

文章编号: 1008-9357(2026)03-0201-11

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260311002

可白光编程主链聚二硫液晶弹性体的制备及可控变形

苏新华^{1,2}, 张 爽^{1,2}, 王国栋^{1,2}, 周帅龙^{1,2}, 刘英杰^{1,2}, 林 钧^{1,2}, 李 闯^{1,2}
(中国科学技术大学 1. 精准智能化学全国重点实验室; 2. 高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘 要: 动态共价键的引入解决了传统共价交联液晶体系固化后难以再加工和回收的问题, 其中二硫键因对热、光和氧化还原刺激的多重响应性而备受关注。通过在巯基封端液晶低聚物(SH-LCO)末端进行 1,2-二硫戊环官能团修饰, 并结合白光介导的开环聚合反应与拉伸诱导液晶取向, 成功制备了一种主链型聚二硫液晶弹性体(PDS-LCE)薄膜。在初始聚合时间为 4 h、预拉伸应变为 200%、SH-LCO 的摩尔分数为 20% 的最优制备条件下, PDS-LCE 薄膜的驱动应变为 35.2%、做功能力(Work capacity)为 340 kJ/m³。聚二硫网络的热可逆性赋予材料可重构、自修复(恢复率 94.3%)和可回收(回收率 92.4%)等性能, 同时白光编程特性可以构建复杂的形状变换模式, 为高性能液晶弹性体驱动器件的开发提供了新思路。

关键词: 聚二硫材料; 液晶弹性体; 可控变形; 自修复; 可回收

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Preparation and Controllable Deformation of White-Light-Programmable Main-Chain Poly(disulfide)-Based Liquid Crystalline Elastomer

SU Jinhua^{1,2}, ZHANG Shuang^{1,2}, WANG Guodong^{1,2}, ZHOU Shuailong^{1,2}, LIU Yingjie^{1,2}, LIN Jun^{1,2}, LI Chuang^{1,2}
(1. State Key Laboratory of Precision and Intelligent Chemistry; 2. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The introduction of dynamic covalent bonds addresses the challenge of difficult reprocessing and recyclability after curing in traditional covalently crosslinked liquid crystal systems. Disulfide bonds have attracted considerable attention due to their multi-responsive behavior to thermal, light, and redox stimuli. A main-chain poly(disulfide)-based liquid crystalline elastomer (PDS-LCE) film was successfully prepared by terminal modification of thiol-terminated liquid crystalline oligomers (SH-LCO) with 1,2-dithiolane functional groups, followed by white-light-mediated ring-opening polymerization combined with stretch-induced liquid crystal alignment. The distinctive white-light response enables spatially resolved programming of the resulting PDS-LCE. Optimal fabrication conditions were identified as an initial polymerization time of 4 h, a pre-stretching strain of 200%, and an SH-LCO molar ratio of 20%, yielding an aligned film with an actuation

收稿日期: 2026-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(52373121、52573143); 国家重点研发计划(2022YFA1305100)

作者简介: 苏新华(2001—), 男, 北京人, 硕士, 主要研究方向为动态共价键液晶弹性体。E-mail: sujinhua2001@mail.ustc.edu.cn

通信联系人: 李 闯, E-mail: lichuang21@ustc.edu.cn

引用格式: 苏新华, 张 爽, 王国栋, 周帅龙, 刘英杰, 林 钧, 李 闯. 可白光编程主链聚二硫液晶弹性体的制备及可控变形 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(3): 201-211.

Citation: SU Jinhua, ZHANG Shuang, WANG Guodong, ZHOU Shuailong, LIU Yingjie, LIN Jun, LI Chuang. Preparation and Controllable Deformation of White-Light-Programmable Main-Chain Poly(disulfide)-Based Liquid Crystalline Elastomer [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(3): 201-211.

strain of 35.2% and a work capacity of 340 kJ/m³. By employing photomasks during irradiation, localized alignment can be selectively locked, generating internal stress fields that drive out-of-plane deformations. For example, a rectangular film programmed with an H-shaped mask adopts a twisted configuration at room temperature. Owing to stress relaxation during the stretching process, the programmed regions retain a longer equilibrium length than the unprogrammed regions. Upon heating, this length mismatch creates internal stresses that reshape the film into a saddle-like morphology, allowing room-temperature and high-temperature shapes to be programmed simultaneously. A regular octagonal film subjected to sequential masking and stretching steps spontaneously forms a double-arch morphology at room temperature, which reversibly switches to a saddle-shaped polyhedron upon heating. Furthermore, dynamic disulfide exchange under thermal stimulation imparts macroscopic reconfigurability. Thermal erasure resets the material to its isotropic state, enabling subsequent thermal reprogramming into new geometries such as a folded triangle or a rolled cylinder. The dynamic disulfide network also provides excellent self-healing capability, achieving 94.3% recovery of mechanical properties after thermal healing, as well as complete chemical recyclability via reductive depolymerization with a recovery yield of 92.4%.

Key words: poly(disulfide) materials; liquid crystalline elastomer; controllable deformation; self-healing; recyclability

液晶弹性体(LCE)是一类结合了液晶各向异性与橡胶弹性的智能软材料,其显著特征在于能够在热、光等外界刺激下通过介晶单元的有序-无序转变发生可逆、大幅度的宏观形变,从而实现环境能量向机械功的直接转换^[1-5]。这一特性使LCE在软体机器人^[6-9]、人工肌肉^[10-12]及仿生器件^[13-17]等领域展现出良好的应用前景。LCE被视为开发新一代自适应柔性驱动系统的理想平台,因而成为当前材料科学的研究热点之一。

传统的基于共价键交联的液晶弹性体在完全固化后难以再加工,这一局限性显著制约了其功能拓展与实际应用。将具有可逆结合-解离能力的动态共价键引入液晶弹性体,为突破这一瓶颈提供了有效途径^[18]。动态共价键可在热、光或化学刺激下发生可逆的价键断裂与重新形成,赋予材料自愈合、重塑及回收等动态特性^[19]。目前,多种动态共价键类型,包括基于环加成反应^[20,21]、Diels-Alder反应^[22,23]形成的动态键以及二硫键^[24]、二硒键^[25-28]或硼酸酯键^[29,30]等,已成功应用于液晶弹性体的制备。在这些动态共价键中,二硫键因对热、光或氧化还原刺激的多重响应性而备受关注^[31]。目前,将二硫键引入液晶体系的方法主要有3种:(1)直接使用含二硫键的交联剂^[32-34];(2)通过氧化多臂巯基间接形成二硫键交联位点^[35,36];(3)通过1,2-二硫戊环的开环聚合形成主链型聚二硫网络^[37]。前2种方法是将动态二硫键嵌入原本静态的共价骨架中,通过二硫键交联点的可逆断裂和形成赋予材料动态特性。第3种策略构建了一种本征动态的主链聚二硫网络,因此在可加工性、多功能化和可回收性等方面具有更显著的优势。然而,当前仍存在另一个关键瓶颈:主链聚二硫液晶聚合物的取向编程通常使用表面取向技术,这从根本上限制了此类材料在制备时的宏观尺寸和几何复杂性。

传统的光响应LCE通常依赖高能量的紫外光进行制备或驱动,这不利于保持材料的结构稳定性和延长材料的使用寿命。近年来,研究表明1,2-二硫戊环不仅对紫外光响应,还能在白光刺激下发生开环聚合反应,使得液晶弹性体能够利用白光编程取向^[38,39]。与传统的二硫键的紫外光响应不同^[40-43],白光具有更强的穿透能力,为实现LCE的多样化编程创造了更多可能性。

