

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.11.021

互穿聚氨酯-单畴液晶弹性相行为与力学性能

李绿洲¹, 江瑶瑶¹, 董旭¹, 朱世杰²

(1. 扬州大学机械工程学院, 江苏扬州 225147; 2. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 单畴液晶弹性体(mLCEs)在柔性机器人等诸多领域有着潜在的应用前景,其相行为和力学性能对其实际应用有着决定性的影响。针对基于 mLCEs 薄膜驱动器负载能力弱的问题,设计了一种含动态酰胺键的聚氨酯(PUR)和含聚乙二醇二丙烯酸酯(PEG250)的液晶聚合物的预聚体,通过物理交联制备出互穿型网络结构的 PUR-mLCEs 薄膜。核磁共振氢谱结构表征结果显示合成出含动态酰胺键的 PUR,傅里叶变换红外光谱的结构表征结果显示聚合物分子链中形成具有氢键交联的互穿型网络结构。优化和探讨了含 PEG250 的 mLCEs 预聚体、PUR 预聚体以及互穿型 PUR-mLCEs 的制备工艺参数,并通过差示扫描量热分析仪和拉力试验机对材料的各向同性转变温度(T_{NI})、力学性能和相行为进行了表征和分析。结果表明,制备出 PUR-mLCEs 材料的 T_{NI} 降至 56.8 °C;在 25~60 °C 工作温度范围内,断裂拉伸强度为 15~10.7 MPa,降幅仅为 28.9%。在 500 倍自身质量的负载下收缩率仍可达 22.5%。在经过冷/热循环 30 次,其具有稳定的驱动性能。该 PUR-mLCEs 实现了在 T_{NI} 时具有较高强度,同时保持优异的驱动性能,其为解决液晶弹性体在高温下易断裂等问题提供了借鉴思路。

关键词: 互穿型聚氨酯-单畴液晶弹性体;物理交联;相行为;力学性能;负载能力

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)11-0129-08

Phase Behavior and Mechanical Properties of Interpenetrating Polyurethane-monodomain Liquid Crystal Elastomers

Li Lvzhou¹, Jiang Yaoyao¹, Dong Xu¹, Zhu Shijie²

(1. School of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225147, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : Monodomain Liquid crystal elastomers (mLCEs) has potential application prospects in many fields such as flexible robots, and their phase behavior and mechanical properties have a decisive impact on their practical applications. In order to solve the problem of weak load capacity of mLCEs thin film actuators, the polyurethane (PUR) containing dynamic amide bonds and liquid crystal polymer containing polyethylene glycol (PEG250) of prepolymers were designed, and the PUR-mLCEs films with interpenetrating network structure were prepared by physical crosslinking. The results of hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy shows that PUR containing dynamic amide bond is synthesized. And the results of Fourier transform infrared spectroscopy shows that interpenetrating network structure with hydrogen bond crosslinking is formed in the polymer molecular chain. Further, the preparation parameters of PEG250-containing mLCEs prepolymer, PUR prepolymer and interpenetrating PUR-mLCEs were optimized. Meanwhile, the LC-to-isotropic phase transition temperature (T_{NI}), mechanical properties and phase behavior of the materials are characterized and analyzed by dynamic thermodynamic analyzer and tensile testing machine, which results show that T_{NI} of the PUR-mLCEs is decreased to 56.8 °C; within the operating temperature range of 25-60 °C, the break tensile strength is 15-10.7 MPa, the decline is just 28.9%. The shrinkage rate can still reach 22.5% under a load of 500 times its own weight. The PUR-mLCEs achieves high strength at T_{NI} , and maintaining excellent actuating performance at the same time, which provides a reference idea for solving the problem that liquid crystal elastomers are easy to break at high temperatures.

Keywords : interpenetrating polyurethane-monodomain liquid crystal elastomers ; physical crosslinking ; phase behavior ; mechanical property ; load capacity

基金项目: 清华大学高端装备界面科学与技术全国重点实验室开放基金重点项目(SKLTkf22A02)

通信作者: 李绿洲, 博士, 主要研究界面科学与智能制造/新能源技术及装备技术

收稿日期: 2023-10-11

引用格式: 李绿洲, 江瑶瑶, 董旭, 等. 互穿聚氨酯-单畴液晶弹性相行为与力学性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(11): 129-135.

