原位聚合UV固化	100%
聚异丙基丙烯酰胺 ^[39]	AuNRs	808 nm (5 W)	原位聚合	69 s
聚环氧乙烷 ^[40]	AuNPs(0.5wt%)	532 nm (0.15 W)	溶液共混	—
聚环氧乙烷 ^[58]	AuNPs(0.003wt%)	532 nm (7 W/cm ²)	溶液共混	100%
聚乙烯醇 ^[43]	PAn(10wt%)	808 nm (2.9 W/cm ²)	冷冻-融化 原位聚合	5 s/95.8%
聚苯乙烯 ^[45]	PDA	808 nm (1.4 W/cm ²)	涂层技术	10 s
聚己内酯 ^[46]	PDA	NIR (0.4~1.0 W/cm ²)	涂层技术	18 s/100%
聚醋酸乙烯酯 ^[47]	ICG	NIR	静电纺丝	—
聚乙烯醇和聚丙烯酸 ^[55]	多种离子	808 nm (1~7.4 W/cm ²)	离子交联	10 s/93%
全氟磺酸 ^[50]	MoS ₂	808 nm	溶液共混	100%
聚乙二醇二丙烯酸酯	W ₁₈ O ₄₉	980 nm (1.6 W/cm ²)	溶液共混 UV固化	10 s/98.42%
聚氨酯 ^[54]	BP(0~0.16wt%)	808 nm (0.17 W/cm ²)	溶液共混	50 s/100%
聚乙烯醋酸乙酯 ^[61]	SSC	太阳光	机械共混	95%

在2011年锡拉丘兹大学的Mather团队^[57]则提出了一种形状记忆辅助自修复(SMASH)的概念。这种愈合机制不需任何外力, 是利用同一个聚合物网络的形状记忆效应辅助实现材料的自修复过程。这个过程主要是取决于聚合物网络中的可逆键交换及聚合物链运动, 当裂缝表面的温度高于开关温度时, 基于聚合物链段的形状记忆效应, 断裂处表面首先在回复力的驱动下发生接触, 再基于高温下的可逆键交换或聚合物链

运动实现链段的修复, 从而达到裂缝表面的自修复过程。图14是近红外光响应形状记忆辅助自修复的示意图。

基于该原理, 舍布鲁克大学的Zhang和Zhao^[58]将少量金纳米粒子掺入到化学交联聚环氧乙烷(PEO)体系当中制备了一种光响应自修复材料。基于金纳米粒子的表面等离子体共振产生的局部光热效应, 使温度达到PEO结晶相的熔点之上激发其形状记忆过程, 同

图 14 (网络版彩图)近红外光致形状记忆辅助自修复机理图

Figure 14 (Color online) The mechanism of shape memory assisted self-healing process induced by near-infrared light.

时通过激发晶体融化和重结晶使损伤部位实现光控自修复过程. 图15是PEO/AuNP薄膜的连续红外光致自修复以及光致形状记忆过程.

4.2 生物医用

近红外光能够穿透皮肤表层, 可对人体内的植入材料进行体外精确激活, 减少对周围健康组织的损害, 是一种高效无创的治疗方法, 在生物医用领域有着广泛的应用前景. 早在2007年Baer等人^[59]就用形状记忆聚氨酯材料制成了一种光响应的血管支架并进行了体外动脉模拟测试, 实验证明随着近红外光功率增大, 经6 min光照射后该支架就可回复原始形状. 深圳先进技术研究院的Yu团队^[60]则将黑磷引入聚氨酯基底中研发出一种可生物降解的近红外光响应形状记忆复合材料. 该复合材料在808 nm近红外光照射下可快速升温至其开关温度之上触发其形状记忆效应, 并且其光致形状固定率和回复率均可达到100%. 通过生物实验证明, 该复合材料具有良好的生物相容性, 并且降解后的副产物对生物体无毒害作用. 研究还将其设计成为一种避孕材料应用于生物医学领域, 图16是该材料的制备过程以及用作输卵管避孕材料的小鼠生物实验图.

图15 (网络版彩图)连续触发复合薄膜的光致自修复和光致形状记忆过程^[58]

Figure 15 (Color online) Light-induced self-healing and light-induced shape memory processes ^[58].