基于此,本研究首先制备了巯基封端的液晶低聚物(SH-LCO),并进一步在其末端修饰1,2-二硫戊环官能团,得到硫辛酸酯封端的液晶低聚物(LT-LCO)。随后,利用LT-LCO在白光刺激下的开环聚合反应,成功构建了主链型聚二硫液晶弹性体(PDS-LCE)薄膜。该合成策略不仅赋予材料良好的动态特性,使其具有可回收、自修复等功能,还使材料能够在白光刺激下实现多种编程,完成复杂的可控变形,为液晶弹性体驱动器的开发提供了新的设计思路与材料平台。

1 实验部分

1.1 主要原料

1,4-双-[4-(3-丙烯酰氧基丙氧基)苯甲酰氧基]-2-甲基苯(RM257)、2,2'-(亚乙二氧基)二乙硫醇(EDDET)、硫辛酸、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、分散红9、溶剂蓝104:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;硼氢化钠(NaBH₄):分析纯,中国医药集团有限公司;氘代氯仿:优级纯,安徽泽升科技有限公司;二正丙胺(DPA)、

1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$):采用德国 Bruker 公司 AVANCE III HD 400 型核磁共振波谱仪进行测试,以 CDCl_3 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。

差示扫描量热(DSC)分析:采用日本岛津公司 DTG-60H 型差示扫描量热仪进行测试。称取 10 mg PDS-LCE 薄膜放入坩埚内,设定扫描速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度变化范围为 $-30\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$,观察样品的相转变温度。

凝胶渗透色谱(GPC):采用美国 Waters 公司 e2695 系统(带有 1 个保护柱和 2 个聚苯乙烯型交联共聚物柱)耦合 Waters 2414 示差折光检测器进行测定。测试条件:柱温 $40\text{ }^\circ\text{C}$,流动相为四氢呋喃(THF),流速 $1.0\text{ mL}/\text{min}$ 。数均分子量(M_n)与重均分子量(M_w)以窄分布聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)标样校正得到。

拉伸性能:采用深圳三思纵横公司 UTM4203 SUNSTEST 型万能试验机测定。将样品裁剪为长 4 cm、宽 1.5 cm 的标准哑铃状,放在万能试验机上进行应力-应变性能测试。使用的力传感器的最大量程为 8 N,拉伸速率为 $20\text{ mm}/\text{min}$ 。

广角 X 射线散射(WAXS):在合肥同步辐射实验室进行广角 X 射线散射实验。将一块 $4\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 的矩形 PDS-LCE 薄膜固定在仪器上,调整样品到探头的距离为 75 mm,选择曝光时间为 1800 s。

偏光显微镜(POM):采用浙江舜宇光学公司的 SOPTOP CX40 P 进行 POM 测试。将一块 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的正方形白光编程 PDS-LCE 薄膜放置在洁净的载玻片上,开启偏光显微镜的电源,将显微镜上的 2 个偏光片以 90° 的夹角放置,使视野达到完全消光状态。将载玻片放在载物台上,旋转载物台,选择合适的目镜倍数观察样品的状态。

1.3 SH-LCO 与 LT-LCO 的制备

SH-LCO 与 LT-LCO 的合成路线如图 1(a)所示。

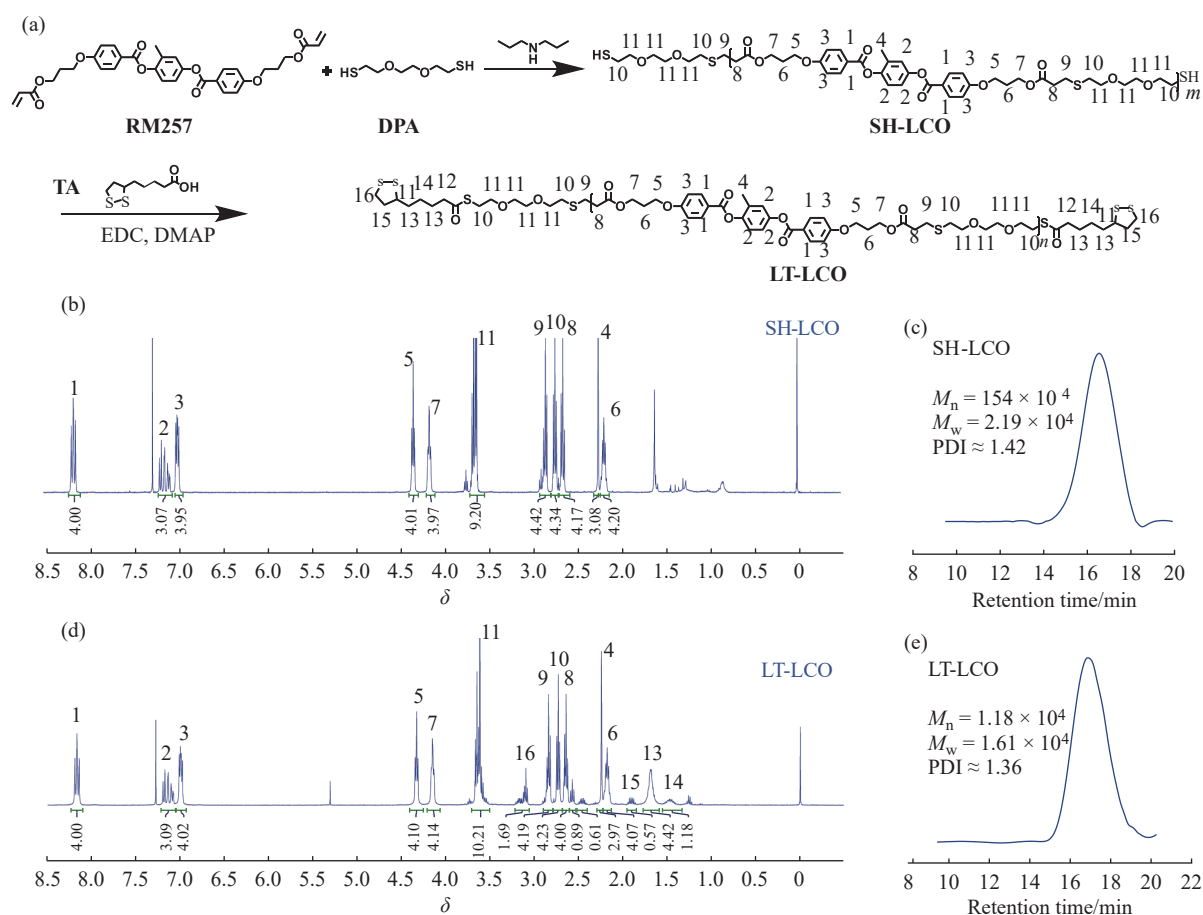


图1 (a)SH-LCO 与 LT-LCO 的合成路线;SH-LCO 的(b) $^1\text{H-NMR}$ 谱与(c)GPC 曲线;LT-LCO 的(d) $^1\text{H-NMR}$ 谱与(e)GPC 曲线

Fig. 1 (a) Synthetic routes of SH-LCO and LT-LCO; (b) $^1\text{H-NMR}$ spectrum and (c) GPC curve of SH-LCO; (d) $^1\text{H-NMR}$ spectrum and (e) GPC curve of LT-LCO

1.3.1 SH-LCO 的制备 将 RM257(30.1 g, 51.2 mmol)与 EDDT(12.6 g, 69.1 mmol)溶于丙酮中,再加入催化剂 DPA(698.2 mg, 6.9 mmol)以催化迈克尔加成反应。25 °C 搅拌 12 h 后,混合物继续搅拌过夜,在反应过程中溶液逐渐变浑浊。反应完成后静置,取出下层浑浊液,用乙醇洗涤 3 次,得到 SH-LCO 30.6 g,产率约为 70%。