Li Lvzhou, Jiang Yaoyao, Dong Xu, et al. Phase behavior and mechanical properties of interpenetrating polyurethane-monodomain liquid crystal elastomers[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11): 129-135.

单畴液晶弹性体(mLCEs)在受热情况下表现出可逆的包括伸缩、扭转、弯曲等变形行为^[1-2],使其在驱动器^[3-4]、人工肌肉^[5-6]和柔性机器人^[7-8]等诸多领域有着潜在的应用前景。目前,基于单畴液晶弹性体研究已有许多报道,但在液晶相到各向同性转变温度(T_{Ni})或以上工作温度时的液晶弹性体相行为与力学性能并没有很多研究人员去关注。众所周知,mLCEs薄膜的 T_{Ni} 通常在80℃左右,当工作温度低于 T_{Ni} 时,mLCEs断裂拉伸强度为2~4 MPa。但当工作温度高于 T_{Ni} 时,其断裂拉伸强度降至为0.1~1 MPa^[9-11]。虽然有些文献报道的mLCEs薄膜形变收缩率超过40%^[11],但在实际应用中受到重负荷和高温时容易发生断裂导致器件故障,使其在实际应用中受到限制。

将两个或两个以上聚合物通过化学交联或物理交联形成互相贯穿的交联网络,可以有效改善单一聚合物的性能,该方法得到聚合物网络通常为互穿型网络(IPN)^[12-13]。聚氨酯(PUR)具有良好的稳定性、耐化学药品性、回弹性和力学性能^[14],已有研究人员将PUR与液晶弹性体通过机械混合制备了互穿型mLCEs^[15-18]。Lu等^[18]设计的互穿型PUR-mLCEs,室温下的断裂拉伸强度高达52 MPa;当工作温度高于 T_{Ni} 时,互穿型mLCEs薄膜的收缩率达到40%,但断裂拉伸强度急剧下降至11 MPa(T_{Ni} 提高至123℃)。通过机械混合形成的互穿型网络,虽然常温下的力学性能得到有效改善,但当达到 T_{Ni} 时力学性能降幅达到78.8%。

基于mLCEs驱动器工作温度通常要高于 T_{Ni} ,才能获得大的驱动行程。为了提高 T_{Ni} 以上的断裂拉伸强度,从而提高驱动器的负载能力,笔者提出了一种创新策略。设计合成了含动态酰胺键的PUR和含聚乙二醇二丙烯酸酯(PEG250)的液晶聚合物,通过物理交联形成了PUR与mLCEs的互穿网络,从而制备出力学性能优异的改性mLCEs,提高了负载能力。

1 实验部分

1.1 原材料

4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)(MDI):CAS号为101-68-8,分子量为282.38 g/mol,纯度98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

三羟甲基丙烷:TMP,CAS号为77-99-6,分子量为134.17 g/mol,纯度98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

聚丙二醇-2000:PPG-2000,分子量为2 000 g/mol,CAS号为25322-69-4,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

4-(3-丙烯酰氧基丙氧基)苯甲酸 2-甲基-1,4-苯酯(RM257):分子量为588.6 g/mol,CAS号为174063-87-7,纯度97%,石家庄斯迪亚诺精细化工有限公司;

3,6-二氧杂-1,8-辛烷二硫醇(EDDET):CAS号为14970-87-7,分子量为182.3 g/mol,纯度95%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

二正丙胺(DPA):CAS号为142-84-7,分子量为101.19 g/mol,纯度99%,上海麦克林生化科技有限公司;

四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(PETMP):CAS号为7575-23-7,分子量为488.66 g/mol,纯度90%,上海麦克林生化科技有限公司;

2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(UV-651):CAS号为33470-10-9,分子量为229.07 g/mol,纯度95%,上海麦克林生化科技有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分子量为73.09 g/mol,无水级,国药集团化学试剂有限公司;

PEG250:CAS号为26570-48-9,分子量为250 g/mol,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

核磁共振氢谱(¹H-NMR)仪:AVANCE II 500M型,德国布鲁克公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-650s型,德国布鲁克公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC8000型,美国珀金埃尔默股份有限公司;

