



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105860019 B

(45)授权公告日 2019.10.01

(21)申请号 201510037396.1

D03D 15/00(2006.01)

(22)申请日 2015.01.23

A61F 13/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

A61F 7/08(2006.01)

申请公布号 CN 105860019 A

A61F 9/00(2006.01)

C08G 101/00(2006.01)

(43)申请公布日 2016.08.17

(56)对比文件

(73)专利权人 理大产学研基地(深圳)有限公司

CN 101033286 A,2007.09.12,

地址 518000 广东省深圳市南山区高新技

CN 101969903 A,2011.02.09,

术产业园南区粤兴一道18号香港理工

US 2012/0000251 A1,2012.01.05,

大学产学研大楼501室

Qinghao Meng等.The Influence of Heat

(72)发明人 胡金莲 库马尔·毕频 韩建平

Treatment on the Properties of Shape

朱勇 武友

Memory Fibers. II. Tensile Properties,

纳拉亚纳·哈里什库马尔

Dimensional Stability, Recovery Force

(74)专利代理机构 深圳市万商天勤知识产权事

Relaxation,and Thermomechanical Cyclic

务所(普通合伙) 44279

Properties.《Journal of Applied Polymer

代理人 王志明 姚立人

Science》.2008,第111卷(第3期),第1156-1164

页.

(51)Int.Cl.

Shaojun Chen等.Triple shape memory

C08G 18/76(2006.01)

effect in multiple crystalline

C08G 18/66(2006.01)

polyurethanes.《Polymer for Advanced

C08G 18/42(2006.01)

Technologies》.2009,第21卷(第5期),第377-

C08G 18/32(2006.01)

380页.

C08J 5/18(2006.01)

审查员 李忠伦

D01F 6/70(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图9页

C08G 18/48(2006.01)

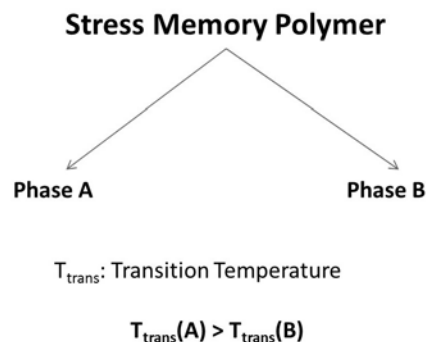
(54)发明名称

一种应力记忆高分子材料及智能压力装置

(57)摘要

本发明公开了一种应力记忆高分子材料,具有不同的相变及两个以上转变温度,其制备过程包括预处理(移除塑性应变)和应力记忆编程,所述应力记忆编程包括以下步骤:i.加热所述应力记忆高分子材料至T₁;ii.拉伸所述应力记忆高分子材料至ε_{I.S};iii.在ε_{I.S}应变下保持一段时间;iv.在ε_{I.S}应变下冷却至T₂。本发明还公开了一种使用该应力记忆高分子材料的智能压力装置。与现有技术相比较,由于本发明提供的应力记忆高分子材料在ε_{high}的应变下进行了去除塑

性应变的预处理及在小于ε_{high}的ε_{I.S}应变下进行了应力记忆编程,在ε<ε_{I.S}的应变条件下,应力记忆高分子材料比其他用于压力致动器的形状记忆高分子材料将有更长的使用寿命。



1. 一种应力记忆高分子材料,具有不同的相筹及两个以上转变温度,其特征在于制备过程包括预处理,即进行移除塑性应变处理,和预处理后的应力记忆编程,所述应力记忆编程包括以下步骤:

- i. 加热所述应力记忆高分子材料至 T_1 ;
- ii. 拉伸所述应力记忆高分子材料至 $\varepsilon_{I.S}$;
- iii. 在 $\varepsilon_{I.S}$ 应变下保持一段时间;
- iv. 在 $\varepsilon_{I.S}$ 应变下冷却至 T_2 ;

所述应力记忆高分子材料为聚氨酯材料,制备聚氨酯时,所使用的多元醇包括聚四甲基醚二醇 (PTMEG)、聚丙二醇 (PPG)、聚己内酯二醇 (PCL)、聚丁烯己二酸二醇 (PBA) 或环己烷己二酸二醇 (PHA);使用的扩链剂为1,4 -丁二醇 (BDO)、乙二醇 (EG) 或乙二胺 (EDA);

使用的二异氰酸酯为亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)、1,6 -己二异氰酸酯 (HDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)、1,4-丁烷二异氰酸盐 (BDI) 或异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI);

多元醇链的相对分子质量为250-6000,二异氰酸酯的相对分子质量为150-250;

其中 $T_1 > T_{high}$, $\varepsilon_{I.S} < \varepsilon_{high}$, $T_2 < T_{high}$, T_{high} 是高于转变温度的温度, $\varepsilon_{high} = 100\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的应力记忆高分子材料,其特征在于,所述的预处理流程包括以下步骤:

- a. 在 T_{High} 下将样品拉伸至 ε_{high} , T_{High} 高于所述应力记忆高分子材料的转变温度;
- b. 在 ε_{high} 应变下保持一段时间;
- c. 在 ε_{high} 应变下将样品降温至 T_{low} ,并再保持一段时间, T_{low} 低于所述应力记忆高分子材料的转变温度;
- d. 卸载约束,使所述应力记忆高分子材料内应力松弛;
- e. 重新加热至 T_{High} 进行应力回复;
- f. 重复步骤a-e 3-10次。

3. 一种应力记忆高分子材料的制备方法,其特征在于制备过程包括预处理,即进行移除塑性应变处理,和预处理后的应力记忆编程,所述应力记忆编程包括以下步骤

- i. 加热所述应力记忆高分子材料至 T_1 ;
- ii. 拉伸所述应力记忆高分子材料至 $\varepsilon_{I.S}$;
- iii. 在 $\varepsilon_{I.S}$ 应变下保持一段时间;
- iv. 在 $\varepsilon_{I.S}$ 应变下冷却至 T_2 ;

所述应力记忆高分子材料为聚氨酯材料,制备聚氨酯时,所使用的多元醇包括聚四甲基醚二醇 (PTMEG)、聚丙二醇 (PPG)、聚己内酯二醇 (PCL)、聚丁烯己二酸二醇 (PBA) 或环己烷己二酸二醇 (PHA);使用的扩链剂为1,4 -丁二醇 (BDO)、乙二醇 (EG) 或乙二胺 (EDA);使用的二异氰酸酯为亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)、1,6 -己二异氰酸酯 (HDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)、1,4-丁烷二异氰酸盐 (BDI) 或异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI);

多元醇链的相对分子质量为250-6000,二异氰酸酯的相对分子质量为150-250;

其中 $T_1 > T_{high}$, $\varepsilon_{I.S} < \varepsilon_{high}$, $T_2 < T_{high}$, T_{high} 是高于转变温度的温度, $\varepsilon_{high} = 100\%$ 。

4. 根据权利要求3所述的应力记忆高分子材料的制备方法,其特征在于,所述的预处理流程包括以下步骤:

- a. 在 T_{High} 下将样品拉伸至 ε_{high} , T_{High} 高于所述应力记忆高分子材料的转变温度;

- b. 在 $\varepsilon_{\text{high}}$ 应变下保持一段时间;
- c. 在 $\varepsilon_{\text{high}}$ 应变下将样品降温至 T_{low} , 并再保持一段时间, T_{low} 低于所述应力记忆高分子材料的转变温度;
- d. 卸载约束, 使所述应力记忆高分子材料内应力松弛;
- e. 重新加热至 T_{High} 进行应力回复;
- f. 重复步骤a-e 3-10次。

5. 一种智能压力装置, 其特征在于: 包括承载层(1)、固定在所述承载层(1)上的工作单元和穿戴部件(5), 所述工作单元包括应力记忆高分子材料(2)和与所述应力记忆高分子材料(2)紧贴的加热系统(3);

所述智能压力装置通过所述穿戴部件(5)穿戴到使用者身上后, 所述承载层(1)绷紧并使固定在所述承载层(1)上的应力记忆高分子材料(2)产生约束应变;

所述应力记忆高分子材料(2)通过如下方法进行处理:

- i. 加热所述应力记忆高分子材料至 T_1 ;
- ii. 拉伸所述应力记忆高分子材料至 $\varepsilon_{\text{I.S}}$;
- iii. 在 $\varepsilon_{\text{I.S}}$ 应变下保持一段时间;
- iv. 在 $\varepsilon_{\text{I.S}}$ 应变下冷却至 T_2 ;

