

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 11 月 29 日 (29.11.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/213997 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 220/54 (2006.01) *C08L 33/12* (2006.01)
C08F 222/38 (2006.01) *C08L 5/12* (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 33/24 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) *C08K 7/24* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/085377

(22) 国际申请日: 2017 年 5 月 22 日 (22.05.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 杜学敏(DU, Xuemin); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 崔欢庆(CUI, Huanqing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

(54) Title: DEFORMABLE STIMULI RESPONSIVE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND STIMULI RESPONSIVE FLEXIBLE MICRO-ELECTRODE ARRAY

(54) 发明名称: 一种可变形的刺激响应材料及其制备方法和刺激响应柔性微电极阵列

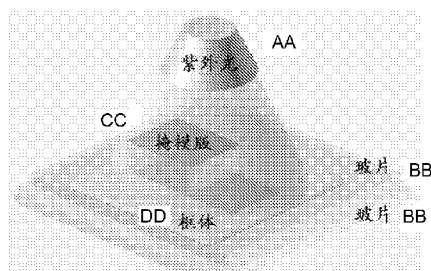


图 1

AA ULTRAVIOLET LIGHT
BB SLIDE
CC MASK TEMPLATE
DD FRAME BODY

(57) Abstract: Provided are a deformable stimuli responsive material and a preparation method therefor, and a stimuli responsive flexible micro-electrode array, wherein the deformable stimuli responsive material is provided with a partial Young's modulus difference, the deformable stimuli responsive material is formed by at least one of a thermal response material, a photo-thermal response material, a magnetic thermal response material, an electro-heat response material, a humidity response material and a pH response material, and the deformable stimuli responsive material may be transformed into a three-dimensional structure from a planar two-dimensional structure under one of or more than one of the external stimulus conditions of temperature, light, magnetism, electricity, humidity and pH. Modifying the material at the back surface of a planar flexible micro-electrode array can realize three-dimensional deformation of the flexible micro-electrode array by means of an external stimulus, and controllable shaping and precise regulation and control of curvature of a traditional planar flexible micro-electrode array can be realized further by means of regulating the thickness or crosslinking degree, etc. of the deformable stimuli responsive material.

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种可变形的刺激响应材料及其制备方法和刺激响应柔性微电极阵列, 所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异, 所述可变形的刺激响应材料由热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料、湿度响应材料和pH响应材料中的至少一种构成, 所述可变形的刺激响应材料在温度、光、磁、电、湿度、pH中的一种或多种外界刺激条件下, 可由平面二维结构转变成三维结构。将该材料修饰到平面柔性微电极阵列的背面, 即可通过外界刺激实现柔性微电极阵列的三维形变, 且进一步通过调节可变形的刺激响应材料的厚度或交联度等即可实现对传统平面柔性微电极阵列的可控塑形与曲率精准调控。

一种可变形的刺激响应材料及其制备方法和刺激响应柔性微电极阵列

技术领域

本发明涉及生物医学工程技术领域，特别是涉及一种可变形的刺激响应材料及其制备方法和刺激响应柔性微电极阵列。

背景技术

柔性微电极阵列通过向特定的神经组织施加脉冲式电流刺激来帮助患者进行功能重建，现已在人工耳蜗、人造视网膜等医疗器械中得到广泛应用。柔性微电极阵列作为假体与神经的直接接触点，对发挥假体的神经电刺激功能起着关键性的作用。微电极阵列与神经组织或器官的贴合程度决定了电刺激的有效性。然而，神经组织或器官往往是一个不规则的曲面，传统的平面电极与其接触不好，导致刺激效率低，稳定性下降。因此，研发形状可控式柔性微电极阵列对于植入物的长期稳定性以及改善刺激效率意义重大。传统电极加工的方法是通过热压的形式来赋予电极一定曲率，但该方法容易出现断线的情况，对电极造成一定程度的破坏。如何使用简易的方式在不破坏电极的前提下赋予柔性电极阵列一定的曲率成为了一个亟待解决的难题。

有研究者从电极微加工的角度出发，利用加工过程中的应力聚集成功实现了平面电极由二维结构向三维结构的转变，该工作最大的亮点在于不仅通过横向的压缩应力实现了电极整体由平面结构向圆柱型结构的转变，更通过局部拉伸应力实现了刺激点位的向外弯曲，大大提高了电极与神经组织间的接触面积。然而该电极设计与微加工工艺相当复杂，对设备以及环境洁净度要求相当高，这些因素都阻碍了其进一步向市场的推广。

近期也有研究者利用形状记忆聚合物形状记忆的功能通过温度触发来为柔性电极塑形。然而，所述形状记忆聚合物的触发温度接近 100 °C，触发温度过高，同时响应层与柔性微电极阵列基底之间没有采用任何化学修饰，容易出现响应层与柔性基底分层的现象，上述缺陷限制了其实际应用。

发明内容

鉴于此，本发明提供了一种可变形的刺激响应材料，该可变形的刺激响应材料在外界刺激下，可由平面二维结构转变成三维结构，将其修饰到平面柔性微电极阵列的背面，即可通过外界刺激实现柔性微电极阵列的三维形变，且进一步通过调节可变形的刺激响应材料的厚度或交联度等即可实现对传统平面柔性微电极阵列的可控塑形与曲率精准调控。

具体地，第一方面，本发明提供了一种可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述可变形的刺激响应材料由热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料、湿度响应材料和 pH 响应材料中的至少一种刺激响应材料构成，所述可变形的刺激响应材料在温度、光、磁、电、湿度、pH 中的一种或多种外界刺激条件下，可由平面二维结构转变成三维结构。

本发明提供的可变形的刺激响应材料，由于具有局部杨氏模量差异，经过特定的外界刺激后，不同杨氏模量的区域会发生不同程度溶胀或收缩，从而实现材料由平面二维结构向螺旋形、空心管状、圆柱形等三维结构转变。

所述局部杨氏模量差异的差异程度在 0.0001 Pa-2000 GPa 范围内。进一步地，差异程度在 10 Pa-100 KPa 范围内。

本发明一实施方式中，所述可变形的刺激响应材料整体具有相同的组分构成，且分区域

具有不同的交联度，所述局部杨氏模量差异由不同区域的交联度差异形成。具体可通过将一具有相同组分构成的可变形的刺激响应材料预聚液分区域进行不同程度的辐照得到。所述不同辐照程度可以通过调整辐照剂量（包括辐照功率和辐照时间）实现，或选择部分区域辐照，部分区域不辐照实现。该实施方式中，所述相同的组分构成可以只包含一种刺激响应材料，也可以是包含两种或两种以上的刺激响应材料，当为多种时，刺激响应材料的类型也可以是多种，如可以同时包含热响应材料和湿度响应材料。其中，交联度不同的区域的形状不限。

本发明另一实施方式中，所述可变形的刺激响应材料分区域具有不同的组分构成，所述局部杨氏模量差异由所述不同组分构成的不同力学性能差异形成。所述不同的组分构成包括多组，即两组或两组以上。具体可通过将多组具有不同组分构成的可变形的刺激响应材料预聚液分区域聚合成型得到。所述多组可以是两组或两组以上，以两组为例，可以包括 A 组预聚液和 B 组预聚液，其中，A 组预聚液和 B 组预聚液均可以只包含一种刺激响应材料，也可以是包含两种或两种以上的刺激响应材料，当为多种时，刺激响应材料的类型也可以是多种，如可以同时包含热响应材料和湿度响应材料。其中，组分构成不同的区域的形状不限。

本发明另一实施方式中，所述可变形的刺激响应材料整体具有相同的组分构成，且所述可变形的刺激响应材料中设置有定向排列的微结构，所述局部杨氏模量差异由所述微结构的定向排列形成，所述微结构包括凹坑、凸起或微纳米材料，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。

本发明另一实施方式中，所述可变形的刺激响应材料分区域具有不同的组分构成，且所述可变形的刺激响应材料中设置有定向排列的微结构，所述局部杨氏模量差异由所述微结构的定向排列、以及所述不同组分构成的不同力学性能差异形成，所述微结构包括凹坑、凸起或微纳米材料，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。

所述凹坑的深度为 10nm-5cm，所述凸起的高度为 10nm-5cm；进一步地，所述凹坑的深度为 1μm-5mm，所述凸起的高度为 1μm-5mm。

所述凹坑或凸起可通过光刻形成。所述微纳米材料可通过外力诱导实现定向排列，所述纳米颗粒可以是无机纳米颗粒，也可以是有有机纳米颗粒，如可以是四氧化三铁纳米颗粒等。

其中，所述三维结构包括圆柱体、螺旋形、空心管状结构。

可选地，所述热响应材料为温敏性聚合物，可选自以下物质中的至少一种：聚（N-异丙基丙烯酰胺）、聚（N-正丙基丙烯酰胺）、聚（N-环丙基丙烯酰胺）、聚（N-异丙基甲基丙烯酰胺）、聚（N-乙基丙烯酰胺）、聚（N-丙烯酰氧基-N-丙基哌嗪）、聚（N-(L)-(1-羟甲基)丙基甲基丙烯酰胺）、聚[N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)吡咯烷酮]、聚[N-(3-丙烯酰氧丙基)吡咯烷酮]、聚[N-(3-甲基丙烯酰氧丙基)吡咯烷酮]、聚[N-(2-丙烯酰氧丙基)吡咯烷酮]、聚[N-(1-甲基-2-丙烯酰氧乙基)吡咯烷酮]、聚(2-烷基-2-唑啉)、聚(2-乙基-2-唑啉)、聚(2-异丙基-2-唑啉)、聚(2-正丙基-2-唑啉)、聚甲基丙烯酸二甲氨乙酯、聚(N-乙烯基环己内酰胺)、聚丙烯酰吡咯烷、聚甲基乙烯基醚、聚甲氧基乙基乙烯基醚、聚乙氧基乙基乙烯基醚、聚乙氧基乙氧基乙烯基醚、聚环氧丙烷、聚[低聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯]、聚有机膦腈、弹性蛋白样多肽、以及含上述单元的共聚物或衍生物。