拉力测试机:QT-6203S型,苏州谦通仪器设备有限公司。

1.3 PUR-mLCEs制备

将3.23 mmol的RM257,2.85 mmol的EDDET,0.23 mmol PEG250加入三口烧瓶中,加入145.86 μmol的DPA和13.68 mmol的无水DMF溶液,室温下搅拌反应12 h,形成液晶预聚物;再向其中加入

PUR 预聚体(0.79 mmol MDI, 0.42 mmol 的 PPG-2000, 0.31 mmol 的 TMP), N_2 氛围下搅拌 5 h, 转移到玻璃瓶中加入 0.18 mmol 的 PETMP, 0.09 mmol 光引发剂 UV-651 和 72.93 μ mol 的 DPA, 搅拌 1 h 后, 倒入聚四氟乙烯板中, 使用 UV 灯照射 30 s, 迅速放入 85 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中, 经过 48 h 烘干成膜。将薄膜拉伸 2 倍长, UV 光照 1 h, 目的是确保 mLCEs 网络完全交联和准直, 最终得到单畴 PUR-mLCEs。

通过上述方案, 还进一步制备了以下样品:

(1) 为了优化物理交联 PUR 网络, 利用液晶预聚物的制备方案, 通过改变引入液晶聚合物中 PEG250 的含量(PEG250 与 RM257 的物质的量比为 0, 0.05:1, 0.075:1, 0.1:1), 分别制备出 4 种样品 1 $^{\#}$, 2 $^{\#}$, 3 $^{\#}$, 4 $^{\#}$ 。

(2) 通过优化 PUR 聚合网络制备工艺, 调节扩链剂 PPG-2000 和交联剂 TMP 物质的量的比为 9:1, 4:1, 7:3, 3:2, 分别制备出 4 种样品 PUR-1 $^{\#}$, PUR-2 $^{\#}$, PUR-3 $^{\#}$, PUR-4 $^{\#}$ 。

(3) 采用以上的优化工艺, 通过控制 PUR-mLCEs 中 PUR 物质的量分数分别为 10%, 20%, 30%, 40%, 进一步优化互穿网络结构。

1.4 测试与表征

采用 $^1\text{H-NMR}$ 仪测定样品的化学结构, CDCl_3 为溶剂;

采用 FTIR 仪对样品进行 FTIR 测试, 扫描范围 4 000~650 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} ;

采用 DSC 仪以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将样品从 -20 $^{\circ}\text{C}$ 加热到 100 $^{\circ}\text{C}$; 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 5 min。然后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率从 100 $^{\circ}\text{C}$ 降至 -20 $^{\circ}\text{C}$, 维持 5 min;

采用拉力测试机以拉伸速率为 20 mm/min 对样品(30 mm $\times$ 5 mm $\times$ 1 mm)进行应力应变测试;

利用红外灯进行加热, 测试不同负载下的收缩率^[17]。

2 结果与讨论

2.1 PUR 及 PUR-mLCEs 的 FTIR 表征

通过 PEG250 引入液晶聚合物替代液晶单体, 制备出含 PEG250 的液晶聚合物前驱液, 并优化工艺制备出含动态酰胺键的 PUR 前驱液, 在酰胺键与 PEG250 的酯基之间的氢键作用下形成互穿网络结

构, PUR-mLCEs 结构示意图如图 1 所示。图 2 为 PUR 的 $^1\text{H-NMR}$ 图及 mLCEs, PUR-mLCEs 的 FTIR 谱图。由图 2a 可见, PUR 预聚体分子链上的氢能够与测试结构相对应, 其中在 δ 为 9.88 处为 N—H 的化学位移, 说明合成出了含动态酰胺键的 PUR。图 2b 的 FTIR 显示, 与纯 mLCEs 相比, 在 3 300 cm^{-1} 处氢键化 —NH 的伸缩振动峰表明 PUR 与液晶聚合物形成了互穿网络结构。