其中 $T_1 > T_{\text{High}}$, $\varepsilon_{\text{I.S}} < \varepsilon_{\text{high}}$, $T_2 < T_{\text{High}}$, T_{High} 是高于转变温度的温度, $\varepsilon_{\text{high}} = 100\%$

所述应力记忆高分子材料(2)为聚氨酯材料, 制备聚氨酯时, 所使用的多元醇包括聚四甲基醚二醇(PMEG)、聚丙二醇(PPG)、聚己内酯二醇(PCL)、聚丁烯己二酸二醇(PBA)或环己烷己二酸二醇(PHA); 使用的扩链剂为1,4-丁二醇(BDO)、乙二醇(EG)或乙二胺(EDA); 使用的二异氰酸酯为亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,4-丁烷二异氰酸盐(BDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI);

多元醇链的相对分子质量为250-6000, 二异氰酸酯的相对分子质量为150-250。

6. 根据权利要求5所述的智能压力装置, 其特征在于: 所述加热系统(3)选用电阻织物、薄膜加热元件、光热转换材料或磁感应发热剂。

7. 根据权利要求5所述的智能压力装置, 其特征在于: 具有多个沿所述承载层长度方向依次布置的工作单元。

8. 根据权利要求5所述的智能压力装置, 其特征在于: 所述工作单元包括一体化的应力记忆高分子材料(2)和多个加热系统(3), 所述多个加热系统(3)能够对所述记忆高分子材料(2)的局部进行加热。

9. 根据权利要求5-8任意一项所述的智能压力装置, 其特征在于: 所述应力记忆高分子材料(2)选用权利要求1、2或3所述的应力记忆高分子材料。

10. 根据权利要求9所述的智能压力装置, 其特征在于: 所述应力记忆高分子材料(2)选用权利要求3所述的应力记忆高分子材料, 所述约束应变小于 $\varepsilon_{\text{I.S}}$ 。

11. 根据权利要求5-8任意一项所述的智能压力装置, 其特征在于: 所述应力记忆高分子材料(2)选用应力记忆织物或应力记忆泡沫。

一种应力记忆高分子材料及智能压力装置

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料及使用该高分子材料制成的医疗装置,尤其涉及一种能够记忆或释放应力的高分子材料及使用该材料制成的压力装置。

背景技术

[0002] 压力疗法是肌肉疼痛、慢性静脉疾病、淋巴水肿以及许多其他淋巴疾病疗法的核心治疗手段。提供外部压力可以降低患病区域血管的体液损失,从而防止体液积累,减少肿胀。减少肿胀程度可促进软组织损伤的愈合。

[0003] 压力疗法(可使用绷带、长袜或压力服装)在缓解疼痛和肿胀方面扮演着重要的角色,可非常有效的治疗和预防慢性静脉功能不全,包括下肢静脉溃疡、水肿、淋巴水肿和其他慢性静脉疾病。传统压力疗法的限制是无法获得可变的压力。此外,通过绷带或长袜获得的压力梯度,在不同时期随着肢体形状的变化而变化(即随着时间的推移,水肿减少),无法使用外部手段调整压力梯度。

[0004] 间歇性充气加压(IPC),是压力疗法的一种,能够为患病区域提供一定压力进行按摩,这将有助于增强压力效果,帮助愈合,有利于放松、提高淋巴管流量,通过将氧气和其他营养物质运送到组织周围来改善循环。一般来说,IPC使用按摩套筒为四肢提供挤压力,该套筒由充气袋组成,使用泵对充气袋进行充气膨胀和放气缩小。为提高压力疗法治疗效率及治愈速度,IPC可根据患者需要和患病程度使用多种压力模式来进行加压按摩。在传统压力疗法(例如袜子和绷带)的基础上,四肢使用IPC疗法可有利于静脉溃疡的愈合和减轻无溃疡慢性静脉功能不全患者(CVI)的症状。这种传统压力疗法结合IPC疗法的综合疗法,可缩短溃疡愈合时间和提高皮肤氧张力($TcPO_2$)。IPC的缺点是造价高,体积庞大,噪音大以及需要电源;使用单腔IPC系统获得压力梯度较为困难,因此需使用多腔IPC系统。然而,多腔IPC系统结构复杂、体积庞大且价格昂贵。

[0005] 此外,一些研究工作也发现加热疗法与压力疗法相结合能够促进伤口愈合。加热疗法可减少疼痛、僵硬程度,促进血液循环,放松肌肉,从而促进愈合。热敷法作为加热疗法的一种,通常用于治疗肌肉酸痛、抽筋、僵硬和关节炎,还用于治疗眼疲劳、脖子痛、肩痛、肌肉疼痛、关节疼痛等。一般来说,所有热敷治疗首先需加热到一定温度,然后将其应用到患病肌肉处,一段时间后,取走。循环若干次(根据医生建议)。

[0006] 将传统压力疗法、IPC疗法和加热疗法结合使用,将会增加成本并加重医疗工作者的负担,病人也不愿意配合。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是提供一种能够记忆并释放应力的应力记忆高分子材料。

[0008] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0009] 一种应力记忆高分子材料,具有不同的相筹及两个以上转变温度,其特征在于制

备过程包括预处理(移除塑性应变)和预处理后的应力记忆编程,所述应力记忆编程包括以下步骤:

[0010] i. 加热所述应力记忆高分子材料至 T_1 ;

[0011] ii. 拉伸所述应力记忆高分子材料至 $\epsilon_{I.S}$;

[0012] iii. 在 $\epsilon_{I.S}$ 应变下保持一段时间;

[0013] iv. 在 $\epsilon_{I.S}$ 应变下冷却至 T_2 。

[0014] 所述的预处理流程包括以下步骤:

[0015] a. 在 T_{High} 下将样品拉伸至 ϵ_{high} , T_{High} 高于所述应力记忆高分子材料的转变温度;

[0016] b. 在 ϵ_{high} 应变下保持一段时间;

[0017] c. 在 ϵ_{high} 应变下将样品降温至 T_{low} , 并再保持一段时间, T_{low} 低于所述应力记忆高分子材料的转变温度;

[0018] d. 卸载约束, 使所述应力记忆高分子材料内应力松弛;

[0019] e. 重新加热至 T_{High} 进行应力回复;

[0020] f. 重复步骤a-e 3-10次。

[0021] $T_1 > T_{high}$, $\epsilon_{I.S} < \epsilon_{high}$, $T_2 < T_{high}$ 。

[0022] 本发明还提供一种具有上述应力记忆高分子材料的智能压力装置:

[0023] 一种智能压力装置, 包括承载层、固定在所述承载层上的工作单元和穿戴部件, 所述工作单元包括应力记忆高分子材料和与所述应力记忆高分子材料紧贴的加热系统;

[0024] 所述智能压力装置通过所述穿戴部件穿戴到使用者身上后, 所述承载层绷紧并使固定在所述承载层上的应力记忆高分子材料产生约束应变。

[0025] 所述加热系统选用电阻织物、薄膜加热元件、光热转换材料或磁感应发热剂。

[0026] 优选的, 所述的智能压力装置具有多个沿所述承载层长度方向依次布置的工作单元。

[0027] 更优的, 所述工作单元包括一体化的记忆高分子材料和多个加热系统, 所述多个加热系统能够对所述记忆高分子材料的局部进行加热。

[0028] 更优的, 所述约束应变小于 $\epsilon_{I.S}$ 。

[0029] 与现有技术相比较, 由于本发明提供的应力记忆高分子材料在 ϵ_{high} 的应变下进行了去除塑性应变的预处理及在小于 ϵ_{high} 的 $\epsilon_{I.S}$ 应变下的进行了应力记忆编程, 在 $\epsilon < \epsilon_{I.S}$ 的应变条件下, 应力记忆高分子材料比其他用于压力致动器的形状记忆高分子材料将有更长的使用寿命。

附图说明

[0030] 图1为本发明应力记忆高分子材料的结构原理示意图;

[0031] 图2为本发明实施例1的应力记忆薄膜的DSC第二次升温曲线;

[0032] 图3为本发明实施例1的应力记忆薄膜的制备方法中预处理流程的热机械循环示意图;

[0033] 图4A为本发明实施例1的应力记忆薄膜的制备方法中应力记忆程序化流程的步骤示意图;

