



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104470702 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201480001604. 6

地址 德国盖斯特哈赫特市

(22) 申请日 2014. 06. 17

(72) 发明人 蓝德莱·安德鲁 马克·贝尔

(30) 优先权数据

卡尔·克拉茨

13174361. 9 2013. 06. 28 EP

斯里尼瓦桑·雷迪·恰加纳提

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

乌尔里希·诺切尔 蒂尔曼·萨德

2014. 12. 23

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

(86) PCT国际申请的申请数据

代理人 薛琦 王婧荷

PCT/EP2014/062697 2014. 06. 17

(51) Int. Cl.

(87) PCT国际申请的公布数据

B29C 61/00(2006. 01)

W02014/206812 EN 2014. 12. 31

B29C 61/06(2006. 01)

(71) 申请人 亥姆霍兹中心盖斯特哈赫特材料及

权利要求书2页 说明书24页 附图21页

海岸研究中心有限公司

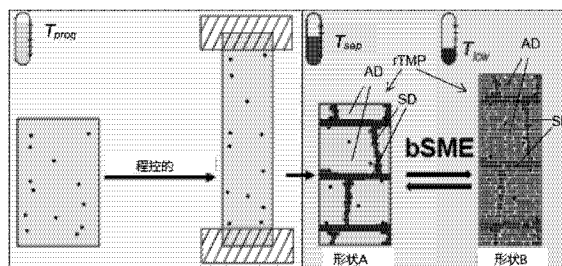
(54) 发明名称

一种双向形状记忆致动器的制备和使用方法

具有从  $T_{sep}$  到  $T_{trans, offset}$  之间的转变温度, 如此就形成了形状 A, 该形状 A 在几何形状上介于步骤 (a) 中的初始形状和步骤 (b) 中的变形形状之间。

(57) 摘要

本发明公开了一种可以在无应力条件下, 通过将温度在  $T_{low}$  和  $T_{sep}$  之间变化而达到可以反复及可逆地在两个独立的形状 (A, B) 之间进行转换的致动器的制备方法, 该方法包括如下步骤: (a)、准备一包含了一共价或物理交联的聚合物网络的致动器或由一共价或物理交联的聚合物网络所组成的致动器, 所述的聚合物包含一初相和一弹性相, 所述的该初相在从温度  $T_{trans, onset}$  到  $T_{trans, offset}$  的温度范围内具有一热动力学相变扩展, 该所述的弹性相具有一玻璃化转变温度  $T_g$ , 在  $T_g < T_{trans, onset}$  的条件下, 所述的该聚合物具有一初始形状; (b)、在温度  $T_{prog}$  条件下, 通过施加一压力, 使所述的该聚合物形变到一变形形状, 形变与聚合物链段的排列相适应; (c)、在保持应力不变的条件下, 将聚合物的温度调整到一温度  $T_{low}$ , 且  $T_{low} \leq T_{trans, onset}$ , 以提供与所述的初相相关的聚合物区域的一个固化态; (d)、在无应力条件下, 加热所述的该聚合物到一预设的分离温度  $T_{sep}$ , 且  $T_{trans, onset} < T_{sep} < T_{trans, offset}$ , 以融化初相的第一聚合区域 (AD), 以及保持初相的第二聚合区域 (SD) 在所述的该固化态, 该第一聚合区域具有一从  $T_{trans, onset}$  到  $T_{sep}$  之间的转变温度, 该第二聚合区域



1. 一种致动器的制备方法,所述致动器可以在无应力条件下,通过将温度在  $T_{low}$  和  $T_{sep}$  之间变化而达到可以反复及可逆地在两个独立的形状 (A, B) 之间进行转换,其特征在于,该方法包括如下步骤:

(a)、准备一种包含了一种共价或物理交联的聚合物网络的致动器或由一种共价或物理交联的聚合物网络所组成的致动器,所述的聚合物包含一个初相和一个弹性相,所述的初相在从温度  $T_{trans, onset}$  到  $T_{trans, offset}$  的温度范围内具有一个热动力学相变扩展,所述的弹性相具有一个玻璃化转变温度  $T_g$ ,在  $T_g < T_{trans, onset}$  的条件下,所述的聚合物具有一个初始形状;

(b)、在温度  $T_{prog}$  条件下,通过施加一个应力,使所述的聚合物形变到一个变形形状,所述形变与所述聚合物的链段的排列相适应;

(c)、在保持应力不变的条件下,将聚合物的温度调整到一个温度  $T_{low}$ ,且  $T_{low} \leq T_{trans, onset}$ ,用以提供所述的与所述初相相关的聚合物区域的一个固化态;

(d)、在无应力条件下,加热所述的聚合物到一个预先设定的分离温度  $T_{sep}$ ,且  $T_{trans, onset} < T_{sep} < T_{trans, offset}$ ,以融化所述初相的第一聚合区域 (AD),以及保持初相的第二聚合区域 (SD) 在所述的固化态,该第一聚合区域具有一个从  $T_{trans, onset}$  到  $T_{sep}$  之间的转变温度,该第二聚合区域具有一个从  $T_{sep}$  到  $T_{trans, offset}$  之间的转变温度,如此就形成了形状 A,该形状 A 在几何形状上介于步骤 (a) 中的所述初始形状和步骤 (b) 中的所述变形形状之间。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述温度  $T_{sep}$  是预先设定的以此来实现一理想的致动温度  $T_{act} (A \rightarrow B)$  或  $T_{act} (B \rightarrow A)$ ,其相应的分别是在从形状 A 到形状 B 转变中出现最大形变率时的温度,及在从形状 B 到形状 A 转变中出现最大形变率时的温度。

3. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述分离温度  $T_{sep}$  的预先设定受到一个由经验决定的所述分离温度  $T_{sep}$  和所述致动温度  $T_{act} (A \rightarrow B)$  或  $T_{act} (B \rightarrow A)$  之间的数学关系式所影响,或者受到一个由经验决定的所述分离温度  $T_{sep}$  和所述致动温度  $T_{act} (A \rightarrow B)$  或  $T_{act} (B \rightarrow A)$  之间的特性图所影响。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述分离温度  $T_{sep}$  被预先设定以此来获得一个在从形状 A 到形状 B 或从形状 B 到形状 A 的形变过程中的相应的理想的致动程度。

5. 如前述权利要求中任一项所述的制备方法,其特征在于,其包括采用变化的分离温度  $T_{sep}$  来反复进行步骤 (c) 和步骤 (d),并导致不同的致动温度  $T_{act} (A \rightarrow B)$  或  $T_{act} (B \rightarrow A)$ 。

6. 如前述权利要求中任一项所述的制备方法,其特征在于, $T_{trans, onset}$  到  $T_{trans, offset}$  之间的差值至少为 20K,尤其至少为 50K,优选至少为 100K。

7. 如前述权利要求中任一项所述的制备方法,其特征在于, $T_{sep}$  和  $T_{trans, onset}$  之间的差值,和 / 或,  $T_{sep}$  和  $T_{trans, offset}$  之间的差值至少为 5K,尤其至少为 10K,优选至少为 15K。

8. 如前述权利要求中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述的形变包括所述聚合物的拉伸,压缩或弯曲或扭转或这些方式的任意组合。

9. 如前述权利要求中任一项所述的制备方法,其特征在于,初相的所述热动力学相变与所述初相的结晶化转变或玻璃化转变相对应。

10. 如权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在步骤 (b) 中,所述聚合物的所述形变在一温度  $T_{prog}$  下进行,且  $T_{prog} > T_{trans, offset}$ ,这样聚合物处于一类似橡胶的弹性状态,且步骤 (c) 包括将所述聚合物冷却到所述温度  $T_{low}$ 。

11. 如权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在步骤 (b) 中,所述聚合物的所述形变在一温度  $T_{\text{prog}}$  下进行,且  $T_{\text{trans, onset}} < T_{\text{prog}} \leq T_{\text{trans, offset}}$ ,这样聚合物处于一半固化的状态,且步骤 (c) 包括将所述聚合物冷却到所述温度  $T_{\text{low}}$  或将所述聚合物保持在所述温度  $T_{\text{low}}$ 。

12. 如权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在步骤 (b) 中,所述聚合物的所述形变在一温度  $T_{\text{prog}}$  下进行,且  $T_{\text{prog}} \leq T_{\text{trans, onset}}$ ,这样聚合物处于一固化状态,且步骤 (c) 包括将所述聚合物加热到所述温度  $T_{\text{low}}$  或将所述聚合物保持在所述温度  $T_{\text{low}}$ 。

13. 一种权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的制备方法对应的产品,其特征在于,其包括如下复合材料或由如下复合材料所组成,所述的复合材料包括所述聚合物网络和一内嵌入所述聚合物网络的颗粒材料,颗粒材料选自磁性颗粒、导电颗粒和红外敏感颗粒。

14. 一种由权利要求 1 ~ 13 中任一项所述的制备方法所制得的致动器。

15. 一种如权利要求 14 中所述的致动器的使用方法,其特征在于,其包括如下步骤的重复操作:

(e) 在无应力条件下,将所述聚合物的一材料温度降到一温度  $T_{\text{low}}$ ,且  $T_{\text{low}} \leq T_{\text{trans, onset}}$ ,这样会导致从形状 A 到形状 B 的形变,其中形状 B 是对应于在几何形状上介于步骤 (b) 中的所述变形形状和形状 A 之间的一种形状;

(f) 在无应力条件下,将所述聚合物的一材料温度升到温度  $T_{\text{sep}}$ ,且  $T_{\text{trans, onset}} < T_{\text{sep}} < T_{\text{trans, offset}}$ ,这样会导致从形状 B 到形状 A 的形变。

16. 如权利要求 15 所述的致动器的使用方法,其特征在于,在后面的可逆循环中采用的所述分离温度  $T_{\text{sep}}$  是变化的。

## 一种双向形状记忆致动器的制备方法和使用方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种双向形状记忆致动器 (bSMA) 的制备方法, 尤其是一种除形状记忆外还兼具“温度记忆”的致动器。本发明还涉及一种这种致动器的使用方法。

### 背景技术

[0002] 传统的形状记忆聚合物能够经历从一“程控的”临时形状到一记忆的永久形状的一种形变。然而, 这是一种单程的效应, 因为一种新的变形需要一个重新进行的热-机械程控过程。在单程形状记忆聚合物 (SMPs) 中, 同一类型的转变区域提供两种功能: 临时固定一种程控的临时形状以及弹性恢复永久形状 (Lendlein, A. &Kelch, S. Shape-memory polymers. Angew. Chem. Int. Ed. 41, 2034-2057 (2002))。转变区域的热转变温度 ( $T_{\text{trans}}$ ), 比如融化温度 ( $T_{\text{trans}} = T_m$ ) 或者玻璃化转变温度 ( $T_{\text{trans}} = T_g$ ), 在形状记忆效应中扮演开关的角色。形状 A 在  $T > T_{\text{trans}}$  时的被施加外力的一变形中, 聚合物链段趋向于形成转变链段, 这将导致熵的降低。降温到  $T < T_{\text{trans}}$  会导致转变区域的固化, 诸如结晶化或玻璃化的降温, 这种方法会将形状固定下来。这种形状记忆功能的形成过程被称为程控。在加热后, 记忆的 (永久) 形状会恢复回来。在温度超过  $T_{\text{trans}}$  后, 在熵增的驱使下, 被导向的链段会弹回原来的形状, 将会不可逆的消除掉临时形状的几何信息。因此, 传统的单程形状记忆聚合物的形状记忆效应只能被引发一次。要通过形状记忆效应发生进一步的形变, 就需要一种新的程控过程。

[0003] 另外, 在传统的形状记忆聚合物中, 温度记忆曾被实施过 (WO 2009/095434A)。通过合理的筛选在程控过程中聚合物变形的温度  $T_{\text{prog}}$ , 在  $T_{\text{trans, onset}} > T_{\text{prog}} > T_{\text{trans, offset}}$  的条件下, 转变温度可以被改变。然而同样的, 该文献报道的这种温度记忆聚合物仍然只具有单向的单程记忆效应。因此, 目前来说, 读出聚合物的温度记忆, 也就是聚合物能记忆它们发生变形之前的温度的能力, 不可避免地消除这种记忆效应联系在一起。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是为了提供一种聚合物或者一种含有或由一种聚合物组成的致动器, 这种聚合物能够在两个形状之间进行可逆转变且不需要重新进行定形的过程 (程控)。这种可逆转变在进行时不用施加外力。也就是说, 可以提供一种能够独立进行双向形状记忆的聚合物 (本发明中也称做 bSMP)。另外, 这种聚合物应该具有一个致动温度, 也就是, 形状发生改变时的温度, 这个致动温度可以受聚合物的物理参数而改变, 而不受聚合物的化学变化所改变。

[0005] 本发明在不同的独立权利要求项中提供了一种致动器的制备方法及其使用方法, 实现了本发明所要达到的目的。本发明的优选的实施方案在从属权利要求中做了详细说明。

[0006] 因此, 本发明的第一个方面是针对一种致动器的制备方法, 该致动器在无应力条件下, 通过从温度  $T_{\text{low}}$  和温度  $T_{\text{sep}}$  之间的温度变换, 能够反复和可逆地在两个相互独立的形

状 (A, B) 之间进行形状的变换。所述制备方法,其包括如下步骤:

[0007] (a)、准备一种包含了一种共价或物理交联的聚合物网络的致动器或由一种共价或物理交联的聚合物网络所组成的致动器,所述的聚合物包含一个初相和一个弹性相,所述的初相在从温度  $T_{\text{trans, onset}}$  到  $T_{\text{trans, offset}}$  的温度范围内具有一个热力学相变扩展,所述的弹性相具有一个玻璃化转变温度  $T_g$ ,在  $T_g < T_{\text{trans, onset}}$  的条件下,所述的聚合物具有一个初始形状;

[0008] (b)、在温度  $T_{\text{prog}}$  条件下,通过施加一个应力,使所述的聚合物形变到一个变形形状,所述形变与所述聚合物的链段的排列相适应;

[0009] (c)、在保持应力不变的条件下,将聚合物的温度调整到一个温度  $T_{\text{low}}$ ,且  $T_{\text{low}} \leq T_{\text{trans, onset}}$ ,用以提供与所述的初相相关的聚合物区域的一个固化态;

[0010] (d)、在无应力条件下,加热所述的聚合物到一个预先设定的分离温度  $T_{\text{sep}}$ ,且  $T_{\text{trans, onset}} < T_{\text{sep}} < T_{\text{trans, offset}}$ ,以融化所述初相的第一聚合区域 (AD),以及保持初相的第二聚合区域 (SD) 在所述的固化态,该第一聚合区域具有一个从  $T_{\text{trans, onset}}$  到  $T_{\text{sep}}$  之间的转变温度,该第二聚合区域具有一个从  $T_{\text{sep}}$  到  $T_{\text{trans, offset}}$  之间的转变温度,如此就形成了形状 A,该形状 A 在几何形状上介于步骤 (a) 中的所述初始形状和步骤 (b) 中的所述变形形状之间。

[0011] 本发明的另一个方面是针对在本发明的第一个方面中的致动器的制备方法下所制备的致动器的使用方法。该使用方法包含如下的重复的步骤:

[0012] (e) 在无应力条件下,将所述聚合物的一材料温度降到一温度  $T_{\text{low}}$ ,且  $T_{\text{low}} \leq T_{\text{trans, onset}}$ ,这样会导致从形状 A 到形状 B 的形变,其中形状 B 是对应于在几何形状上介于步骤 (b) 中的所述变形形状和步骤 (d) 中所得的形状 A 之间的一种形状;

[0013] (f) 在无应力条件下,将所述聚合物的一材料温度升到温度  $T_{\text{sep}}$ ,且  $T_{\text{trans, onset}} < T_{\text{sep}} < T_{\text{trans, offset}}$ ,这样会导致从形状 B 到形状 A 的形变。

[0014] 本发明的第一个方面所涉及的制备方法也被称为“程控模块”,而本发明的第二个方面所涉及的致动器的使用方法也被称为“可逆化模块”。在程控模块中,通过在不同的温度下进行形变,形状保持相被转化成形状 A,不同的温度也包括冷拉伸,然后再升高温度到  $T_{\text{sep}}$ 。在可逆化模块中,温度在  $T_{\text{sep}}$  和  $T_{\text{low}}$  之间进行循环性的转变,其中  $T_{\text{low}}$  是低于第一区域 AD 的固化温度的。在  $T_{\text{low}}$  时,材料会达到形状 B。可逆化模块可被成功地实施任意的次数,以使聚合物从形状 A 和形状 B 之间进行变换。使形状变化最大时的温度,其是可以从诸如应变的推导来确定,这个温度也被称为致动温度  $T_{\text{act}}$ 。经历过本发明的程控过程的聚合物的  $T_{\text{sep}}$  和  $T_{\text{act}}$  之间的相关性已经被找到。如此,这些聚合物具有一种可逆的温度记忆效应 rTME。

[0015] 程控过程所获得的聚合物具有能够在不对材料施加应力条件下可逆地改变形状的功能。因此形状转变发生在两个独立的形状 A 和 B 之间,而且是单一地被温度所驱使。而且,聚合物会记住其形状改变时的温度,不需要再重新进行程控。因此这样的聚合物被称为可逆的温度记忆聚合物 (rTMP)。

[0016] 本发明解决了可逆性这一技术问题,而且能通过制备出一种多相聚合物系统来同时保持形状,在这个系统中,一个相 (以下称为骨架区域 SD) 是负责保持形状的,而另一个相 (以下称为致动区域 AD) 起到可逆致动器的功能。迄今为止,在传统的单程 SMPs 中,一相 (转换相) 被用来同时起到相保持和相致动的作用。本发明通过将这两项功能分别设定

在不同的相（或转变温度范围）上从而解决了上述问题，这些不同的相在分子水平上是通过共价或物理的关系相互连接的。

[0017] 和本发明不同的是，本领域内已知的无应力形状记忆聚合物在其形状记忆效应被诱发一次后需要重新进行一次临时形状的程控，也就是说，它们是单程的。迄今为止，想要让聚合物发生可逆的形状转变，首要条件就是需要施加恒定应力。

[0018] 不用拘泥于理论，可以假定第二区域 SD 形成一个至少有一部分嵌入到第一区域 AD 的骨架，而且形成第一区域 AD 和第二区域 SD 的聚合物链段实质上是排列或朝向同一个方向的。目前的观念中，骨架形成区域 SD 和致动器形成区域 AD 是可互换的，也就是说，它们是化学上相同的，而且都是和从  $T_{\text{trans, onset}}$  到  $T_{\text{trans, offset}}$  的宽的热转变范围相关联的。通过在这个温度范围内合理的选择分离温度  $T_{\text{sep}}$ ，和  $T_{\text{trans}}$  相关的独特的聚合物区域会被区分开，进而将它们指向两个不同的功能组。第一个组 SD 会使致动器保持一个整体的（形状改变的）几何形状，而且它和  $T_{\text{sep}}$  到  $T_{\text{trans, offset}}$  之间的这个高的范围相关联。和  $T_{\text{trans, onset}}$  到  $T_{\text{sep}}$  之间的这个低的范围相关联的第二个组 AD 驱使致动器发生从形状 A 到形状 B 之间的形状转变，形状 A 和形状 B 的形状是由致动器的整体几何形状所决定的。具有在  $T_g$  下发生玻璃化转变的弹性相确保材料能够具有在形状变化时所需要的合适的弹性。

[0019] 换句话说，本发明通过提供了一种多相聚合物系统解决了可逆性且同时兼具形状和温度记忆功能的技术问题，该多相聚合物系统中，一个相（也就是从  $T_{\text{trans, onset}}$  到  $T_{\text{trans, offset}}$  范围内具有相转变扩展的那个相）负责形状和温度记忆，而另一个相（也就是在  $T_g < T_{\text{trans, onset}}$  时具有玻璃态转变的相）提供致动所需的弹性。另外，通过选择一个温度  $T_{\text{sep}}$ ，负责形状和温度记忆的那个相又被分成两个范围。在高于  $T_{\text{sep}}$  的范围内为晶体或玻璃态的区域承担了即使在没有被施加机械应力时也保持几何形状的功能。在低于  $T_{\text{sep}}$  的范围内为固态或熔融态的区域承担了致动的功能进而具有温度记忆的能力。以前的温度记忆聚合物仅使用了低于  $T_{\text{sep}}$  的范围来同时保持形状和致动。本发明通过将这两个功能被设定在不同的相转变范围内时，这两个相转移范围在分子水平却是相互连接的，来解决这一问题。这些相关的区域可被共价网点或相互缠绕（物理网点）的方式所连接。

[0020] 步骤 (a) 中的聚合物具有一个由最初的加工制造来决定的初始几何形状，这种加工制造可以是任意的模塑技术，比如注射成型，模压成型或吹塑成型等。如果所述的聚合物是热塑的，也就是说，它是非共价的，物理的交联方式，那么它的初始形状可以被再塑。如果，另一方面，所述的聚合物是一个共价交联的网络，那么它的初始形状只能通过机械加工的方法来改变。

[0021] 形状 A，也就是在  $T_{\text{sep}}$  时的形状，是由前述的程控过程来决定的，它的几何形状介于所述聚合物在步骤 (a) 中的初始形状和步骤 (b) 中的变形形状之间。另一方面，形状 B，也就是在  $T_{\text{low}}$  时的形状，其几何形状介于形状 A 和步骤 (b) 中的变形形状之间。也就是说，形状 A 和形状 B 都是介于初始形状和变形形状之间，其中形状 A 更接近于初始形状，而形状 B 更接近于变形形状。例如，当初始形状是一个具有一个长度  $L_i$  的直的带状结构，而变形形状是一个经过在步骤 (b) 中拉伸带状结构之后具有一个长度  $L_d$  的拉长的带状结构时，形状 A 将会是一个具有长度  $L_A$  的带状结构，而形状 B 会是一个具有长度  $L_B$  的带状结构，且  $L_i < L_A < L_B < L_d$ 。在形变过程中的形状 A 和形状 B 的差别，在这里也就是  $L_A$  和  $L_B$  的差别，主要由  $T_{\text{sep}}$  来决定，因为分配给致动区域 AD 和骨架形成区域 SD 的重量比是随着  $T_{\text{sep}}$  的变化不断进

行调整的。 $T_{sep}$ 越低,分配给致动区域 AD 的部分就越小,而分配给骨架区域的部分就越大。由于随着降温到  $T_{low}$  而发生的形状的改变,这里也就是长度的增加,主要是由在固化过程中排列的聚合物链段之间的链间距的增大而带来的, $T_{sep}$  的降低将会导致形状 A 和形状 B 之间的差异的降低,也因此会导致聚合物形状变化程度的降低。同理, $T_{sep}$  越高,则形状 A 和形状 B 之间的差异将变大,继而会导致聚合物形状变化程度的增大。

[0022] 然而, $T_{sep}$  和  $T_{trans,offset}$  之间需要一个最小的差值,来确保分配给骨架区域 SD 一个合理的部分,进而能保证整体形状能保持在合理的范围内。同样地, $T_{sep}$  和  $T_{trans,onset}$  之间需要一个最小的差值,来确保分配给致动区域 AD 一个合理的部分,进而保证合理的致动程度。因此,较佳地, $T_{sep}$  到  $T_{trans,onset}$  之间,和 / 或  $T_{sep}$  到  $T_{trans,offset}$  之间的差值至少为 5K,尤其至少为 10K,更优选至少为 15K。

[0023] 值得注意的是,在可逆循环过程中的温度  $T_{low}$  不一定和用于固定程控形状的程控循环过程中的温度  $T_{low}$  一致,只要其是小于  $T_{trans,onset}$  从而确保致动区域 AD 能够完全的固化下来就可以。类似地,程控循环过程和可逆循环过程中的分离温度  $T_{sep}$  也可能是互不相同的,只要在过渡态温度范围内进行合理选择即可。根据优选实施例中的记载,在随后的可逆循环过程中所采用的分离温度  $T_{sep}$  是变化的。这样的话,分配给骨架区域和致动区域的部分是变化的,继而导致致动温度  $T_{act}$  和致动幅度都有所变化。

[0024] 所述致动器是可以被重新程控的,并因此能实现一个新的形状和温度记忆。这意味着通过重复步骤 (b) 到步骤 (d) 并重新选择一个变形形状,形状 A 和形状 B 是会被消除的,从而达到新的形状 A' 和形状 B'。

[0025] 根据优选实施例的记载,温度  $T_{sep}$  是预先设定好的,以此来实现理想的致动温度  $T_{act}$  (A → B) 或  $T_{act}$  (B → A)。所述致动温度  $T_{act}$  (A → B) 是指在加热过程中从形状 A 到形状 B 的转变中出现最大形变率时的温度,而所述  $T_{act}$  (B → A) 是指在冷却过程中从形状 B 到形状 A 的转变中出现最大形变率时的温度。发明人发现,分离温度  $T_{sep}$  和致动温度  $T_{act}$  是相关的。分离温度  $T_{sep}$  越高,致动温度  $T_{act}$  也越高,反之亦然。也就是说,所述聚合物会记住在步骤 (d) 中实现形状 A 时所选的温度  $T_{sep}$ 。这种能力被称为“温度记忆”,而具有这种能力的致动器也因此被称为“温度记忆致动器”。运用这种方法所实施的致动温度  $T_{act}$  将会在多次致动循环中被保持,甚至能永久保持。

[0026] 关于上述的实施例,所述分离温度  $T_{sep}$  的预先设定较佳地受到一个由经验决定的所述分离温度  $T_{sep}$  和所述致动温度  $T_{act}$  (A → B) 或  $T_{act}$  (B → A) 之间的特性图所影响,或者受到一个由经验决定的所述分离温度  $T_{sep}$  和所述致动温度  $T_{act}$  (A → B) 或  $T_{act}$  (B → A) 之间的数学关系式所影响。针对不同的聚合物系统,特性图或数学关系式可以通过改变分离温度  $T_{sep}$  和确定致动温度  $T_{act}$  的一系列测试来获得。一旦得到了数学关系式或特性图,使用者就可以根据理想的致动温度  $T_{act}$  选择相应的分离温度  $T_{sep}$ 。

[0027] 前文已经论述过,形状 A 和形状 B 之间的差别以及因此而致的致动幅度都是由分离温度  $T_{sep}$  决定的。因此,依据优选实施例,所述分离温度被预先设定以此来分别地获得从形状 A 变化到形状 B 以及从形状 B 变化到形状 A 时理想的致动程度 (或幅度)。 $T_{sep}$  越接近  $T_{trans,onset}$ ,致动的程度越小。类似的, $T_{sep}$  越接近  $T_{trans,offset}$ ,致动的程度越大。

[0028] 关于最后一个实施例,所述分离温度  $T_{sep}$  的预先设定可以较佳地由一个经验决定的关联所述分离温度  $T_{sep}$  和从形状 A 变化到形状 B 的致动程度的特性图,或一个经验决定

的分离温度  $T_{sep}$  和从形状 A 变化到形状 B 的致动程度之间的数学关系式所影响。针对不同的聚合物系统,特性图或数学关系式可以通过改变分离温度  $T_{sep}$  和确定致动程度,也就是形变的幅度,这样的一系列测试来获得。一旦得到了数学关系式或特性图,使用者就可以根据理想的致动程度选择相应的分离温度  $T_{sep}$ 。

[0029] 本发明中所述致动器中所使用的聚合物较佳地具有一个较宽的从  $T_{trans, onset}$  跨度到  $T_{trans, offset}$  的过渡态范围。 $T_{trans, onset}$  和  $T_{trans, offset}$  之间的差值较佳地为至少为 20K, 尤其至少为 50K, 最佳地至少为 100K。

[0030] 所述致动器所采用的聚合物并不局限于某一种特定的聚合物,而且还可以是具有能够通过玻璃化而固化的可结晶链段或无定型链段的聚合物。相应地,初相的热力学相变就会是相当于是所述初相的结晶化 ( $T_{trans} = T_m$ ) 或玻璃化转变 ( $T_{trans} = T_g$ ), 较佳的为结晶化。可结晶链段的例子包括聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚酰胺 (PA) 如尼龙 6、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PPT)、聚己内酯 (PCL)、聚乳酸 (PLA)、聚碳酸酯 (PC)、聚甲醛 (POM)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚醚醚酮 (PEEK)、聚烯烃类、聚氨酯类 (PUR) 以及这些种类聚合物的共聚物和混合物。无定型链段的例子包括聚苯乙烯 (PS), 聚氯乙烯 (PVC), 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 嵌段共聚物, 聚醋酸乙烯酯 (PVAc), 聚乙烯醇 (PVA), 磺化的四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物 (PFSA 或 Nafion), 聚维酮 (PVP), 聚烯烃类, 聚酯类, 聚醚类, 聚氨酯类以及这些种类聚合物的共聚物和混合物。

[0031] 可选地, 产品中的聚合物部分可以由所述聚合物网络和一内嵌入所述聚合物网络的颗粒材料所组成的一复合材料, 这些颗粒材料可使聚合物或产品被间接加热, 而不是本文中另一种通过升高环境温度而使聚合物升温的方法。因此, 依据优选实施例, 所述产品包括一复合材料或由一复合材料所组成, 所述复合材料由聚合物网络 (rTMP) 和一内嵌入所述聚合物网络的颗粒材料所组成。所述的颗粒材料可以选自磁性颗粒、导电颗粒和红外敏感颗粒。

[0032] 因此, 在产品的制备方法 (程控模块) 和 / 或产品的使用部分 (可逆化模块) 中, 所述聚合物的温度可以通过直接升高环境温度而达到在程控模块中从  $T_{low}$  到  $T_{trans, offset}$  以上的温度的提升, 以及达到在可逆化模块中从  $T_{low}$  到  $T_{sep}$  的温度的提升。或者, 在产品包含一复合材料, 所述复合材料包含聚合物网络以及磁性的或导电的或红外敏感的颗粒时, 所述聚合物的温度可以被间接的提升, 例如, 通过施加一个交变磁场或电流或红外辐射的方式。

[0033] 步骤 (b) 中所述致动器的形变应该适应于所述聚合物链段的排列 (或定向)。排列或定向是指聚合物上的链段至少部分的是按照一个共同的空间方向所排列的, 也就是说, 大体上是平行的方式。因为对聚合物的拉伸较为适用于达到这样的定向性, 因此较佳地, 形变作用包括至少在聚合物局部上的一拉伸形变。较佳地, 形变作用包括所述致动器的拉伸、压缩、扭转或弯曲, 或它们之间的任意组合。