4.3 光致驱动器

光响应形状记忆聚合物能够实现远程且精确的局部响应性, 可用于实现材料的复杂形变, 从而满足人们对光致机器人的严苛要求. 舍布鲁克大学的Xia等人^[40]利用光致温度梯度效应将制备的形状记忆材料应用于重物提升驱动器中, 通过光控执行精确的机械工作. 如图17所示, 该操作的目的在于仅使用激光来远程提升倾斜角度30°斜坡上的载荷, 在抵抗重力和摩擦力的同时避开障碍物. 南京工业大学的Fang等人^[61]将 $\text{Sm}_{0.5}\text{-Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC)太阳光光热填料加入到交联聚乙烯乙酸乙烯酯中, 制备了一种可根据太阳能功率密度的变化改变形状的太阳光响应性形状记忆复合材料, 并将其应用于光控电路中, 如图18所示, 该装置能够根据日光功率密度控制LED灯以及电机风扇的开关. 同样Du等人^[39]将背面负载PNIPAM@AuNRs复合水凝胶的柔性电子器件作为开关应用于一个简单电子回路中, 证明了材料的导电性以及良好的形状适应性.

4.4 光控微图案

在Fang等人^[30]的工作中, 他们将针对不同波长响应的两个形状记忆材料的组合扩展到微图案表面. 如图19所示, 通过模仿古老的活字印刷技术, 将固化的EVA/Yb(TTA)₃Phen和EVA/Nd(TTA)₃Phen球形微粒(直径和高度为300 μm)作为可移动组件转移并附着在固化的纯EVA膜上, 将其构造出不同的字母图案, 随后通过顺序照射不同波长的NIR光诱导产生不同的形变, 从而控制微图案表面特定形状的回复. 基于这种微图案形变的特性使其能有效应用于防伪领域, 甚至也可以作为一种智能基底以诱导更复杂的细胞行为.

5 总结与展望

本文详细介绍了光致形状记忆聚合物目前的发展情况, 从形状记忆聚合物的响应机制入手, 进一步介绍了光致形状记忆聚合物的响应机理, 并根据光化学反应和光热转换效应将光致形状记忆聚合物分为两种不同类别, 最后阐述了光致形状记忆聚合物在自修复材料、生物医用、光致机器人以及微图案领域的应用.

光致形状记忆聚合物作为一种新兴的智能材料, 具有制备简单、高度灵活可控性、快速响应性、原始形状可重塑等多种优势. 但目前为止, 光致形状记忆聚

图 16 (网络版彩图)黑磷聚氨酯基光响应复合材料的制备及其在避孕材料中的应用^[60]

Figure 16 (Color online) Preparation and application of black phosphorus polyurethane based light response composite materials in contraceptive materials ^[60].

图 17 (网络版彩图)光致金属提升示意图^[40]

Figure 17 (Color online) Schematic diagram of light-induced heavy lifting ^[40].

图 18 太阳光响应开关示意图^[62]

Figure 18 Schematic diagram of sunlight-induced switch ^[62].

合物材料仍有些许不足需要进一步研究: (1) 光热转换试剂在有机聚合物基质中相容性差, 掺杂时容易产生团聚现象而影响材料的综合性能, 虽然目前已有各种手段来改善该问题, 但还缺乏进一步研究以增强这些制备方法的普适性; (2) 光致形状记忆聚合物的种类目前依然有限, 需要深入研究, 以开发出更多满足应用需求的个性化光致驱动材料; (3) 尽管目前在光学

驱动方向已经实现一些较为简单的运动行为, 如收缩、膨胀、弯曲、振荡等, 但如何开发出新形式的复杂运动仍然是限制其实际应用的瓶颈; (4) 形状记忆聚合物材料的原始形状往往较为单一, 如何利用更加简单的手段赋予材料以复杂的原始形状以适用于实际需求也需要进一步深入探索; (5) 基于目前的研究, 我们认为光致形状记忆聚合物在多种领域都有着

图 19 (网络版彩图)近红外光致形状记忆复合材料在光控微图案中的应用示意图^[30]

Figure 19 (Color online) The application of shape memory composites in light controlled micropattern [30].