[0034] 图4B为本发明实施例1的应力记忆薄膜的制备方法中应力记忆程序化流程的应

力-应变曲线；

[0035] 图4C为本发明实施例1的应力记忆薄膜的制备方法中应力记忆程序化流程的应力-时间曲线；

[0036] 图5为本发明应力记忆高分子材料应力记入/忆出过程的工作原理示意图；

[0037] 图6为本发明实施例1的应力记忆薄膜在应力记入/忆出过程中的应力-时间曲线；

[0038] 图7为本发明实施例1的应力记忆薄膜在应力记忆程序化流程是不同的初始形变下记入应力的应力-时间曲线；

[0039] 图8为本发明实施例1的应力记忆薄膜在不同温度下的应力忆出过程的应力-时间曲线；

[0040] 图9A为使用不同初始应变制备的本发明实施例1的应力记忆薄膜在相同条件的应力忆出过程中的应力-时间曲线原理示意图；

[0041] 图9B为使用不同初始应变制备的本发明实施例1的应力记忆薄膜在相同条件的应力忆出过程中的应力-时间曲线；

[0042] 图10为本发明的应力记忆高分子材料在应力记入/忆出过程中不同温度变化速率的应力-时间曲线原理示意图；

[0043] 图11为本发明的应力记忆高分子材料在连续的应力记入/忆出过程中通过控制温度来控制应力的应力-时间曲线原理示意图；

[0044] 图12为不同组分的本发明的应力记忆高分子材料在应力忆出过程的应力-时间曲线；

[0045] 图13为本发明实施例2的应力记忆织物的样品A在应力记入/忆出过程中的应力-时间曲线；

[0046] 图14为本发明实施例2的应力记忆织物的样品B在应力记入/忆出过程中的应力-时间曲线；

[0047] 图15为本发明实施例5的导电织物在10V电压下的温度-时间曲线；

[0048] 图16为本发明实施例6的用于治疗腿部慢性静脉疾病的智能压力装置的结构示意图；

[0049] 图17为本发明实施例7的用于治疗肌肉疼痛的智能热压装置的结构示意图；

[0050] 图18为本发明实施例7的用于治疗肌肉疼痛的智能热压装置部位A的剖面结构示意图；

[0051] 图19为本发明实施例8的用于治疗眼疲劳的智能热压装置的结构示意图；

[0052] 图20为本发明实施例8的用于治疗眼疲劳的智能热压装置部位B的剖面结构示意图。

具体实施方式

[0053] 外力的施加会引起高分子材料形变并导致其产生结构内应力。这种形变包括弹性形变、粘性形变及塑性形变。当释放掉外力时，弹性形变会迅速回复而粘性形变却需要一段时间来进行较缓慢的回复，塑性形变是不可回复形变并导致材料发生永久变形。

[0054] 在约束应变下高分子材料会释放内应力，此过程也称作应力松弛。随着时间的推移，应力会缓慢减小并最终达到一个饱和值。应力下降归结于在粘性形变中的应力松弛，而

弹性应力只是储存在弹性形变中的应力。弹性应力在此至关重要,因为正是它保证了材料能够表现出橡胶或弹簧的性质。

[0055] 弹性应力只有在材料被施加外力时产生且在外力释放时终止。除了外力没有其他外部途径来储存和释放内应力。本发明引入了一种新型高分子材料,也称作应力记忆高分子材料(Stress Memory Polymer),它允许在适当的刺激如热、电、磁等作用下从外部控制弹性应力。下面首先对应力记忆高分子材料作说明。

[0056] 1、应力记忆高分子材料的结构。

[0057] 应力记忆高分子材料具有非均匀的多相结构,如图1所示,该应力记忆高分子材料是具有两相非均匀结构的热致性应力记忆高分子材料。这种高分子构象有两个相(Phase A和Phase B)且可以通过热来释放/冻结内应力。两个相有着不同的转变温度(Transition Temperature, T_{trans}),它代表高分子构象从玻璃态到橡胶态的可逆转变,且这种转变可以是玻璃化转变也可以是熔融转变。该高分子的A相比B相有着更高的转变温度。为了在工作温度附近实现内应力的冻结或释放,B相的转变温度可以设计在 10°C - 50°C 。

[0058] 可以理解的,制备本发明的应力记忆高分子材料的组分可以选择所有能够制备形状记忆高分子材料的组分。制备应力记忆聚氨酯时,所使用的多元醇为聚四甲基醚二醇(PTMEG),聚丙二醇(PPG),聚己内酯二醇(PCL),聚丁烯己二酸二醇(PBA),环己烷己二酸二醇(PHA);使用的扩链剂为1,4-丁二醇(BDO)、乙二醇(EG)、乙二胺(EDA);使用的二异氰酸酯为亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)、1,6-己二异氰酸酯(HDI),2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI),1,4-丁烷二异氰酸盐(BDI),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。聚合方法可使用无溶剂本体聚合或溶液聚合。使用溶液聚合时所使用溶剂为N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺,二甲基亚砷。多元醇链的相对分子质量为250-6000,二异氰酸酯的相对分子质量为150-250。在制备SMP时,通过选择合适的分子组成(类型和转换段/硬段含量的分子质量),可调节其转变温度(T_{trans})至目标范围。

[0059] 2、应力记忆高分子材料的制备。

[0060] 现有高分子材料具有多种形态,其中包含薄膜、纤维、泡沫、溶液或凝胶。泡沫、溶液或凝胶无法延展,较难应用到压力产品中。纤维或薄膜较易伸展,因此,较适合应用到压力产品中。然而,纤维基产品的制备过程复杂,成本较高。使用纤维的压力产品的制备过程包括制备聚合物薄片、熔融/湿法纺丝、制备混纺纱以及织物织造过程(编织)。与其他形态相比,薄膜较易制备且较易通过缝合或层压与织物结构交联。因此,使用薄膜制备压力产品较为便捷且成本较低。

[0061] 下面通过实施例1-3进一步对本发明的应力记忆高分子材料的制备方法进行说明。

[0062] 实施例1:应力记忆薄膜致动器

[0063] 作为举例,利用二异氰酸酯和BDO作为高转变相,用聚己内酯(PCL)作为低转变相来合成一种应力记忆高分子的构象。这个合成物表现出热致型应力记忆行为。具体合成过程如下:使用本体聚合方法制备,其中,聚己内酯二元醇(PCL)(分子量 $M_n=4000$)为软段,4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)和1,4-丁二醇(BDO)为硬段。硬段(MDI+BDO)与软段(PCL-4000)的比率为28/72(重量比)。在 100°C 下固化24小时,经过粉碎得到聚合物碎片。将该聚合物碎片溶解在溶剂(N,N-二甲基甲酰胺:DMF)中。该聚合物碎片与溶剂的质量比为1:

9.使用磁力搅拌器搅拌6-8小时,直到聚合物碎片完全溶解在DMF溶剂中。随后,将溶液倒入聚四氟乙烯模具中(尺寸:20*20里面),在80℃,24小时后溶剂完全挥发得到该聚合物薄膜。请参见图2,该聚合物薄膜的转变温度约为 $T_m=40^{\circ}\text{C}$ 。

[0064] (1)应力记忆高分子材料的预处理(移除塑性应变)。

[0065] 移除弱交联点在预处理中是非常重要的步骤,因为弱交联点会导致高分子网络中分子链的永久滑移并同时引起塑性或不可逆形变。塑性形变必须从应力记忆高分子的网络构象中移除以保证材料在持续且重复使用中的结构完整性。这可以通过在更高应力水平下的多组热机械形状记忆循环调节来实现,即移除弱交联点带来的全部缺陷。一个完整的热机械形状记忆循环如图3所示:

[0066] Step a: 在 $T_{\text{High}}=60^{\circ}\text{C}$ 下,以 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度拉伸样品至 $\epsilon_{\text{high}}=100\%$;

[0067] Step b: 在该约束下保持样品30分钟;

[0068] Step c: 在该约束下给样品降至 $T_{\text{low}}=20^{\circ}\text{C}$,并再保持30分钟;

[0069] Step d: 卸载样品夹,使样品内应力松弛至0;

[0070] Step e: 加热样品到 $T_{\text{High}}=60^{\circ}\text{C}$ 来进行应力回复。

[0071] Step f: 第二个循环的开始,重复整个热机械循环(步骤a-e)3-10次。

[0072] 前几次的热机械形状记忆循环(直到第3次)在样品中引入了一些塑性应变,而再重复多次循环可以完全移除样品中的塑性应变。此时得到的样品就可以用于实现在 $\epsilon < \epsilon_{\text{high}}$ 下的应力记忆行为。可以理解的, T_{High} 是高于转变温度 T_m 的温度,并不限于 60°C ;而 T_{low} 是低于 T_m 的温度,也并不限于 20°C 。