[0034] 关于步骤 (b) 中使用的程控温度  $T_{prog}$ , 主要有以下三个方法:

[0035] i) 根据第一种方法, 步骤 (b) 中的聚合物的形变是在温度  $T_{prog}$  下进行, 且  $T_{prog} > T_{trans, offset}$ , 这样聚合物整体是处于一类似橡胶的弹性状态。这种情况下, 步骤 (c) 包含将所述聚合物的温度冷却到  $T_{low}$  以此来使第一聚合物相固化从而产生相变温度  $T_{trans}$ 。

[0036] ii) 或者, 步骤 (b) 中的聚合物的形变是在温度  $T_{prog}$  下进行, 且  $T_{trans, onset} < T_{prog} \leq T_{trans, offset}$



$T_{\text{trans, offset}}$ , 这样聚合物处于一半固化的状态, 例如在  $T_{\text{trans}} = T_m$  时处在一个半结晶化的状态。这里, 步骤 (c) 包含将所述聚合物的温度冷却到  $T_{\text{low}}$ 。在  $T_{\text{trans, onset}}$  和  $T_{\text{trans, offset}}$  的温度范围内, 材料的固化性和稳定性, 以及通常也会有的拉伸性和抗拉强度, 会随着  $T_{\text{prog}}$  的降低而提高。因此, 在这个温度范围内, 可以施加比 i) 中的类似橡胶的弹性状态具有更大的程度的拉伸作用。

[0037] iii) 最后, 步骤 (b) 中的聚合物的形变可以在温度  $T_{\text{prog}}$  下进行, 且  $T_{\text{prog}} \leq T_{\text{trans, onset}}$ , 这时聚合物是处于一固化状态。在这种情况下, 步骤 (c) 包含将所述聚合物的温度冷却到  $T_{\text{low}}$  或者保持聚合物的温度在  $T_{\text{low}}$ 。较佳地, 温度  $T_{\text{prog}}$  是等于或低于  $T_{\text{low}}$ 。这种技术被称作“冷拉”或“冷变形”。在冷拉的过程中, 固化区域会被施加的机械应力而干扰从而得到较小的固化区域, 例如在在初相具有结晶化 / 融化的相变温度 ( $T_m$ ) 时所导致的微晶。当所述聚合物在  $T \leq T_{\text{trans, onset}}$  时处在固化的状态, 聚合物材料会被塑性变形, 且可施加比 i) 或 ii) 中更大程度的拉伸作用。

[0038] 本发明的另一方面涉及制造本发明的致动器的制备过程以及相关的装置组合。在线过程的装置组合包括挤出装置, 所述挤出装置为了混合和融化所述聚合物组分或相应的单体或大分子单体以及可选的其他组分, 如交联剂、引发剂、助剂等。较佳地, 所述挤压装置包括双螺杆挤出机。所述装置组合可以进一步包括被安装在所述挤出装置下游的固化区, 用于交联和 / 或聚合聚合物。所述固化区可以包括 UV 辐射装置、加热装置、电子束装置和 / 或伽马辐射装置。所述装置组合还可以进一步包括被安装在固化区下游的第一恒温装置, 用来使已固化的聚合物达到理想的程控温度  $T_{\text{prog}}$ 。所述装置组合进一步包括被安装在固化区或第一恒温装置下游的形变装置, 用来调节并实现理想的聚合物形变, 尤其是实现已固化的聚合物的理想的拉伸比。较佳地, 所述形变装置包括用来拉伸聚合物的拉伸装置, 例如一对或多对的牵引滚轴。所述装置组合还可以进一步包括第二恒温装置, 被安装在形变装置的下游, 用来使已固化的或已形变的聚合物达到一个理想的固定温度  $T_{\text{low}}$ 。所述第二恒温装置可以包括为了使材料达到环境温度的冷却区。所述装置组合还进一步包含材料收集装置, 用来收集程控后的聚合物。所述收集装置可以包含一个卷绕聚合物的卷绕装置。TME 致动器因此能被做成是无尽头的膜、纤维或管状结构。可选地, 不使用所述收集装置而采用一剪切装置将所述无尽头的材料裁剪成理想的预切部分。

[0039] 所述过程和装置组合可以使得在一个整合的在线挤出工艺中制备出具有与可逆双向温度记忆效应的共价交联的聚合物致动器。这样的工艺可以使得程控在不同温度下进行, 也包括冷拉及不同的拉伸比。相关的材料可以被处理成不同尺寸的膜或纤维或管状的形式。

[0040] 本发明的另一个方面涉及了一种通过上述制备方法可得到的致动器。因为这种致动器具备了一种可逆的温度记忆效应“rTME”, 在其致动温度  $T_{\text{act}}$  以及从形状 A 到形状 B 的致动程度方面均由  $T_{\text{sep}}$  所决定, 因此这种致动器也被称为温度记忆致动器。

[0041] 所述的致动器包括作为功能部件的所述聚合物网络或者全部由所述聚合物网络所组成。当所述致动器包括作为功能部件的所述聚合物网络时, 其他的部分存在于所述聚合物网络之外。所述聚合物网络会具有任意的几何形态, 包含膜状或片状, 丝状, 管状或更紧凑的结构, 如棒状。当然更复杂的形状或上述各种形状中的任意组合也是可以实现的。

[0042] 可以推理出本发明的发明主题可以被应用到各种领域, 因为它代表了一种普遍的

原理。

[0043] 比如,所述的致动器可以是一件由目前的制备方法所制得的聚合物丝或纤维所制成的织物。这样的织物可以随着温度的变化而收缩或松弛。这时候,织物的孔或缩合也会随着温度而改变。而且,致动温度和致动幅度可以通过简单地改变  $T_{sep}$  而改变。

[0044] 其他的应用包括任意形式的可逆的关闭系统,开关以及致动器。例如,可以根据温度来控制明暗程度的建筑幕墙或百叶窗也可以由本发明所述的致动器来制作。在这些情况下,这种致动器可以包括一个由聚合物网络制成且受温度控制的致动部分以及其他的部分,比如外壳、框架、固定装置等等。经过验证,这些材料是适应于作为致动器并能循环致动数百次的。

[0045] 其他的应用是针对医学移植的,比如支架、固定装置、牙科器具、或用于在组织工程和组织重建时作为骨架的多孔泡沫结构。

[0046] 本发明还进一步涉及独具创造性的 rTMPs 的应用。这些应用包括,比如:

[0047] - 具有 rTME 的纤维、功能织物、面料用于工业、医学或体育用途(比如可以在宽大的时候穿上并且当被暖热到身体的体温时展现可逆的缩变性的弹力袜或其他弹力织物);

[0048] - 膜,可重复利用的收缩薄膜,可被置于织物中的膜;

[0049] - 医用产品,如医用导管,软管,可移动的管;

[0050] - 可逆的可锚接植入物(比如可磁控开关的 cPEVA 纳米复合材料);

[0051] - 释放活性物质的热控开关系统;

[0052] - 可逆的可控开关的微粒,显微结构;

[0053] - 可逆的可控开关的多孔 rTMP 结构,比如泡沫;

[0054] - 可打印的 rTMP 前体;

[0055] - 用来将热差/温度差存储/转换成运动(马达)的设备(热机);

[0056] - 家用器具,如可逆的可密封的插座;

[0057] 具有 rTME 的聚合物的温度膨胀性和传统塑料材料的温度膨胀性,即聚合物的热胀冷缩,是相反的。因此,经过本发明的工艺处理的聚合物可以被用于弥补针对传统塑料在大的温差下的经典热学上的胀/收缩模式。

[0058] 按照本发明的方法制得的致动器的其他用处和应用也是可以的。

[0059] 为了提供一个具有可编程致动温度和(形变)几何形状的温度记忆聚合物致动器,本发明的发明人设想还需要一个用于实现或调整纳米尺寸的致动区域的排列的内骨架。这就需要具有能够使得内骨架定向的定位点。一方面,骨架应当是可以在数次加热和冷却循环中保持排列,另一方面,骨架应当具有充分的弹性来保证形变。由成对的纳米尺寸的体积变化所引发或导致的应力应该充分被熵弹性恢复应力所平衡,这个熵弹性恢复应力很大程度上受到骨架形成区域的影响。因此,具有充分弹力的组件需要被设置在其中。最后,还需要具有可编程的致动温度的致动区域。

[0060] 基于这些设想,这样的可编程的致动器的结构模型被推导出来。它包含一个由微晶形成的内骨架,例如,其在纳米尺度上聚集在一个物理网络内,就相当于由砌砖法所形成的框架以及在框架中排列的致动区域。在冷却条件下,所述致动区域顺着排列的方向延展。这其中,所述框架通过增加砖的间距来扩展。在加热条件下致动区域收缩后,骨架的宏观形状稳定性是由砖的水平位移所带来的。这种横跨在砌砖法的框架之间的致动器的概念的

可行性目前可以在共聚物网络中验证,其中框架和致动器元件是通过两种化学组成上不同的聚合物链段来实现的。然而,对于温度-记忆致动器的挑战性在于,通过一个物理参数( $T_{sep}$ )来调节致动温度,这是除了可编程的致动几何形状之外要去实现的另一个目标。

[0061] 目前在双向致动器中实现温度记忆的概念是一个聚合物网络系统,其中的骨架形成区域和致动区域是可互换的。如果它们在化学上相同,则可实现。在这样的聚合物网络中,区域的种类和它们之间的机械作业都可以通过单独改变一个物理参数来进行调节。

[0062] 本发明中的可逆的双向形状-温度记忆聚合物 rTMP 的原理在图 1 中进行了示意,其中形成形状 A 的程控过程画在左边,而被双向形状记忆效应 bSME 所触发的两个程控形状 A 和 B 的可逆转变画在右边。

[0063] 程控过程包括 (a) 准备一种包含了一种共价或物理交联的聚合物网络的致动器或由一共价或物理交联的聚合物网络所组成的致动器。初始的聚合物网络显示在图 1 的左边。该聚合物包含一个初相和一个弹性相,该初相在从温度  $T_{trans, onset}$  到  $T_{trans, offset}$  的温度范围内具有一个热力学相变扩展,该弹性相具有一个玻璃化转变温度  $T_g$ ,在  $T_g < T_{trans, onset}$  的条件下,该聚合物具有一个初始形状,例如图中所显示的平板。共价或物理网在图 1 中用点表示。

[0064] 程控过程还进一步包含 (b) 在温度  $T_{prog}$  条件下,通过施加一个应力,使该聚合物形变到一个变形形状。在所显示的非限制性的例子中,程控温度  $T_{prog}$  是高于  $T_{trans, offset}$  的,以此使聚合物处于一类似橡胶的弹性状态,也就是说,它不含有任何的晶体或玻璃化区域。该形变与该聚合物链段的排列沿着同一个方向相适应。在所显示的非限制性的例子中,形变后是一个伸长的片状。

[0065] 程控过程还进一步包含 (c) 在保持应力不变的条件下,将该聚合物的温度调整到一个温度  $T_{low}$ ,且  $T_{low} \leq T_{trans, onset}$ ,用以提供该聚合物与所述初相相关的聚合物区域的一个固化态。当  $T_{prog}$  高于  $T_{trans, offset}$  时,该聚合物被冷却至  $T_{low}$  (没有显示)。

[0066] 程控过程还进一步包含 (d) 在无应力条件下,释放应力并加热该聚合物到一个预先设定的分离温度  $T_{sep}$ ,且  $T_{trans, onset} < T_{sep} < T_{trans, offset}$ 。在  $T_{sep}$  下,该初相中的具有一个从  $T_{trans, onset}$  到  $T_{sep}$  之间的转变温度的第一聚合物区域 AD 融化。同时,该初相中的具有一个  $T_{sep}$  到  $T_{trans, offset}$  之间的转变温度的第二聚合物区域 SD 保持在固化状态,即结晶态或玻璃态。这样,形状 A 就实现了。因为 AD 的融化涉及到排列的聚合物链段的收缩,加热到  $T_{sep}$  导致聚合物收缩,因此相比于在  $T_{prog}$  下的伸长(形变),形状 A 具有一个更小的扩展/长度。形状 A 的几何形状介于未经程控的聚合物的初始形状(图 1,最左边)和应力下的变形形状(图 1,左二)之间。升温到  $T_{sep}$  后,不仅形状 A,双向形状-温度记忆效应也都在这个材料中实现了。

[0067] 本发明的可逆模块显示在图 1 的右边的部分中,其包含 (e) 在无应力条件下,将该聚合物的材料温度降低到  $T_{low}$ ,且  $T_{low} \leq T_{trans, onset}$ 。冷却到  $T_{trans, onset}$  以下导致第一区域 AD 的固化,也就是说,结晶化或玻璃化。AD 的固化导致形状 A 到形状 B 的形变(图 1,最右边)。而形状 B 对应于一种介于步骤 (b) 中在  $T_{prog}$  下的程控循环中的形变和形状 A 之间的形状。

[0068] 可逆化模块还进一步包括 (f) 在无应力条件下,将该聚合物的一材料温度提高到  $T_{sep}$ ,且  $T_{trans, onset} < T_{sep} < T_{trans, offset}$ ,这样会导致聚合物发生从形状 B 到形状 A 的形状转变。应该注意的是,在可逆化模块中的  $T_{sep}$  可能会和程控模块的步骤 (d) 中的分离温度  $T_{sep}$  不同。

[0069] 不用拘泥于理论,可以假定第二聚合物区域 SD,其具有一个在  $T_{sep}$  和  $T_{trans,offset}$  范围内的转变温度,也因此  $T_{sep}$  下是处于结晶态或玻璃态的,其形成一个至少有一部分嵌入到第一区域 AD 的骨架,第一区域 AD 是处在融化状态并显示在图 1 的形状 A 中。骨架形成区域 SD 确保形状 A 的稳定性,且只要温度不超过  $T_{sep}$ ,其都会在形状 A 和形状 B 之间的可逆转变中保持其固化状态。第二区域因此也被称作骨架区域 SD。另一方面,在  $T_{sep}$  下第一区域 AD,是融化的,且处在类似橡胶的弹性状态下。通过冷却到  $T_{low}$ ,区域 AD 经过结晶化或玻璃化而固化且因此而使体积和 / 或长度增大并导致从形状 B 到形状 A 的宏观形状变化。因此,第一区域 AD 也因此被称作致动区域 AD。

[0070] 在  $T_{low}$  时,骨架形成区域 SD 和致动区域 AD 被认为是处在纳米尺寸的砖形结构,且由在形变中的拉伸的方向而排成排列或定向的模式。当加热到  $T_{sep}$ ,致动区域 AD 融化并缩小体积,导致聚合物网络的长度在宏观上减小。通过冷却到  $T_{low}$ ,致动区域 AD 固化并伴随体积的增加。这将导致骨架区域 SD 上砖块间空隙的增大及宏观长度的增加,使形状 A 到 B 的转变成为可能。在  $T_{low}$  和  $T_{sep}$  之间的加热和冷却循环被称为可逆循环且能反复很多次。