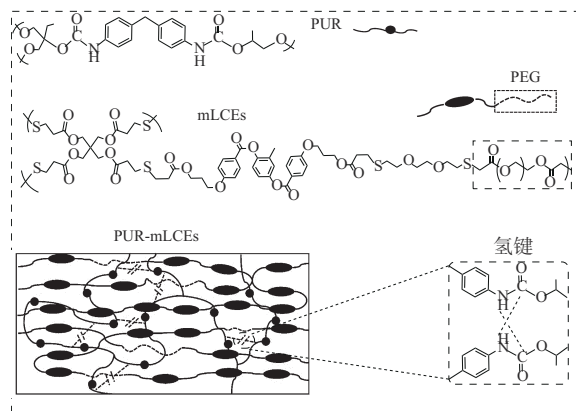
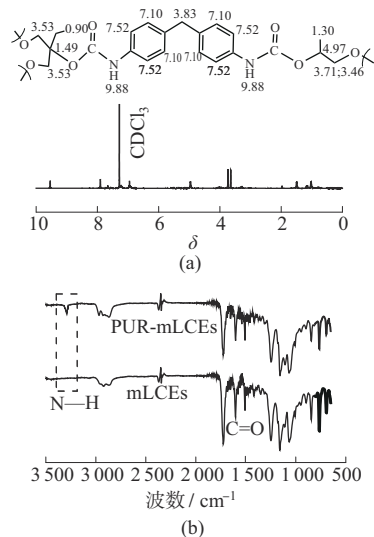


图1 PUR-mLCEs 的互穿结构示意图



a—PUR 的 $^1\text{H-NMR}$; b—mLCEs 和 PUR-mLCEs 的 FTIR

图2 PUR 的 $^1\text{H-NMR}$ 以及 mLCEs, PUR-mLCEs 的 FTIR 谱图

2.2 mLCEs 的 DSC 分析、应力-应变、最大负载、取向度和收缩率的分析

为了使 PUR 网络形成物理交联, 首先分别测试了 mLCEs-1 $^{\#}$, mLCEs-2 $^{\#}$, mLCEs-3 $^{\#}$, mLCEs-4 $^{\#}$ 经准直后的 4 个样品的 DSC 曲线、应力-应变曲线、最大负载、取向度和收缩率以及不同负载下的收缩率等性能。

图 3 为不同 PEG250 比例的 mLCEs 的 DSC 曲

线。由图3可以观察到,随着长链软段PEG250物质的量比从0增加到0.1:1,各向同性转变温度持续降低,从78.1℃降至47℃。原因是在液晶聚合物网络中,长链软段PEG250的引入导致整个链段变长,柔性增加,从而使得液晶分子链段运动所需能量减少,降低了各向同性转变温度,同时也导致力学性能下降^[18-19]。图4为不同PEG比例的mLCEs的应力-应变曲线。由图4可见,断裂拉伸强度从3.85 MPa降至3.25 MPa,样品最大负载从162 g降至72 g。同时,由于液晶聚合物分子链段变长,在松散交联的液晶弹性体的拉伸准直过程中部分液晶分子链容易出现滑移,导致液晶基元的取向度受到影响,进而引起单畴液晶弹性体的收缩率下降。图5为不同PEG250比例的mLCEs的取向度和收缩率。由图5可以观察到,4种样品的液晶基元取向度和收缩率也在逐渐下降。液晶基元取向度由0.45降至0.33,收缩率从40%降至35.5%。又进一步分析了