1.3.2 LT-LCO 的制备 将 SH-LCO(25.8 g, 1.7 mmol)溶于二氯甲烷(DCM)中,然后依次加入硫辛酸(14.2 g, 68.8 mmol)、DMAP(21.0 mg, 0.2 mmol)和 EDC(13.2 g, 68.8 mmol),室温搅拌 12 h。最后,用乙醇洗涤 6 次混合物,得到 LT-LCO 20.4 g,产率约为 85%。

1.4 各向同性 PDS-LCE 薄膜的制备

将 LT-LCO 与 SH-LCO 按不同物质的量之比(8:1、4:1、2:1、1:1)溶于二氯甲烷,超声 30 min 混合均匀,再将混合液倾倒在 5 cm×5 cm 的玻璃板上,待溶剂挥发后,以 2 个 100 mW 白光 LED 灯从两侧照射,使 1,2-二硫戊环开环聚合,聚合 4 h 后取下玻璃板,得到各向同性 PDS-LCE 薄膜。

1.5 向列相 PDS-LCE 薄膜的制备

将各向同性 PDS-LCE 薄膜进行单轴拉伸并固定,然后以 2 个 100 mW 白光 LED 灯从两侧照射,使未反应的 1,2-二硫戊环继续开环聚合。照射 1 h 后取出,得到向列相 PDS-LCE 薄膜。

2 结果与讨论

2.1 SH-LCO 与 LT-LCO 的结构表征

SH-LCO 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 1(b)所示。化学位移(δ)为 8.15、7.16 和 6.98 处的特征峰归属于 RM257 片段中苯环上的氢原子; δ 为 2.24 处的特征峰归属于该片段中苯甲基上的氢原子; δ 为 4.32、4.14 和 2.18 处的特征峰则对应 RM257 片段中脂肪链上的氢原子; δ 为 3.61、2.72 处的特征峰来自 EDDT 片段中脂肪链上的氢原子; δ 为 2.83 处的特征峰对应与硫原子相连的亚甲基氢原子,该亚甲基连接 EDDT 与 RM257 片段; δ 为 2.64 处的特征峰归属于连接酯键的亚甲基氢原子。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图表明, RM257 与 EDDT 实现了有效偶联;同时,由于 EDDT 投料过量,谱图中未见双键特征信号,证实所得 SH-LCO 为巯基封端低聚物。

与 SH-LCO 相比, LT-LCO 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 1(d))在保留上述所有特征峰的基础上,出现了若干新的信号峰。 δ 为 2.57 处的特征峰对应与硫酯键相连的亚甲基氢; δ 为 1.68 和 1.47 处的特征峰归属于硫辛酸硫酯中脂肪链上的其他氢原子; δ 为 1.89、2.46 与 3.09 处的特征峰则归属于硫辛酸硫酯中二硫戊环结构上的氢原子。SH-LCO 原有特征峰的保留说明其主体结构在修饰过程中未被破坏,而新特征峰的出现为硫辛酸成功接枝至 SH-LCO 末端巯基提供了直接证据。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图证实了 SH-LCO 与 LT-LCO 均已成功合成。

除了化学结构的确认,聚合物的分子量及其分布也是评价合成效果的重要指标。通过凝胶渗透色谱对 2 种低聚物样品进行表征(图 1(c, e)),测得 SH-LCO 的 M_n 为 1.54×10^4 , M_w 为 2.19×10^4 , 多分散性指数(PDI)约为 1.42; LT-LCO 的 M_n 为 1.18×10^4 , M_w 为 1.61×10^4 , PDI 约为 1.36。两者的 GPC 流出曲线均出现单一尖峰,表明其分子量分布较窄。

2.2 PDS-LCE 薄膜的制备与取向

PDS-LCE 薄膜的制备与白光编程均基于 LT-LCO 中 1,2-二硫戊环的开环聚合反应。PDS-LCE 薄膜的制备过程及其白光编程示意图如图 2 所示(其中 F 表示拉伸取向应力, n 表示液晶指向矢)。PDS-LCE 薄膜的制备同时使用了 SH-LCO 与 LT-LCO 两种低聚物,其中, LT-LCO 作为交联剂, SH-LCO 充当引发剂和扩链剂,以提升薄膜的拉伸性能,便于后续取向处理。将 SH-LCO 与 LT-LCO 混合后经白光照射,通过 1,2-二硫戊环开环聚合使低聚物发生交联,得到各向同性 PDS-LCE 薄膜。通过控制光照时间使交联网络部分聚合,再拉伸取向,并再次以白光照射使剩余的 1,2-二硫戊环聚合,从而固定取向,获得向列相 PDS-LCE 薄膜。

编程前后 PDS-LCE 薄膜的外观对比显示:经白光编程处理后,薄膜由不透明变为透明(图 3(a)),初步证实内部形成了取向结构。为进一步验证这一变化,利用 WAXS 表征初始和编程后的 PDS-LCE 薄膜,结果如图 3(b)所示。初始 PDS-LCE 薄膜的 WAXS 图案呈现完整的圆环,表明介晶在网络中大多随机分布;而取向后的薄膜则显示出清晰的圆弧图案,证实介晶沿特定方向发生了择优取向。POM 下观察到的现象(图 3(c))佐证了上述结论:旋转样品台时,视野内出现规律的明暗交替变化,进一步确认了白光编程 PDS-LCE 薄膜内部具有良好的取向排列。