[0071] 几何形状的变化可以被重新程控以形成新的形状 A' 和 B',如图 2 所示。

[0072] 如图 2 所显示的,重新加热到温度  $T_{prog}$ ,也就是说,使聚合物处在粘弹性状态,可以进行新物体形态的新的程控过程。例如,沿着聚合物薄片长度方向弯曲该聚合物并在应力条件下进行后续的冷却会导致形成弯曲的形状 A。重新加热到  $T_{prog}$  融化了骨架区域 SD 并消除了程控后的形状 A。在  $T_{prog}$  下沿着 bSMP 薄片的宽度方向弯曲该薄片并在应力条件下进行后续的冷却,会形成一个新的桥形的形状,即形状 A' (图 2a, 右边)。每一种情况下,物体的整体外形是由固化的(结晶化或玻璃化)的骨架区域 SD 来决定的。共价(也就是化学的)或非共价(物理的)网点被显示成连接链段的点,其会使在  $T_{prog}$  下处在粘弹的状态下的链段发生定向化。

[0073] 而且,一旦聚合物体被程控,在  $T_{low}$  和  $T_{sep}$  (且  $T_{low} < T_{trans,onset} < T_{sep} < T_{trans,offset}$ ) 之间改变温度会使聚合物体在形状 A 和 B 或 A' 和 B' 之间进行相应的可逆的转变,这些形状是由程控过程所决定的(图 2b)。这种双向的形状记忆效应是由定向的致动区域 AD 的固化和融化来驱动的。

[0074] 下面将通过具体实施例及以下的附图更详细的讨论本发明。

## 附图说明

[0075] 图 1 双向形状记忆效应 (bSME) 的实施和应用的示意图:在  $T_{prog}$  下变形后的骨架区域 (SD),它决定了形变时的几何结构,会通过冷却和后续的加热到  $T_{sep}$  (程控过程) 而结晶化 / 玻璃化。bSME 通过定向的致动区域 (AD) 的可逆的结晶化 / 玻璃化以及融化而触发。黑点表示交联。

[0076] 图 2bSMP 的工作原理。(a) 程控:整体形貌是由内部骨架形成区域 (SD) 的直接的结晶化 / 玻璃化而决定的。●:化学交联,←:变形的步骤。(b) 致动:通过致动区域 (AD) 上的定向的聚合物链段的结晶化 / 融化或玻璃化 / 融化而带来的可逆的形状变化。

[0077] 图 3cPEVA 致动器:(a) 在  $T_{low}$ ,  $T_{sep}$  和  $T_{prog}$  下的 cPEVA 的结构示意图;(b) 热及热机械的研究:在融化过程中的非程控的 cPEVA 的 DSC 图(上),在第一可逆致动循环过程中的程控的 cPEVA 的 DSC 图(中)在第一可逆致动循环过程中的伸长-温度图(下)。

[0078] 图 4 表征 cPEVA 致动器的温度记忆致动功能的一系列照片。致动器被设定为具有六角手风琴形状且被反复地冷却至恒温  $T_{low} = 25^{\circ}\text{C}$  及加热至变化的  $T_{sep} = 50^{\circ}\text{C}, 65^{\circ}\text{C}$  和  $75^{\circ}\text{C}$ 。

[0079] 图 5 在循环的热机械拉力测试实验中的 10 和 20wt% VA 含量下的 cPEVA 的形变能力的量化:(a) 相对可逆伸长率  $\epsilon'_{rev}$  关于时间的函数 (上:cPEVA10d20, 下:cPEVA20d20);(b)  $T_{sep}$  和冷却下的致动温度  $T_{act}(A \rightarrow B)$  及加热下的致动温度  $T_{act}(B \rightarrow A)$  的相互关系 ( $T_{act}(A \rightarrow B)$ : 实心方块,  $T_{act}(B \rightarrow A)$ : 空心圆;左:cPEVA10d20, 右:cPEVA20d20);(c) 在长时间的 cPEVA20d20 的致动循环研究下的伸长量和循环次数关系图,其中  $T_{sep} = 75^{\circ}\text{C}$ , 120 次循环时的  $\epsilon_{ssp} = 100\%$ , 130 次循环时的  $\epsilon_{ssp} = 150\%$ 。

[0080] 图 6 程控的 cPEVA20d20 带的双向致动过程中出现的结构变化。(a) 2D 广角 X-ray 散射 (SAXS) 测得的散射图变化及 (b) 2D 小角 X-ray 散射 (SAXS) 测得的形状 A 和形状 B 及在程控 (再程控) 后及后续可逆致动循环中的形状 A' 和形状 B' 的散射图。 ( $T_{sep} = 75^{\circ}\text{C}, T_{low} = 25^{\circ}\text{C}$ , 上部系列的  $\epsilon_{ssp} = 150\%$ , 下部系列的  $\epsilon_{ssp} = 100\%$ )。数字表示实验中的步骤。(c) 长周期的双向致动过程中的 cPEVA 的形状变化示意图

[0081] 图 7 用 cPEVA 制成的热记忆致动器:(a) 可编程的百叶窗,(b) 被六角手风琴形状的 cPEVA 驱动原件所驱动的热机。

[0082] 图 8 含 20wt% 醋酸乙烯酯的 cPEVA 的 DSC 测试。第一次加热的标准化积分作为在  $T_{sep}$  下的结晶度测试。

[0083] 图 9 基于聚酯共聚物网络 cPCLBA 的研究:(a) 在一个典型致动循环中的伸长量相对温度的关系图;(b) 在两个形状之间可逆变化的 cPCLBA 带的一系列照片。(c) 不同  $T_{sep}$  下的相对伸长率  $\epsilon'_{rev}$  关于时间的变化曲线。(d)  $T_{sep}$  和冷却下的致动温度  $T_{act}(A \rightarrow B)$  及加热下的致动温度  $T_{act}(B \rightarrow A)$  之间的相互关系 ( $T_{act}(A \rightarrow B)$ : 实心方块,  $T_{act}(B \rightarrow A)$ : 空心圆)。

[0084] 图 10 聚( $\epsilon$ -己内酯)和甲基丙烯酸环己酯 PCL(85)PCHMA(15)的共价网络的 rTME:  $\epsilon_b \sim 150\%$ ,  $T_m = 39^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T_m \sim 40\text{K}$ ,  $\epsilon_{ssp} = 100\%$ 。

[0085] 图 11 交联的聚乙烯和聚(乙烯共辛烯)的混合物的 rTME, (a) 含有 1wt% 的交联剂和 (b) 含有 2wt% 的交联剂。

[0086] 图 12 PEMAGMA 的共价网络的 rTME, 左:  $\epsilon-t$ -图 右:  $\epsilon-T$ -图;(a)-(b) 单一聚合物 cPEMAGMA, 其  $T_{prog} = 85^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{low, fix} = -10^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sep} = 60^{\circ}\text{C}$  及  $T_{low} = 10^{\circ}\text{C}$ ;(c)-(d) 交联聚合物的混合物 c(PEMAGMA/PCL), 其  $T_{prog} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{low, fix} = -10^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sep} = 70^{\circ}\text{C}$  及  $T_{low} = 25^{\circ}\text{C}$ , (c)-(d) 交联聚合物的混合物 c(PEMAGMA/PCL), 其  $T_{prog} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{low, fix} = -10^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sep} = 60^{\circ}\text{C}$  及  $T_{low} = 25^{\circ}\text{C}$ , 且在可逆循环中强制施加 30mN 和 20mN 力。

[0087] 图 13 PEAEMA 的共价网络的 rTME, 左:  $\epsilon-t$ -图 右:  $\epsilon-T$ -图;(a)-(b) 单一聚合物 cPEAEMA, 其  $T_{prog} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{low, fix} = -10^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sep} = 70^{\circ}\text{C}$  及  $T_{low} = 25^{\circ}\text{C}$ ;(c)-(d) 交联聚合物的混合物 c(PEAEMA/PCL), 其  $T_{prog} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{low, fix} = -10^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sep} = 70^{\circ}\text{C}$  及  $T_{low} = 25^{\circ}\text{C}$ , (c)-(d) 交联聚合物的混合物 c(PEMAGMA/PCL), 其  $T_{prog} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{low, fix} = -10^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sep} = 60^{\circ}\text{C}$  及  $T_{low} = 25^{\circ}\text{C}$ , 且在可逆循环中强制施加 30mN 和 20mN 力。

[0088] 图 14 PEVA 的共价网络的 rTME, 左:  $\epsilon-t$ -图 右:  $\epsilon-T$ -图;(a)-(b) 单一聚合物 cPEVA, 其  $T_{prog} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{low, fix} = 0^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sep} = 70^{\circ}\text{C}$  及  $T_{low} = 25^{\circ}\text{C}$ ;(c)-(d) 交联聚合物的混合

物 c (PEVA/PCL), 其  $T_{\text{prog}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{low, fix}} = -10^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sep}} = 70^{\circ}\text{C}$  及  $T_{\text{low}} = 25^{\circ}\text{C}$ , (c)-(d) 交联的聚合物混合物 c (PEVA/PCL) 其  $T_{\text{prog}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{low, fix}} = -10^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sep}} = 60^{\circ}\text{C}$  及  $T_{\text{low}} = 25^{\circ}\text{C}$ , 且在可逆循环中强制施加 30mN 和 20mN 力。

[0089] 图 15 用于热塑性聚合物的共价交联并使所制得的交联材料具有 rTME 的内置式的在线挤压装置的示意图。

[0090] 图 16 冷拉 cPEVA 单纤维丝的应变 - 温度 - 时间图 (a) 和应变 - 温度致动图 (b), 其  $T_{\text{low}} = 25^{\circ}\text{C}$ , 且后续逐渐将  $T_{\text{sep}}$  从  $40^{\circ}\text{C}$  升高到  $50^{\circ}\text{C}$  到  $60^{\circ}\text{C}$  到  $70^{\circ}\text{C}$  到  $80^{\circ}\text{C}$ 。

[0091] 图 17 在  $T_{\text{prog}} = 25^{\circ}\text{C}$  (a) 和  $T_{\text{prog}} = 110^{\circ}\text{C}$  (b) 条件下得到不同  $T_{\text{sep}}$  下的 cPEVA 单纤维丝的可逆应变 ( $\epsilon_{\text{rev}}$ ) 相对伸长比 ( $\lambda$ )。

[0092] 图 18cPEVA 膜 (cPEVA20d20) 在  $T_{\text{sep}} = 75^{\circ}\text{C}$  及  $T_{\text{low}} = 25^{\circ}\text{C}$  条件下进行可逆双向形状记忆效应中, 样品在  $T_{\text{prog}} = 110^{\circ}\text{C}$  下进行程控时 (左), 及在  $T_{\text{prog}} = 25^{\circ}\text{C}$  下进行冷拉时 (右) 的 SAXS 散射图和强度图

[0093] 图 19 表征程控及 rTME 的应变 - 温度 - 时间图 (a) 冷拉 cPEVA 膜 (cPEVA20d20 ; 在  $\epsilon_{\text{ssp}} = \epsilon_{\text{prog}} = 1000\%$  下进行程控 ;  $T_{\text{prog}} = 25^{\circ}\text{C}$ ), 且  $T_{\text{low}} = 25^{\circ}\text{C}$  及  $T_{\text{sep}} = 75^{\circ}\text{C}$ 。(b) : 放大可逆循环。

[0094] 图 20 表征 cPEVA 膜 (cPEVA20d20 ; 在  $\epsilon_{\text{ssp}} = \epsilon_{\text{prog}} = 150\%$  下进行程控 ; 且不同的程控温度  $T_{\text{prog}} = 25, 45, 60, 65, 75, 90^{\circ}\text{C}$  下) 程控及 rTME 的应变 - 温度 - 时间图 (a), 且  $T_{\text{low}} = 25^{\circ}\text{C}$  and  $T_{\text{sep}} = 75^{\circ}\text{C}$  时。cPEVA20d020 的可逆应变相对程控温度图 (b)。

[0095] 图 21cPCL 的热力学特性。(a) 在  $-100^{\circ}\text{C}$  到  $100^{\circ}\text{C}$  温度范围内及加热速率为  $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下的纯 PCL (PCL00D00) 和含 2wt% 交联剂的 cPCL (PCL00D20) 的 DSC 第二次加热曲线和第一次冷却曲线, (b) 在室温及  $5\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$  应变率下的纯 PCL 和 cPCL 的应力 - 应变曲线, (c) 在  $95^{\circ}\text{C}$  及  $5\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$  应变率下的 cPCL 的应力 - 应变曲线, 从应力 - 应变曲线的斜率测得 E, 这里的应力落在 0.02% 到 0.5% 的范围内, 样品是从膜上切下的, 尺寸大约为  $2 \times 30\text{mm}$  (宽, 长), (d) cPCL 的折算应力和拉伸比倒数的 Mooney-Rivlin 拟合图, 常数 C1 是由曲线在 Y 轴 (折算应力) 的截距决定的, C2 对应于 Mooney 拟合曲线的斜率。

[0096] 图 22 含 2wt% DCP 交联的 cPCL 的可逆致动能力。(a) 量化 rTME 的循环测试中得到的应变 - 温度 - 时间图。这些测试由一个初始程控步骤和三个可逆循环组成, 实验参数 :  $T_{\text{prog}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $\epsilon_{\text{prog}} = 400\%$ ,  $T_{\text{low}} = 10^{\circ}\text{C}$  及  $T_{\text{sep}} = T_{\text{high}} = 60^{\circ}\text{C}$ , 预加力被选为 30mN。(b) 基于加热和冷却的标准化的可逆应变 (通过除以  $T_{\text{high}}$  时的应变值来进行标准化) 相对于致动中的温度 ( $T_{\text{prog}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $\epsilon_{\text{prog}} = 400\%$ ,  $T_{\text{low}} = 10^{\circ}\text{C}$  及  $T_{\text{sep}} = T_{\text{high}} = 60^{\circ}\text{C}$ )。(c) 标准化的可逆应变相对于致动中的温度且  $T_{\text{prog}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $\epsilon_{\text{prog}} = 400\%$ ,  $T_{\text{low}} = 10^{\circ}\text{C}$  及  $T_{\text{sep}} = 50, 55$  和  $60^{\circ}\text{C}$ 。(d) 标准化的可逆应变相对于致动中的温度且  $T_{\text{prog}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $\epsilon_{\text{prog}} = 400\%$  及  $600\%$ ,  $T_{\text{low}} = 10^{\circ}\text{C}$  和  $T_{\text{sep}} = 60^{\circ}\text{C}$ 。

[0097] 图 23 由与 2wt% DCP 交联的 cPCL 并在  $T_{\text{prog}} = 90^{\circ}\text{C}$  时角度被设定为  $180^{\circ}$  条件下进行程控而制得的条带的独立的、可逆的致动能力。循环及可逆的形状变化通过反复将程控样品置于  $T_{\text{high}} = 50^{\circ}\text{C}$  及  $T_{\text{low}} = 5^{\circ}\text{C}$  的水浴中来实现。

[0098] 图 24 制备微结构的 cPEVA 表面 (a) 及 rTME 定量化 (b) 的示意图。

[0099] 图 25 微结构的 cPEVA 表面的可逆致动能力。(a) 采用不同的分离温度  $T_{\text{sep}} = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$ , 和  $80^{\circ}\text{C}$  进行 rTME 实验的温度拟定, 且  $T_{\text{low}}$  保持在  $20^{\circ}\text{C}$ 。在将  $T_{\text{sep}}$  升高