可选地，所述光热响应材料是在热响应材料中添加了具有光热效应的纳米粒子，即同时包含具有光热效应的纳米粒子和热响应材料，这些具有光热效应的纳米粒子选自以下物质中的至少一种：金纳米棒、金纳米壳层、金纳米笼、空心金纳米球、钯纳米片、钯@银、钯@二氧化硅、碳纳米管、石墨烯、还原氧化石墨烯、炭黑、黑磷、硫化铜、吡啶菁绿、聚苯胺、

以及上述物质经过各种化学修饰后的产物。

可选地，所述磁热响应材料是在热响应材料中添加了具有磁热效应的纳米粒子，即同时包含具有磁热效应的纳米粒子和热响应材料，这些具有磁热效应的纳米粒子选自以下物质中的至少一种： Fe_3O_4 、 LaFeCoSi 、 GdSiGe 、 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{0.7}$ 、 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 、 NiMnGa 、 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 、 $\text{MnCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Ge}$ 等。

可选地，所述电热响应材料是在热响应材料中添加了具有电热效应的材料，即同时包含具有电热效应的纳米粒子和热响应材料，这些具有电热效应的材料选自以下物质中的至少一种：石墨、碳黑、碳纳米管、碳纤维、掺铝氧化锌、掺钙铬酸钡、掺锑二氧化锡、导电金属材料（如：金、银、铂、铜、铈、钇、铬等）、氧化铟锡、透明导电氧化物、聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯等。

可选地，所述湿度响应材料由以下两类物质混合而成，其中一类为含有大量亲水基团的高分子，这类高分子选自以下物质中的至少一种：琼脂糖、纤维素、聚乙烯醇、壳聚糖、淀粉、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、透明质酸、透明质酸钠、聚苯乙烯磺酸钠、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇、聚丁二醇、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、明胶、海藻酸、胶原、聚L-赖氨酸、聚L-谷氨酸、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、羧乙烯聚合物以及它们的衍生物。另一类为含有大量羰基的聚酯类，这类聚酯可选自以下物质中的至少一种：聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸叔丁基酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚乙烯基吡啶、聚碳酸酯、聚酰亚胺、羟甲基纤维素、醋酸纤维素、尼龙、聚（乙烯基对苯二甲酸酯）、聚磷腈、全氟磺酸、聚乙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、以及上述物质的衍生物。

可选地，所述pH响应材料选自含有羧基、吡啶、吡咯烷、哌嗪、磺酸、吗啉、磷酸盐、叔胺等基团的物质中的至少一种，具体可以是下述物质中的至少一种：聚丙烯酸、聚L-谷氨酸、聚组氨酸、聚天冬氨酸、聚[(2-二甲基氨基)甲基丙烯酸乙酯]、聚甲基丙烯酸、聚乙基丙烯酸、聚丙基丙烯酸、聚乙烯及苯甲酸、聚衣康酸、聚乙二醇丙烯酸酯磷酸、聚乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸、聚乙烯磷酸、聚（4-乙烯基-苯基磷酸）、聚乙烯磺酸、聚（4-苯基磺酸）、聚乙烯苯硼酸、聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、聚甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、聚（N-乙基吡咯烷甲基丙烯酸酯）、聚（2-乙烯基吡啶）、聚（N-丙烯酰基-N-烯基哌嗪）、聚丙烯酰吗啉、聚（4-乙烯基吡啶）、聚乙烯亚胺树状大分子、聚乙烯醇、预氧化丙烯腈等、壳聚糖、海藻酸、羧甲基纤维素、玻璃酸、以及含上述单元的衍生物和共聚物。

本发明对具体的刺激响应材料的选择没有严格要求，其选择取决于最终用途及用途所期望的效果。例如，对于光热响应材料中的光热纳米粒子的选择来说，往往取决于实际应用过程中所采用光源的波段，比如近红外光可选用金纳米棒或碳纳米管，可见光则选用氧化还原石墨烯。用于光热响应水凝胶层中的光热纳米粒子通常在400-1200 nm的近红外光-可见光谱中具有至少一个激发的吸收峰，光热纳米粒子往往也可以辅助一些上转换纳米粒子，来有效调节激发波长。而热响应材料的选择往往取决于实际应用过程中所需要的触发温度，所选热响应材料的最低临界溶解温度应该低于实际触发温度，每种热响应材料的最低临界溶解温度能够通过改变特定取代基或选择和其他温敏性或非温敏性聚合物的共聚来进行有效调节。

本发明第一方面提供的可变形的刺激响应材料，在温度、光、磁、电、湿度、pH外界刺激下，可由平面二维结构转变成三维结构。

第二方面，本发明提供了一种可变形的刺激响应材料的制备方法，包括以下步骤：

取可变形的刺激响应材料的预聚液，所述预聚液包括热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料和 pH 响应材料中的至少一种的预聚体；

将所述预聚液注入模具中，然后将具有特定结构的掩模版置于所述模具上表面，采用辐照聚合的方式，待遮挡部分与曝露部分的预聚液均聚合成型后，得到可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述可变形的刺激响应材料整体具有相同的组分构成，且分区域具有不同的交联度，所述曝露部分的交联度大于所述遮挡部分的交联度，所述局部杨氏模量差异由不同区域的交联度差异形成。

本实施方式中，曝露部分的交联度要高于遮挡部分，这样的区域杨氏模量的差异使得所得样品经外界刺激后会形成小范围应力聚集，驱动样品由平面二维结构向复杂三维结构转变。

以及，本发明提供了一种可变形的刺激响应材料的制备方法，包括以下步骤：

取两份具有不同组分构成的可变形的刺激响应材料的预聚液，所述预聚液包括热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料和 pH 响应材料中的至少一种的预聚体；

将其中一份所述预聚液注入模具中，然后将具有特定结构的掩模版置于所述模具上表面，采用辐照聚合的方式，待曝露部分聚合成型，而遮挡部分未聚合成型时，用水除去所述遮挡部分未聚合的预聚液，然后将另一份所述预聚液注入上述模具中，经辐照聚合后，得到可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述可变形的刺激响应材料分区域具有不同的组分构成，所述局部杨氏模量差异由所述不同组分构成的不同力学性能差异形成。

本发明上述制备方法中，所述模具由两片玻璃片以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成。其中，所述具有特定结构的掩模版，其特定结构可根据预设定的交联度不同的区域的形状或组分不同的区域的形状而具体设定。其结构设定可多样，本发明不作特殊限定，只要能构成局部杨氏模量差异即可。

以及本发明提供了一种可变形的刺激响应材料的制备方法，包括以下步骤：

取可变形的刺激响应材料的预聚液，所述预聚液包括热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料和 pH 响应材料中的至少一种的预聚体；

取基底，在所述基底上形成定向排列的微结构，所述微结构包括凹坑、凸起或微纳米材料，然后将一框体置于所述基底上，形成模具，将所述预聚液注入所述模具中，经辐照聚合后，得到可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述可变形的刺激响应材料整体具有相同的组分构成，且所述可变形的刺激响应材料中设有定向排列的微结构，所述局部杨氏模量差异由所述微结构的定向排列形成，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。

以及，本发明提供了一种可变形的刺激响应材料的制备方法，包括以下步骤：

取两份具有不同组分构成的可变形的刺激响应材料的预聚液，所述预聚液包括热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料和 pH 响应材料中的至少一种的预聚体；

取基底，在所述基底上形成定向排列的微结构，所述微结构包括凹坑、凸起或微纳米材料，然后将一框体置于所述基底上，形成模具，将其中一份所述预聚液注入模具中，然后将具有特定结构的掩模版置于所述模具上表面，采用辐照聚合的方式，待曝露部分聚合成型，而遮挡部分未聚合成型时，用水除去所述遮挡部分未聚合的预聚液，然后将另一份所述预聚液注入上述模具中，经辐照聚合后，得到可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述可变形的刺激响应材料分区域具有不同的组分构成，所述局

部杨氏模量差异由所述微结构的定向排列和所述不同组分构成的不同力学性能差异形成，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。

上述制备方法中，当纳米颗粒为磁性纳米颗粒时，也可将含有磁性纳米颗粒的预聚液，注入模具后，在所述模具周围施加一外加磁场，调整磁场方向使得磁性纳米颗粒沿某一方向定向排列。上述制备方法中，用于形成模具的框体可以是聚四氟乙烯框。

需要说明的是，本发明上述的几种制备方法中，当要获得光热响应材料时，所述预聚液中同时包含具有光热效应的纳米粒子和热响应材料预聚体；当要获得电热响应材料时，所述预聚液中同时包含具有电热效应的纳米粒子和热响应材料预聚体；当要获得磁热响应材料时，所述预聚液中同时包含具有磁热效应的纳米粒子和热响应材料预聚体。

本发明还提供了一种可变形的刺激响应材料的制备方法，包括以下步骤：

取含有大量亲水基团的高分子和含有大量羰基的聚酯类聚合物，将两者分别溶于溶剂中，然后以一定质量比混合均匀，得到湿度响应材料溶液；溶剂可为二甲基甲酰胺等有机溶剂；

取基底，将微纳米材料在所述基底上定向排列，然后将一框体置于所述基底上，形成模具，将上述湿度响应材料溶液注入模具中，经流延成膜后得到可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述局部杨氏模量差异由微纳米材料的定向排列形成，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。