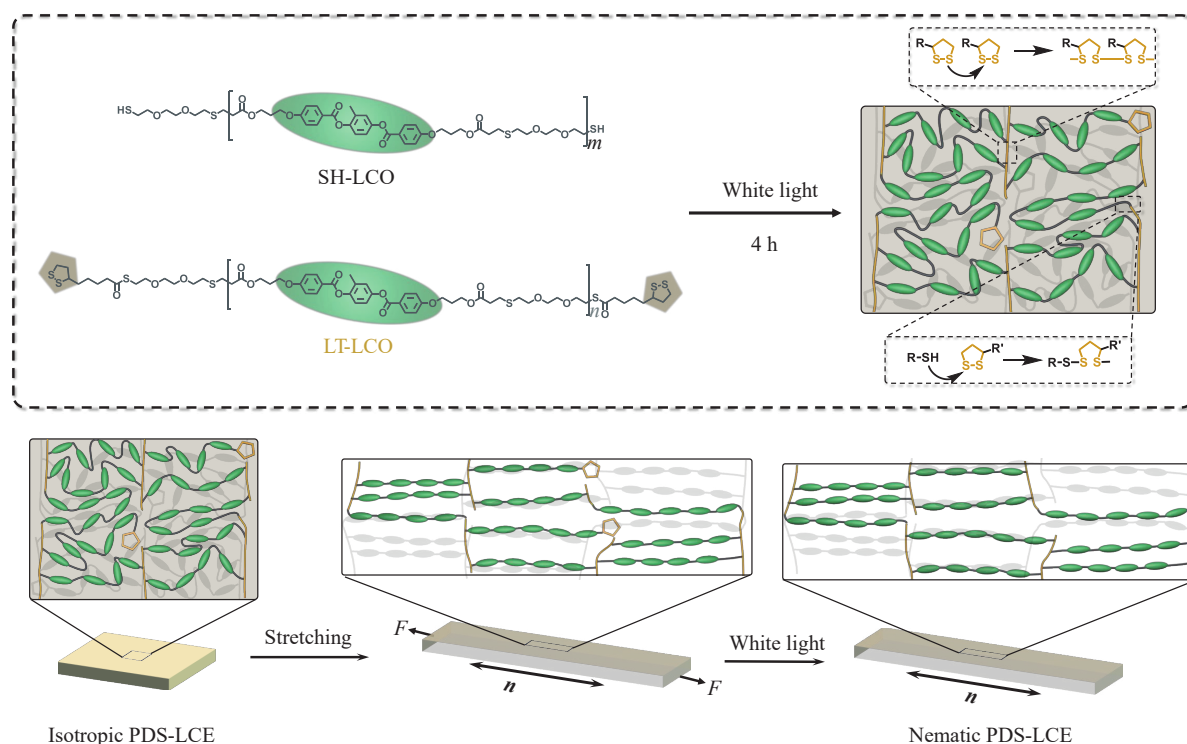


图2 PDS-LCE 薄膜的制备及其白光编程

Fig. 2 Preparation of PDS-LCE film and its white-light programming

经白光编程得到的向列相液晶弹性体,在向列相-各向同性相转变后发生热致收缩。DSC 测试结果(图3(d))表明,向列相-各向同性相的转变温度(T_{NI})为 35 °C。将白光编程后的 PDS-LCE 薄膜置于 65 °C 的热台上(图3(e)),温度超过 T_{NI} ,薄膜发生相转变,内部原本规整排列的介晶单元被打乱,导致薄膜在宏观上发生收缩。若将温度从 65 °C 降至室温,薄膜则重新恢复向列相,并伸长至初始长度。为量化该过程的驱动能力,采用公式(1)计算 PDS-LCE 薄膜的驱动应变(ε)。

$$\varepsilon = (L_0 - L)/L_0 \quad (1)$$

其中, L_0 、 L 分别为室温、加热状态下 PDS-LCE 薄膜的长度(单位: mm)。PDS-LCE 薄膜的驱动应变为 35.2%。此外,得益于白光编程过程中未反应的 1,2-二硫戊环发生二次聚合,液晶取向被有效固定,因而该驱动过程具有良好的可逆性。如图3(f)所示,经历 50 次升温-降温循环后,PDS-LCE 薄膜的驱动应变基本保持不变,展现出优异的循环稳定性。

值得注意的是,PDS-LCE 薄膜在相变过程中不仅发生收缩,还会产生显著应力,具备对外做功能力,如提起物体。如图3(g)所示,质量为 11.5 mg、体积为 14.6 mm³ 的白光编程向列相 PDS-LCE 薄膜在加热时可提起质量为 27 g 的砝码。根据公式(2)计算薄膜的做功能力(Work capacity)可达 340 kJ/m³。

$$\text{Work capacity} = mg\Delta L/V \quad (2)$$

其中, m 为所提物的质量(单位: kg), ΔL 为薄膜收缩长度(单位: m), V 为薄膜体积(单位: m³), g 为重力加速度。

图3(h)展示了向列相 PDS-LCE 薄膜在提起不同质量物体时做功能力与驱动应变的变化。随着负载质量的增加,驱动应变呈现先增大后减小的趋势,而做功能力则持续上升。当负载质量超过 27 g 时,薄膜发生断裂。通过应力-应变曲线对 PDS-LCE 薄膜的力学性能进行评估,结果如图3(i)所示。薄膜的最大断裂应力为 1.2 MPa,断裂应变为 480%。

2.3 制备条件与配方对 PDS-LCE 薄膜驱动应变的影响

为探究材料组成与分子结构对液晶弹性体驱动性能的影响,本文研究了制备条件与配方对 PDS-LCE 薄膜驱动应变的作用规律。制备过程中的初始白光聚合时间是影响材料成型与后续驱动能力的关键因素之一。如图4(a)所示,当聚合时间低于 4 h 时,PDS-LCE 薄膜无法完全成型,难以从玻璃模具上完整剥离;当聚合时

间达到 4 h 时, 样品可成功成型。进一步延长聚合时间, 体系的交联程度虽逐渐增加, 但所得样品在白光二次编程后的驱动应变并未出现明显变化。当聚合时间延长至 8 h 时, 体系内残留的未反应 1,2-二硫戊环已不足以有效固定液晶取向, 反而导致驱动应变显著下降。在确定合适的聚合时间后, 本文进一步考察了白光编程过程中预拉伸应变对驱动性能的影响。如图 4(b) 所示, 随着预拉伸应变的增大, 驱动应变初期迅速上升; 当预拉伸应变超过约 50% 后, 增幅逐渐趋于平缓。同时, 室温下 PDS-LCE 薄膜的长度亦随预拉伸应变的增大

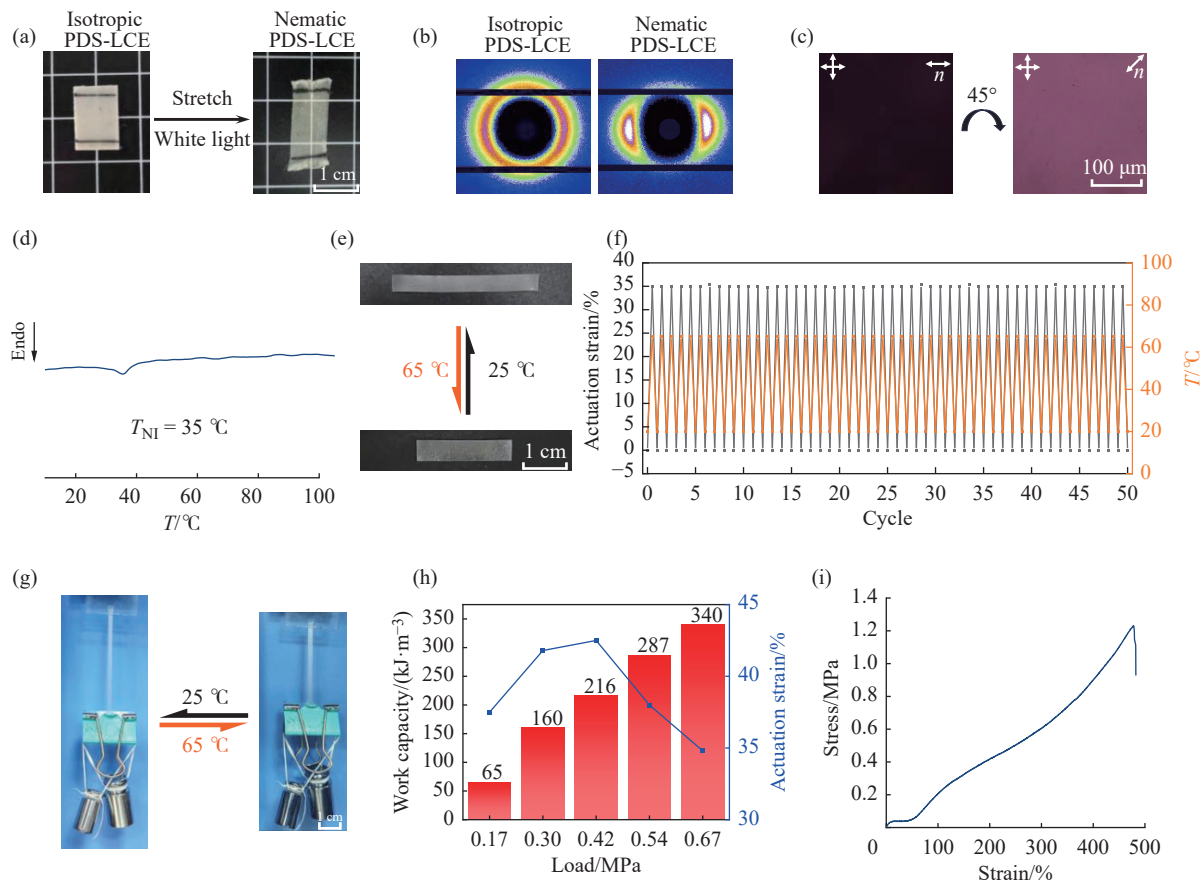


图 3 PDS-LCE 薄膜取向(左)与取向后(右)的(a)光学图像和(b)WAXS 图; (c)向列相 PDS-LCE 薄膜的 POM 图; (d)各向同性 PDS-LCE 薄膜的 DSC 曲线; 向列相 PDS-LCE 薄膜的(e)热致各向异性收缩以及(f)驱动应变的 50 次升温-降温循环; 向列相 PDS-LCE 薄膜(g)热致抬升载荷的光学图像以及(h)不同载荷时的做功能力; (i)各向同性 PDS-LCE 薄膜的应力-应变曲线