到另一个温度前每个分离温度  $T_{sep}$  会进行三个可逆循环。(b) 在不同的  $T_{sep}$  下的单圆柱状柱子的恢复高度的变化及可逆的高度差 ( $\Delta H$ )。(c) 不同的单圆柱状柱子在不同的  $T_{sep}$  下的  $\Delta H$  的变化。(d) 不同的单圆柱状柱子在不同的  $T_{sep}$  下的可逆应变  $\epsilon_{rev}$  相对于  $Q_{ef}$  图。

## 实施例

### [0100] 方法

[0101] 共价交联的聚合物网络的制备：以下的方案，除非另有说明，是针对所有材料通用的。就像交联剂过氧化二异丙苯 (DCP) 是通用的一样。当加热到形成烷氧化物自由基时，DCP 分解，进而，从聚合物主链上夺取氢原子并生成聚合物自由基。两个聚合物自由基的结合就形成了交联。最开始 100g 聚合物和 2wt% DCP 在双螺杆挤压机 Prism Lab, 16mm (Thermo Scientific, USA) 中混合。第一步，将 DCP 溶于乙醇中然后将其和聚合物颗粒进行适当的混合，此时挤压过程在 150°C 且螺杆转速为 50rpm 的条件下进行。这些参数可以相应地随着聚合物种类的变化而改变。这些挤压后的组合物在切割器上被切成小球并在同样的条件下被再次挤压，以此使聚合物和 DCP 混合物的混合均匀。只要是混合物，都按照这个操作来进行。制备几种不同的配方，一些是纯的单一的聚合物例如 PEMAGMA, PEAEMA, PEVA, PCL 等。同样的，按照 74/24, 49/49 及 24/74 的比例分别将这些聚合物和 PCL 进行混合制成这些聚合物的混合物。在单一的聚合物网络中，DCP 浓度按照 2%，1.5% 及 1% 进行浓度变化，以此来研究交联剂的浓度对交联密度的影响及由此而导致的对形状记忆特性的影响。在 DCP 浓度为恒定的 2% 的情况下，只有聚合物的混合比例是变化的。

[0102] 共价交联网络膜的制备：共价交联聚合物网络是由使用 DCP 作为热引发剂的热引发自由基交联反应而合成的，并采用挤压形成组合物。为了这个目的，聚合物 /DCP 混合物的颗粒在压塑机（型号为 200E, Dr. Collin, 埃贝斯堡，德国）上被模压而形成大约 1mm 厚的膜。在 110°C 下保持 5 分钟后（为了融化），通过将温度升高到 200°C 将交联反应引发并保持压力在 90bar 下 25 分钟。在 PCL/DCP 及它和其他聚合物的混合物的情况下，施加的压力更高，为约 120bar。

[0103] 程控和致动循环：温度记忆致动能力的量化是通过循环实现的，热机械拉伸测试使用标准样品形状 (ISO 527-2/1BB) 并在配置了热室和 200N 称重传感器的 Zwick Z1.0 机器上操作。实验由初始的骨架形成模块（称作程控）及后续的可逆致动循环所组成。在程控模块中，在  $T_{prog}$  下以  $5\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率将样品拉伸至  $\epsilon_{ssp}$ ，并平衡 5 分钟。在恒定应力下冷却到  $T_{low}$  并平衡 10 分钟后，样品在无应力条件下被重新加热到  $T_{sep}$ ，形成形状 A。可逆致动循环由冷却到  $T_{low}$ ，停留 10 分钟及重新加热到  $T_{sep}$  并再次停留 10 分钟这几步组成。加热和冷却的速率是  $1\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ，长周期实验中是  $5\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在  $T_{sep}$  改变的实验中，从最低的  $T_{sep}$  开始进行程控模块和致动循环。然后升高  $T_{sep}$  并在停留 5 分钟后，进行后续的致动循环。

[0104] rTME 弯曲实验：cPCL 的程控测试样本是通过在水浴  $T_{prog} = 90^\circ\text{C}$  中将初始的直线状样品弯曲成  $180^\circ$  的完全的无定型状态得到的。然后，变形后的样品被置于温度为  $5^\circ\text{C}$  的水浴中以此来固定其发夹状的形状。循环，及可逆的形状变化是通过反复的将程控样品置于  $T_{high} = 50^\circ\text{C}$  的水浴和  $T_{low} = 5^\circ\text{C}$  的水浴中来实现的。可逆形状变化通过照相机记录下来，且一个循环一个图片。在弯曲实验中的 rbsME 的量化是基于依据如下的方程式计算得到

的弯曲角度  $\Delta \theta$  的可逆变化来实现的：

$$[0105] \quad \Delta \theta = \theta (T_{\text{high}}) - \theta (T_{\text{low}})$$

[0106] 其中,  $\theta (T_{\text{high}})$  是在 50°C 时测得的角度, 而  $\theta (T_{\text{low}})$  是在 5°C 时测得的角度。

[0107] 具有微结构表面的 cPEVA 膜的制备 :Elvax 460 是从 Dupont 公司购置的, 其含有 18% 的醋酸乙烯酯共聚用单体成分。首先通过溶液浇铸准备一个含有 98wt% Elvax 460 和 2wt% 过氧化二异丙苯 (DCP) 的膜。于 80°C 下将 6 克 Elvax 460 和 1.2g 过氧化二异丙苯溶于 50 毫升甲苯中。得到的溶液倒进培替氏培养皿中进行溶液浇铸。待溶剂完全挥发之后 Elvax 膜就制成了。微结构的 cPEVA 表面的制备的示意图如图 24a 所示。Elvax/DCP 膜正对着 PDMS 模具的微结构表面 (以 2kg 的作用力下于 140°C 下保持 10 分钟形成高 10  $\mu\text{m}$  和直径 10  $\mu\text{m}$  的圆柱形孔洞的排列) 放置。然后, 温度升到 220°C 并保持 30 分钟以确保膜的充分交联。最后, 温度降到室温。将得到的 cPEVA 膜从 PDMS 模具上剥离。微结构的 cPEVA 样品通过在 70°C 的垂直压缩而被程控并被固定在 0°C。分离温度  $T_{\text{sep}}$  被设定在 50°C, 60°C, 70°C, 和 80°C, 而低温  $T_{\text{low}}$  被设定在 10°C (参见图 24b)。针对每个分离温度  $T_{\text{sep}}$ , 在升高至下一个更高的分离温度前, 执行三轮可逆的循环。每个单圆柱形柱子在不同温度下的高度变化通过 AC 模式的 AFM 实验进行检测。

[0108] 差示扫描量热法 (DSC) : 纯的聚合物及它们的混合物的热性能通过差示扫描量热法进行了研究。DSC 测量是在一个量热计 (DSC 204, Netzsch, 塞尔布, 德国) 上进行的。加热范围选择 -100°C 到 100°C 的范围且加热速率为 20K  $\text{min}^{-1}$ 。首先, 样品从室温冷却至 -100°C 然后开始测量 (加热 - 冷却 - 加热循环)。第一次加热是用来消除样品的热历史。融化后, 同一个样品在氮气流下进行冷却并重新加热以评估结构的变化。然后第二次加热在同样的加热速率下进行。融化温度和玻璃态温度的值从第二次加热曲线中测得, 且结晶化温度从冷却曲线中测得。

[0109] WAXS 测量 : WAXS 测量在 Bruker AXS (卡尔斯鲁厄, 德国) 的配备了一个二维 Hi-Star 探测器 (105  $\mu\text{m}$  像素尺寸) 的 X-射线衍射系统 Bruker D8 Discover 上进行。X-射线发生器是在 40kV 的电压下及 40mA 的电流下在铜阳极上操作的。石墨单色器生成  $\text{Cu-K}\alpha$  辐射 (0.154nm 波长), 同时使用一个有着 0.8mm 开口的 3 针孔瞄准仪。样品和检测器之间的距离是 150mm, 并通过刚玉标准进行校准。在 TMCP 过程中国的固定阶段的原位测量是通过采用一个定制的拉伸设备、一个加热枪和一冷却的氮气流以每个散射图样 5 分钟曝光时间的条件进行的。

[0110] SAXS 测量 : 小角 X-射线散射 (SAXS) 是在一个配备有二维 VANTEC-2000 探测器的 Bruker AXS Nanostar 衍射器上进行的。样品和探测器的距离是 1070mm, 光束尺寸 400  $\mu\text{m}$  且波长 0.154nm。2D 散射图样在沿着  $s_3$  轴 (形变方向) 的一扇形的 10° 宽的开角减去背景后进行整合, 同时观察到离散峰, 进而得到一个 I 相对于  $s_3$  的一维的曲线。长周期是在  $L = 1/s_L$  时进行 Lorentz 校准 ( $I(s) \rightarrow s^2 I(s)$ ) 之后的最大峰位置所决定的, 且其作为与  $T_{\text{sep}}$  和  $T_{\text{low}}$  相关的可逆循环中测量的平均值。2D 图按照如下进行处理 : 在减去背景及进行曝光时间和样品吸收的校正之后, 无效像素 (例如光束阻挡) 被遮蔽。图样被旋转以使其和它们的纤维轴在垂直方向上相对应。调整纤维对称图 (4 象限对称) 并使中央点被填满。图样以伪色彩的形式呈现在观察部位 ( $\sim 0.4\text{nm}^{-1}$ )。然后, 计算弦分布函数 (CDF) 以提取出结构信息。这里图样被投射到纤维板 ( $s_{1,2} s_3$ ) 上并计算出干涉函数。通过傅里叶变换获得



CDF, 其表征了真实空间 ( $r_1, 2r_3$ ) 中的纳米结构, 以及区域尺寸和间距。

[0111] 原子力显微镜 (AFM) 实验: 微结构的 cPEVA 的表面结构的 rTME 的量化是在一 MFP-3D AFM (Asylum Research) 仪器上在 AC 模式下进行的。温度通过一个具有珀尔帖元件的环境控制器 (Asylum Research) 进行控制。加热和冷却的速度是  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 且样品在扫描前在每个温度下保持 10 分钟。一具有约 150KHz 的标准驱动频率的硅悬臂仪 (Olympus OMCL AC200TS-R3) 用于在 AC 模式下扫描的高度图像。尖端半径为 7nm。尖端背面和侧面角度分别是  $35^\circ$  和  $18^\circ$ 。典型的扫描速度是 0.3Hz。为了在接触模式下进行压痕实验, 使用一具有约 300KHz 的标准驱动频率的硅悬臂仪 (Olympus OMCL AC160TS-R3)。尖端半径为 9nm。尖端背面和侧面角度分别是  $35^\circ$  和  $15^\circ$ 。扫描速度是 0.2Hz 且力间距是  $5\ \mu\text{m}$ 。rTME 是通过变形固定效率  $Q_{\text{ef}}$  来量化的, 其是在分离温度  $T_{\text{sep}}$  条件下形状 A 的样品压缩量 ( $\epsilon_A$ ) 与程控后的压缩量或弯曲量 ( $\epsilon_{\text{prog}}$ ) 之间的比值  $Q_{\text{ef}} = \epsilon_A / \epsilon_{\text{prog}}$ , 并且, 可逆压缩量或弯曲量  $\epsilon'_{\text{rev}}$  是由在低温  $T_{\text{low}}$  时形状 B 的样品高度与在分离温度时形状 A 的样品高度的差值与处于形状 A 时的高度或角度的比值  $\epsilon'_{\text{rev}} = (H_A - H_B) / H_A$  or  $\epsilon'_{\text{rev}} = (\theta_A - \theta_B) / \theta_A$ 。

#### [0112] 聚合物

[0113] 共价交联聚 [ 乙烯 - 共 - 醋酸乙烯酯 ] (cPEVA)

[0114] 共价交联聚 [ 乙烯 - 共 - 醋酸乙烯酯 ] (cPEVA) 在本例中作为材料基础, 其含有可结晶化的聚乙烯 PE 链段 ( $T_{\text{trans}} = T_m$ )。醋酸乙烯酯 VA 的重复单元有助于 PE 微晶有一个宽的融化过渡态。另外, 相关的无定型相有助于骨架的弹性形变。共价交联提供了在程控过程中在  $T_{\text{prog}}$  下伸长至  $\epsilon_{\text{ssp}}$  时的形状稳定性, 且这种方法可同时达到致动区域和骨架形成 PE 区域的定向性。

[0115] 通过将 (100-x)g 聚 [ 乙烯 - 共 - 醋酸乙烯酯 ] 和含量在 10wt% (Greenflex ML30, Polimeri Europa, cPEVA10), 20wt% (Elvax460, DuPont, cPEVA20), 31wt% (EVAX3175, DuPont, cPEVA31) 或 35wt% (EVAX150, DuPont, cPEVA35) 的醋酸乙烯酯及 x g ( $x = 0; 0.5; 1.0; 2.0, 5.0$ ) 过氧化二异丙苯 (Sigma-Aldrich) 在一个双螺杆挤出机 (EuroPrismLab, Thermo Fisher Scientific) 上在  $110^\circ\text{C}$  和 50rpm 的条件下进行混合, 制得具有不同单体比例的 cPEVAs。将混合物模压成 1mm 厚的膜然后在  $200^\circ\text{C}$  和 20bar 的条件下交联 25 分钟。

[0116] 共价交联聚乙烯 (cPE) (对比例)

[0117] 通过将 98g 低密度的聚乙烯 (Lupolen 1800H, Lyondell) 和 2g 过氧化二异丙苯混合来制备交联的聚乙烯 cPEd20, 其他条件均同上述制备 cPEVA 的情况。

[0118] 共价交联的嵌段共聚物 (cPCLBA)

[0119] cPCLBA 是关于聚 ( $\epsilon$ -己内酯) 和聚 (丙烯酸丁酯) 的一种共价嵌段共聚物网络。它是通过热引发的聚 ( $\epsilon$ -己内酯) 二异氰酸乙基二甲基丙烯酸酯 (38.8wt%) 和 60.4wt% 的丙烯酸正丁酯 (Sigma-Aldrich) 及 0.8wt% 的 2,2'-偶氮二异丁腈在  $80^\circ\text{C}$  共聚 72 小时而成的。聚 ( $\epsilon$ -己内酯) 二异氰酸乙基二甲基丙烯酸酯是通过参考文献 (Kumar UN, Kratz K, Wagermaier W, Behl M, Lendlein A (2010). J. Mater. Chem. 20 (17):3404-3415) 中描述的聚 ( $\epsilon$ -己内酯) ( $M_n 8, 300\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 和二异氰酸乙基二甲基丙烯酸酯的反应而合成的。cPCLBA 具有一个在  $-63^\circ\text{C}$  的  $T_{g, \text{mix}}$  及一个  $\Delta T_m$ , 该  $\Delta T_m$  的范围时从 5 到  $60^\circ\text{C}$  并在  $50^\circ\text{C}$  时具有峰值。

[0120] 共价交联的嵌段聚合物 (cPCLPCHMA)