其中，可以通过外力诱导使微纳米材料在基底上定向排列，用于形成模具的框体可以是聚四氟乙烯框。

本发明提供的可变形的刺激响应材料的制备方法操作简单、方便，成本低。

另一方面，本发明还提供了一种刺激响应柔性微电极阵列，包括柔性基底，设置在所述柔性基底一侧的电极结构，以及设置在所述柔性基底另一侧的刺激响应层，所述刺激响应层的材料为本发明上述的可变形的刺激响应材料。所述刺激响应层具有局部杨氏模量差异，所述局部杨氏模量差异的差异程度在 0.0001 Pa-2000 GPa 范围内。进一步地，差异程度在 10 Pa-100 KPa 范围内。

其中，所述柔性基底的厚度为 1 μ m-5mm，进一步地为 5 μ m-100 μ m；所述刺激响应层的厚度为 1 μ m-1 cm，进一步地为 50 μ m-1mm。可选地，所述柔性基底为聚酰亚胺、聚对二甲苯或聚二甲基硅氧烷材质。所述刺激响应层中，光热纳米粒子、磁热纳米粒子、电热纳米粒子的重量百分比含量分别为 0.01%~20%。

所述刺激响应层中设置有定向排列的微结构，所述微结构包括凹坑、凸起或微纳米材料，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。所述凹坑的深度为 10nm-5 μ m，所述凸起的高度为 10nm-5 μ m；进一步地，所述凹坑的深度为 1 μ m-5mm，所述凸起的高度为 1 μ m-5mm。

所述刺激响应层通过表面化学接枝或物理涂覆的方式形成在所述柔性基底表面。

本发明上述的刺激响应柔性微电极阵列可采用表面化学接枝法或物理涂覆法制备得到，具体如下：

一、表面化学接枝法

(1) 取普通柔性微电极阵列，将所述柔性微电极阵列的基底进行表面氨基化或羟基化处理；

(2) 将氨基化或羟基化的柔性电极与三氯硅烷基丙基甲基丙稀酸酯反应，使得柔性电极基底表面单分子层组装上一层含双键的丙稀酸酯官能团，得到化学修饰后的柔性微电极阵列；

(3) 将含有可变形的刺激响应材料的预聚液设置于所述化学修饰后的柔性微电极阵列表面, 采用本发明第二方面任意一种制备方法, 得到形成在柔性微电极背面的刺激响应层, 即得到所述刺激响应柔性微电极阵列。

所述步骤(1)中, 当所述柔性微电极阵列的基底为聚酰亚胺基底时, 将其浸没在乙二胺的水溶液中反应 1-2h, 使得柔性电极基底表面形成大量氨基, 得到氨基化的柔性微电极阵列; 当所述柔性微电极阵列的基底为聚对二甲苯基底或聚二甲基硅氧烷基底时, 将柔性微电极阵列置于等离子体表面清洗机中, 用氧气 plasma (等离子体) 轰击基底 2-5min, 使得基底表面形成大量羟基, 得到羟基化的柔性微电极阵列。

所述步骤(3)中, 将含有可变形的刺激响应材料的预聚液设置于所述化学修饰后的柔性微电极阵列表面的具体方式为: 将含有可变形的刺激响应材料的预聚液注入模具中, 模具由两片玻璃片、化学修饰后的柔性微电极阵列以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成。

上述制备方法中, 当所述刺激响应层具有定向排列的凹坑或凸起时, 可以通过将含有可变形的刺激响应材料的预聚液注入模具后进行不同程度的辐照得到, 也可以通过预先在模具底部的玻璃片表面光刻形成定向排列的凹坑或凸起而得到。所述不同辐照程度可以通过调整辐照剂量(包括辐照功率和辐照时间)实现, 或选择部分区域辐照, 部分区域不辐照实现。

二、物理涂敷法

该方法主要适用于湿度响应材料。将柔性微电极阵列平铺到一玻璃片表面, 随后将微纳米材料在电极背面进行定向排列, 再将具有一定厚度的聚四氟乙烯框紧贴玻璃片并用夹子固定, 随后将湿度响应材料溶液注入模具中, 经流延成膜后, 并于 80°C 烘干 48h, 形成在柔性微电极背面的刺激响应层, 即得到所述刺激响应柔性微电极阵列。

所述湿度响应材料溶液按以下方式制备: 取含有大量亲水基团的高分子和含有大量羰基的聚酯类聚合物, 将两者分别溶于溶剂中, 然后以一定质量比混合均匀, 得到湿度响应材料溶液; 溶液中溶质的质量分数范围为 0.1wt%-5wt%, 溶剂可为二甲基甲酰胺等有机溶剂。

本发明提供的刺激响应柔性微电极阵列, 通过外界刺激即可实现柔性微电极阵列的三维形变, 进一步通过调节刺激响应层的厚度或交联度即可实现对柔性微电极阵列的形状进行可控调节, 由此本发明可以有效调节柔性微电极的形状去匹配各种不规则的组织或器官, 具有重大的生物学意义。此外, 本发明刺激响应层的制备过程对电极本身不会造成任何程度的破坏, 结合光热效应、磁热效应纳米粒子能够实现响应材料本身与电极的远程驱动形变, 且采用表面化学接枝的方法将刺激响应层与柔性微电极阵列结合起来, 能够大大增加两者之间的粘附力, 避免分层脱离现象的发生。

本发明的优点将会在下面的说明书中部分阐明, 一部分根据说明书是显而易见的, 或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

附图说明

- 图 1 是本发明实施例 1 中可变形刺激响应材料的制备过程示意图;
- 图 2 是本发明实施例 7 中的刺激响应柔性微电极阵列的结构示意图;
- 图 3 是本发明实施例 7 中刺激响应柔性微电极阵列的形变图;
- 图 4 是本发明实施例 8 中刺激响应柔性微电极阵列的形变图;
- 图 5 是本发明实施例 9 中刺激响应柔性微电极阵列的形变图。

具体实施方式

以下所述是本发明实施例的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

实施例 1

一种可变形刺激响应材料，其由热响应材料构成，所述热响应材料为聚异丙基丙烯酰胺，所述可变形刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述局部杨氏模量差异由区域交联度的差异带来，所述可变形刺激响应材料为一厚度为 1mm 热响应水凝胶。

该可变形刺激响应材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 0.9156g 异丙基丙烯酰胺，97mg 甲叉双丙烯酰胺溶于 10mL 的水中混合均匀，随后加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L，待溶液混合均匀后即得到预聚液；

(2) 如图 1 所示，将预聚液注入模具中，所述模具由两片玻璃片以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成，然后将具有特定结构的光掩模版（掩模版的线条角度为 90°）置于所述模具上表面，将样品置于冰浴中紫外辐照 10min，待遮挡部分与辐照部分的预聚液均聚合成型后，将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液，即得到所述可变形的刺激响应材料，实质为热响应水凝胶，所述可变形的刺激响应材料整体具有相同的组分构成，且分区域具有不同的交联度，其中辐照部分的交联度高于遮挡部分，所述局部杨氏模量的差异由不同区域的交联度差异形成。

将本发明实施例 1 所得光热响应水凝胶置于 45°C 水溶液中，水凝胶由透明状逐步变为不透明的乳白色，并开始收缩，逐渐弯曲形成三维空心管状结构，将水凝胶放置于 25 °C 水溶液中，空心管状的水凝胶逐步恢复至初始的平面结构，由此可见本实施例所得热响应水凝胶可以实现自身形状的可控调节。

实施例 2

一种可变形刺激响应材料，其由 A、B 两组不同组分构成的光热响应材料构成，即可变形刺激响应材料部分区域由 A 组构成的光热响应材料构成，部分区域由 B 组构成的光热响应材料构成，具体地，A 组构成包括温敏聚合物（具体为聚异丙基丙烯酰胺和聚(N-乙基丙烯酰胺)）和光热纳米粒子（具体为金纳米棒），B 组构成包括温敏聚合物（具体为聚(N-乙基丙烯酰胺)）和光热纳米粒子（具体为金纳米棒），A、B 两组构成中，所述光热纳米粒子的重量百分比含量均为 5%，所述可变形刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述局部杨氏模量差异由 A、B 两组不同组分构成的材料本身的力学性质的差异带来，所述可变形刺激响应材料为一厚度为 300 μ m 光热响应水凝胶。

该可变形刺激响应材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 0.9156g 异丙基丙烯酰胺，97mg 甲叉双丙烯酰胺溶于 5mL 的水中，随后加入 5mL 金纳米棒（4mmol/L）溶液，混合均匀，加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L，待溶液混合均匀后得到预聚液 A；将 0.9156g N-乙基丙烯酰胺，97mg 甲叉双丙烯酰胺溶于 5mL 的水中，加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L，及加入一定量的金纳米棒（5 wt%），混合均匀得到预聚液 B；

(2) 将预聚液 A 注入模具中，所述模具由两片玻璃片以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成，然后将具有特定结构的光掩模版（掩模版的线条角度为 0°）置于所述模具

上表面,然后将样品置于冰浴中紫外辐照 5min,反应结束后用去离子水冲洗掉未辐照区域的预聚液 A;

(3) 再向模具中加入预聚液 B,然后将样品置于冰浴中紫外辐照 5min,反应结束后,将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液 B,得到所述可变形的刺激响应材料,其实质为光热响应水凝胶。

将本发明实施例 2 所得光热响应水凝胶置于 25°C 水溶液中,采用功率为 5W 的近红外光激光器去照射光热响应水凝胶,水凝胶由透明状逐步变为不透明的乳白色,并开始收缩,弯曲形成三维圆柱体结构,通过调节光照强度能够有效调节水凝胶的曲率,停止光照后,圆柱体状的水凝胶逐步恢复至初始的平面结构,由此可见所得光热响应水凝胶可以实现自身形状的可控调节。