[0073] (2)应力记忆高分子材料的应力记忆程序(移除粘型应力/冻结记忆应力)。

[0074] 在预处理应力记忆高分子材料的样品之后,对其施加一个合适的应力记忆程序来实现在特定应变水平下冻结材料中的记忆应力。这个对热致感应型应力记忆高分子材料的热机械编程如图4A-4C所示,包括以下步骤:

[0075] 步骤0:加热预处理过的应力记忆高分子材料样品至 $T_1 > T_{\text{high}}$;

[0076] 步骤1:拉伸样品至初始应变(Initial Strain,简称为I.S) $\epsilon_{\text{I.S}} < \epsilon_{\text{high}}$;

[0077] 步骤2:给材料充分的时间使其在恒定应变 ϵ_{IS} 下进行应力松弛;

[0078] 步骤3:在恒定应变 $\epsilon_{\text{I.S}}$ 下冷却材料至 $T_2 < T_{\text{high}}$ 。

[0079] 以上应力记忆程序化的完整循环保证了网络体系全部弹性应力(或记忆应力)的冻结。

[0080] 2-3:应力记忆高分子材料的应力记入和忆出(记忆应力的失效/激活)

[0081] 在应力记忆程序化之后,应力记忆高分子材料就能够实现在 $\epsilon < \epsilon_{\text{I.S}}$ 下的应力记入和忆出,记忆应力可以被激活或失效。应力记入使应力记忆高分子材料失效,并导致记忆应力在约束应变下冻结。应力忆出可以激活应力记忆高分子材料并引起其在约束应变(Constraint Strain,简称为C.S)下释放记忆应力。请参见图5,在连续应力记入和忆出过程中记忆应力的失效/激活,在约束条件下的应力忆出引起记忆应力上升并最终达到最大限值;而应力记入可以使记忆应力失效并降低为零。

[0082] 对于本实施例的热致型应力记忆高分子材料,请参见图6,应力忆出与加热样品相关而应力记入与冷却样品相关。

[0083] (3)利用不同影响因素调节记忆应力。

[0084] 记忆应力曲线可以由记忆应力量级,记忆应力增长/降低率及频率来表征。不同的作图方法可以用来控制记忆应力曲线,六种方法描述如下:

[0085] 3-1:通过改变在应力记忆程序中的初始形变程度来获得不同量级的记忆应力:

[0086] 记忆应力的量级可以通过控制在热机械编程中的初始形变程度来调节。如图7所示,当初始形变程度增大,实施例1的应力记忆样品记入应力量级会随之提高。

[0087] 3-2:通过改变在应力记忆程序中的温度 T_1 来获得不同量级的记忆应力:

[0088] 对于相同的初始应变,通过改变温度 T_1 来获得不同量级的记忆应力是有可能的。如图8所示,实施例1的应力记忆样品随着温度的升高,应力量级也随之增加。

[0089] 3-3:在应力记忆程序中使用不同的初始应变,但忆出过程中使用相同的约束应变条件下获得不同量级的激活应力:

[0090] 在没有改变应力忆出温度且保持相同约束应变的条件下,实现激活应力的不同量级也是有可能做到的。在相同的约束应变激活下,在应力记忆程序中的不同的初始应变可以获得不同激活应力量级。请参见图9,实施例1的应力记忆样品固定在不同初始应变(20到80%)但在50℃及相同约束应变(20%)激活,所得到激活应力随着初始应变的增加而减少。

[0091] 3-4:通过调节应力记入/忆出过程的温度变化速率来改变记忆应力曲线的频率:

[0092] 通过控制应力记入或忆出过程的温度变化速率来调控记忆应力的激活/失效速率。如图10所示,随着温度变化速率升高,记忆应力的增加速率也随之提高。

[0093] 3-5:通过控制应力记入和忆出的量转换到不同的记忆应力循环曲线。

[0094] 如图11所示,在连续使用中,控制应力记忆高分子材料的激活记忆应力大小是可以实现的。

[0095] 3-6:通过改变高聚物的组分来实现不同量级的记忆应力:

[0096] 对材料使用相同的预处理、应力记忆程序和忆出时的约束应变及温度,可以通过改变在聚合物网络体系中的不同相等组分来实现不同量级的应力记忆水平。对于热致型应力记忆高分子材料来说,记忆应力会随着高转变相含量的增加而提高。

[0097] 实施例2:应力记忆织物致动器

[0098] 使用应力记忆聚合物长丝制备具有应力记忆织物。在实施例中,通过熔融纺丝技术,使用应力记忆聚氨酯制备长丝。聚合物薄片通过本体聚合方法制备,聚四甲基醚二醇($M_n = 650$)为软段,4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯和1,4丁二醇为硬段。软段和硬段的质量比为12:13。混合物在100℃下固化20小时,直到水含量小于百万分之100,此时,得到应力记忆高分子材料薄片。将该薄片通过熔融纺丝制得长丝。在175-202℃下,氮气环境下使用单螺旋挤出机制备长丝。卷绕速度为500米/分。所使用的长丝的玻璃化转变温度为40-45℃。长丝的保形率和形状回复率分别为23.7和95%。应力记忆压力装置由该长丝与尼龙长丝的共混纤维织造,并使用圆形针织机和V-层双面纬编针织机制备。该织物的详细参数如表1所示:

[0099] 表1 实施例2的应力记忆织物的详细参数

	样品 A	样品 B
织造方法	圆形针织机	纬编针织机
纱线线密度, tex	18.9 (尼龙) 18.6 (应力记忆聚合物长丝)	18.9 (尼龙) 13 (应力记忆聚合物长丝)
[0100] 成分, %	50.4 (尼龙) 49.6 (应力记忆聚合物长丝)	59.2 (尼龙) 40.7 (应力记忆聚合物长丝)
单位面积重量, g/m²	310.1	341.2
厚度, mm	0.76	1.85
纱线单位长度	12 (wales/cm) 27 (courses/cm)	8 (wales/cm) 12 (courses/cm)

[0101] 应力记忆聚合物织物提供动态压力,使用Kikuhime™压力传感器对压力进行测试。将应力记忆压力装置应用在圆柱管上,整个装置放置在加热室内,可测得界面压力的变化情况。在加热室中,不同温度和张力的条件下将产生额外的压力。为获得按摩效果(增加或减少压力),应力记忆压力装置在不同时段根据治疗经验产生冷热循环。在一个完整的循环中,在加热室加热并在随后预定的时间内冷却。重复上述周期五次。图13和图14分别显示了样品A(加热40℃30分钟,或冷却30分钟循环,样品A约束应变为5.85%)和样品B(相同的约束应变和加热温度,加热与冷却时间为10分钟)的按摩或气动效果(5个循环;从C₁到C₅)。

[0102] 实施例3:应力记忆泡沫致动器

[0103] 将应力记忆高分子材料制备为多孔形式,使其具有较高的保热性能和电气绝缘性,压缩变形回复时具有较大的体积变化(即压力状态下存储体积较小)和低密度的性能,拓宽了应力记忆高分子材料的应用领域。不同的方法,例如,相分离法、乳化冷冻法、溶剂铸造法、微粒析出法以及这些技术相结合,都可用于制备多孔结构的应力记忆泡沫。此外,通过添加纳米粒子或其他填料来满足使用光、电或磁作为激活条件的特定需求,还能够进一步提高应力记忆泡沫的力学性能。在压缩变形回复时具有较大的体积变化(即压力状态下存储体积较小)以及在外界温度条件时模量变化较灵活,使应力记忆泡沫在压力相关产品中更具有应用价值。应力记忆泡沫在压缩状态下固定,在合适的刺激条件下可产生大量的压力。所产生的压力可作用于所需物体表面。然而,可通过移除刺激条件,消除所产生的压力。

[0104] 本实施例中,应力记忆聚氨酯泡沫使用气体发泡法,通过一步合成聚合法制备。制备应力记忆聚氨酯泡沫所使用的聚合物中,多元醇为聚丙二醇-600 (PPG 600),异氰酸酯为亚甲基二苯二异氰酸酯 (MDI)。合成时添加胺催化剂、锡催化剂,有机硅表面活性剂,细胞开放剂和水作为化学发泡剂。详细的成分如表2所示:

[0105] 表2应力记忆聚氨酯泡沫的组成

原材料	规格	比重
多元醇	PPG600	100
发泡剂	H ₂ O	1.5
胺催化剂	A-1 (Air product)	0.16
胺催化剂	A-33 (Air product)	0.32
锡催化剂	T-9 (Air product)	0.1
稳泡剂	B8002 (Evonik)	1.5
细胞开放剂	SK1900 (Korean SK)	3
二异氰酸酯	MDI	62

[0106] 除了MDI,所有的化学物质需使用PE制造的杯子添加并使用机械搅拌混合。此时,将MDI添加至混合物中高速搅拌(1000r.p.m)10秒。乳白15秒,表干2分钟,进一步在室温下固化1天。

[0107] 为测试泡沫的形状记忆性,将其压缩至固定体积(原体积的50%),在低温下(<15℃)将其压缩形变固定。将压缩形变后的泡沫加热至较高温度(>25℃),泡沫回复至原始形状。可通过将压缩形变后的泡沫加热至不同温度范围来获得不同的形变回复量(例如,体积膨胀)。

[0108] 3、使用应力记忆高分子材料制成的智能压力装置

[0109] 由前述内容可知,对于热致型应力记忆高分子材料,可在通过对其加热/冷却实现应力的激活/失效。可以理解的,除了可以通过直接进行加热/降温来控制之外,还可以进行间接方式进行加热/降温,如:使用碳纳米管或纳米纤维(CNTs或者CNFs)、炭黑、石墨烯等具有高导电性以及良好的化学、机械和热性能碳材料,以及其他金属粒子。可通过在磁场中,将铁磁和铁氧体纳米粒子如FeO_x,MgZnO_x和NiZnFeO_x混合获得致热。这种感应加热可达到所需温度,并且具有可远程致动、均匀加热、特定区域选择性加热和无线化等优点。

[0110] 此外还可以使用光热转换材料,将吸收的光能转换为热能,从而具有形状记忆行为。由于红外线显著的致热效果,可将其作为光源,通常聚合物中添加碳粒子、金纳米粒子(AuNPs),金属镀层等作为光热的致动材料。

[0111] 实施例4:应力记忆聚合物致动器的加热设备

[0112] 应力记忆织物的刺激模式可以为热、光、磁场或电场。可使用导电织物产生的热量激发应力记忆织物。该导电织物由导电长丝(如镀银长丝)织造。导电织物为针织物,由V-床针织机制备。导电织物的结构具体为:

[0113] 1) 所使用的纤维为:(1)导电性应力记忆纤维(66Ne)和(2)尼龙/棉纤维(2/26Ne);

[0114] 2) 所使用导电性纤维的电阻为0.6ohm;

[0115] 3) 织物结构为:Milano(针织类型);

[0116] 4) 纱线单位长度:横向线圈数/英寸=12,纵向线圈数/英寸=20;

[0117] 5) 织物的面积密度为 $180\text{gm}/\text{m}^2$;

[0118] 6) 张力参数为 0.93。

[0119] 当外加电流后,导电织物可以产生约 60°C 的热量,如图15所示,当外加10V的电压后,织物的温度随时间增长后趋于稳定。织物的温度可以通过改变电压或导电纤维的密度进行调节。

[0120] 实施例5:用于治疗腿部慢性静脉疾病的智能压力装置

[0121] 本实施例的智能压力装置如图16所示,包括:与腿部形状匹配的织物基层1、压力记忆薄膜致动器2、嵌入织物基层1中的加热系统3、致动器固定部件4和绑缚部件5。压力记忆薄膜致动器2通过致动器固定部件4与织物基层1固定。致动器固定部件4和绑缚部件5均选用尼龙搭扣。

[0122] 当本实施例的智能压力装置通过所述绑缚部件5绑缚到使用者腿部时,所述织物基层1在所述绑缚部件5的拉伸下与使用者皮肤紧贴并绷紧,所述压力记忆薄膜致动器2在致动器固定部件4的拉伸下产生约束应变。

[0123] 基层织物1为机织或针织物,由尼龙、棉花或PET纤维制备。加热系统3由电阻丝(镍铬合金线或者金属丝,如钢/铜)嵌入基层织物1中构成,所述加热系统3还包括与加热控制装置连接的加热电线31。

[0124] 当本实施例的智能压力装置用于治疗腿部慢性静脉疾病时,需要在三个区域施加压力:脚踝、小腿和膝盖以下部位;所提供压力应为渐变压力,应遵循在脚踝处压力较高、膝盖处压力较低的规则。为实现该治疗效果,将一个压力记忆薄膜致动器2和一个加热系统3组成一个工作单元,将多个所述工作单元沿织物基层1长度方向依次布置。该多工作单元的结构可提供压力梯度,使脚踝处压力较高、膝盖处压力较低。

[0125] 该装置具有以下优势:

[0126] 1. 具有广泛的尺寸适用性。本设计可通过尼龙搭扣将其固定在任何尺寸的腿部。

[0127] 2. 可根据腿部不同区域来提供不同的压力。

[0128] 3. 可提供单一或多种压力模式,例如,稳定压力、动态压力(按摩)或加热疗法。

[0129] 4. 薄膜易从基层织物中取出或固定。应力记忆致动器2的可重复利用性和可再现性使得所需压力容易获取。

[0130] 实施例6:治疗肌肉疼痛的智能热压装置

[0131] 本实施例的智能热压装置如图17-18所示,包括:与身体部位形状匹配的织物基层1、固定在织物基层1上的压力记忆薄膜致动器2、与压力记忆薄膜驱动器2紧贴的加热系统3和绑缚部件5。与普通的使用热毛巾或套筒的热压产品比较,该产品更易控制热量和压力程度;同时,与电压设备(需有独立的系统提供热量和压力)相比,本实施例的智能热压装置较为简便。

[0132] 实施例7:用于治疗眼疲劳的智能热压装置

[0133] 本实施例的用于治疗眼疲劳的智能热压装置如图19-20所示,包括与眼部形状匹配的基层织物1、对应眼部固定在所述基层织物1上的电阻织物3、紧贴电阻织物3设置的应力记忆泡沫致动器2、紧贴形状记忆泡沫致动器2设置的用于接触眼部的气垫7、安装在基层织物1上想电阻织物3供电的电池盒6、用于将该智能热压装置戴在眼部的弹性绷带51和尼龙搭扣52。

[0134] 所述气垫7可使装置与身体表面的接触较为柔软并消除身体轮廓的影响,使压力均衡。

[0135] 当电阻织物3接通电源时,由于电阻织物3结构中的导电纤维,电阻织物3产生热量,为应力记忆泡沫致动器2提供高温环境。此时,应力记忆泡沫致动器2可产生压力,按压相邻的气垫。

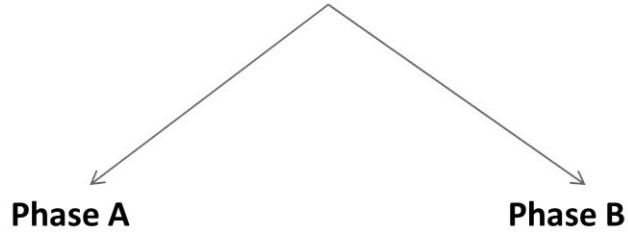
[0136] 实施例8:使用低温应力记忆致动器的压力装置(体温激发/室温激发)

[0137] 使用低温应力记忆致动器的压力装置($T_{\text{trans}} \sim 20-30^{\circ}\text{C}$)无需加热装置激发。可通过调节软段/硬段的类型和分子量来控制应力记忆效果。转变温度(T_{trans})可调节至目标范围,使其接近室温或体温。使用低温应力记忆致动器的压力装置($T_{\text{trans}} \sim 20-30^{\circ}\text{C}$)在无需外界加热的情况下可持续产生压力。

[0138] 使用低温应力记忆致动器的压力装置将在室温下释放应力,在较低温度下冻结存储应力。使用时,将约束形变的低温应力记忆致动器粘附到压力装置上,并将压力装置裹覆在使用者身体表面。从外界(房间)温度或体温中获得的热量可激活低温应力记忆致动器,使其释放应力。该过程可多次循环进行。该低温应力记忆致动器较易在寒冷条件下固定和存储应力。

[0139] 以上所述仅为本发明的优选实施例,并不用于限制本发明,本发明的保护范围以权利要求书为准。本领域的普通技术人员可以根据本发明的公开内容,对本发明的具体实施例或参数等作出各种改变以实施本发明,而不必付出创造性的劳动。