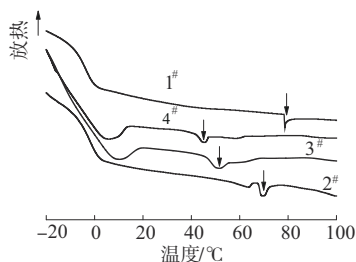


图3 不同PEG250比例的mLCEs的DSC曲线

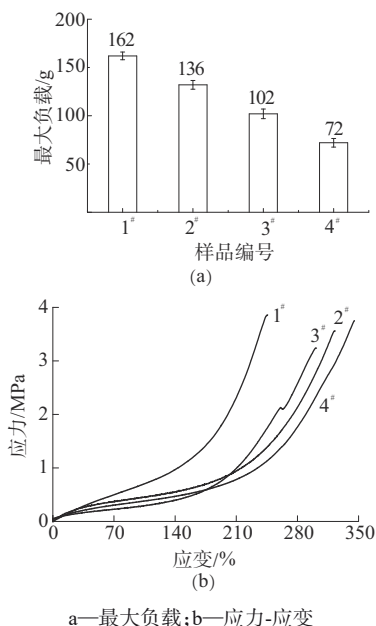


图4 不同PEG250比例的mLCEs的最大负载和应力-应变曲线

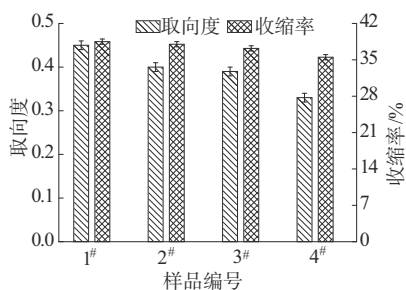


图5 不同PEG250比例的mLCEs的取向度和收缩率

在各向同性转变温度下样品不同负载下的收缩率。图6为不同PEG250比例的mLCEs在不同负载下的收缩率。由图6可以看出,4种样品均随着负载的增加,收缩率呈明显的下降趋势。然而,实验发现随着PEG所占比例的增加,在各向同性转变温度时4种样品的最大负载反而下降。因此,相较于室温下的最大负载,在各向同性转变温度时样品4#的最大负载没有明显变化。这是由于各向同性转变温度明显降低,导致负载过程中加热对材料的力学性能没有明显影响。

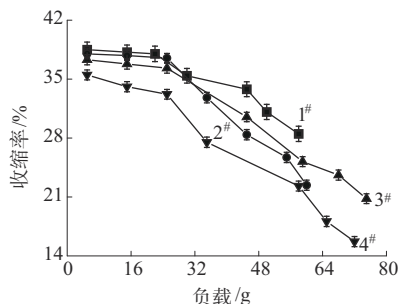


图6 不同PEG250比例的mLCEs在不同负载下的收缩率

2.3 四种PUR样品的各向同性转变温度和断裂拉伸强度

测试了PUR-1#, PUR-2#, PUR-3#, PUR-4#样品的各向同性转变温度和断裂拉伸强度,如图7~图8所示。由图7~图8可以看出,随着PPG和TMP组分中TMP的含量逐渐增加,PUR的交联密度增加,链段运动所需能量增加,提高了各向同性转变温度,同时导致力学性能升高。各向同性转变温度从111.6℃升高至126.7℃,断裂拉伸强度从13.5 MPa升高至20.5 MPa。

2.4 PUR-mLCEs的DSC分析及应力-应变、取向度与收缩率分析

综合4种mLCEs样品和4种PUR样品的性能对比,选择4#和PUR-1#的预聚体来制备PUR-

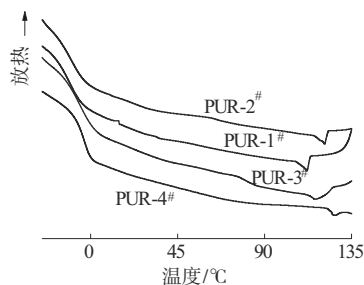


图7 不同PPG和TMP物质的量比的PUR的DSC曲线

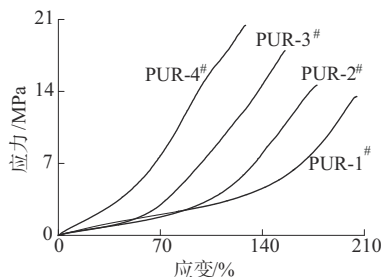


图8 不同PPG和TMP物质的量比的PUR的应力-应变曲线

mLCEs。但还需要考虑两个网络结构之间的影响性,因为整个网络的驱动性能只是依靠 mLCEs, PUR网络主要负责提高整体的强度以及抗高温断裂和疲劳循环的能力。因此,需要通过控制 PUR-mLCEs 中 PUR 物质的量分别为 10%, 20%, 30%, 40%, 进一步优化互穿网络结构,以确保互穿型 PUR-mLCEs 具有热致可逆形变的同时还具备较高负载能力。