Fig. 3 (a) Optical images and (b) WAXS patterns of PDS-LCE films before alignment (left) and after alignment (right); (c) POM image of the nematic PDS-LCE film; (d) DSC curves of the isotropic PDS-LCE film; (e) Reversible phase transition and associated anisotropic contraction and (f) 50 heating-cooling cycles of actuation strain for the nematic PDS-LCE film; (g) Optical images of the nematic PDS-LCE film lifting a load upon heating and (h) work capacity of PDS-LCE film under different loads; (i) Stress-strain curves of the isotropic PDS-LCE film

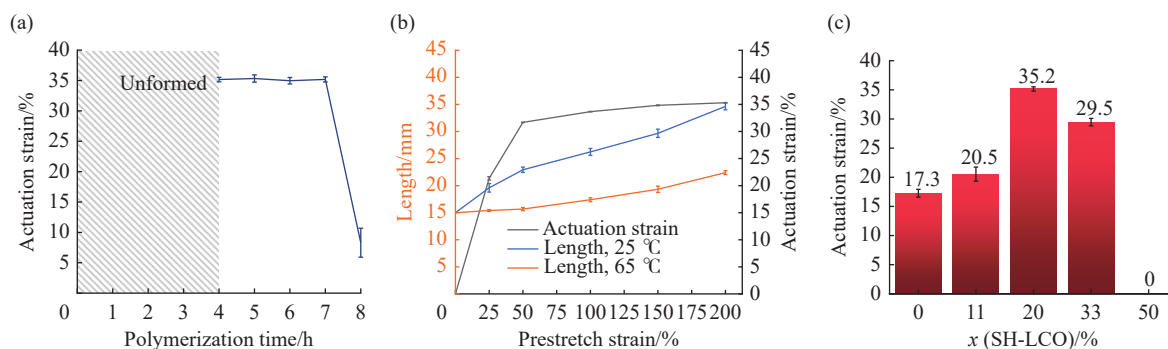


图 4 (a)初始聚合时间、(b)预拉伸应变以及(c)SH-LCO 的摩尔分数对 PDS-LCE 薄膜驱动应变的影响

Fig. 4 Effect of (a) initial polymerization time、(b) pre-stretching strain and (c) SH-LCO molar fraction on the actuation strain of PDS-LCE films

而持续增加,当预拉伸应变为 200% 时最长,这主要归因于预拉伸程度的提高。在白光编程过程中由于发生应力松弛,加热状态下样品的长度也随预拉伸应变的增大而增加,同样在预应变为 200% 时达到最大值,这对后续 PDS-LCE 薄膜的形状编程有重要影响。基于上述分析,确定初始预聚合时间为 4 h,白光编程的预拉伸应变为 200%。

除了加工条件外,体系自身的化学组成同样对驱动性能有着重要影响。如图 4(c) 所示,提高 PDS-LCE 体系中扩链剂 SH-LCO 的含量,可显著降低交联密度,进而提升驱动应变。然而,SH-LCO 作为 1,2-二硫戊环的引发剂与 LT-LCO 反应,其含量超过临界值将导致体系难以聚合成型,编程取向无法有效固定,难以形成稳定的单畴结构,最终使驱动性能下降。当 SH-LCO 的摩尔分数($x(\text{SH-LCO})$)达到 50% 时,因 SH-LCO 含量过高,体系已无法正常聚合。综合以上因素,确定 SH-LCO 的最优摩尔分数为 20%。

2.4 PDS-LCE 的白光编程与重构

白光编程的非接触、可局域化特性使 PDS-LCE 薄膜具备空间图案化编程能力。图 5 展示了利用白光区域化编程实现的空间形状的变形:将一块 2 cm×1 cm 的 PDS-LCE 薄膜沿长轴方向拉伸取向,并以“工”字形光掩膜遮挡后进行局域化光照固定取向。撤去外力后,PDS-LCE 薄膜开始松弛;经白光编程的取向区域结构基本保持不变,而非取向区域则松弛回初始状态。两者间因长度差异产生强烈的界面剪切应力,打破了薄膜的面内对称性,形成三维内应力场,迫使 PDS-LCE 薄膜发生面外变形。同时,由于薄膜机械刚度不足,其在室温下无法保持直立,最终演变为扭转结构(图 5(a),室温态)。值得注意的是,当温度升至 65 °C 时,该局域化编程薄膜并未像整体编程样品那样呈现平整收缩(图 3(e)),而是形成了非平面的马鞍形结构(图 5(a),加热态)。这一现象主要归因于拉伸取向过程中的应力松弛(图 4(b)):编程后,取向区的长度大于初始长度,而非取向区则维持不变;这一长度差产生内应力,促使薄膜发生面外变形,从而形成加热态的马鞍形结构。温度降至室温后,样品恢复至初始扭转形态。

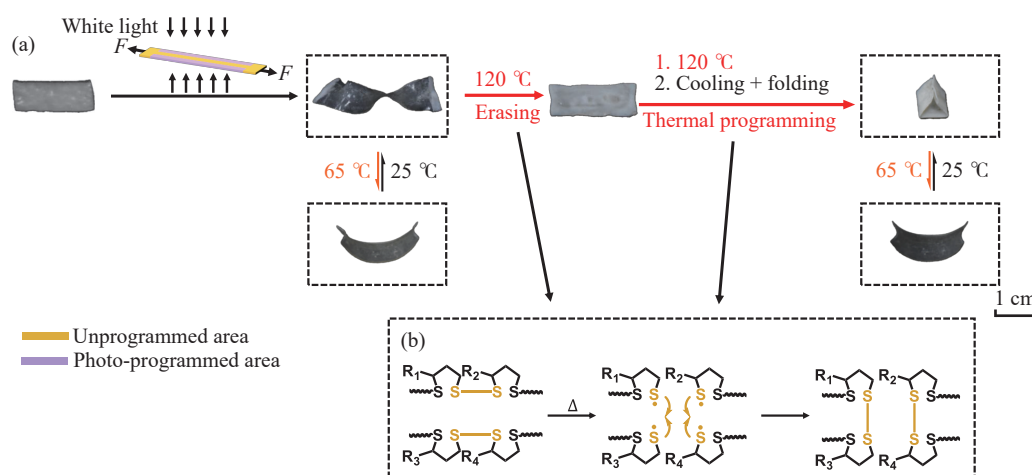


图 5 (a)矩形 PDS-LCE 薄膜白光编程与热重构的示意图及照片;(b)热刺激下二硫键动态交换的机理示意图

Fig. 5 (a) Schematic diagram and photos of the white light programming and thermal reconfiguration of rectangular PDS-LCE film;
(b) Schematic illustration of dynamic disulfide bond exchange under thermal stimulation