实施例 3

一种可变形刺激响应材料,具体包括温敏聚合物(具体为聚异丙基丙烯酰胺)和磁热纳米粒子(具体为四氧化三铁),所述磁热纳米粒子的重量百分比含量为 5%,所述可变形刺激响应材料具有局部杨氏模量差异,所述局部杨氏模量差异由四氧化三铁纳米粒子的定向排列带来,所述可变形刺激响应材料为一厚度为 500 μ m 磁热响应水凝胶。

该可变形刺激响应材料的制备是通过外部磁场的调控,使得刚性的四氧化三铁纳米粒子在异丙基丙烯酰胺的预聚液中沿长轴定向排列,随后通过辐照聚合形成复合凝胶,刚性四氧化三铁在柔性水凝胶材料中的定向排列带来局部杨氏模量的差异,具体制备过程如下:

(1) 将 0.9156g 异丙基丙烯酰胺,97mg 甲叉双丙烯酰胺溶于 5mL 的水溶液中,随后加入 5mL 四氧化三铁(4mmol/L)溶液,混合均匀,加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L,待溶液混合均匀后得到预聚液;

(2) 将预聚液注入模具中,所述模具由两片玻璃片以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成,在模具附近施加一外加磁场,调节外加磁场的方向使得四氧化三铁粒子沿长轴定向排列,随后将样品置于冰浴中紫外辐照 5min,反应结束后将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的单体,得到所述可变形刺激响应材料。

将本发实施例所得磁热响应水凝胶置于 25°C 水溶液中,将容器置于 0.05-1.2 MHz 的交变磁场中,磁性纳米颗粒吸收大量电磁波能量,铁氧体发生能量损耗,将部分电磁能转化为热能使自身温度升高,水凝胶逐步变为乳白色,并开始收缩,弯曲形成三维圆柱体结构,通过调节交变磁场的强度能够有效调节水凝胶的曲率,撤出磁场后,圆柱体状的水凝胶逐步恢复至初始的平面结构,由此可见本实施例所得磁热响应水凝胶可以实现自身形状的可控调节。

实施例 4

一种可变形刺激响应材料,其由电热响应材料构成,具体包括温敏聚合物(具体为聚[低聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯])和电热纳米粒子(具体为碳黑),所述电热纳米粒子的重量百分比含量为 10%,所述可变形刺激响应材料具有局部杨氏模量差异,所述局部杨氏模量差异由微结构(微坑或微凸起)的定向排列带来,所述可变形刺激响应材料为一厚度为 100 μ m 电热响应水凝胶。

该可变形刺激响应材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将光刻胶 AZ5214 旋涂到经丙酮、异丙醇、乙醇清洗过的硅片表面,通过特定结构

的光掩模版（掩模版的线条角度为 45° ）经一次光刻或二次结构反转与显影后形成深度或高度为 5 微米的定向排列微坑或微凸起结构。

（2）将 0.9156g 低聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯，97mg 甲叉双丙烯酰胺溶于 5mL 的水溶液中，随后加入 5mL 炭黑（8mmol/L）溶液，混合均匀，加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L，待溶液混合均匀后得到预聚液；

（3）将预聚液注入模具中，所述模具由两片玻璃片，夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框，以及位于聚四氟乙烯框下面且具有定向排列微结构的硅片组成，随后将样品置于冰浴中紫外辐照 5min，反应结束后将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的单体，得到所述可变形刺激响应材料。

将本发实施例所得电热响应水凝胶置于 25 $^\circ$ C 水溶液中，将容器置于 5V 的外加电场中，电极间距为 50mm，炭黑将部分电能转化为热能使自身温度升高，当温度超过聚[低聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯]的最低临界溶解温度时，水凝胶逐步变为乳白色，并开始收缩，弯曲形成三维螺旋状结构，通过调节外加电场的强度能够有效调节水凝胶的曲率，撤出电场后，螺旋状的水凝胶逐步恢复至初始的平面结构，由此可见本实施例所得电热响应水凝胶可以实现自身形状的可控调节。

实施例 5

一种可变形刺激响应材料，其由湿度响应材料与纳米材料构成，具体包括含有大量亲水基团的高分子（具体为琼脂糖）和含有大量羰基的聚酯类（具体为聚甲基丙烯酸甲酯），所述纳米材料为定向排列碳纳米管，所述纳米粒子的重量百分比含量为 5%，所述可变形刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述局部杨氏模量差异由碳纳米管的定向排列带来，所述可变形刺激响应材料为一厚度为 20 μ m 湿度响应薄膜。

该可变形刺激响应材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）取 1g 琼脂糖加入 10mL 的二甲基甲酰胺溶剂中于 100 度热台上加热溶剂，另取 1g 聚甲基丙烯酸甲酯（平均分子量为 15000）溶于二甲基甲酰胺溶剂中，取 4.5g 溶解好的琼脂糖溶液，加入 900 μ L 上述溶解完全的聚甲基丙烯酸酯溶液，搅拌混合均匀。

（2）将上述混合均匀的溶液注入模具中，所述模具由一片含有定向排列碳纳米管（与玻片长轴平行）的玻璃片，夹在玻片上具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成，随后将样品置于 80 度烘箱中干燥 24h 去溶剂即得所述湿度响应薄膜。

将所述薄膜置于湿度为 50%、温度为 25 $^\circ$ C 的恒温恒湿箱中，琼脂糖溶胀薄膜弯曲形成空心管状结构，将薄膜转移于湿度为 20%、温度为 25 $^\circ$ C 的恒温恒湿箱中，薄膜水分挥发回复至初始平整结构，通过调节测试湿度含量能够有效调节薄膜的响应速率，由此可见本实施例所得湿度响应薄膜可以实现自身形状的可控调节。

实施例 6

一种可变形刺激响应材料，其由 pH 响应材料构成，所述 pH 响应材料为聚甲基丙烯酸，所述可变形刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述局部杨氏模量差异由区域交联度的差异带来，所述可变形刺激响应材料为一厚度为 5mm 的 pH 响应水凝胶。

该可变形刺激响应材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）将 0.9156g 甲基丙烯酸，97mg 甲叉双丙烯酰胺溶于 10mL 的水中混合均匀，随后加

入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L，待溶液混合均匀后即得到预聚液；

(2) 将预聚液注入模具中，所述模具由两片玻璃片以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成，然后将具有特定结构的光掩模版（掩模版的线条角度为 45°）置于所述模具上表面，将样品置于冰浴中紫外辐照 10min，待遮挡部分与辐照部分的预聚液均聚合成型后，将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液，即得到所述可变形的刺激响应材料，实质为 pH 响应水凝胶，所述可变形的刺激响应材料整体具有相同的组分构成，且分区域具有不同的交联度，其中辐照部分的交联度高于遮挡部分，所述局部杨氏模量的差异由不同区域的交联度差异形成。

将本发明实施例 1 所得光热响应水凝胶置于 pH=3 的水溶液中，水凝胶由透明状逐步变为不透明的乳白色，并开始收缩，逐渐弯曲形成三维螺旋状结构，将水凝胶放置于 pH=12 的水溶液中，螺旋状的水凝胶逐步恢复至初始的平面结构，由此可见本实施例所得 pH 响应水凝胶可以实现自身形状的可控调节。

实施例 7

一种刺激响应柔性微电极阵列，包括聚酰亚胺基底，设置在所述基底一侧的电极结构，以及接枝在所述基底另一侧的具有局部杨氏模量差异的刺激响应层，聚酰亚胺基底的厚度为 10 μ m，刺激响应层的厚度为 500 μ m，所述刺激响应层的材料为可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料为温敏聚合物（聚异丙基丙烯酰胺）所述局部杨氏模量差异由区域交联度的差异带来。

该刺激响应柔性微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 基底表面的清洗

采用氮气吹扫去除聚酰亚胺基底表面的灰尘；

(2) 基底表面氨基化

将柔性微电极阵列浸没于 1.65mol/L 的乙二胺水溶液中反应 2h，经过胺类物质处理后，其链段当中的亚胺环断裂，生成酰胺，使得基底表面会出现大量的氨基，反应结束后用去离子水反复洗涤 4-5 次，自然干燥，得到氨基化的柔性微电极阵列；

(3) 功能化丙烯酸酯类单体的自组装

待氨基化的柔性微电极阵列干燥后，将电极置于正己烷与四氯化碳的混合溶液中（正己烷与四氯化碳 v:v=1:4），通 N₂ 30min 排除容器内的空气，随后将 12 mM（mmol/L）的三氯硅烷基丙基丙烯酸酯注入体系内，在 N₂ 氛围内反应 1h，待反应结束后用正己烷与去离子水各洗涤 3 次，得到化学修饰后的柔性微电极阵列。

(4) 热响应水凝胶的表面接枝

将 0.9156g 异丙基丙烯酰胺，97mg 甲叉双丙烯酰胺溶于 10mL 的水溶液中，混合均匀，加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L，待溶液混合均匀后的得到预聚液，将预聚液注入模具中，所述模具由两片玻璃片、化学修饰后的柔性微电极阵列以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成，然后将具有特定结构的光掩模版（掩模版的线条角度为 0°）置于所述模具上表面，将样品置于冰浴中紫外辐照 10min，待遮挡部分与辐照部分的预聚液均聚合成型后，将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液，得到形成在电极背面的刺激响应层，即得到刺激响应柔性微电极阵列。