巨大的应用前景,但目前依然缺少较为成熟的技术将该材料充分融入最终的产品中,如何将光致形状记忆聚合物材料投入最终的生产依然是今后十分重要的研究方向。

随着人们对光致形状记忆聚合物材料的不断了解

以及深入的研究,相信材料的形状记忆性能,光响应性记忆及机械性能等都会进一步优化并改善,在各个领域应用的广度和深度也会不断拓宽,在未来光致形状记忆聚合物将会作为一种研究及应用趋势进入到一个更加崭新的发展平台。

参考文献

- 1 Zhao J B, Wu X L, Ge X L, et al. Shape memory polymer and its application prospects (in Chinese). Mater Rev, 2015, 29: 75–80 [赵建宝, 吴雪莲, 戈晓岚, 等. 形状记忆聚合物及其应用前景. 材料导报, 2015, 29: 75–80]
- 2 Wei H Q, Wan X, Liu Y J, et al. 4D printing of shape memory polymers: Research status and application prospects (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 2–16 [魏洪秋, 万雪, 刘彦菊, 等. 4D打印形状记忆聚合物材料的研究现状与应用前景. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 2–16]
- 3 Li C Y, Zhang F H, Wang Y L, et al. Development of 4D printed shape memory polymers in biomedical field (in Chinese). Sci Sin Tech, 2019, 49: 13–25 [李春妍, 张风华, 王亚立, 等. 4D打印形状记忆聚合物在生物医疗领域的研究进展. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 13–25]
- 4 Zheng W, Wang Y L, Zhang F H, et al. Development of shape memory polymers micro/nanofiber membranes in biomedical applications (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 811–826 [郑威, 王亚立, 张风华, 等. 形状记忆聚合物微纳米纤维膜在生物医学中的应用进展. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 811–826]

- 5 Zhao W, Liu L W, Lan X, et al. Study on application of shape-memory polymer composites in space deployable structures (in Chinese). *Man Space*, 2016, 22: 594–601 [赵伟, 刘立武, 兰鑫, 等. 形状记忆聚合物复合材料在空间可展结构中的应用研究. *载人航天*, 2016, 22: 594–601]
- 6 Wang W, Liu Y, Leng J. Recent developments in shape memory polymer nanocomposites: Actuation methods and mechanisms. *Coord Chem Rev*, 2016, 320-321: 38–52
- 7 Habault D, Zhang H, Zhao Y. Light-triggered self-healing and shape-memory polymers. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7244–7256
- 8 Wang G, Shi X Y. The research progress of shape memory polymers (in Chinese). *Polym Bull*, 2016, 6: 23–30 [王刚, 史新妍. 聚合物形状记忆材料的研究进展. *高分子通报*, 2016, 6: 23–30]
- 9 Liu Y, Bhattacharai P, Dai Z, et al. Photothermal therapy and photoacoustic imaging *via* nanotheranostics in fighting cancer. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 2053–2108
- 10 Jiang H, Kelch S, Lendlein A. Polymers move in response to light. *Adv Mater*, 2006, 18: 1471–1475
- 11 Wang S Q, Kaneko D, Kaneko T. Photo-responsive shape-memory and shape-changing polymers (in Chinese). *Polym Bull*, 2014, 12: 89–98 [王思乾, 金子大作, 金子达熊. 光致感应型形状记忆和形状改变高分子材料. *高分子通报*, 2014, 12: 89–98]
- 12 Lendlein A, Jiang H, Jnger O, et al. Light-induced shape-memory polymers. *Nature*, 2005, 434: 879–882
- 13 Jin C, Sun X, Wu L. Synthesis and characterization of n,n-bis(2-hydroxyethyl) cinnamamide as a photo-responsive monomer. *Desed Monomers Polym*, 2011, 14: 47–55
- 14 Wu L, Jin C, Sun X. Synthesis, properties, and light-induced shape memory effect of multiblock polyesterurethanes containing biodegradable segments and pendant cinnamamide groups. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 235–241
- 15 Rochette J M, Ashby V S. Photoresponsive polyesters for tailorable shape memory biomaterials. *Macromolecules*, 2013, 46: 2134–2140
- 16 Pilate F, Mincheva R, De Winter J, et al. Design of multistimuli-responsive shape-memory polymer materials by reactive extrusion. *Chem Mater*, 2014, 26: 5860–5867
- 17 Kobatake S, Takami S, Muto H, et al. Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation. *Nature*, 2007, 446: 778–781
- 18 Xiao Y Y, Gong X L, Kang Y, et al. Light-, pH- and thermal-responsive hydrogels with the triple-shape memory effect. *Chem Commun*, 2016, 52: 10609–10612
- 19 Wen Z B, Liu D, Li X Y, et al. Fabrication of liquid crystalline polyurethane networks with a pendant azobenzene group to access thermal/photoreponsive shape-memory effects. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 24947–24954
- 20 Wang W, Shen D, Li X, et al. Light-driven shape-memory porous films with precisely controlled dimensions. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2139–2143
- 21 Yao Y X. The application of light-induced shape memory polymers (in Chinese). *Chem Eng Eq*, 2016, 10: 193–195 [姚宇轩. 光致型形状记忆高分子材料的应用. *化学工程与装备*, 2016, 10: 193–195]
- 22 Kumpfer J R, Rowan S J. Thermo-, photo-, and chemo-responsive shape-memory properties from photo-cross-linked metallo-supramolecular polymers. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12866–12874
- 23 Li G, Wang S, Liu Z, et al. 2D-to-3D shape transformation of room-temperature-programmable shape-memory polymers through selective suppression of strain relaxation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 40189–40197
- 24 Han B, Zhang Y L, Chen Q D, et al. Carbon-based photothermal actuators. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1802235–1802257
- 25 Zhao X, Guo B, Wu H, et al. Injectable antibacterial conductive nanocomposite cryogels with rapid shape recovery for noncompressible hemorrhage and wound healing. *Nat Commun*, 2018, 9: 2784–2800
- 26 Yu L, Yu H. Light-powered tumbler movement of graphene oxide/polymer nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 3834–3839
- 27 Zheng N, Fang Z, Zou W, et al. Thermoset shape-memory polyurethane with intrinsic plasticity enabled by transcarbamoylation. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 11421–11425
- 28 Zhao Q, Zou W, Luo Y, et al. Shape memory polymer network with thermally distinct elasticity and plasticity. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501297
- 29 Bai Y, Zhang J, Wen D, et al. A poly (vinyl butyral)/graphene oxide composite with NIR light-induced shape memory effect and solid-state plasticity. *Compos Sci Tech*, 2019, 170: 101–108
- 30 Fang T, Fang L, Chen S, et al. Synthesis and study of shape-memory polymers selectively induced by near-infrared lights via *in situ* copolymerization. *Polymers*, 2017, 9: 181–195
- 31 Fang L, Chen S, Fang T, et al. Shape-memory polymer composites selectively triggered by near-infrared light of two certain wavelengths and their applications at macro-/microscale. *Compos Sci Tech*, 2017, 138: 106–116