PDS-LCE 薄膜不仅具备白光响应性,其开环后形成的二硫键在加热条件下还可均裂为硫自由基并进行动态交换(图 5(b))。利用此特性,可对 PDS-LCE 薄膜进行热重构,从而改变其在向列相时的形状。热重构过程分为 2 步:热擦除和热编程。首先是热擦除:将扭转 PDS-LCE 薄膜加热至二硫键交换阈值以上,会同时引发热收缩和二硫键动态交换,从而擦除其原有取向。持续加热 2 h 后冷却至室温,薄膜恢复为初始各向同性相状态。其次是热编程:将恢复后的薄膜再次加热至交换阈值以上并保温 2 h 后冷却,残余自由基与完整二硫键之间的反应使动态键交换持续进行。在此过程中对薄膜施加新的取向(如图 5(a)所示,将薄膜两侧向中间折叠并固定 12 h),利用残余自由基的动态交换固定新的取向,获得热编程的三角形折叠结构 PDS-LCE 薄膜。当再次加热至 65 °C 时,由于先前白光编程过程中应力松弛导致的内应力仍存在,薄膜再次变形为马鞍形。由此,通过白光编程以及拉伸取向过程中的应力松弛现象,实现了对 PDS-LCE 薄膜在室温状态和加热

状态下的双重编程,可在扭转形与马鞍形之间可逆驱动;而热重构处理改变了其在室温状态下的形状,使其能够在三角形和马鞍形两种形状间发生可逆切换,从而实现了复杂形状编程。

图 6 展示了另一种 PDS-LCE 薄膜的白光逐步形状编程与热重构方式。将一块正八边形、各向同性 PDS-LCE 薄膜依次进行 4 次单轴拉伸与区域白光光照,实现分区取向:4 次拉伸方向分别为水平、垂直、 45° 对角线和 135° 对角线,每次用对应的三角沙漏掩膜覆盖一对相对的三角形区域并光照固定取向。4 次光照互不重叠,将八边形划分为 8 个全等的三角形,每对相对的三角形具有相同取向,分别指向 4 个方向,整体呈中心对称分布。撤去应力后,由于八边形中每个相邻三角形的取向方向均不一致,形成强烈内应力,发生面外变形。具体的变形方式为:八边形水平方向的一对三角形区域隆起,形成双峰状凸起;其余 3 对三角形因获得伸长空间从而向外平铺,整体呈现“拉长的六边形基底上叠加双拱”的形态,简称为双拱形。当温度升至 65°C 后,PDS-LCE 薄膜发生相转变收缩,并因应力松弛作用内部挤压成马鞍形多面体,降至室温后可逆恢复,实现双拱形与马鞍形之间的可逆切换。在此基础上,经 120°C 高温热擦除后,PDS-LCE 薄膜恢复为初始的正八边形,再通过热编程取向,将正八边形 PDS-LCE 薄膜编程为卷曲形 PDS-LCE 薄膜。由此,PDS-LCE 薄膜实现了双拱形与马鞍形多面体,以及卷曲形态与马鞍形多面体之间的可逆驱动。

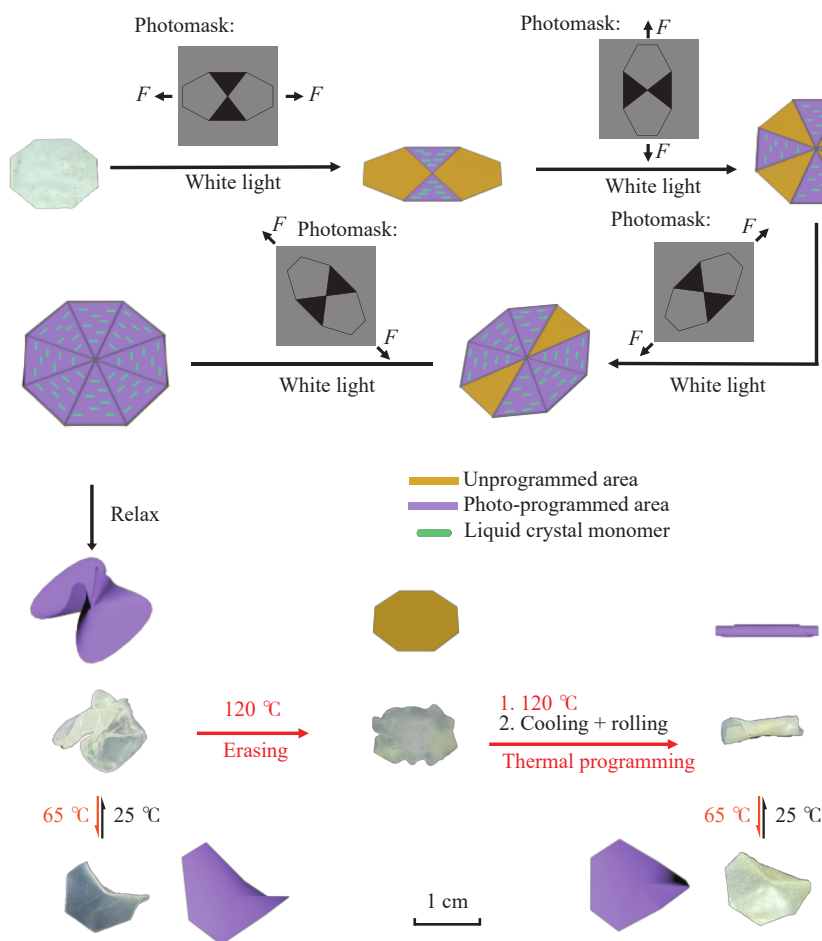


图 6 正八边形 PDS-LCE 薄膜白光逐步编程与热重构的示意图及照片

Fig. 6 Schematic diagram and photos of the white-light programming and thermal reconfiguration of regular octagon PDS-LCE film

2.5 PDS-LCE 薄膜的自修复性能

PDS-LCE 薄膜中的二硫键赋予其优异的自修复性能。为直观展示,本文选用经不同有机染料(溶剂红 9 和溶剂蓝 104)染色的 PDS-LCE 薄膜进行演示。如图 7(a1~a3)所示,裁剪两片分离的膜样品并将其断裂面接触。以 5 kg 砝码加压接触的膜片,并在 120°C 下加热 8 h,利用动态二硫键的交换反应实现界面修复。经自修复后的膜可拉伸至初始长度的 150% 而不断裂(图 7(a4、a5))。光学显微镜观察证实修复后裂纹完全闭

合(图 7(b))。应力-应变测试表明, 热修复后样品的断裂应力恢复至初始膜的 94.3%(图 7(c))。聚二硫的还原性使 PDS-LCE 薄膜具备完全回收能力。将裁剪后的薄膜浸泡在氯仿溶剂中, 加入 NaBH_4 , $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 36 h, 薄膜完全溶解(图 7(d))。除去溶剂后, 回收单体在白光照射下即可重新聚合, 进而实现薄膜的再生。 ^1H -NMR 分析结果证实, LT-LCO 在回收前后的特征峰位置吻合, 单体回收率为 92.4%(图 7(e))。以上结果共同证实, 得益于二硫键所赋予的动态结合-解离特性, PDS-LCE 薄膜表现出卓越的自修复性能及可回收性。