图 2 是本发明实施例 7 中的刺激响应柔性微电极阵列的结构示意图（拆解图）；其中，10

为基底, 201 为刺激响应层, 202 为局部杨氏模量的差异。电极结构在基底 10 另一侧表面(图中未示出)。

将本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列变置于 45°C 水溶液中, 水凝胶层由透明状逐步变为不透明的乳白色, 水凝胶层开始收缩, 带动平面状的柔性微电极弯曲形成三维圆柱体结构(如图 3 所示), 将刺激响应柔性电极至于 25°C 水溶液中, 圆柱体状的柔性电极逐步恢复至初始的平面结构, 由此可见本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列可以实现自身形状的可控调节。

实施例 8

一种刺激响应柔性微电极阵列, 包括聚酰亚胺基底, 设置在所述基底一侧的电极结构, 以及接枝在所述基底另一侧的具有局部杨氏模量差异的刺激响应层, 聚酰亚胺基底的厚度为 500 μm , 刺激响应层的厚度为 5mm, 所述刺激响应层的材料为可变形的刺激响应材料, 其由 A、B 两组不同组分构成的光热响应材料构成, 即可变形刺激响应材料部分区域由 A 组构成的光热响应材料构成, 部分区域由 B 组构成的光热响应材料构成, 具体地, A 组构成包括温敏聚合物(具体为聚异丙基丙烯酰胺和聚(*N*-乙基丙烯酰胺))和光热纳米粒子(具体为金纳米棒), B 组构成包括温敏聚合物(具体为聚(*N*-乙基丙烯酰胺))和光热纳米粒子(具体为金纳米棒), A、B 两组构成中, 所述光热纳米粒子的重量百分比含量均为 5%, 所述可变形刺激响应材料具有局部杨氏模量差异, 所述局部杨氏模量差异由 A、B 两组不同组分构成的材料本身的力学性质的差异带来。

该刺激响应柔性微电极阵列的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 基底表面的清洗

采用氮气吹扫除去聚酰亚胺基底表面的灰尘;

(2) 基底表面氨基化

将柔性微电极阵列浸没于 1.65mol/L 的乙二胺水溶液中反应 2h, 经过胺类物质处理后, 其链段当中的亚胺环断裂, 生成酰胺, 使得基底表面会出现大量的氨基, 反应结束后用去离子水反复洗涤 4-5 次, 自然干燥, 得到氨基化的柔性微电极阵列;

(3) 功能化丙烯酸酯类单体的自组装

待氨基化的柔性微电极阵列干燥后, 将电极置于正己烷与四氯化碳的混合溶液中(正己烷与四氯化碳 v:v=1:4), 通 N_2 30min 排除容器内的空气, 随后将 12 mmol/L 的三氯硅烷基丙烯酸酯注入体系内, 在 N_2 氛围内反应 1h, 待反应结束后用正己烷与去离子水各洗涤 3 次, 得到化学修饰后的柔性微电极阵列。

(4) 光热响应水凝胶的表面接枝

将 0.9156g 异丙基丙烯酰胺, 97mg 甲叉双丙烯酰胺溶于 5mL 的水中, 随后加入 5mL 金纳米棒(4mmol/L)溶液, 混合均匀, 加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μL , 待溶液混合均匀后得到预聚液 A; 将 0.9156g *N*-乙基丙烯酰胺, 97mg 甲叉双丙烯酰胺溶于 5mL 的水中, 加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μL , 及加入一定量的金纳米棒(5 wt%), 混合均匀得到预聚液 B; 将预聚液 A 注入模具中, 所述模具由两片玻璃片、化学修饰后的柔性微电极阵列以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成, 然后将具有特定结构的光掩模版(掩模版的线条角度为 45°)置于所述模具上表面, 然后将样品置于冰浴中紫外曝光辐照 5min, 反应结束后用去离子水冲洗掉未曝光辐照区域的预聚液 A; 再向模具中加入预聚液 B, 然后将样品

置于冰浴中紫外曝光辐照 5min，反应结束后，将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液 B，得到形成在电极背面的刺激响应层，即得到刺激响应柔性微电极阵列。

将本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列置于 25°C 水溶液中，采用功率为 5W 的近红外光激光器去照射光热响应水凝胶层，水凝胶层由透明状逐步变为不透明的乳白色，平面状的柔性微电极阵列逐步变为三维螺旋形结构（如图 4 所示），停止光照后，螺旋状的柔性电极逐步恢复至初始的平面结构。

实施例 9

一种刺激响应柔性微电极阵列，包括聚酰亚胺基底，设置在所述基底一侧的电极结构，以及接枝在所述基底另一侧的具有局部杨氏模量差异的刺激响应层，聚酰亚胺基底的厚度为 5 μ m，刺激响应层的厚度为 100 μ m，所述刺激响应层的材料为可变形的刺激响应材料，包括温敏聚合物（聚异丙基丙烯酰胺）和电热纳米粒子（碳黑），其中，所述光热纳米粒子的重量百分比含量为 10%，所述局部杨氏模量差异由微结构（微凸起）的定向排列带来。

该刺激响应柔性微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

（1）基底表面的清洗

采用氮气吹扫去除聚酰亚胺基底表面的灰尘；

（2）基底表面氨基化

将柔性微电极阵列浸没于 1.65mol/L 的乙二胺水溶液中反应 2h，经过胺类物质处理后，其链段当中的亚胺环断裂，生成酰胺，使得基底表面会出现大量的氨基，反应结束后用去离子水反复洗涤 4-5 次，自然干燥，得到氨基化的柔性微电极阵列；

（3）功能化丙烯酸酯类单体的自组装

待氨基化的柔性微电极阵列干燥后，将电极置于正己烷与四氯化碳的混合溶液中（正己烷与四氯化碳 v:v=1:4），通 N₂ 30min 排除容器内的空气，随后将 12 mmol/L 的三氯硅烷基丙基丙烯酸酯注入体系内，在 N₂ 氛围内反应 1h，待反应结束后用正己烷与去离子水各洗涤 3 次，得到化学修饰后的柔性微电极阵列。

（4）电热响应水凝胶的表面接枝

将 0.9156g 低聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯，97mg 甲叉双丙烯酰胺溶于 5mL 的水溶液中，随后加入 5mL 炭黑（8mmol/L）溶液，混合均匀，加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L，待溶液混合均匀后得到预聚液；将预聚液注入模具中，模具由两片玻璃片、化学修饰后的柔性微电极阵列以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成，将样品置于冰浴中紫外辐照 5min，聚合成型后在原先聚四氟乙烯框上加一层同等尺寸厚度为 5 微米的聚四氟乙烯框，并在上玻片表面放置具有特定结构的光掩模版（掩模版的线条角度为 90°），将预聚液注入模具中，将样品置于冰浴中紫外辐照 5min，辐照区域聚合，遮挡部分未聚合，表面形成定向排列的凸起微结构，得到形成在电极背面的刺激响应层，即得到刺激响应柔性微电极阵列。将本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列置于 25°C 水溶液中，将容器置于 5V 的外加电场中，电极间距为 50mm，炭黑将部分电能转化为热能使自身温度升高，当温度超过聚[低聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯]的最低临界溶解温度时，水凝胶层开始收缩，平面状的柔性微电极阵列逐步变为空心管状结构（如图 5 所示），撤出电场后，空心管状的柔性电极逐步恢复至初始的平面结构，由此可见本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列可以实现自身形状的可控调节。

实施例 10

一种刺激响应柔性微电极阵列，包括聚二甲基硅氧烷基底，设置在所述基底一侧的电极结构，以及接枝在所述基底另一侧的具有局部杨氏模量差异的刺激响应层，聚二甲基硅氧烷基底的厚度为 $5\mu\text{m}$ ，刺激响应层的厚度为 $100\mu\text{m}$ ，所述刺激响应层的材料为可变形的刺激响应材料，包括温敏聚合物（聚(三聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯)）和光热纳米粒子（还原氧化石墨烯），其中，所述光热纳米粒子的重量百分比含量为 0.01%，所述局部杨氏模量差异由区域交联度的差异带来。

该刺激响应柔性微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 基底表面的清洗

采用氮气吹扫除去聚二甲基硅氧烷基底表面的灰尘；

(2) 基底表面活化

将柔性微电极阵列置于等离子体表面清洗机中，用氧气 plasma 轰击基底 2min，使得聚二甲基硅氧烷基底表面形成大量羟基，得到羟基化的柔性微电极阵列；

(3) 功能化丙烯酸酯类单体的自组装

将羟基化的柔性微电极阵列置于正己烷与四氯化碳的混合溶液中 (v:v=1:4)，通 N_2 30min 排除容器内的空气，随后将 12 mmol/L 的三氯硅烷基丙基丙烯酸酯注入体系内，在 N_2 氛围内反应 1h，待反应结束后用正己烷与去离子水各洗涤 3 次，得到化学修饰后的柔性微电极阵列。

(4) 光热响应水凝胶的表面接枝

将 0.9156g 三聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯，97mg 甲叉双丙烯酰胺溶液 5mL 的水溶液中，随后加入 5mL 还原氧化石墨烯 (0.008mmol/L) 溶液，混合均匀，加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μL ，待溶液混合均匀后，将预聚液注入模具中，模具由两片玻璃片、化学修饰后的柔性微电极阵列以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成，然后将具有特定结构的光掩模版（掩模版的线条角度为 90° ）置于所述模具上表面，将样品置于冰浴中紫外辐照 10min，待遮挡部分与辐照部分的预聚液均聚合成型后，将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液，得到形成在电极背面的刺激响应层，即得到刺激响应柔性微电极阵列。

将本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列置于 25°C 水溶液中，采用功率为 5W 的近红外光激光器去照射光热响应水凝胶层，平面状的柔性微电极阵列逐步变为空心管状结构，停止光照后，空心管状的柔性电极逐步恢复至初始的平面结构。