- 32 Chen H, Shao L, Li Q, et al. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2679–2724
- 33 Alkilany A M, Thompson L B, Boulos S P, et al. Gold nanorods: Their potential for photothermal therapeutics and drug delivery, tempered by the complexity of their biological interactions. *Adv Drug Deliver Rev*, 2012, 64: 190–199
- 34 Bardhan R, Grady N K, Cole J R, et al. Fluorescence enhancement by Au nanostructures: Nanoshells and nanorods. *ACS Nano*, 2009, 3: 744–752
- 35 Xia Y, Li W, Cogley C M, et al. Gold nanocages: From synthesis to theranostic applications. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 914–924
- 36 Liu Y, Wang Z, Liu Y, et al. Suppressing nanoparticle-mononuclear phagocyte system interactions of two-dimensional gold nanorings for improved tumor accumulation and photothermal ablation of tumors. *ACS Nano*, 2017, 11: 10539–10548
- 37 Lee H E, Ahn H Y, Mun J, et al. Amino-acid- and peptide-directed synthesis of chiral plasmonic gold nanoparticles. *Nature*, 2018, 556: 360–365
- 38 Huang X, El-Sayed I H, Qian W, et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 2115–2120
- 39 Du X, Cui H, Sun B, et al. Photothermally triggered shape-adaptable 3D flexible electronics. *Adv Mater Technol*, 2017, 2: 1700120–1700129
- 40 Zhang H, Xia H, Zhao Y. Light-controlled complex deformation and motion of shape-memory polymers using a temperature gradient. *ACS Macro Lett*, 2014, 3: 940–943
- 41 Jung H S, Verwilt P, Sharma A, et al. Organic molecule-based photothermal agents: An expanding photothermal therapy universe. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2280–2297
- 42 Liang J, Xu Y, Huang Y, et al. Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 9921–9927
- 43 Bai Y, Zhang J, Chen X. A Thermal-, water-, and near-infrared light-induced shape memory composite based on polyvinyl alcohol and polyaniline fibers. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 14017–14025
- 44 Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, 2007, 318: 426–430
- 45 Li Z, Zhang X, Wang S, et al. Polydopamine coated shape memory polymer: Enabling light triggered shape recovery, light controlled shape reprogramming and surface functionalization. *Chem Sci*, 2016, 7: 4741–4747
- 46 Wei Y, Qi X, He S, et al. Gradient polydopamine coating: A simple and general strategy toward multishape memory effects. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 32922–32934
- 47 Torbati A H, Mather R T, Reeder J E, et al. Fabrication of a light-emitting shape memory polymeric web containing indocyanine green. *J Biomed Mater Res*, 2014, 102: 1236–1243
- 48 Liu T, Chao Y, Gao M, et al. Ultra-small MoS₂ nanodots with rapid body clearance for photothermal cancer therapy. *Nano Res*, 2016, 9: 3003–3017
- 49 Chou S S, Kaehr B, Kim J, et al. Chemically exfoliated MoS₂ as near-infrared photothermal agents. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4160–4164
- 50 Jia W, Tang B, Wu P. Nafion-assisted exfoliation of MoS₂ in water phase and the application in quick-response NIR light controllable multi-shape memory membrane. *Nano Res*, 2018, 11: 542–553
- 51 Manthiram K, Alivisatos A P. Tunable localized surface plasmon resonances in tungsten oxide nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3995–3998
- 52 Li B, Zhang Y, Zou R, et al. Self-assembled WO_{3-x} hierarchical nanostructures for photothermal therapy with a 915 nm laser rather than the common 980 nm laser. *Dalton Trans*, 2014, 43: 6244–6250
- 53 Guo C, Yin S, Yan M, et al. Morphology-controlled synthesis of W₁₈O₄₉ nanostructures and their near-infrared absorption properties. *Inorg Chem*, 2012, 51: 4763–4771
- 54 Zhou Y, Tan J, Chong D, et al. Rapid near-infrared light responsive shape memory polymer hybrids and novel chiral actuators based on photothermal W₁₈O₄₉ nanowires. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1901202–1901209
- 55 Bai Y, Zhang J, Wen D, et al. Fabrication of remote controllable devices with multistage responsiveness based on a NIR light-induced shape memory ionomer containing various bridge ions. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 20723–20732
- 56 Wei D, Yang J, Zhu L, et al. Semicrystalline hydrophobically associated hydrogels with integrated high performances. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 2946–2956
- 57 Rodriguez E D, Luo X, Mather P T. Linear/network poly(ϵ -caprolactone) blends exhibiting shape memory assisted self-healing (SMASH). *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 152–161
- 58 Zhang H, Zhao Y. Polymers with dual light-triggered functions of shape memory and healing using gold nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 13069–13075