[0121] cPCLCHMA 是一种由 85wt% 的聚 ( $\epsilon$ -己内酯) 链段和 15wt% 的聚 (环己基甲基丙烯酸酯) (PCL (85)PCHMA (15)) 链段形成的共价嵌段共聚物网络。它是通过类似上述制备 cPCLBA 时的方法, 将聚 ( $\epsilon$ -己内酯) 二异氰酸乙基二甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸环己酯进行共聚而合成的

[0122] 共价交联聚 [ 乙烯 - 共 - (丙烯酸酯) - 共 - (顺丁烯二酸酐) ] (cPEAEMA)

[0123] 聚 [ 乙烯 - 共 - (丙烯酸酯) - 共 - (顺丁烯二酸酐) ] (PEAEMA) (**Lotader**<sup>®</sup> 5500) 是一种无规三元共聚物, 其含有 77.2wt% 的乙烯、20wt% 的丙烯酸酯和 2.8wt% 的顺丁烯二酸酐。作为一种乙烯的共聚物, 它和其他的乙烯共聚物具有兼容性, 而丙烯酸酯在处理中赋予它柔软性和极性, 且其融化温度在 80°C 左右, 密度是 0.941g·cm<sup>-3</sup>。PEAEMA 中的反应基团是顺丁烯二酸酐, 它将带来对极性和非极性底物以及融化的聚合物都适用的粘合特性。PEAEMA 是使用 2wt% 的过氧化二异丙苯 (DCP) 进行交联的。

[0124] 共价交联的聚 [ 乙烯 - 共 - (甲基丙烯酸) - 共 (甲基丙烯酸缩水甘油酯) ] (cPEMAGMA)

[0125] 聚 [ 乙烯 - 共 - (甲基丙烯酸) - 共 (甲基丙烯酸缩水甘油酯) ] (PEMAGMA) (**Lotader**<sup>®</sup> AX8900) 是一种无规三元共聚物, 其含有约 68wt% 的 PE, 而甲基丙烯酸酯的含量在 24wt%。这里的反应基团是甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA), 它是 8wt%。**Lotader**<sup>®</sup> AX8900 的融化温度是约 65°C 而密度接近 **Lotader**<sup>®</sup> 5500。PEMAGMA 是使用 2wt% 的过氧化二异丙苯 (DCP) 进行交联的。

[0126] 共价交联的聚 [ 乙烯 - 共 - 辛烯 ] 和 HDPE 的混合物 (cPEbEOC)

[0127] 聚 [ 乙烯 - 共 - 辛烯 ] (cPEOC) 是一种乙烯和辛烯的无规共聚物。85wt% 的高密度聚乙烯 (HDPE) 和 15wt% 的 cPEOC 的混合物通过使用 1wt% 或 2wt% 的过氧化二异丙苯进行交联 (cHPEbEOC15d10, cHPEbEOC15d20)。

[0128] 共价交联的聚 ( $\epsilon$ -己内酯) (cPCL)

[0129] 聚 ( $\epsilon$ -己内酯) (cPCL) 是重均分子量为 41000g mol<sup>-1</sup> 及聚合物分散度为 1.73 (通过使用氯仿作为洗脱剂的凝胶渗透色谱法测得), 是从 Perstorp Holding AB (商品名称 **CAPA**<sup>®</sup> 6800, Perstorp, 瑞典) 购买的, 而纯度为 98% 的过氧化二异丙苯 (DCP) 购自 Sigma-Aldrich (圣路易斯, MO, USA), 而乙醇 (96%) 是购自 Berkel AHK (柏林, 德国)。cPCL 是通过两步法制备的。一开始适当地使用溶于乙醇的 2g 的 DCP 涂抹 98g 的 PCL 聚合物颗粒。干燥之后, DCP 涂覆的 PCL 在一个双螺杆挤出机模型 Euro Prism Lab 16mm (Thermo Fisher Scientific Inc., 沃莎姆, MA, USA) 中在 110°C 和旋转速度为 50rpm 的条件下进行混合。第二步中这些制备好的 PCL-DCP 混合物通过一个压缩制模机器 (type 200E, Dr. Collin, 埃贝斯堡, 德国) 在 110°C 下模压成厚度为 1mm 的 2D 薄膜, 然后在 200°C 和 120bar 条件下进行 25 分钟的交联。

[0130] **结果**

[0131] 1、共价交联聚 [ 乙烯 - 共 - 醋酸乙烯酯 ] (cPEVA)

[0132] 图 3b 中, 上图显示了 cPEVA20d20 的 DSC 图, 其具有一个从 25°C ( $T_{m, onset}$ ) 到大约 90°C ( $T_{m, offset}$ ) 的较宽的融化过渡态范围。 $T_{sep}$  使结晶化的 PE 区域分成几何决定区域和致

动区域。当分离温度  $T_{sep}$  选自从 40°C 和 80°C 这样的范围时, 该聚合物被观察到温度记忆现象。表征  $T_{sep}$  下的 cPEVA20d20 的结晶度的第一次 DSC 加热曲线的代表性的标准化的积分显示在图 8 中。

[0133] 在程控循环中, 无定型的 cPEVA 样品在  $T_{prog} = 90^\circ\text{C}$  及伸长率  $\epsilon_{ssp} = 150\%$  条件下进行形变, 在保持应力的条件下冷却至  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$ , 然后加热至  $T_{sep} = 75^\circ\text{C}$ 。图 3a 显示了 cPEVA 在程控循环过程中在不同温度下的分子结构的示意图。在  $T_{prog}$  时聚合物是处在类似橡胶的弹性状态, 而聚合物链是通过用点 ● (图 3a, 右) 来表示的共价交联而互相连接的。在应力下冷却到  $T_{low}$  之后, 所有的 PE 区域都被结晶化 (图 3a, 左)。在  $T_{sep}$ , 外形是由直接结晶化的内部骨架形成区域 SD 来决定的, 而致动区域 AD 是融化的 (图 3a, 中)。可逆的形状变化是通过聚合物中致动区域 AD 中的定向的聚乙烯段在  $T_{low}$  和  $T_{sep}$  之间的结晶化 / 融化来实现的。

[0134] 将 cPEVA 致动器在无应力条件下加热到  $T_{sep}$  及冷却到  $T_{low}$  会带来致动器在形状 B 和形状 A 之间的可逆的形状的转换。cPEVA (cPEVA20d20 使用 20wt% VA 与 2wt% 过氧化二异丙苯交联) 的代表性的致动循环的 DSC 热谱图显示在图 3b, 中。通过加热到  $T_{sep}$ , 可以观察到一个带有一最大峰值的融化峰, 该最大峰值显著地小于样品在全部融化时 (比较图 3b, 上图) 的最大峰值。从 DSC 图中可以看出, 在 cPEVA20d20 样品中, 大约三分之一的 PE 结晶度是位于骨架形成区域 SD 而三分之二是作为致动区域 AD, 这可以看做是该材料的最佳平衡点。

[0135] 图 3b, 下显示了在第一次可逆致动循环中, 伸长率  $\epsilon$  相对于温度  $T$  的函数。通过程控循环而得到的形状 A 具有一个在  $T_{sep}$  时为 61.3% 的伸长率  $\epsilon_A$ 。冷却至温度  $T_{low}$  生成形状 B, 对应于约 73.5% 的  $\epsilon_B$ 。加热到  $T_{sep}$  又会恢复到  $\epsilon_A$ 。

[0136] 形状 A ( $\epsilon_A = 61.3\%$ ) 和形状 B ( $\epsilon_B = 73.5\%$ ) 之间的致动是通过致动温度  $T_{act}$  ( $A \rightarrow B$ ) =  $59 \pm 1^\circ\text{C}$  和  $T_{act}$  ( $B \rightarrow A$ ) =  $69 \pm 1^\circ\text{C}$  来表征的。两个  $T_{act}$  对应于在  $T_{sep} = 75^\circ\text{C}$  和  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$  之间的冷却和加热过程中而得到的结晶化温度 ( $T_c = 55 \pm 3^\circ\text{C}$ ) 和融化 ( $T_m = 68 \pm 3^\circ\text{C}$ ) 温度。

[0137] 带状的 cPEVA (80mmx20mmx0.9mm ; cPEVA20d20) 在  $T_{prog} = 90^\circ\text{C}$  时折叠成类似六角手风琴的形状, 冷却到  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$ , 然后加热到不同的  $T_{sep}$ 。聚合物边缘涂上蓝色以增强对比度。通过冷却到  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$  及加热到不同的  $T_{sep}$ , 这个类似六角手风琴的形状可逆地在一个收紧的类似六角手风琴的形状 (形状 B) 和一个放松的类似六角手风琴的形状 (形状 A) 之间进行转换并显示在图 4 中。这里, 致动的程度及程控后的带状物的  $T_{act}$  可以通过单独改变  $T_{sep}$  而系统地进行调节。

[0138] cPEVA 的温度记忆致动能力通过在  $\Delta T_m$  范围内改变  $T_{sep}$  并使用包含 10 和 20wt% 醋酸乙烯酯 (cPEVA10d20 和 cPEVA20d20) 的组合物而进行了研究。程控参数是  $T_{prog} = 90^\circ\text{C}$  和  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$ 。VA 含量在相对可逆伸长率  $\epsilon'_{rev}$  相对于时间的函数方面的影响显示在图 5a 中 (上 : cPEVA10d20, 下 : cPEVA20d20)。较高的 VA 含量使得  $T_{sep}$  可以在更大的范围内进行变动。对于 cPEVA10d20, 显著的双向 TME 可以在  $T_{sep}$  为 60 ~ 90°C 范围内观察到, 对于 cPEVA20d20, 显著的双向 TME 也可以在  $T_{sep}$  为 40 ~ 80°C 范围内观察到。相对可逆伸长率  $\epsilon'_{rev}$  定量表示了可在可逆循环中发生的形状变化的程度, 且它被定义为是形状 B 和形状 A 的伸长率的差值相对于形状 A 的伸长率的比值。在这些实验中,  $\epsilon'_{rev}$  可以达到 8%, 这取决

于  $T_{sep}$ 。相对地,在较高的  $T_{sep}$  条件下,这些材料都显示了经典的在热胀冷缩现象,此时没有合适的骨架区域出现,而在较低的  $T_{sep}$  条件下,由于相对较高的骨架形成区域的结晶度而阻止了致动。一个额外的,然而也不太重要的,归因于共聚物网络的热胀而对  $\epsilon'_{rev}$  的反向作用,在升高  $T_{sep}$  至  $T_{sep} \geq 80^\circ\text{C}$  时被观察到。

[0139] 对于这两个材料而言,施加的  $T_{sep}$  和得到的  $T_{act}$  之间的相互关系都是近乎线性的,显示在图 5b 中,该图清楚的显示了这两个聚合物网络所具有的出色的温度记忆能力。通过在  $36 \pm 1^\circ\text{C}$  到  $76 \pm 1^\circ\text{C}$  范围内对 cPEVA20d20 的  $T_{sep}$  进行改变,以及在  $55 \pm 1^\circ\text{C}$  到  $87 \pm 1^\circ\text{C}$  的范围内对 cPEVA10d20 的  $T_{sep}$  进行改变,可以系统地调节  $T_{act}$ 。

[0140] 图 5c 显示了在  $T_{sep} = 75^\circ\text{C}$  时无应力条件下的多达 260 次致动循环的长周期研究中的 cPEVA20d20 的伸长率相对于循环次数的图。在第一个 120 次的循环中,在材料发生了伸长率为  $\epsilon_{ssp} = 100\%$  的形变之后,致动作用被测试,在下一个 130 次循环中,  $\epsilon_{ssp} = 150\%$ 。中图显示了双向循环的所有的系列,而插图显示了不同循环次数之后的放大。为了方便阅读,温度的改变仅仅显示在下方的插图中。这个多循环实验证明了 cPEVA 作为可编程的热致动器的可行性,因为它在 250 次循环之后性能没有发生任何改变。

[0141] 为了得到双向的致动,一个具有确定重量含量的无定型区域似乎是有必要的,它通过在基于 PE 的聚合物中加入一种类似醋酸乙烯酯的共聚单体而生成。交联均聚物低密度聚乙烯没有显示出温度记忆致动能力(表 1)。所有研究用到的含有醋酸乙烯酯含量在 10 到 35% 范围内的 cPEVAs,在  $T_{sep}$  在 40 到  $90^\circ\text{C}$  之间都被观察到了明显的温度记忆致动能力,其中发现了  $T_{sep}$  变化的温度间隔随着共聚用单体含量的增加而降低。对温度记忆致动器(TMPA)而言,PEVA 中的交联似乎也是必要的。线性共聚物 PEVA 没有显示出双向致动。在程控过程中施加的宏观形变没有导致致动区域的理想的定向性,因为缺乏致动区域和骨架形成区域之间互相连接用的网点。

[0142] 表 1:醋酸乙烯酯共聚单体和交联剂的含量对 cPEVA 致动能力的影响

[0143]

样品 ID <sup>a</sup>	$\epsilon_{ssp}$ (%)	$T_{sep}$ (°C)	$T_{low}$ (°C)	$Q_{ef}$ (%)	$\epsilon'_{rev}$ (%)
cPEd20	250	95	25	-	-
cPEVA10d20	250	80	25	76 ± 1	6 ± 1
	250	85	25	59 ± 1	8 ± 1
	250	90	25	35 ± 1	6 ± 1
	250	95	25	13 ± 1	-5 ± 1
cPEVA20d20	150	60	25	88 ± 1	4 ± 1
	150	65	25	80 ± 1	5 ± 1
	150	70	25	67 ± 1	6 ± 1
	150	75	25	48 ± 1	7 ± 1
	150	80	25	23 ± 1	6 ± 1
cPEVA20d10	300	75	25	23 ± 1	5 ± 1
cPEVA20d05	300	75	25	72 ± 1	4 ± 1
	300	80	25	50 ± 1	4 ± 1
cPEVA31d20	50	60	0	58 ± 1	6 ± 1
	50	65	0	28 ± 1	6 ± 1
	50	70	0	9 ± 1	1 ± 1

[0144]

cPEVA35d20	50	50	0	64 ± 1	5 ± 1
	50	55	0	41 ± 1	5 ± 1
	50	60	0	21 ± 1	2 ± 1

[0145] <sup>a</sup> cPEd20: 交联低密度聚乙烯, cPEVAXXdYY 交联聚 [ 乙烯 - 共 -( 醋酸乙烯酯 ) ], 其中 XX 表示醋酸乙烯酯的重量百分比 wt%, 且 YY 表示交联用的过氧化二异丙苯的重量百分比 wt% x10, 例如 d20 表示 2.0wt% 过氧化二异丙苯。