实施例 11

一种刺激响应柔性微电极阵列，包括聚对二甲苯基底，设置在所述基底一侧的电极结构，以及接枝在所述基底另一侧的具有局部杨氏模量差异的刺激响应层，聚对二甲苯基底的厚度为 $5\mu\text{m}$ ，刺激响应层的厚度为 $100\mu\text{m}$ ，所述刺激响应层的材料为可变形的刺激响应材料，包括温敏聚合物（聚(三聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯)）和光热纳米粒子（还原氧化石墨烯），其中，所述光热纳米粒子的重量百分比含量为 0.5%，所述局部杨氏模量差异由区域交联度的差异带来。

该刺激响应柔性微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 基底表面的清洗

采用氮气吹扫除去聚对二甲苯基底表面的灰尘；

(2) 基底表面活化

将柔性微电极阵列置于等离子体表面清洗机中,用氧气 plasma 轰击基底 2min,使得聚二甲基硅氧烷基底表面形成大量羟基,得到羟基化的柔性微电极阵列;

(3) 功能化丙烯酸酯类单体的自组装

将羟基化的柔性微电极阵列置于正己烷与四氯化碳的混合溶液中 (v:v=1:4),通 N₂ 30min 排除容器内的空气,随后将 12 mmol/L 的三氯硅烷基丙基丙烯酸酯注入体系内,在 N₂ 氛围内反应 1h,待反应结束后用正己烷与去离子水各洗涤 3 次,得到化学修饰后的柔性微电极阵列。

(4) 光热响应水凝胶的表面接枝

将 0.9156g 三聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯,97mg 甲叉双丙烯酰胺溶液 5mL 的水溶液中,随后加入 5mL 还原氧化石墨烯 (0.4mmol/L) 溶液,混合均匀,加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L,待溶液混合均匀后,将预聚液注入模具中,模具由两片玻璃片、化学修饰后的柔性微电极阵列以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成,然后将具有特定结构的光掩模版(掩模版的线条角度为 45°)置于所述模具上表面,将样品置于冰浴中紫外辐照 10min,待遮挡部分与辐照部分的预聚液均聚合成型后,将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液,得到形成在电极背面的刺激响应层,即得到刺激响应柔性微电极阵列。

将本实施例所得刺激响应三维柔性微电极阵列置于 25°C 水溶液中,采用功率为 5W 的近红外光激光器去照射光热响应水凝胶层,平面状的柔性微电极阵列逐步变为螺旋状结构,停止光照后,螺旋状的柔性电极逐步恢复至初始的平面结构。

实施例 12

一种刺激响应柔性微电极阵列,包括聚对二甲苯基底,设置在所述基底一侧的电极结构,以及接枝在所述基底另一侧的具有局部杨氏模量差异的刺激响应层,聚对二甲苯基底的厚度为 5 μ m,刺激响应层的厚度为 100 μ m,所述刺激响应层的材料为可变形的刺激响应材料,包括温敏聚合物(聚异丙基丙烯酰胺)和光热纳米粒子(碳纳米管),其中,所述光热纳米粒子的重量百分比含量为 0.5%,所述局部杨氏模量差异由区域交联度的差异带来。

该刺激响应柔性微电极阵列的制备方法,包括以下步骤:

(1) 基底表面的清洗

采用氮气吹扫去除聚对二甲苯基底表面的灰尘;

(2) 基底表面活化

将柔性微电极阵列置于等离子体表面清洗机中,用氧气 plasma 轰击基底 2min,使得聚对二甲苯基底表面形成大量羟基,得到羟基化的柔性微电极阵列;

(3) 功能化丙烯酸酯类单体的自组装

将羟基化的柔性微电极置于正己烷与四氯化碳的混合溶液中 (v:v=1:4),通 N₂ 30min 排除容器内的空气,随后将 12mmol/L 的三氯硅烷基丙基丙烯酸酯注入体系内,在 N₂ 氛围内反应 1h,待反应结束后用正己烷与去离子水各洗涤 3 次,得到化学修饰后的柔性微电极阵列。

(4) 光热响应水凝胶的表面接枝

将 0.9156g 异丙基丙烯酰胺,97mg 甲叉双丙烯酰胺溶液 5mL 的水溶液中,随后加入 5mL 碳纳米管 (0.4mmol/L) 溶液,混合均匀,加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L,待溶液混合均匀后得到预聚液,将预聚液注入模具中,模具由两片玻璃片、化学修饰后的柔性微电极阵列以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成,然后将具有特定结构的光掩模版(掩模版的线条角度为 90°)置于所述模具上表面,将样品置于冰浴中紫外辐照 10min,待遮挡部

分与辐照部分的预聚液均聚合成型后,将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液,得到形成在电极背面的刺激响应层,即得到刺激响应柔性微电极阵列。

将本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列置于 25°C 水溶液中,采用功率为 5W 的日光灯去照射光热响应水凝胶层,水凝胶层开始逐步收缩,带动平面状的柔性微电极阵列逐步弯曲形成空心管状结构,通过调节光照强度能够有效调节柔性微电极阵列的曲率,停止光照后,空心管状的柔性电极逐步恢复至初始的平面结构。

实施例 13

一种刺激响应柔性微电极阵列,包括聚对二甲苯基底,设置在所述基底一侧的电极结构,以及接枝在所述基底另一侧的具有局部杨氏模量差异的刺激响应层,聚对二甲苯基底的厚度为 5 μ m,刺激响应层的厚度为 100 μ m,所述刺激响应层的材料为可变形的刺激响应材料,包括温敏聚合物(聚异丙基丙烯酸酯)和光热纳米粒子(碳纳米管),其中,所述光热纳米粒子的重量百分比含量为 0.5%,所述局部杨氏模量差异由区域交联度的差异带来。

该刺激响应柔性微电极阵列的制备方法,包括以下步骤:

(1) 基底表面的清洗

采用氮气吹扫去除聚对二甲苯基底表面的灰尘;

(2) 基底表面活化

将柔性微电极阵列置于等离子体表面清洗机中,用氧气 plasma 轰击基底 2min,使得聚对二甲苯基底表面形成大量羟基,得到羟基化的柔性微电极阵列;

(3) 功能化丙烯酸酯类单体的自组装

将羟基化的柔性微电极置于正己烷与四氯化碳的混合溶液中(v:v=1:4),通 N₂ 30min 排除容器内的空气,随后将 12mmol/L 的三氯硅烷基丙基丙烯酸酯注入体系内,在 N₂ 氛围内反应 1h,待反应结束后用正己烷与去离子水各洗涤 3 次,得到化学修饰后的柔性微电极阵列。

(4) 光热响应水凝胶的表面接枝

将 0.9156g 异丙基丙烯酸酯,97mg 甲叉双丙烯酸酯溶液 5mL 的水溶液中,随后加入 5mL 碳纳米管(0.4mmol/L)溶液,混合均匀,加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L,待溶液混合均匀后得到预聚液,将预聚液注入模具中,模具由两片玻璃片、化学修饰后的柔性微电极阵列以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成,然后将具有特定结构的光掩模版(掩模版的线条角度为 0°)置于所述模具上表面,将样品置于冰浴中紫外辐照 10min,待遮挡部分与辐照部分的预聚液均聚合成型后,将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液,得到形成在电极背面的刺激响应层,即得到刺激响应柔性微电极阵列。

将本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列置于 25°C 水溶液中,采用功率为 5W 的日光灯去照射光热响应水凝胶层,水凝胶层开始逐步收缩,带动平面状的柔性微电极阵列逐步弯曲形成三维圆柱体结构,通过调节光照强度能够有效调节柔性微电极阵列的曲率,停止光照后,圆柱体状的柔性电极逐步恢复至初始的平面结构。

实施例 14

一种刺激响应柔性微电极阵列,包括聚酰亚胺基底,设置在所述基底一侧的电极结构,以及接枝在所述基底另一侧的具有局部杨氏模量差异的刺激响应层,聚酰亚胺基底的厚度为 5 μ m,刺激响应层的厚度为 10 μ m,所述刺激响应层的材料为可变形的刺激响应材料,包括湿

度响应材料（琼脂糖和聚甲基丙烯酸甲酯的复合物）和光热纳米粒子（定向排列的碳纳米管），其中，所述光热纳米粒子的重量百分比含量为 0.5%，所述局部杨氏模量差异由碳纳米管的定向排列带来。

该刺激响应柔性微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

（1）基底表面的清洗

采用氮气吹扫除去聚酰亚胺基底表面的灰尘；

（2）基底表面氨基化

将柔性微电极阵列浸没于 1.65mol/L 的乙二胺水溶液中反应 2h，经过胺类物质处理后，其链段当中的亚胺环断裂，生成酰胺，使得基底表面会出现大量的氨基，反应结束后用去离子水反复洗涤 4-5 次，自然干燥，得到氨基化的柔性微电极阵列；

（3）功能化丙烯酸酯类单体的自组装

待氨基化的柔性微电极阵列干燥后，将电极置于正己烷与四氯化碳的混合溶液中（正己烷与四氯化碳 v:v=1:4），通 N₂ 30min 排除容器内的空气，随后将 12 mmol/L 的三氯硅烷基丙基丙烯酸酯注入体系内，在 N₂ 氛围内反应 1h，待反应结束后用正己烷与去离子水各洗涤 3 次，得到化学修饰后的柔性微电极阵列。