Stress Memory Polymer



T_{trans} : Transition Temperature

$$T_{trans}(A) > T_{trans}(B)$$

图1

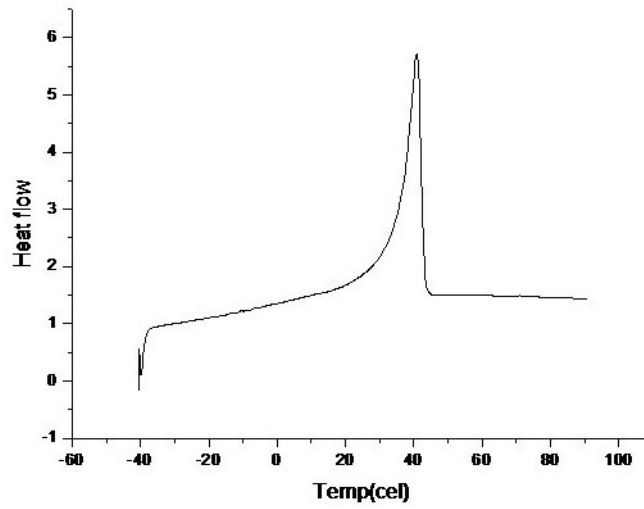


图2

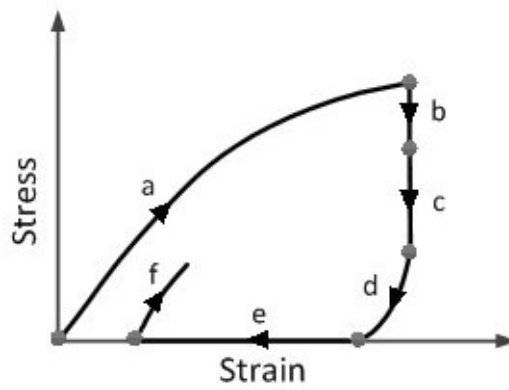


图3

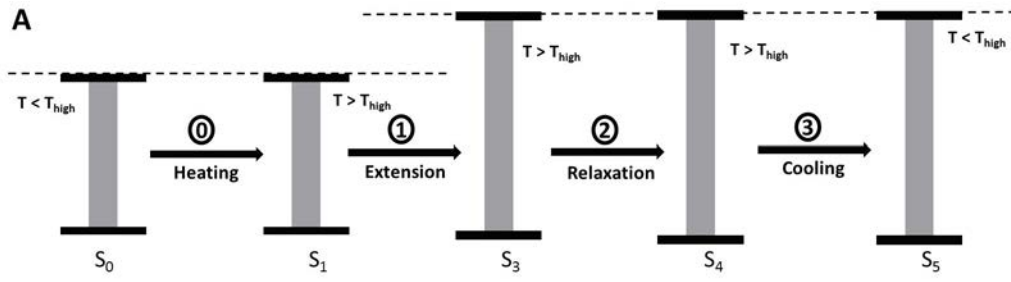


图4A

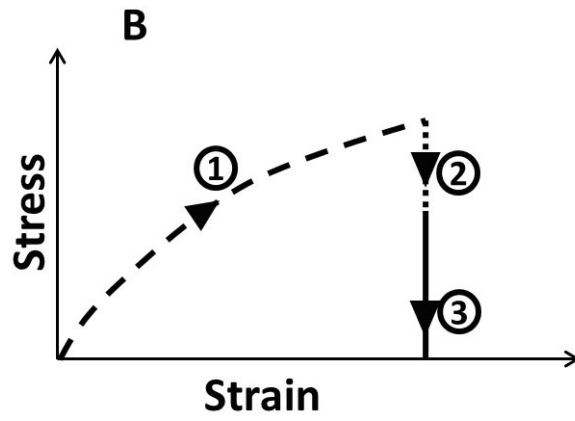


图4B

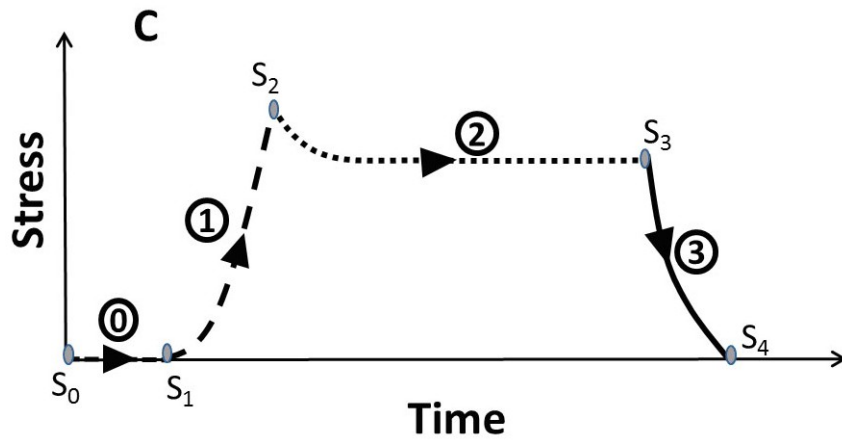


图4C

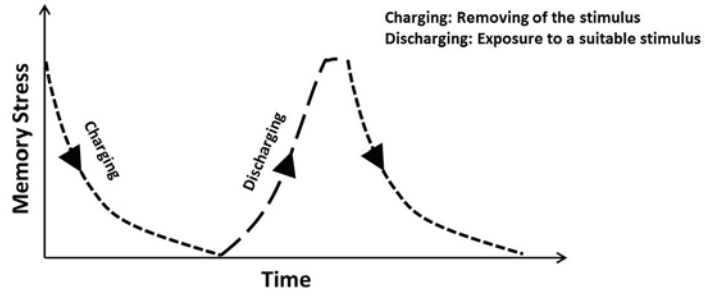


图5

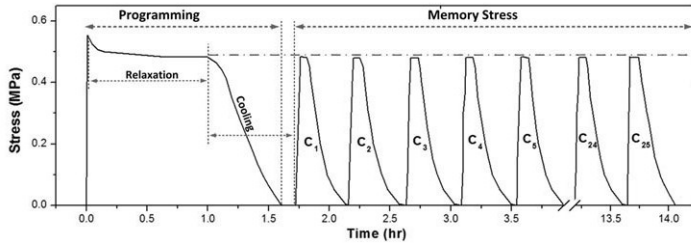


图6

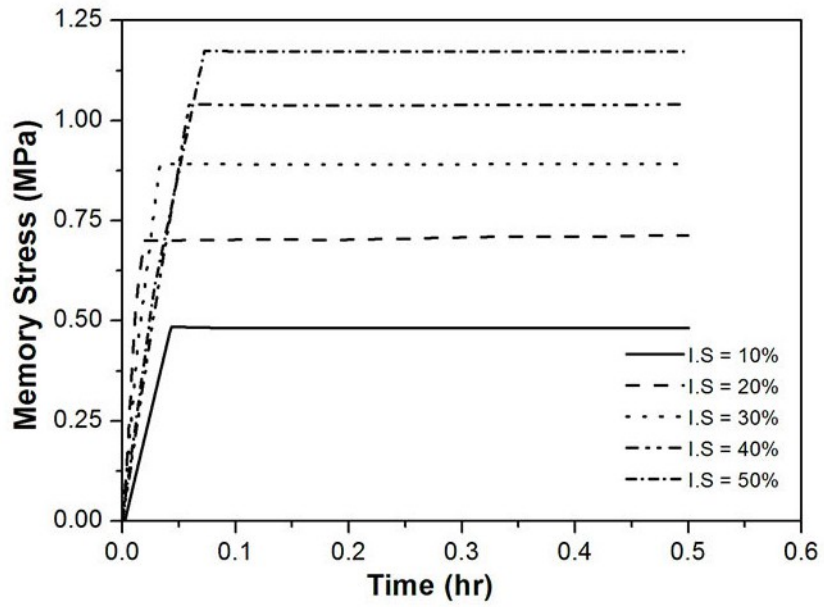


图7

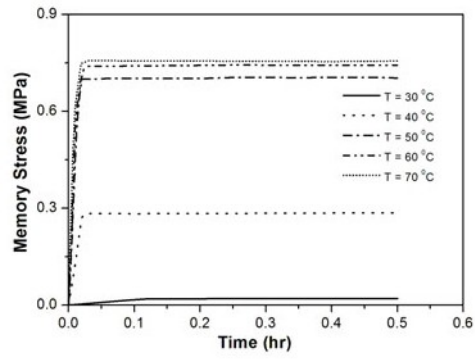


图8

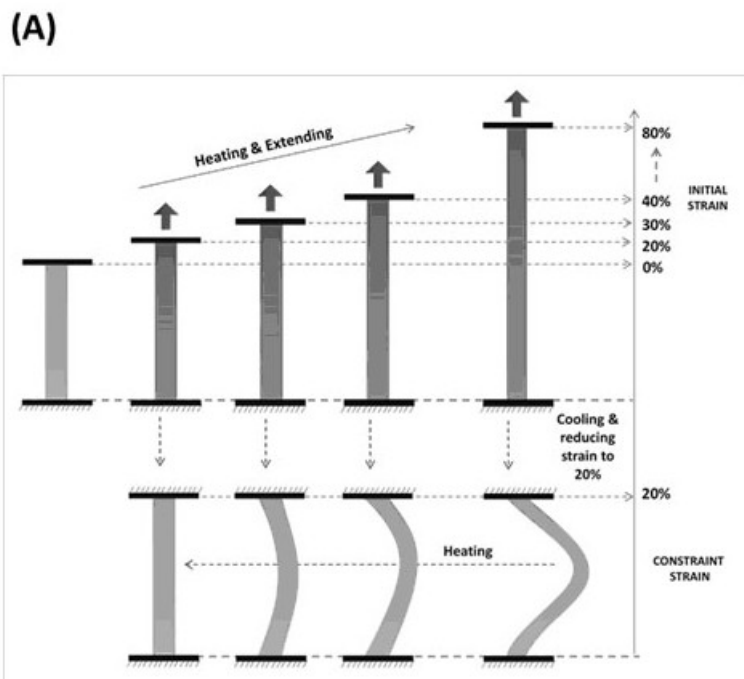


图9A

(B)