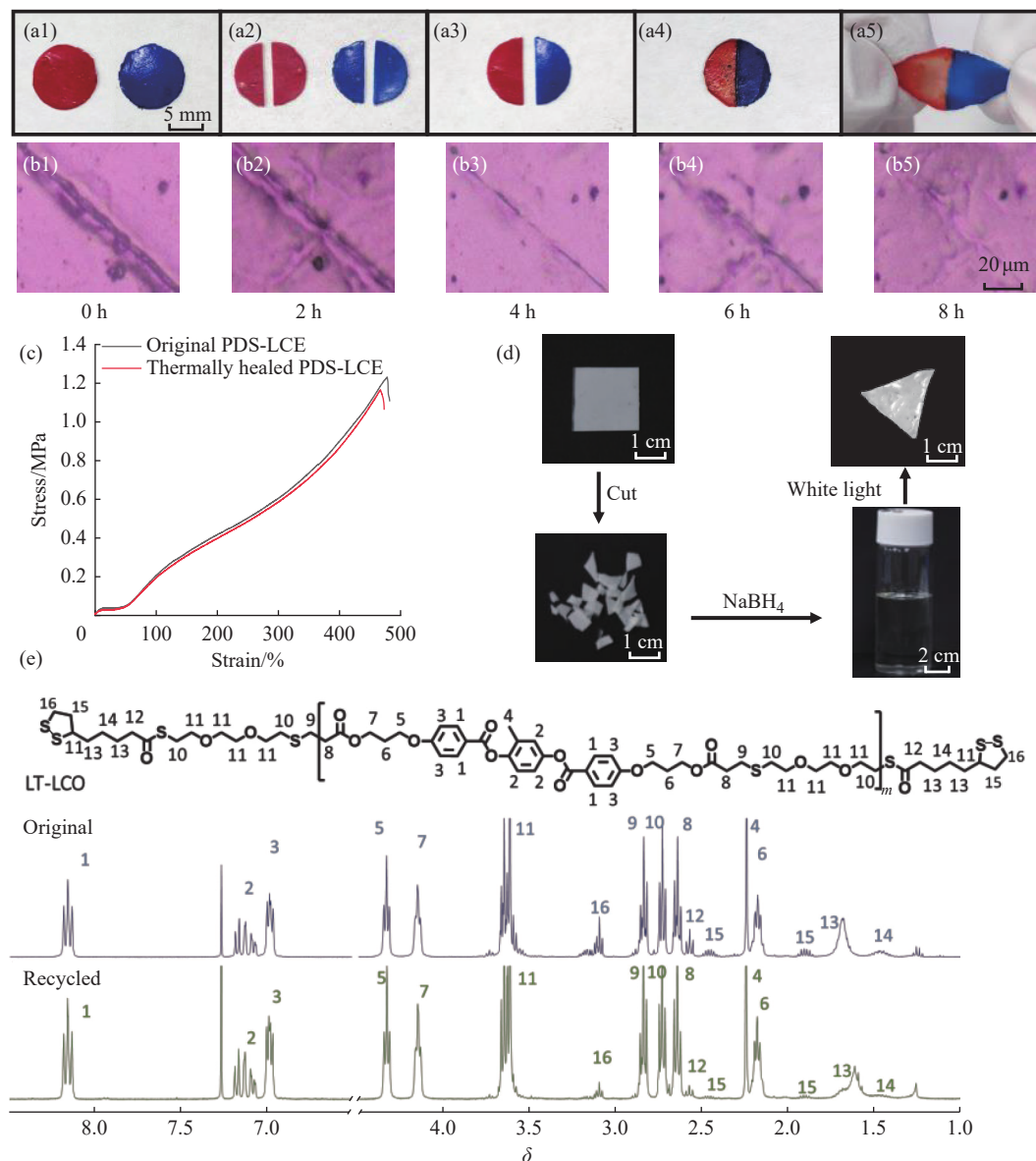


图 7 (a)PDS-LCE 薄膜热修复的光学流程图; (b)PDS-LCE 薄膜热修复前后的光学显微图像与(c)应力-应变曲线; (d)PDS-LCE 薄膜的化学还原回收; (e)LT-LCO 回收前与回收后的 ^1H -NMR 谱图

Fig. 7 (a) Optical sequence of the thermal healing process of PDS-LCE film; (b) Optical microscopy images and (c) stress-strain curves of PDS-LCE films before and after thermal healing; (d) Chemical reduction recycling of PDS-LCE films; (e) ^1H -NMR spectra of the original and recycled LT-LCO

3 结 论

(1)通过在液晶低聚物末端修饰 1,2-二硫戊环官能团, 并利用其在白光刺激下的开环聚合反应将二硫键引入交联网络, 成功构建了一种主链型聚二硫液晶弹性体。

(2)基于 1,2-二硫戊环的白光响应特性进行复杂形状编程, 并结合二硫键热诱导动态交换反应实现材料

重构,赋予材料更复杂的几何结构与空间形变能力。

(3)二硫键的动态结合与解离赋予材料多重功能特性,使其同时具备优异的自修复性能和完全的回收性能。

参考文献:

- [1] ZHANG X, YANG Z, YU Y. Nature-inspired liquid crystal polymer actuators: From alignment regulation to nano-composition [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(51): e09892.
- [2] HERBERT K M, FOWLER H E, MCCracken J M, SCHLAFMANN K R, KOCH J A, WHITE T J. Synthesis and alignment of liquid crystalline elastomers [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 7(1): 23-38.
- [3] 闵政, 吉波, 秦朗, 俞燕蕾. 可拉伸胆甾相液晶弹性体的图案化及力致变色 [J]. *功能高分子学报*, 2025, 38(5): 389-399.
MIN Z, JI B, QIN L, YU Y L. Patterning and mechanochromism of stretchable cholesteric liquid crystal elastomers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(5): 389-399.
- [4] WANG G, LEI Z, JIANG J, PENG C, LI C. Complementing photothermal to photochemical actuation of assembled liquid crystal networks for wavelength-selective multimodal locomotion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155254.
- [5] LIU Y, MA J, YANG Y, VALENZUELA C, ZHANG X, WANG L, FENG W. Smart chiral liquid crystal elastomers: Design, properties and application [J]. *Smart Molecules*, 2024, 2(1): e20230025.
- [6] DENG Z, LI K, PRIIMAGI A, ZENG H. Light-steerable locomotion using zero-elastic-energy modes [J]. *Nature Materials*, 2024, 23(12): 1728-1735.
- [7] WANG Z, SI M, HAN J, SHEN Y, YIN G, YIN K, XIAO P, CHEN T. Hydrogen-bonded supramolecular network enabled gentle reprogramming of liquid crystal elastomer toward evolutionary robot [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 64(7): e202416095.
- [8] ZHOU X, SHENG Y, CHEN G, WAN H, LU L, XING H, HUANG J, ZHU Z, WANG Y, BAO H, WU J, ZHAO Q, XIE T, ZHENG N. Geometrically insensitive deform-and-go liquid crystal elastomer actuators through controlled radical diffusion [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 7536.
- [9] GUO Y, ZHANG J, HU W, KHAN M T A, SITTI M. Shape-programmable liquid crystal elastomer structures with arbitrary three-dimensional director fields and geometries [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5936.
- [10] LI S, BAI H, LIU Z, ZHANG X, HUANG C, WIESNER L W, SILBERSTEIN M, SHEPHERD R F. Digital light processing of liquid crystal elastomers for self-sensing artificial muscles [J]. *Science Advances*, 2021, 7(30): eabg3677.
- [11] XU Y, HUANG Y, WANG J, HUANG S, YANG H, LI Q. Force-trainable liquid crystal elastomer enabled by mechanophore-induced radical polymerization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(15): e202423584.
- [12] MA J, WANG Y, SUN J, YANG Z. Liquid crystal elastomer hollow fibers as artificial muscles with large and rapid actuation enabled by thermal-pneumatic enhanced effect [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(37): 2402403.
- [13] WANI O M, ZENG H, PRIIMAGI A. A light-driven artificial flytrap [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15546.
- [14] LIU Y, BI R, ZHANG X, CHEN Y, VALENZUELA C, YANG Y, LIU H, YANG L, WANG L, FENG W. Cephalopod-inspired mxene-integrated mechanochromic cholesteric liquid crystal elastomers for visible-infrared-radar multispectral camouflage [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(12): e202422636.
- [15] MARTINEZ A M, MCBRIDE M K, WHITE T J, BOWMAN C N. Reconfigurable and spatially programmable chameleon skin-like material utilizing light responsive covalent adaptable cholesteric liquid crystal elastomers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(35): 2003150.
- [16] CHOI S H, KIM J H, AHN J, KIM T, JUNG Y, WON D, BANG J, PYUN K R, JEONG S, KIM H, KIM Y G, KO S H. Phase patterning of liquid crystal elastomers by laser-induced dynamic crosslinking [J]. *Nature Materials*, 2024, 23(6): 834-843.
- [17] LIANG H, ZHANG Y, HE E, YANG Y, LIU Y, XU H, YANG Z, WANG Y, WEI Y, JI Y. "Cloth-to-clothes-like" fabrication of soft actuators [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(29): e2400286.
- [18] LAN R, HU X G, CHEN J, ZENG X, CHEN X, DU T, SONG X, YANG H. Adaptive liquid crystal polymers based on dynamic bonds: From fundamentals to functionalities [J]. *Responsive Materials*, 2024, 2(1): e20230030.
- [19] SAED M O, GABLIER A, TERENTJEV E M. Exchangeable liquid crystalline elastomers and their applications [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 122(5): 4927-4945.
- [20] YANG R, ZHAO Y. Non-uniform optical inscription of actuation domains in a liquid crystal polymer of uniaxial orientation: An approach to complex and programmable shape changes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 129(45): 14390-14394.
- [21] WANG Z, SI M, HAN J, WU Y, ZHANG T, YIN K, CHEN T. Photoinduced, swift, and reversible spatiotemporal programming of double dynamically bonded liquid crystal elastomer actuators [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(28): 2501815.
- [22] LIU Q, JIANG Z C, JIANG X, ZHAO J, ZHANG Y, LIU Y, HOU J B, XIAO Y Y, PU W, ZHAO Y. Dynamic liquid crystal