（4）湿度响应薄膜的流延成膜

称取 1g 琼脂糖溶于 10mL 二甲基甲酰胺中，另取 1g 聚甲基丙烯酸甲酯（M_w=4000），溶于 10mL 二甲基甲酰胺中。取 9g 溶解好的琼脂糖溶液，加入 450μL 聚甲基丙烯酸甲酯溶液混合均匀。取一个洁净的载玻片，表面放置柔性微电极阵列，在电极背面平铺一层定向排列的碳纳米管（90°），放置一定尺寸的聚四氟乙烯垫片，并用夹子固定，把混合均匀的琼脂糖与甲基丙烯酸甲酯的溶液平铺到垫片中流延成膜，置于 70℃ 烘箱中烘烤 48 小时去除溶剂，得到形成在电极背面的刺激响应层，即得到刺激响应柔性微电极阵列。

取一片润湿的滤纸置于 45℃ 热台上 5 分钟，待大部分水分去除后将本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列置于 45℃ 的滤纸上，湿度响应层吸水溶胀，沿着垂直于碳纳米管定向排列的方向弯曲（长轴），形成三维圆柱体结构。待水分完全挥发后，圆柱体状的柔性电极逐步恢复至初始的平面结构。

实施例 15

一种刺激响应柔性微电极阵列，包括聚酰亚胺基底，设置在所述基底一侧的电极结构，以及接枝在所述基底另一侧的具有局部杨氏模量差异的刺激响应层，聚酰亚胺基底的厚度为 5μm，刺激响应层的厚度为 500μm，所述刺激响应层的材料为可变形的刺激响应材料，包括 pH 响应材料（聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯水凝胶），所述局部杨氏模量差异由区域交联度的差异带来。

该刺激响应柔性微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

（1）基底表面的清洗

采用氮气吹扫除去聚酰亚胺基底表面的灰尘；

（2）基底表面氨基化

将柔性微电极阵列浸没于 1.65mol/L 的乙二胺水溶液中反应 2h，经过胺类物质处理后，其链段当中的亚胺环断裂，生成酰胺，使得基底表面会出现大量的氨基，反应结束后用去离子水反复洗涤 4-5 次，自然干燥，得到氨基化的柔性微电极阵列；

(3) 功能化丙烯酸酯类单体的自组装

待氨基化的柔性微电极阵列干燥后，将电极置于正己烷与四氯化碳的混合溶液中（正己烷与四氯化碳 v:v=1:4），通 N_2 30min 排除容器内的空气，随后将 12 mmol/L 的三氯硅烷基丙基丙烯酸酯注入体系内，在 N_2 氛围内反应 1h，待反应结束后用正己烷与去离子水各洗涤 3 次，得到化学修饰后的柔性微电极阵列。

(4) pH 响应水凝胶的表面接枝

将 0.9156g 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，97mg 甲叉双丙烯酰胺溶液 10mL 的水溶液中，超声溶解均匀，加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L，待溶液混合均匀后得到预聚液，将预聚液注入模具中，模具由两片玻璃片、化学修饰后的柔性微电极阵列以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成，然后将具有特定结构的光掩模版（掩模版的线条角度为 90° ）置于所述模具上表面，将样品置于冰浴中紫外辐照 10min，待遮挡部分与辐照部分的预聚液均聚合成型后，将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液，得到形成在电极背面的刺激响应层，即得到刺激响应柔性微电极阵列。

将本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列置于 pH=10 的氢氧化钠水溶液中，刺激响应层由透明状逐步变为不透明的乳白色，平面状的柔性微电极阵列逐步变为空心管状结构，随后将刺激响应柔性微电极阵列置于 pH=3 的盐酸水溶液中，空心管状的柔性电极逐步恢复至初始的平面结构。

实施例 16

一种刺激响应柔性微电极阵列，包括聚酰亚胺基底，设置在所述基底一侧的电极结构，以及接枝在所述基底另一侧的具有局部杨氏模量差异的刺激响应层，聚酰亚胺基底的厚度为 5 μ m，刺激响应层的厚度为 500 μ m，所述刺激响应层的材料为可变形的刺激响应材料，包括磁热响应材料（聚异丙基丙烯酰胺@ Fe_3O_4 水凝胶），所述局部杨氏模量差异由微纳米材料的定向排列的定向排列带来。

该刺激响应柔性微电极阵列的制备方法，包括以下步骤：

(1) 基底表面的清洗

采用氮气吹扫除去聚酰亚胺基底表面的灰尘；

(2) 基底表面氨基化

将柔性微电极阵列浸没于 1.65mol/L 的乙二胺水溶液中反应 2h，经过胺类物质处理后，其链段当中的亚胺环断裂，生成酰胺，使得基底表面会出现大量的氨基，反应结束后用去离子水反复洗涤 4-5 次，自然干燥，得到氨基化的柔性微电极阵列；

(3) 功能化丙烯酸酯类单体的自组装

待氨基化的柔性微电极阵列干燥后，将电极置于正己烷与四氯化碳的混合溶液中（正己烷与四氯化碳 v:v=1:4），通 N_2 30min 排除容器内的空气，随后将 12 mmol/L 的三氯硅烷基丙基丙烯酸酯注入体系内，在 N_2 氛围内反应 1h，待反应结束后用正己烷与去离子水各洗涤 3 次，得到化学修饰后的柔性微电极阵列。

(4) 磁热响应水凝胶的表面接枝

将 0.9156g 异丙基丙烯酰胺，97mg 甲叉双丙烯酰胺溶液 5mL 的水溶液中，加入 5mL Fe_3O_4 的水溶液（2mmol/L）超声混合均匀，加入光引发剂二乙氧基苯乙酮 125 μ L，待溶液混合均匀后得到预聚液，将预聚液注入如图 2 所示的模具中，模具由两片玻璃片、化学修饰后的柔

性微电极阵列以及夹在中间的具有一定厚度的聚四氟乙烯框组成，在模具附近施加一外加磁场，调节外加磁场的方向使得四氧化三铁沿与长轴成 45° 方向定向排列，随后将样品置于冰浴中紫外辐照 10min，待遮挡部分与辐照部分的预聚液均聚合成型后，将样品浸泡在去离子水中 24h 去除未反应完的预聚液，得到形成在电极背面的刺激响应层，即得到刺激响应柔性微电极阵列。

将本实施例所得刺激响应柔性微电极阵列置于 25°C 水溶液中，并置于 0.05-1.2 MHz 的交变磁场中，磁性纳米颗粒吸收大量电磁波能量，铁氧体发生能量损耗，将部分电磁能转化为热能使自身温度升高，当温度接近聚异丙基丙烯酰胺的相变温度时，水凝胶网络开始逐渐收缩，形成三维螺旋状结构，当撤去磁场后，体系温度降低，螺旋状的柔性电极逐步恢复至初始的平面结构。

需要说明的是，根据上述说明书的揭示和和阐述，本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行变更和修改。因此，本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本发明的一些等同修改和变更也应当在本发明的权利要求的保护范围之内。此外，尽管本说明书中使用了一些特定的术语，但这些术语只是为了方便说明，并不对本发明构成任何限制。

权利要求

1、一种可变形的刺激响应材料，其特征在于，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述可变形的刺激响应材料由热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料、湿度响应材料和 pH 响应材料中的至少一种刺激响应材料构成，所述可变形的刺激响应材料在温度、光、磁、电、湿度、pH 中的一种或多种外界刺激条件下，可由平面二维结构转变成三维结构。

2、如权利要求 1 所述的可变形的刺激响应材料，其特征在于，所述局部杨氏模量差异的差异程度在 0.0001 Pa-2000 Gpa 范围内。

3、如权利要求 1 所述的可变形的刺激响应材料，其特征在于，所述可变形的刺激响应材料整体具有相同的组分构成，且分区域具有不同的交联度，所述局部杨氏模量差异由不同区域的交联度差异形成。

4、如权利要求 1 所述的可变形的刺激响应材料，其特征在于，所述可变形的刺激响应材料分区域具有不同的组分构成，所述局部杨氏模量差异由所述不同组分构成的不同力学性能差异形成。

5、如权利要求 1 所述的可变形的刺激响应材料，其特征在于，所述可变形的刺激响应材料整体具有相同的组分构成，且所述可变形的刺激响应材料中设置有定向排列的微结构，所述局部杨氏模量差异由所述微结构的定向排列形成，所述微结构包括凹坑、凸起或微纳米材料，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。

6、如权利要求 1 所述的可变形的刺激响应材料，其特征在于，所述可变形的刺激响应材料分区域具有不同的组分构成，且所述可变形的刺激响应材料中设置有定向排列的微结构，所述局部杨氏模量差异由所述微结构的定向排列、以及所述不同组分构成的不同力学性能差异形成，所述微结构包括凹坑、凸起或微纳米材料，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。

7、如权利要求 5 或 6 所述的可变形的刺激响应材料，其特征在于，所述凹坑的深度为 10 nm-5 cm，所述凸起的高度为 10 nm -5 cm。

8、如权利要求 1 所述的可变形的刺激响应材料，其特征在于，所述三维结构包括圆柱体、螺旋形、空心管状结构。

9、一种可变形的刺激响应材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

取可变形的刺激响应材料的预聚液，所述预聚液包括热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料、pH 响应材料中的至少一种的预聚体；

将所述预聚液注入模具中，然后将具有特定结构的光掩模版置于所述模具上表面，采用辐照聚合的方式，待遮挡部分与曝露部分的预聚液均聚合成型后，得到可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述可变形的刺激响应材料整体具有相同的组分构成，且分区域具有不同的交联度，所述曝露部分的交联度大于所述遮挡部分的交联度，所述局部杨氏模量差异由不同区域的交联度差异形成。

10、一种可变形的刺激响应材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

取两份具有不同组分构成的可变形的刺激响应材料的预聚液，所述预聚液包括热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料和 pH 响应材料中的至少一种的预聚体；