采用各向同性转变温度为 47 °C 的 mLCE-4# 和各向同性转变温度为 111.6 °C 的 PUR-1# 的前驱体共混形成互穿网络,再准直形成 PUR-mLCEs 复合材料。图 9 为不同 PUR 含量的互穿型 PUR-mLCEs 的 DSC 曲线。从图 9 观察可知,随着 PUR 网络物质的量分数从 10% 增加到 40%,各向同性转变温度从 56.8 °C 增加到 91 °C。

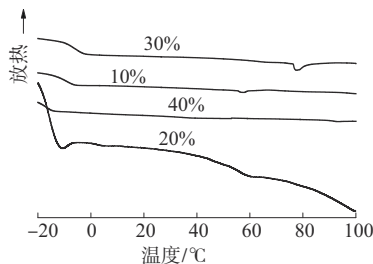
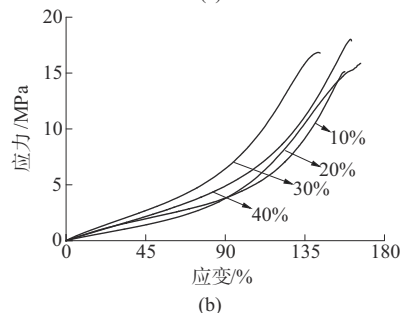
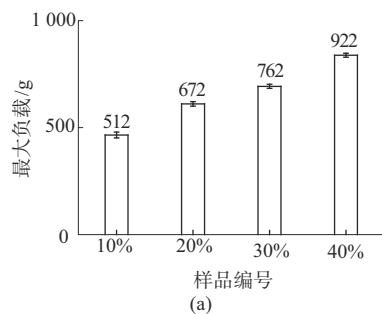


图9 不同PUR物质的量分数的互穿型PUR-mLCEs的DSC曲线

不同 PUR 含量的互穿型 PUR-mLCEs 的应力-应变曲线如图 10 所示。由图 10 可见,由于 PUR 网络本身具有极高的韧性,强度很高,因此随着 PUR



a—最大负载;b—应力-应变

图10 不同PUR物质的量分数互穿型PUR-mLCEs的最大负载和应力-应变曲线

网络含量的不断增加,整个 PUR-mLCEs 聚合网络的强度越来越大,断裂拉伸强度从 15.1 MPa 升高至 18.2 MPa,最大负载从 512 g 升至 922 g。图 11 为不同 PUR 含量的互穿型 PUR-mLCEs 的取向度与收缩率。由图 11 可见,随着 PUR 含量逐渐增加,由于

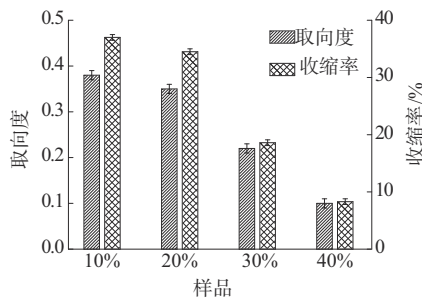


图11 不同PUR物质的量分数的互穿型PUR-mLCEs的取向度与收缩率

PUR 中酰胺键与 mLCEs 中 PEG 形成的氢键,导致互穿网络结构交联密度增加,拉伸准直过程受到影响,进而影响液晶基元的取向排列,导致 PUR-mLCEs 样品的取向度从 0.38 降至 0.1,收缩率从 37% 降至 5%。图 12 为不同 PUR 含量的互穿型 PUR-mLCEs 的不同负载下的收缩率。由图 12 可见,随着 PUR 网络含量的增加,在各向同性转变温度时 4 种样品随着负载增大收缩率呈下降趋势。相较于常温下, PUR 物质的量分数为 10% 的 PUR-mLCEs-1# 样品在各向同性转变温度时的最大负载

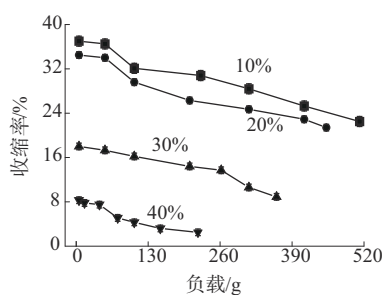


图12 不同PUR物质的量分数的互穿型PUR-mLCEs的不同负载下的收缩率

没有明显变化。因此,综合以上结果,PUR物质的量分数为10%的PUR-mLCEs(PUR-10%-mLCEs)的性能最佳。

2.5 PUR和PUR-10%-mLCEs的断裂拉伸强度和收缩率

进一步分析了不加PUR的mLCEs驱动器和加入PUR-10%-mLCEs驱动器各向同性转变温度下的性能,mLCEs和PUR为10%的PUR-mLCE在不同温度下的断裂拉伸强度如图13所示,mLCEs和PUR-10%-mLCEs升温过程与降温过程中的收缩率,具体如图14所示。