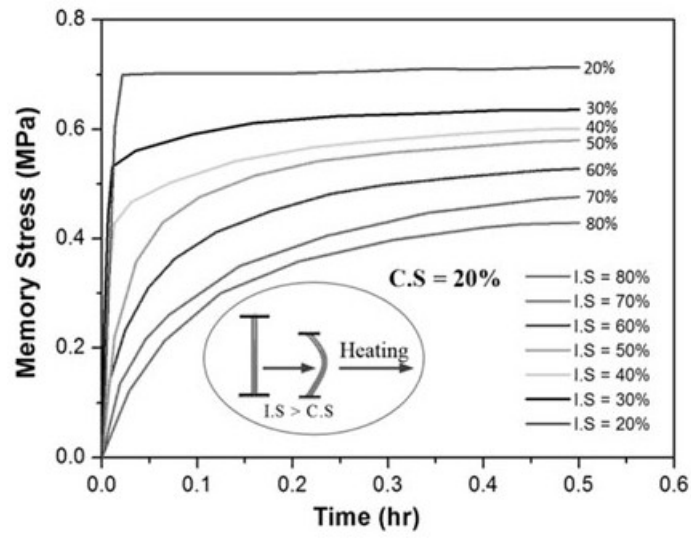


图9B

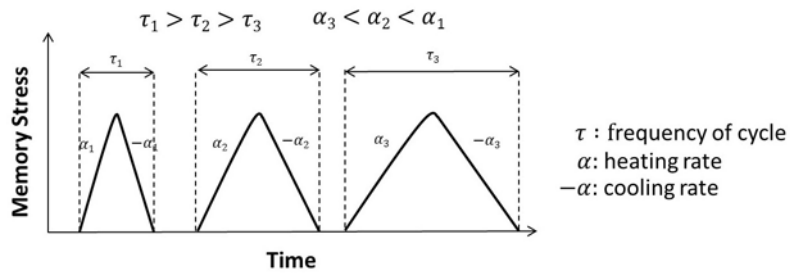


图10

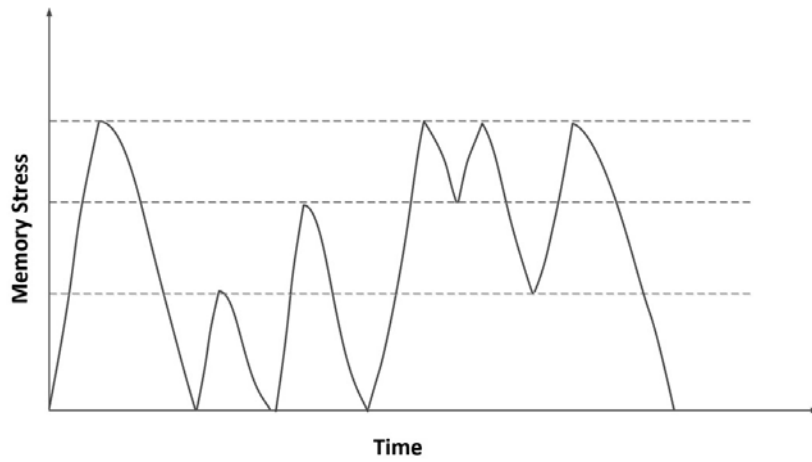


图11

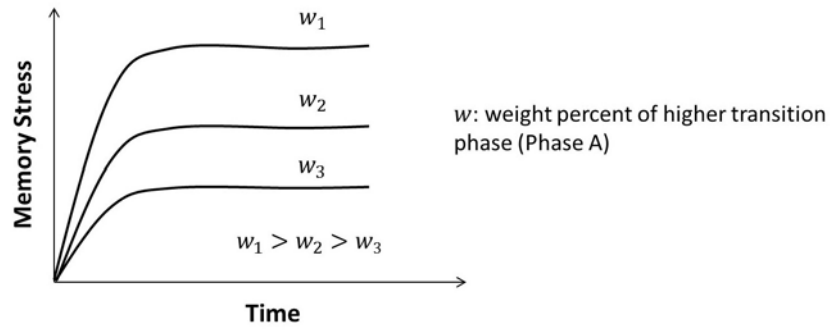


图12

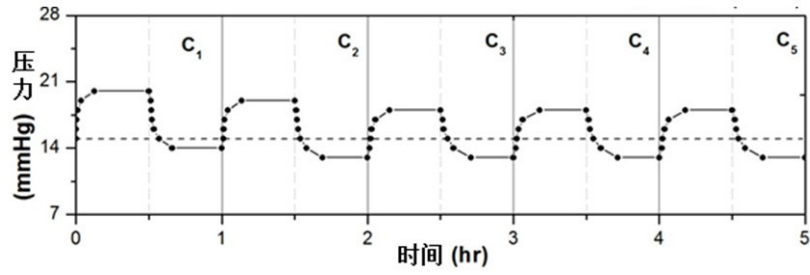


图13

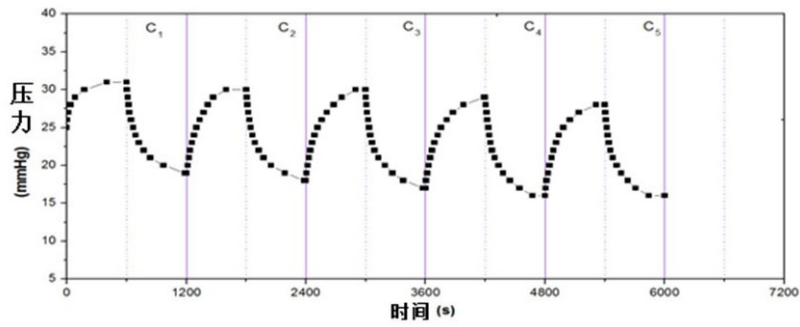


图14