- elastomers for body heat- and sunlight- driven self-sustaining motion via material-structure synergy [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(18): e202500527.
- [23] LU X, AMBULO C P, WANG S, RIVERA-TARAZONA L K, KIM H, SEARLES K, WARE T H. 4D-printing of photoswitchable actuators [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(10): 5536-5543.
- [24] ZHANG S, WANG Z, ZHANG J, LIU J, SUN C, QIN S, REN Y, ZHANG L, HU W, YANG H. Healable and multi driving mode soft actuator enabled by disulfide-bonded liquid crystal elastomers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 152185.
- [25] CHEN L, BISOYI H K, HUANG Y, HUANG S, WANG M, YANG H, LI Q. Healable and rearrangeable networks of liquid crystal elastomers enabled by diselenide bonds [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(30): 16394-16398.
- [26] LIU J, ZHANG S, WANG Z, XIA X, ZHANG J, YU Y, XIAO Y, REN Y, CHEN J, YANG B, XIE W, HU W, YANG H. Visible-light-programmed patterning in dynamically bonded cholesteric liquid crystal elastomer [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 10367.
- [27] LIU J, XIA X, ZHANG J, ZHANG S, YANG B, XIAO Y, YU Y, XIE W, REN Y, CHEN J, HU W, YANG H. Dynamic programme locking of isomerization behavior of molecular switch in liquid crystal elastomers [J]. *Small*, 2025, 21(15): 2500899.
- [28] WANG M, LI J, YANG H. Dynamic diselenide bond-enabled liquid crystal elastomer-based two-way shape memory aerogels with weldability and closed-loop recyclability [J]. *Smart Molecules*, 2023, 1(3): e20230009.
- [29] SAED M O, GABLIER A, TERENTJEV E M. Liquid crystalline vitrimers with full or partial boronic-ester bond exchange [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(3): 1906458.
- [30] MA J, YANG Y, VALENZUELA C, ZHANG X, WANG L, FENG W. Mechanochromic, shape-programmable and self-healable cholesteric liquid crystal elastomers enabled by dynamic covalent boronic ester bonds [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(9): e202116219.
- [31] WANG Z, TIAN H, HE Q, CAI S. Reprogrammable, reprocessable, and self-healable liquid crystal elastomer with exchangeable disulfide bonds [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 33119-33128.
- [32] TANG D, ZHANG L, ZHANG X, XU L, LI K, ZHANG A. 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*, 2021, 14(1): 1929-1939.
- [33] LI Y, ZHANG Y, RIOS O, KEUM J K, KESSLER M R. Photo-responsive liquid crystalline epoxy networks with exchangeable disulfide bonds [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(59): 37248-37254.
- [34] GHIMIRE E, APPEN I S, LINDBERG C A, BLAGITZ DE ABREU E SILVA L, ROWAN S J. Impact of dynamic bond strength on the training of liquid crystal elastomers [J]. *Chemical Science*, 2026, 17(4): 2263-2272.
- [35] ZHANG Q, CHEN G, WU K, SHI J, LIANG L, LU M. Self-healable and reprocessable liquid crystalline elastomer and its highly thermal conductive composites by incorporating graphene via in-situ polymerization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(4): e49748.
- [36] HE Q, WANG Z, WANG Y, SONG Z, CAI S. Recyclable and self-repairable fluid-driven liquid crystal elastomer actuator [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(31): 35464-35474.
- [37] HUANG S, SHEN Y, BISOYI H K, TAO Y, LIU Z, WANG M, YANG H, LI Q. Covalent adaptable liquid crystal networks enabled by reversible ring-opening cascades of cyclic disulfides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(32): 12543-12551.
- [38] YANG D, ZHAO K, YANG R, ZHOU S W, CHEN M, TIAN H, QU D H. A rational design of bio-derived disulfide CANs for wearable capacitive pressure sensor [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(30): 2403880.
- [39] MACHADO T O, STUBBS C J, CHIARADIA V, ALRADDADI M A, BRANDOLESE A, WORCH J C, DOVE A P. A renewably sourced, circular photopolymer resin for additive manufacturing [J]. *Nature*, 2024, 629(8014): 1069-1074.
- [40] MICHAL B T, JAYE C A, SPENCER E J, ROWAN S J. Inherently photohealable and thermal shape-memory polydisulfide networks [J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(8): 694-699.
- [41] CHEN L, WANG M, GUO L X, LIN B P, YANG H. A cut-and-paste strategy towards liquid crystal elastomers with complex shape morphing [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(30): 8251-8257.
- [42] HUSSAIN S, PARK S Y. Photonic cholesteric liquid-crystal elastomers with reprogrammable helical pitch and handedness [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(49): 59275-59287.
- [43] YIN X, LI L, ZHAO Y X, XU Z Y, SHI L Y, YANG K K, WANG Y Z. Adaptive structural regulation of disulfide contained liquid crystal elastomers for mild temperature-induced two-way shape memory effects [J]. *Macromolecules*, 2025, 58(12): 6005-6016.

(责任编辑: 刘亚萍)