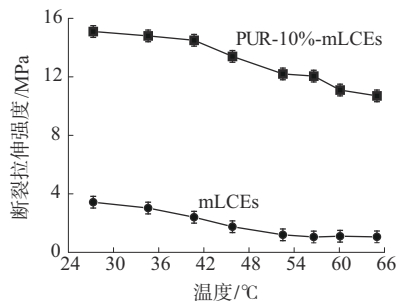
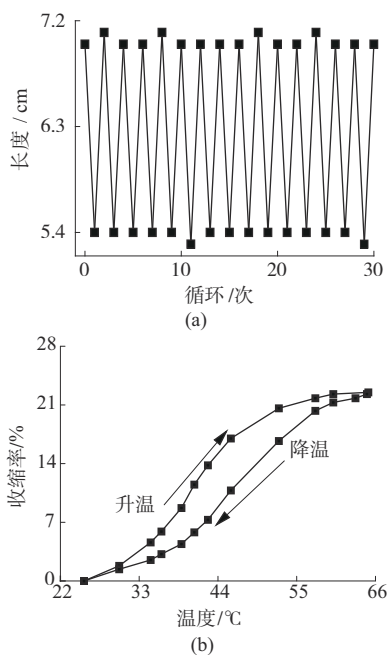


图13 mLCEs和PUR-10%-mLCEs不同温度下的断裂拉伸强度

由图13可见,在26~65℃范围内mLCEs驱动器和PUR-10%-mLCEs驱动器的断裂拉伸强度,随着温度的变化两者的断裂拉伸强度均有所下降,但是PUR-10%-mLCEs在57℃以上时断裂拉伸强度还能保持10.7 MPa(与常温的15 MPa对比,降幅仅为28.9%),而mLCEs仅1.2 MPa。同时测试了在26~65℃范围内升温过程与降温过程中PUR-mLCEs驱动器在负载500 g下的驱动行为。由图14可见,在PUR网络与mLCEs网络的协同作用下,赋予PUR-mLCEs各向同性转变温度时较高强度,同时保持优异的驱动性能,在57℃时在500倍自身质量下,热致收缩率达到最大22.5%。这也直接表明



a—循环次数与长度的关系;b—不同温度下的收缩率

图14 PUR-10%-mLCEs不同温度下的升/降温过程中的收缩率

了其工作环境温度相比传统1[#](78℃)的驱动环境低很多。进一步测试其驱动循环的能力,通过重复加热冷却循环30次,发现其驱动性能并没有下降,表明其具有稳定的驱动性能。这进一步使得PUR-mLCEs驱动器在实际应用中具有重要意义。

3 结论

成功制备出一种互穿型PUR-mLCEs。通过在LCEs中的羟基与PUR中的动态酰胺键形成的氢键作用下,有效增加互穿网络中分子链间的相互作用,大幅提升了互穿型PUR-mLCEs的断裂拉伸强度。同时LCEs中PEG250部分取代了刚性液晶分子链,有效将其各向同性转变温度降至56.8℃。基于此互穿型PUR-mLCEs致动器,在25~60℃工作温度范围内,其断裂拉伸强度为15~10.7 MPa,降幅仅为28.9%;在500倍自身质量的负载下收缩率仍可达22.5%;经过冷/热循环30次,其具有稳定的驱动性能。本研究优化了含PEG的mLCEs预聚体、PUR预聚体和互穿型PUR-mLCEs的制备工艺参数,分析了互穿型PUR-mLCEs相行为与力学性能。使其作为致动器能够有效地为人工肌肉、软体机器人提高驱动力,为实现液晶弹性体的实际应用