将其中一份所述预聚液注入模具中，然后将具有特定结构的掩模版置于所述模具上表面，

采用辐照聚合的方式，待曝露部分聚合成型，而遮挡部分未聚合成型时，除去所述遮挡部分未聚合的预聚液，然后将另一份所述预聚液注入上述模具中，经辐照聚合后，得到可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述可变形的刺激响应材料分区域具有不同的组分构成，所述局部杨氏模量差异由所述不同组分构成的不同力学性能差异形成。

11、一种可变形的刺激响应材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

取可变形的刺激响应材料的预聚液，所述预聚液包括热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料和 pH 响应材料中的至少一种的预聚体；

取基底，在所述基底上形成定向排列的微结构，所述微结构包括凹坑、凸起或微纳米材料，然后将一框体置于所述基底上，形成模具，将所述预聚液注入所述模具中，经辐照聚合后，得到可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述可变形的刺激响应材料整体具有相同的组分构成，且所述可变形的刺激响应材料中设有定向排列的微结构，所述局部杨氏模量差异由所述微结构的定向排列形成，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。

12、一种可变形的刺激响应材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

取两份具有不同组分构成的可变形的刺激响应材料的预聚液，所述预聚液包括热响应材料、光热响应材料、磁热响应材料、电热响应材料和 pH 响应材料中的至少一种的预聚体；

取基底，在所述基底上形成定向排列的微结构，所述微结构包括凹坑、凸起或微纳米材料，然后将一框体置于所述基底上，形成模具，将其中一份所述预聚液注入模具中，然后将具有特定结构的掩模版置于所述模具上表面，采用辐照聚合的方式，待曝露部分聚合成型，而遮挡部分未聚合成型时，除去所述遮挡部分未聚合的预聚液，然后将另一份所述预聚液注入上述模具中，经辐照聚合后，得到可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述可变形的刺激响应材料分区域具有不同的组分构成，所述局部杨氏模量差异由所述微结构的定向排列和所述不同组分构成的不同力学性能差异形成，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。

13、一种可变形的刺激响应材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

取含有大量亲水基团的高分子和含有大量羰基的聚酯类聚合物，将两者分别溶于溶剂中，然后以一定质量比混合均匀，得到湿度响应材料溶液；

取基底，将微纳米材料在所述基底上定向排列，然后将一框体置于所述基底上，形成模具，将上述湿度响应材料溶液注入模具中，经流延成膜后得到可变形的刺激响应材料，所述可变形的刺激响应材料具有局部杨氏模量差异，所述局部杨氏模量差异由微纳米材料的定向排列形成，所述微纳米材料包括石墨烯、碳纳米管、玻璃纤维、纳米颗粒中的至少一种。

14、一种刺激响应柔性微电极阵列，其特征在于，包括柔性基底，设置在所述柔性基底一侧的电极结构，以及设置在所述柔性基底另一侧的刺激响应层，所述刺激响应层的材料包括权利要求 1-8 任一项所述的可变形的刺激响应材料。

15、如权利要求 14 所述的刺激响应柔性微电极阵列，所述柔性基底的厚度为 $1\mu\text{m}$ -5 mm，所述刺激响应层的厚度为 $1\mu\text{m}$ -1 cm。

16、如权利要求 14 所述的刺激响应柔性微电极阵列，所述刺激响应层通过表面化学接枝或物理涂覆的方式形成在所述柔性基底表面。

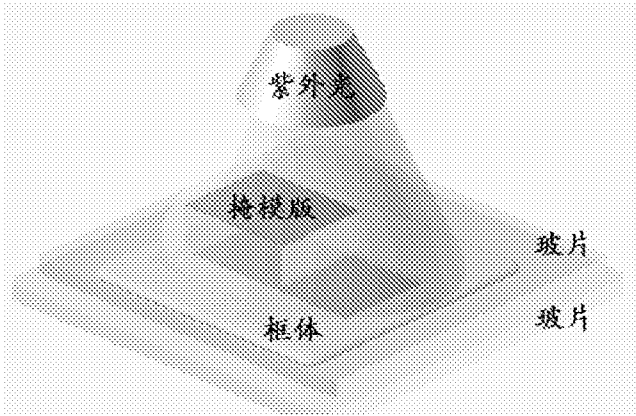


图 1

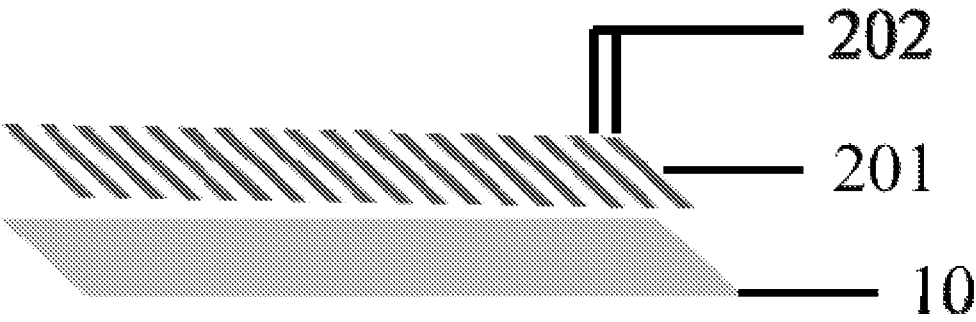


图 2

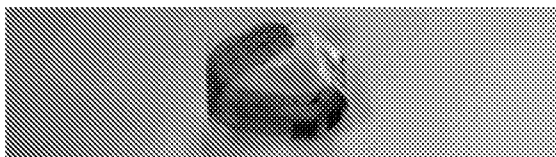


图 3



图 4

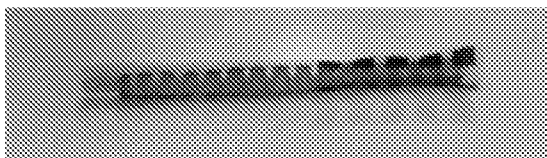


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/085377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/54 (2006.01) i; C08F 222/38 (2006.01) i; C08F 220/28 (2006.01) i; C08F 220/06 (2006.01) i; C08L 33/24 (2006.01) i; C08L 33/14 (2006.01) i; C08L 33/12 (2006.01) i; C08L 5/12 (2006.01) i; C08K 3/08 (2006.01) i; C08K 3/22 (2006.01) i; C08K 3/04 (2006.01) i; C08K 7/24 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F, C08L, C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNKI; DWPI; SIPOABS: 刺激, 响应, 材料, 微电极, 记忆, 变形, 杨氏模量, 杜学敏, 深圳先进技术研究; stimulus, response, responsive, material, modulus, Young, deformable, memory, microelectrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106633721 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 10 May 2017 (10.05.2017), description, paragraphs [0005]-[0051], and figures 1-2	1-16
A	CN 105153864 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 16 December 2015 (16.12.2015), entire document	1-16
A	CN 101372553 A (NANKAI UNIVERSITY), 25 February 2009 (25.02.2009), entire document	1-16
A	CN 106601338 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 April 2017 (26.04.2017), entire document	1-16
A	US 2016184344 A1 (XIONG, Maypang et al.), 30 June 2016 (30.06.2016), entire document	1-16
A	JP 2014034659 A (SEIKO EPSON CORP.), 24 February 2014 (24.02.2014), entire document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 January 2018	Date of mailing of the international search report 24 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer HE, Danchao Telephone No. (86-10) 62085075

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/085377

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106633721 A	10 May 2017	None	
CN 105153864 A	16 December 2015	WO 2017028643 A1	23 February 2017
CN 101372553 A	25 February 2009	WO 2010045890 A1	29 April 2010
CN 106601338 A	26 April 2017	None	
US 2016184344 A1	30 June 2016	None	
JP 2014034659 A	24 February 2014	US 2015191596 A1	09 July 2015
		WO 2014024497 A1	13 February 2014
		US 9234099 B2	12 January 2016
		CN 104508015 A	08 April 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/085377

A. 主题的分类

C08F 220/54(2006.01)i; C08F 222/38(2006.01)i; C08F 220/28(2006.01)i; C08F 220/06(2006.01)i;
C08L 33/24(2006.01)i; C08L 33/14(2006.01)i; C08L 33/12(2006.01)i; C08L 5/12(2006.01)i; C08K
3/08(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 7/24(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08F;C08L;C08K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNKI;DWPI;SIPOABS:刺激, 响应, 材料, 微电极, 记忆, 变形, 杨氏模量, 杜学敏, 深圳先进技术研究院; stimulus,
response, responsive, material, modulus, Young, deformable, memory, microelectrode

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 106633721 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 参见说明书第[0005]-[0051]段, 图1-2	1-16
A	CN 105153864 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2015年 12月 16日 (2015 - 12 - 16) 参见全文	1-16
A	CN 101372553 A (南开大学) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 参见全文	1-16
A	CN 106601338 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 参见全文	1-16
A	US 2016184344 A1 (XIONG MAY PANG等) 2016年 6月 30日 (2016 - 06 - 30) 参见全文	1-16
A	JP 2014034659 A (SEIKO EPSON CORP) 2014年 2月 24日 (2014 - 02 - 24) 参见全文	1-16

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 1月 24日

国际检索报告邮寄日期

2018年 2月 24日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

何丹超

电话号码 (86-10)62085075

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/085377

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106633721	A	2017年 5月 10日	无			
CN	105153864	A	2015年 12月 16日	WO	2017028643	A1	2017年 2月 23日
CN	101372553	A	2009年 2月 25日	WO	2010045890	A1	2010年 4月 29日
CN	106601338	A	2017年 4月 26日	无			
US	2016184344	A1	2016年 6月 30日	无			
JP	2014034659	A	2014年 2月 24日	US	2015191596	A1	2015年 7月 9日
				WO	2014024497	A1	2014年 2月 13日
				US	9234099	B2	2016年 1月 12日
				CN	104508015	A	2015年 4月 8日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)