- 59 Baer G M, Small W, Wilson T S, et al. Fabrication and *in vitro* deployment of a laser-activated shape memory polymer vascular stent. [Biomed Eng Online](#), 2007, 6: 43–50
- 60 Xie H, Shao J, Ma Y, et al. Biodegradable near-infrared-photoresponsive shape memory implants based on black phosphorus nanofillers. [Biomaterials](#), 2018, 164: 11–21
- 61 Fang L, Fang T, Fang Z, et al. Solar light responsive polymer composites with three shape-memory effects. [Macromol Mater Eng](#), 2016, 301: 267–273

Development of light-induced shape memory polymers

ZHANG JiWen, BAI YongKang & CHEN Xin

School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Shape memory polymers (SMPs) are a type of stimulus-responsive material capable of recovering their original shape upon application of external stimuli. Introducing photoresponsive functional groups or photothermal conversion materials to SMPs can generate light-driven shape memory effects; such materials are known as light-induced shape memory polymers. Compared with traditional SMPs, light-induced shape memory polymers possess many significant advantages; they are simple to use and can be activated remotely and with precision. This article reviews progress in light-induced SMP research, and includes a definition of the SMPs, the mechanism of light-induced shape memory, and two kinds of light-induced SMPs. Moreover, potential applications, existing challenges, and future developments for light-induced SMPs are discussed.

smart materials, light-induced shape memory polymer, reversible photochemical reaction, photothermal conversion effect

doi: [10.1360/SST-2019-0316](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0316)