提供了思路与方法。

参考文献

- [1] White T J, Broer D J. Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(11):1 087–1 098.
- [2] 陈巧梅, 杨洋, 危岩, 等. 含可交换动态共价键的液晶聚合物驱动器[J]. *高分子学报*, 2019, 50(5):451–468.
- Chen Qiaomei, Yang Yang, Wei Yan, et al. Liquid crystalline polymer actuators with exchangeable dynamic covalent bonds[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(5):451–468.
- [3] Ware T H, Biggins J S, Shick A F, et al. Localized soft elasticity in liquid crystal elastomers[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1). DOI:10.1038/ncomms10781.
- [4] 吴忠营, 徐天驰, 谌东中. 基于动态 CN 键的可重塑形液晶弹性体的制备及光致弯曲形变特性研究[J]. *中国科学:化学*, 2020, 50(5):620–630.
- Wu Zhongying, Xu Tianchi, Chen Dongzhong. Fabrication of reshapeable liquid crystalline elastomers with dynamic C—N bonds and investigation of their reversible photoresponsive bending behaviors[J]. *Scientia Sinica:Chimica*, 2020, 50(5):620–630.
- [5] 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):19 514–19 521.
- [6] 胡爽, 彭建文, 田建军, 等. 具有响应机制的功能化液晶弹性体材料研究进展[J]. *塑料科技*, 2023, 51(3):117–122.
- Hu Shuang, Peng Jianwen, Tian Jianjun, et al. Research progress of functional liquid crystal elastomer with response mechanism[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(3):117–122.
- [7] Ge F, Zhao Y. Microstructured actuation of liquid crystal polymer networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(2). DOI: 10.1002/adfm.201901890.
- [8] Shang Y, Wang J, Ikeda T, et al. Bio-inspired liquid crystal actuator materials[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(12):3 413–3 428.
- [9] Thomsen D L, Keller P, Naciri J, et al. Liquid crystal elastomers with mechanical properties of a muscle[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(17):5 868–5 875.
- [10] Yang R, Zhao Y. Multitemperature memory actuation of a liquid crystal polymer network over a broad nematic-isotropic phase transition induced by large Strain[J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7(3):353–357.
- [11] Kim H, Boothby J M, Ramachandran S, et al. Tough, shape-changing materials: Crystallized liquid crystal elastomers[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(11):4 267–4 275.
- [12] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double - network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14):1 155–1 158.
- [13] Matsuda T, Kawakami R, Namba R, et al. Mechanoresponsive self-growing hydrogels inspired by muscle training[J]. *Science*, 2019, 363(6 426):504–508.
- [14] 许晓东, 董祥忠, 莫健华, 等. 聚氨酯薄膜的应用[J]. *工程塑料应用*, 2003, 31(11):36–38.
- Xu Xiaodong, Dong Xiangzhong, Mo Jianhua, et al. Application of the polyurethane film[J]. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(11):36–38.
- [15] Zhao Y, Yuan G, Roche P. Blends of side-chain liquid crystalline polymers: towards self-assembled interpenetrating networks[J]. *Polymer*, 1999, 40(11):3 025–3 031.
- [16] Noh K G, Park S Y. Biosensor array of interpenetrating polymer network with photonic film templated from reactive cholesteric liquid crystal and enzyme - immobilized hydrogel polymer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(22). DOI: 10.1002/adfm.201707562.
- [17] 郭越, 王洋, 管清宝, 等. 新型仿皮肤液晶聚氨酯弹性体的合成及其电子器件的制备[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2023, 49(2):30–37.
- Guo Yue, Wang Yang, Guan Qingbao, et al. Synthesis of a new skin-like liquid crystal polyurethane elastomer and preparation of electronic devices[J]. *Journal of Donghua University (Natural Science Edition)*, 2023, 49(2):30–37.
- [18] Lu H F, Wang M, Chen X M, et al. Interpenetrating liquid-crystal polyurethane/polyacrylate elastomer with ultrastrong mechanical property[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(36):14 364–14 369.
- [19] Obolsky A V, Lyons P F. Tensile strength of rubbers[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1968, 6(9):1 561–1 566.
- [20] Inoue Y, Atsumi Y, Kawamura A, et al. Thermoresponsive liquid crystalline polymer membranes that undergo phase transition at body temperature[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 588. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117213.