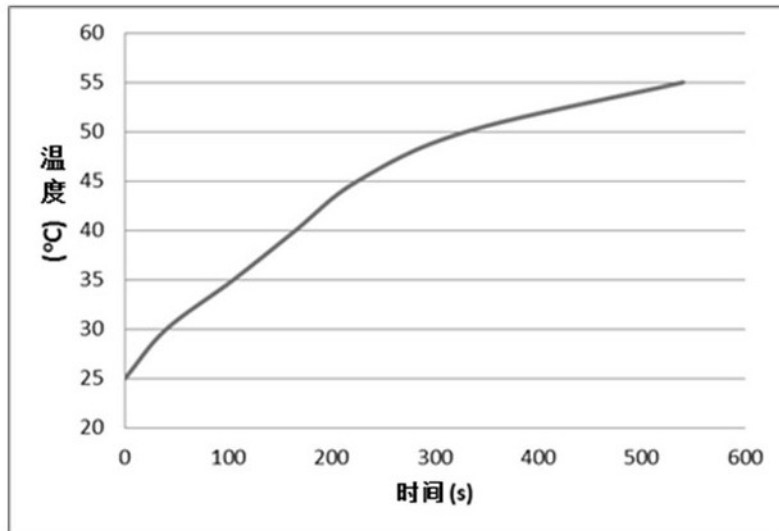


图15

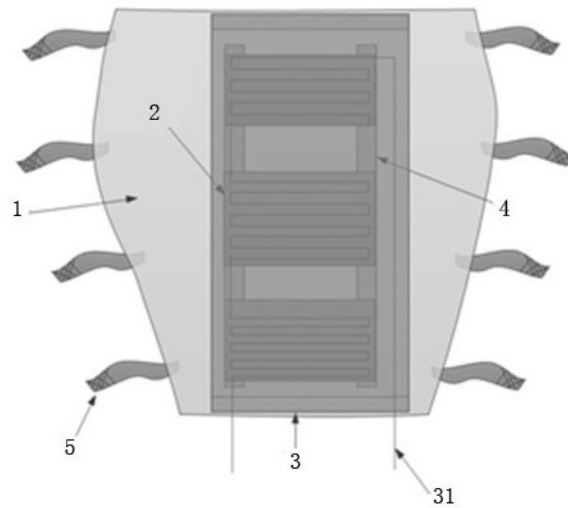


图16

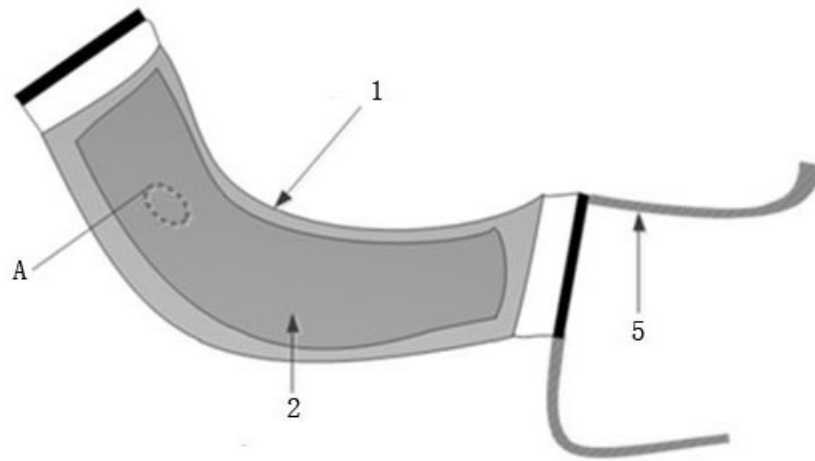


图17

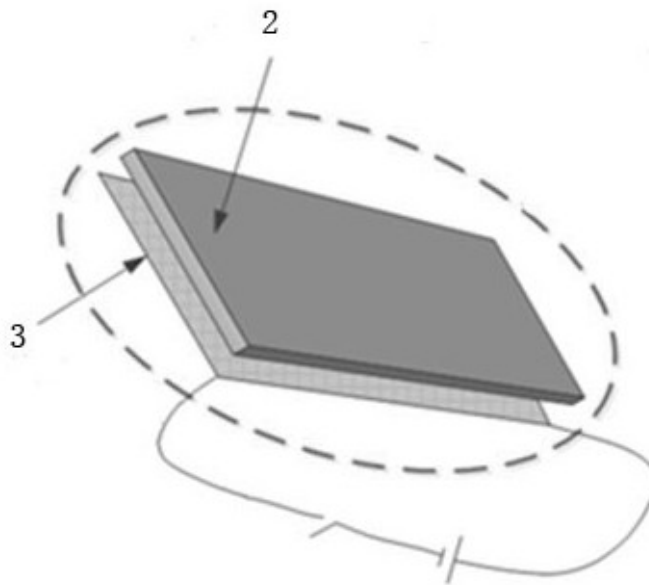


图18

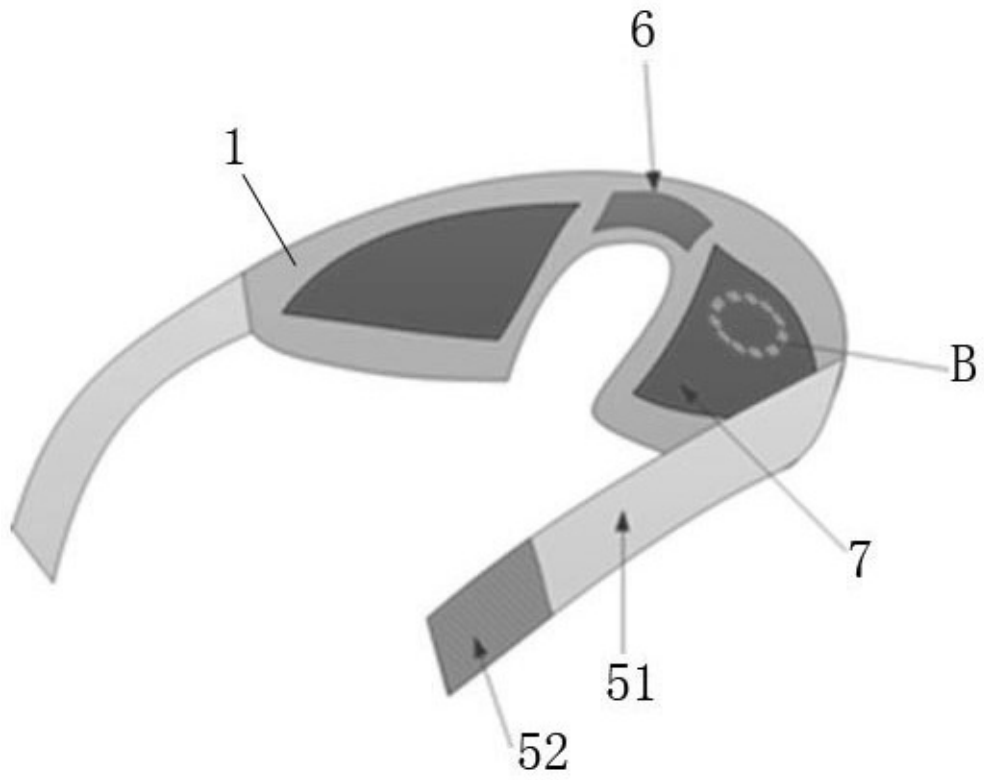


图19

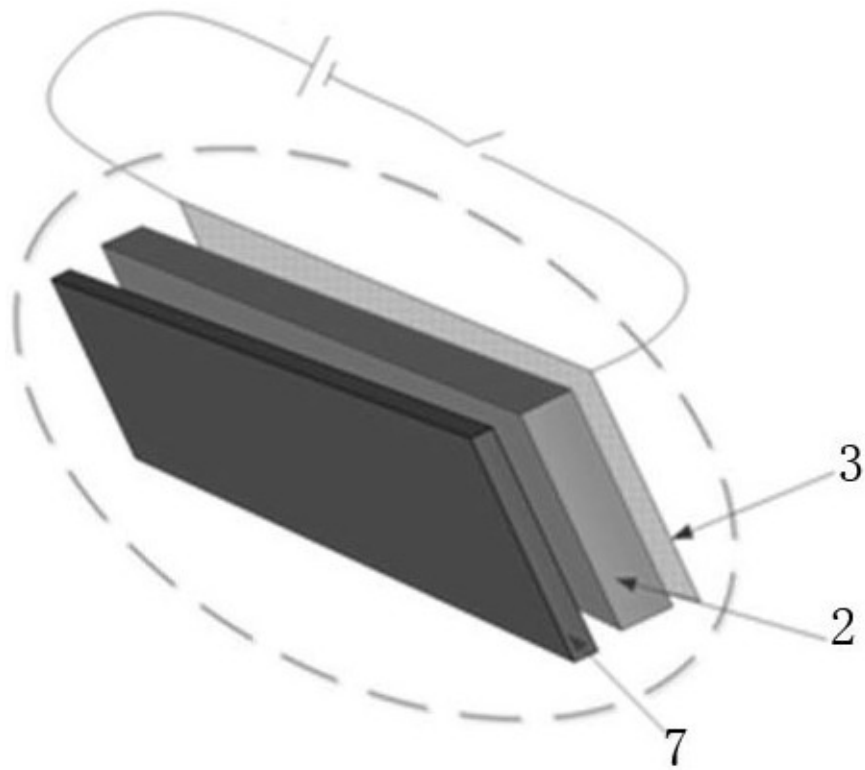


图20