[0146] 原位广角 X- 射线散射 (WAXS) 和小角 X- 射线散射 (SAXS) 测量是用来检测在热控致动中的 cPEVA20d20 的纳米尺度内的结构变化的 ( 图 6a, b)。在  $T_{sep}$  下得到的各向异性的散射图样可以单独归结于结晶性的骨架 PE 区域, 而在各向异性的 WAXS 衍射图样中 ( 图 6a), 定向性变得很明显。得到的 SAXS 数据显示这些薄片的方向正交于宏观形变的方向 ( 图 6b)。这里, 对在  $\epsilon_{ssp} = 150\%$  条件下进行程控的 cPEVA 测得的在  $T_{sep}$  下长周期的  $L(T_{sep}) = 15.4\text{nm}$ ; 而在  $T_{low}$  时测得长周期  $L(T_{low}) = 11.4\text{nm}$ 。在经过  $\epsilon_{ssp} = 100\%$  的再次程控之后, 样品显示出  $L(T_{sep}) = 16.1\text{nm}$  及  $L(T_{low}) = 13.1\text{nm}$ 。根据目前的模型, 致动过程中的宏观形变应该会通过长周期的变化在纳米尺寸上有所反映。基于在  $T_{sep}$  ( $\epsilon_{ssp} = 150\%$ ) 下实验得到的数据及冷却到  $T_{low}$  过程中的长度和结晶度的宏观变化, 在  $T_{low}$  下的长周期的预测值可被推算为是  $L(T_{low}) = 10.7\text{nm}$ , 这个值和实验结果有很好的一致性。

[0147] 图 7 显示了两个用 cPEVA 制成的可程控致动器的示例, 这里关于致动器的示意图画在了左边而真实致动器的照片放在了右边。图 7a 显示了一个可程控的采用 cPEVA 制作的百叶窗, 其具有三个薄片, 在程控后可以通过加热关闭并在冷却时打开。图 7b 显示了一个被六角手风琴形状的 cPEVA 驱动原件所驱动的热机, 它会将其上附加的齿条在加热到  $T_{sep}$  时向前移动而在冷却到  $T_{low}$  时向后移动, 而它和齿轮的接触压力是通过另一个类似六角手风琴形状的 cPEVA 所控制。通过冷却到  $T_{low}$  这个手风琴收缩并导致在齿条上施加一个较小

的压力使驱动原件也收缩。驱动原件上折叠的次数决定了向前移动的距离。这样,齿轮的旋转速度可以通过驱动原件的程控来进行调节。数字显示了致动循环的循环次数。图 7 中显示的所有试验的参数为:  $T_{\text{prog}} = 90^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{sep}} = 75^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{low}} = 25^\circ\text{C}$ 。另一个潜在的应用方向是热控幕墙,其可以在可调节的应用温度范围内提供自控的遮光作用。

#### [0148] 2、共价交联的嵌段共聚物 cPCLBA

[0149] 目前设计一个温度记忆聚合物致动器的概念的普适性同样在一种共价交联的嵌段共聚物 cPCLBA 也能得到体现,这里  $\epsilon$ -己内酯 (PCL) 链段通过聚(正丁基丙烯酸酯)链段进行内部的连接(图 9)。PCL 区域提供了一个在 5 和  $60^\circ\text{C}$  范围内的  $\Delta T_m$ ,它可用于骨架形成区域 (SD) 和致动区域 (AD),而含有无定型的聚(正丁基丙烯酸酯)的区域确保材料的弹性。在热机械循环测试中 cPCLBA 可以表现出显著的温度记忆致动能力。通过在  $\epsilon_{\text{ssp}} = 150\%$  和  $T_{\text{prog}} = 60^\circ\text{C}$  下的程控,冷却至  $T_{\text{low}} = 10^\circ\text{C}$  及加热到  $T_{\text{sep}} = 45^\circ\text{C}$ ,材料可以在具有  $\epsilon_A = 22\%$  的形状 A 和具有  $\epsilon_A = 42\%$  的形状 B 之间进行可逆的转换(图 9a)。通过在 40 和  $50^\circ\text{C}$  之间改变  $T_{\text{sep}}$ ,致动温度可以在  $22 \pm 1$  和  $43 \pm 1^\circ\text{C}$  的范围内进行调节(图 9d),此时测得  $\epsilon'_{\text{rev}}$  升至 19%(图 9c)。

[0150] 在另一使用 cPCLBA 的实验中,这种材料的带状物在  $T_{\text{prog}} = 60^\circ\text{C}$  的条件下形变为一个类似六角手风琴的形状,然后在冰水中冷却到  $T_{\text{low}} = 0^\circ\text{C}$ ,在无应力条件下加热到  $T_{\text{sep}} = 43^\circ\text{C}$ 。在后续的可逆循环中,可逆的形状变化是在介于  $T_{\text{sep}} = 43^\circ\text{C}$  时的平板形和  $T_{\text{low}} = 0^\circ\text{C}$  时的类似六角手风琴的形状之间进行变换的,显示在图 9b 中 ( $T_{\text{low}}$  时的图像是在室温下记录的)。

#### [0151] 3、共价交联的嵌段共聚物 (cPCLPCHMA)

[0152] rTME 也可以在含有聚(己内酯)链段和聚(环己基甲基丙烯酸酯)链段的嵌段共聚物网络 cPCLPCHMA 上表现出来,见图 10。在这个系统中,可结晶的 PCL 链段是既作为骨架又作为致动区域的。

#### [0153] 4、共价交联的 HDPE 和聚[乙烯-共辛烯]的混合物

[0154] 高密度聚乙烯 HDPE 和无规共聚物聚[乙烯-共-辛烯]的共价交联混合物 cHPEbEOC 同样显示出 rTME。图 11a 和 b 显示了网络中使用 1wt% 和 2wt% 的过氧化二异丙苯来交联时,各自对应的拉伸率相对于时间的图。和预期的一样,具有较高交联密度的网络的致动程度也更大。

[0155] 表 2:交联剂含量对交联混合物 HDPE 的致动能力的影响

[0156]

样品 ID <sup>a</sup>	$\epsilon_{\text{ssp}}$ (%)	$T_{\text{sep}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{low}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$Q_{\text{ef}}$ (%)	$\epsilon'_{\text{rev}}$ (%)
cHPEbEOC15d20	500	100	25	$58 \pm 1$	$15 \pm 1$
	500	110	25	$36 \pm 1$	$19 \pm 1$
	500	120	25	$12 \pm 1$	$-5 \pm 1$
cHPEbEOC15d10	500	100	25	$82 \pm 1$	$5 \pm 1$
	500	110	25	$69 \pm 1$	$6 \pm 1$
	500	120	25	$39 \pm 1$	$0 \pm 1$

[0157] <sup>a</sup> cHPEbEOC15dXX: 高密度聚乙烯和 15wt% 的聚(乙烯-共-辛烯)的交联混合物 dXX 表示过氧化二异丙苯在交联中的重量含量 X. X wt%。

[0158] 5、cPEMAGMA 及其和 PCL 的混合物

[0159] 对共价交联的聚[乙烯-共-(甲基丙烯酸酯)-共-(甲基丙烯酸缩水甘油酯)]cPEMAGMA 及其与聚( $\epsilon$ -己内酯)PCL 的交联混合物进行了单独的研究。在  $\epsilon_{ssp} = 200\%$ ,  $T_{prog} = 85^\circ\text{C}$  和  $T_{low,fix} = -10^\circ\text{C}$  条件下进行程控之后, cPEMAGMA 的均聚物网络可以可逆的在  $T_{sep} = 60^\circ\text{C}$  下  $\epsilon_A = 82\%$  和  $T_{low} = 10^\circ\text{C}$  下  $\epsilon_B = 91\%$  之间进行转换(图 12a, b)。

[0160] 在  $\epsilon_{ssp} = 400\%$ ,  $T_{prog} = 90^\circ\text{C}$  和  $T_{low,fix} = -10^\circ\text{C}$  条件下 PEMAGMA 和 PCL 的交联混合物在程控之后, 也会表现出在  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$  和  $T_{sep} = 70^\circ\text{C}$  (图 12c, d) 或  $T_{sep} = 60^\circ\text{C}$  (图 12e, f) 的温度变换时的各自的可逆的双向形变。

[0161] 这些测试的结果显示在表 3 中。

[0162] 6、cPEAEMA 及其和 PCL 的混合物

[0163] 对共价交联的聚[乙烯-共-(丙烯酸酯)-共-(顺丁烯二酸酐)]cPEAEMA 及其与聚( $\epsilon$ -己内酯)PCL 的交联混合物进行了单独的研究。在  $\epsilon_{ssp} = 400\%$ ,  $T_{prog} = 90^\circ\text{C}$  和  $T_{low,fix} = -10^\circ\text{C}$  条件下进行程控之后, cPEAEMA 的均聚物网络可以可逆的在  $T_{sep} = 70^\circ\text{C}$  下  $\epsilon_A = 256\%$  和  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$  下  $\epsilon_B = 302\%$  之间进行转换(图 13a, b)。

[0164] 在  $\epsilon_{ssp} = 400\%$ ,  $T_{prog} = 90^\circ\text{C}$  和  $T_{low,fix} = -10^\circ\text{C}$  条件下 PEAEMA 和 PCL 的交联混合物在程控之后, 也会表现出在  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$  和  $T_{sep} = 70^\circ\text{C}$  (图 13c, d) 或  $T_{sep} = 60^\circ\text{C}$  (图 13e, f) 的温度变换时的各自的可逆的双向形变。

[0165] 这些测试的结果显示在表 3 中。

[0166] 7、cPEVA 及其和 PCL 的混合物

[0167] 对共价交联的聚[乙烯-共-醋酸乙烯酯)]cPEVA 及其与聚( $\epsilon$ -己内酯)PCL 的交联混合物进行了单独的研究。在  $\epsilon_{ssp} = 150\%$ ,  $T_{prog} = 90^\circ\text{C}$  和  $T_{low,fix} = 0^\circ\text{C}$  条件下进行程控之后, cPEVA 的均聚物网络可以可逆的在  $T_{sep} = 70^\circ\text{C}$  下  $\epsilon_A = 124\%$  和  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$  下  $\epsilon_B = 136\%$  之间进行转换(图 14a, b)。

[0168] 在  $\epsilon_{ssp} = 250\%$ ,  $T_{prog} = 90^\circ\text{C}$  和  $T_{low,fix} = -10^\circ\text{C}$  条件下 PEVA 和 PCL 的交联混合物在程控之后, 也会表现出在  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$  和  $T_{sep} = 70^\circ\text{C}$  (图 14c, d) 或  $T_{sep} = 60^\circ\text{C}$  (图 14e, f) 的温度变换时的各自的可逆的双向形变。

[0169] 表 3: cPEMAGMA、cPEAEMA 和 cPEVA 及它们和 PCL 的混合物在循环的热机械测试中的致动幅度和恢复幅度

[0170]

聚合物	$\epsilon_{ssp}$ (%)	$T_{prog}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{low,fix}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{sep}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{low}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\epsilon_A$ (%)	$\epsilon_B$ (%)
cPEMAGMA	200	85	-10	60	10	82	91
c(PEMAGMA/PCL)	400	90	-10	70	25	35	39
c(PEMAGMA/PCL)	400	90	-10	60	25	93	107
cPEAEMA	400	90	-10	70	25	256	302
c(PEAEMA/PCL)	400	90	-10	70	25	135	151
c(PEAEMA/PCL)	400	90	-10	60	25	204	231
cPEVA	150	90	0	70	25	124	136
c(PEVA/PCL)	250	90	-10	70	25	104	119
c(PEVA/PCL)	250	90	-10	60	25	142	168

[0171]

聚合物	$\epsilon_{\text{sep}}$ (%)	$T_{\text{act}}(\text{A} \rightarrow \text{B})$ (°C)	$T_{\text{act}}(\text{B} \rightarrow \text{A})$ (°C)	$R_{\text{act}}$ (%)	$R_{\text{rev}}$ (%)
cPEMAGMA	80	35±1	52±1	10±1	124±3
c(PEMAGMA/PCL)	32	39±1	59±1	12±1.5	172±5
c(PEMAGMA/PCL)	89	41±1	58±1	15±1.2	125±4
cPEAEMA	255	45±1	63±1	17±1.8	102±3
c(PEAEMA/PCL)	131	42±1	58±1	12±0.5	128±4
c(PEAEMA/PCL)	201	44±1	58±1	13±1	110±3
cPEVA	124	51±1	66±1	10±0.3	100±1
c(PEVA/PCL)	102	43±1	59±1	14±0.5	112±5
c(PEVA/PCL)	145	45±1	59±1	18±0.5	85±3

[0172]  $\epsilon_{\text{ssp}}$ : 程控循环中的伸长率,  $T_{\text{prog}}$ : 程控温度,  $T_{\text{low, fix}}$ : 程控循环中的固定温度;  $T_{\text{sep}}$ : 双向循环中的分离温度  $T_{\text{low}}$ : 双向循环中的低温;  $\epsilon_{\text{A}}$ : 在  $T_{\text{sep}}$  时的伸长率;  $\epsilon_{\text{B}}$ : 在  $T_{\text{low}}$  时的伸长率,  $T_{\text{act}}(\text{A} \rightarrow \text{B})$ : 冷却时的致动温度,  $T_{\text{act}}(\text{B} \rightarrow \text{A})$ : 加热时的致动温度,  $R_{\text{act}}$ : 冷却时的致动幅度,  $R_{\text{rev}}$ : 加热时的致动幅度

[0173] 8、用于制备双向 TME 致动器的整合的在线挤出工艺

[0174] 建立了一个全新的生产工艺,其可以在一个整合的在线挤出工艺中实现具有可逆双向温度记忆效应的共价交联聚合物致动器的制备。这个工艺可以实现在不同温度下的程控,包括冷拉,及实现不同的应变比。所研究的材料可以被加工成不同尺寸的薄膜或纤维或管状的形式。依据优选实施例的在线工艺的装置组合显示在图 15 中。在线工艺所使用的部件首先包括一个具有加热区 (1) 的双螺杆挤出器,在这里材料被融化。在一至两个后续的固化区 (2) 和 (4) 中,材料通过 UV 辐射、温度、电子束和 / 或伽马射线的方式进行固化。一系列的牵引装置 (3), (5), (7) 在程控过程中相对于挤压速度调节出想要的材料拉伸比 ( $\lambda$ ) 以便获得理想的拉伸率 ( $\epsilon_{\text{ssp}}$ )。第一加热 / 冷却区 (6) 使材料达到程控温度  $T_{\text{prog}}$ , 而第二冷却区 (8) 使材料冷却到环境温度。另一个包含绕卷轴的牵引装置 (9) (缠绕机) 被用来收集生成的薄膜状、纤维状及导管状的材料。这样 TME 致动器被制成是无尽头的薄膜状、纤维状或管状结构。可选地,剪切设备取代牵引装置 (9) 则可以剪裁这些无尽头的材料以制成想要的预切开部分。

[0175] 9、cPEVA 单纤维丝的制备

[0176] 将聚(乙烯-共-醋酸乙烯酯)(PEVA)、作为交联剂的三烯丙基异氰脲酸酯(TIAC)及作为光引发剂的二苯甲酮(BP)的混合物喂入挤出机中,如图 15 所示,并制成丝。这些丝经 UV 辐射(在第一固化区(2)中 50% UV 强度(相对于最大的 UV 强度输出值),及在第二固化区(4)中 85% UV 强度下)从而产生共价交联的纤维状 cPEVA。UV 辐射被整合在挤出工艺中,同样地,通过在不同温度  $T_{\text{prog}}$  下拉伸至延展率( $\lambda = l/L$ , 其中  $l$  = 最终长度及  $L$  = 原始长度)实现 cPEVA 单丝的 rTME 功能化也被整合其中。在 rTME 功能化过程中使用了两个不同的程控温度:

[0177] 1)  $T_{\text{prog}} \geq T_{\text{trans, offset}} = 110^\circ\text{C}$

[0178] 2)  $T_{\text{prog}} \leq T_{\text{trans, onset}} = 25^\circ\text{C}$  (冷拉),

[0179]  $\lambda$  在从  $\lambda = 1.2$  到  $\lambda = 2.8$  的范围内进行变化。关于 cPEVA 单纤维丝的特征的



表征的细节（在 100 份聚合物的基础上,1 份重量份的 TIAC,1 份重量份的 BP）如下：

- [0180] ● 交联密度 : $245\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- [0181] ●  $M_c$ : $4.07\text{Kg/mol}$
- [0182] ● 产品直径 : $0.662\text{mm}$
- [0183] ● 收缩直径 : $0.782\text{mm}$
- [0184] ● 凝胶含量  $t$ : $89\%$
- [0185] ● E- 模量 : $19.00 \pm 0.06\text{MPa}$
- [0186] ● 拉伸强度 : $25.34 \pm 1.34\text{MPa}$
- [0187] ● 在  $100^\circ\text{C}$  下的收缩率 : $38\%$
- [0188] ● 断裂伸长率 : $800 \pm 53\%$

[0189] 在一个示范例中,不同程控条件 ( $T_{\text{prog}} = 25^\circ\text{C}$  或  $T_{\text{prog}} = 110^\circ\text{C}$ ) 下的 cPEVA 单丝的两端被水平固定在一个可以温控的室里。然后该室的温度在反复的加热-冷却循环中被控制在  $T_{\text{low}} = 25^\circ\text{C}$  和不同的  $T_{\text{sep}} = 40, 50, 60, 70$  或  $80^\circ\text{C}$  之间改变。而此时 cPEVA 纤维可逆地在  $25^\circ\text{C}$  下偏转,并在  $T_{\text{sep}}$  下收缩。rTME 性能通过在  $T_{\text{sep}}$  下的形状 B 的应变和在  $T_{\text{low}}$  下的形状 A 的应变的差值  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{low}} - \epsilon_{\text{high}}$  或可逆应变  $\epsilon_{\text{rev}} = (\epsilon_{\text{low}} - \epsilon_{\text{high}}) / \epsilon_{\text{high}}$  来表征,也可以是通过在  $T_{\text{act}}$  ( $A \rightarrow B$ ) 加热过程和  $T_{\text{act}}$  ( $B \rightarrow A$ ) 冷却过程中的致动温度来表征。

[0190] 在图 16a 中显示了 cPEVA 单丝 ( $T_{\text{prog}} = 25^\circ\text{C}$ ) 在冷拉伸下的可逆形变循环中的应变-时间图,而此时  $T_{\text{low}} = 25^\circ\text{C}$  是保持恒定不变的,且  $T_{\text{sep}}$  后续从 40 到 50 到 60 到 70 到  $80^\circ\text{C}$  不断增加。这里  $\Delta \epsilon$  被发现随着反复的加热-冷却循环中  $T_{\text{sep}}$  的增加,从 1.5% 升到 6%。在  $T_{\text{sep}}$  下,在升温  $T_{\text{act}}$  ( $A \rightarrow B$ ) =  $52^\circ\text{C}$  和冷却  $T_{\text{act}}$  ( $B \rightarrow A$ ) =  $62^\circ\text{C}$  的过程中的致动温度,是通过在对应的应变-温度图 (图 16b) 中的转折点得到的。

[0191] 在  $T_{\text{prog}} = 25^\circ\text{C}$  (图 17a) 和  $T_{\text{prog}} = 110^\circ\text{C}$  (图 17b) 条件下进行功能化的 cPEVA 单丝的可逆应变 ( $\epsilon_{\text{rev}}$ ) 对于拉伸率 ( $\lambda$ ) 的相关性,显示出当  $T_{\text{sep}}$  是固定值时,应变会随着  $\lambda$  的增加而有轻微的增大,以及当  $T_{\text{sep}}$  从 40 增大到  $80^\circ\text{C}$  时,应变  $\epsilon_{\text{rev}}$  的值在大约 35 到 15% 范围内有显著增大。

[0192] 10、在  $T_{\text{prog}} \geq T_{\text{trans,offset}}$  时的程控的 cPEVA 和在  $T_{\text{prog}} \leq T_{\text{trans,onset}}$  时的冷拉的 cPEVA 的对比

[0193] 将通过 2wt% 的过氧化二异丙苯作为交联剂热交联得到的共价交联的聚(乙烯-共-醋酸乙烯酯)制成薄膜 (cPEVA20d20)。薄膜的程控是通过采用大于过渡态温区的程控温度  $T_{\text{prog}} \geq T_{\text{trans,offset}}$ ,也就是  $110^\circ\text{C}$  下,拉伸至 150%,或者是通过采用小于过渡态温区的程控温度  $T_{\text{prog}} \leq T_{\text{trans,onset}}$ ,也就是  $25^\circ\text{C}$  下,冷拉并拉伸至 400% (或 1000%) 而进行的,并以此来获得 rTME。在这两种情况下,形变是单轴的延长。在这两个程控方法下,在后续的致动循环中,得到了一个可比的可逆拉伸率  $\epsilon_{\text{rev}} = 15\%$ 。当冷拉程序中的拉伸率是 1000% 时,会得到一个约 30% 的更高的可逆应变 (见图 9)。

[0194] 在可逆加热至  $T_{\text{sep}}$  及冷却至  $T_{\text{low}}$  的过程中使用原位小角 X-射线散射 (SAXS),会发现使用冷拉方式程控的 cPEVA 体系和在高温  $110^\circ\text{C}$  下程控的样品相比具有不同的晶体结构,这从散射图样 (图 18, 上) 的特征值差异及对应的强度图 (图 18, 下) 上反映出来。两个强反射位于沿着纤维轴 ( $s_3$ ) 的形变的方向上。在  $110^\circ\text{C}$  下形变的样品的反射是较尖锐的,而且比冷拉后的样品的反射要明显的多,冷拉后样品的反射横向变宽且有一个镰刀一样的

外形。因此冷拉至 400% 伸长率会在 bSME 循环中产生比在 110°C 下程控的样品,在横向上更窄且更少定向的结构。

[0195] 整合相对于  $s_3$  的形变场强度的方向上的反射可以描绘出长周期的特征,也就是说,结晶区域之间的间距,其在  $T_{sep} = 75^\circ\text{C}$  时比在  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$  时更大,因为最大峰值位于倒晶格空间的较小值的区域。这是由于在 75°C 下的融化区域(在 25°C 为结晶状)导致了微晶之间的空洞,以及长周期的增大。值得注意的是,尽管由于收缩可以减小间距,样品的收缩抵消了这个效果,这个差别依然是可见的。在  $T_{sep} = 75^\circ\text{C}$  下冷拉的样品的峰强度比在 110°C 下程控的样品的小,表明出现的微晶体较少。因此在 25°C 下的形变减小了晶体的平均尺寸,且晶体在更低的温度下融化,也因此而导致在 75°C 下出现的晶体较少。

[0196] 11、在  $T_{trans, onset} \leq T_{prog} \leq T_{trans, offset}$  时的程控的 cPEVA 和在  $T_{prog} \leq T_{trans, onset}$  时的冷拉的 cPEVA 的对比

[0197] 将通过在 2wt% 的过氧化二异丙苯作为交联剂热交联得到的共价交联的聚(乙烯-共-醋酸乙烯酯)制成薄膜(cPEVA20d20)。薄膜的程控是通过在过渡态温区内  $T_{trans, onset} \leq T_{prog} \leq T_{trans, offset}$  的程控温度下,也就是在 45, 60, 65, 75 及 90°C 下,拉伸至 150%,或者是通过在  $T_{prog} \leq T_{trans, onset}$ , 也就是 25°C 下的冷拉并拉伸至 150% 而进行的,并以此来获得 rTME。在这两种情况下,形变是单轴的延长。在  $T_{low} = 25^\circ\text{C}$  及  $T_{sep} = 75^\circ\text{C}$  下研究了 rTME。

[0198] 对  $T_{prog} = 25^\circ\text{C}$  和  $\epsilon_{ssp} = \epsilon_{prog} = 150\%$  条件下的冷拉样品而言,常规的热膨胀行为(即在加热时应变大,冷却时应变小)被观察到,而没有观察到 rTME,而在更高的程控温度 45, 60, 65, 75 及 90°C 下进行程控的样品表现出显著的 rTME,其中可逆应变也会随着  $T_{prog}$  的增大而增加(图 20)。这些结果清楚地表明了为了获得 rTME, PE 晶体的最小程度的定向性是有必要的,该程度通过冷拉程序( $T_{prog} = 25^\circ\text{C}$ )中所施加的拉伸率( $\epsilon_{prog}$ )来表征。在这个具体的例子中, $\epsilon_{prog} = 150\%$  还是不够的,要想观察到明显的 rTME,冷拉的 cPEVA20d20 需要在  $\epsilon_{prog} = 400\%$  或 1000% (也可参见前面部分)的条件下才能达到。在表 4 中列出了不同程控温度下的可逆应变。

[0199] 表 4: 程控温度对交联的 cPEVA(cPEVA20d20) 的致动能力的影响

[0200]

$\epsilon_{ssp}$ (%)	$T_{sep}$ (°C)	$T_{low}$ (°C)	$T_{prog}$ (°C)	$\epsilon'_{rev}$ (%)
150	75	25	25	-0.6
150	75	25	45	1.1
150	75	25	60	3.4
150	75	25	65	5.5
150	75	25	75	10.9
150	75	25	90	7.9

[0201]

[0202] 12、cPCL 的可逆的致动能力

[0203] 通过用 2wt% 的 DCP 对线性的(热塑性的)PCL 进行交联制成 cPCL。PCL 的聚合物网络表现出凝胶含量 G 为  $70 \pm 2\%$  且膨胀率 Q 为  $5650 \pm 15\%$ 。DSC 实验显示出一个从  $T_{m, onset} = 35^\circ\text{C}$  到  $T_{m, offset} = 65^\circ\text{C}$  的融化温度间隔  $\Delta T_m = 30^\circ\text{C}$ 。cPCL 表现出  $57 \pm 1^\circ\text{C}$  的融化温度

( $T_m$ ) 峰值及  $18 \pm 1^\circ\text{C}$  的结晶化温度 ( $T_c$ ) 峰值 (图 21a)。cPCL 在环境温度下的拉伸实验中表现出杨氏模量  $E = 1.15 \pm 0.1 \text{ MPa}$  及在  $\varepsilon_b 790 \pm 30\%$  时的伸长断裂 (图 21c)。另外, 在  $95^\circ\text{C}$  下的应力-应变曲线通过 Mooney-Rivlin 法进行了分析, 并得到了折算应力和拉伸比的倒数之间相应的关系图 (图 21d)。计算所得的 C2 值被发现比 C1 值明显高很多, 这表明交联网络的机械强度是由物理交联来主导的。使用 2wt% DCP 的 cPCL 表现交联密度在约  $v_c \approx 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  且分子量在约  $M_c \approx 1.09 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

[0204] rTME 的定量化通过在一个两步的程序进行, 该程序包括在  $T_{\text{prog}} = 90^\circ\text{C}$  且  $\varepsilon_{\text{prog}} = 400\%$  (or  $600\%$ ) 下的程控, 及在可逆循环中施加在 cPCL 的  $\Delta T_m$  范围内的不同的  $T_{\text{sep}}$  ( $T_{\text{sep}} = 60^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$  及  $50^\circ\text{C}$ ), 且  $T_{\text{low}}$  是  $10^\circ\text{C}$  (图 22a)。在图 22b 中, 将第二次可逆循环中的应变对温度作图, 以便从  $\varepsilon-T$  图的转折点得到致动 (冷却) 过程中的特征转变温度  $T_{\text{sw,act}}$  (A  $\rightarrow$  B) 及恢复 (加热) 过程中的  $T_{\text{sw,rec}}$  (B  $\rightarrow$  A)。cPCL 表现出其特征转变温度为  $T_{\text{sw,act}}$  (A  $\rightarrow$  B) =  $49 \pm 1^\circ\text{C}$  及  $T_{\text{sw,rec}}$  (B  $\rightarrow$  A) =  $58 \pm 1^\circ\text{C}$ 。在  $T_{\text{sep}} = 60^\circ\text{C}$  观察到  $\varepsilon'_{\text{rev}}$  的最大值  $\varepsilon'_{\text{rev}} = 16 \pm 2\%$ , 而明显较低的  $\varepsilon'_{\text{rev}} = 4\%$  ( $T_{\text{sep}} = 55^\circ\text{C}$ ) 及  $\varepsilon'_{\text{rev}} = 1\%$  ( $T_{\text{sep}} = 50^\circ\text{C}$ ) 在较低的  $T_{\text{sep}}$  下被观察到 (图 22c)。另外, 当  $\varepsilon_{\text{prog}} = 400\%$  被增大到  $600\%$  时会实现  $\varepsilon'_{\text{rev}}$  的增大 (图 22d)。

[0205] 为了给独立的 rTME 进行定量化, 进行了弯曲实验。最开始是直的 cPCL 测试样本在完全无定型状态下于水浴中  $T_{\text{prog}} = 90^\circ\text{C}$  下被弯成  $180^\circ$  (即发夹状的形状)。为了使形变样品固定下来, 将测试样本转移到一个温度为  $5^\circ\text{C}$  的水浴中且保持形变应力不变。循环的可逆形变通过反复将程控后的样品置于  $T_{\text{high}} = 50^\circ\text{C}$  的水浴中 (形状 A) 及  $T_{\text{low}} = 5^\circ\text{C}$  的水浴中 (形状 B) 中来实现。通过照相机对每个可逆的形变进行拍照, 每个循环单独一张照片。在  $\theta (T_{\text{low}}) = 65^\circ$  (形状 B) 和  $\theta (T_{\text{high}}) = 100^\circ$  (形状 A) 之间的弯曲角度的变化可以被观察到, 该变化相当于一在角度 ( $\theta'$ ) 中的  $35^\circ$  的可逆变化 (见图. 23)。这个角度变化的可逆性是通过在水浴中 6-8 次连续的加热-冷却循环来实现, 而且样本可逆地改变其形状而不会忘记任何一个形状。而且角度的可逆变化通过将它被初始弯曲角所除而进行归一化以得到相对改变值为  $19\%$ 。

[0206] 13、微结构的 cPEVA 表面的可逆的致动能力

[0207] 微结构的 cPEVA 薄膜通过具有高 (H) 为  $10 \mu\text{m}$  和直径 (D) 为  $10 \mu\text{m}$  的圆柱形洞的排列的一 PDMS 模具制成, 其中使用 2wt% 的过氧化二异丙苯 (DCP) 进行的 PEVA 的热交联是在 PDMS 模板上进行的 (也可见方法部分)。微结构的 cPEVA 样品通过在  $70^\circ\text{C}$  下的垂直压缩进行程控并在  $0^\circ\text{C}$  进行固定。微结构的 cPEVA 表面的制备以及程控过程的示意图分别见图 24a 和 b。

[0208] 为了研究 rTME, 采用了不同的分离温度  $T_{\text{sep}} = 50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ , 和  $80^\circ\text{C}$ , 而  $T_{\text{low}}$  保持在  $20^\circ\text{C}$ 。在将分离温度升高为下一个更高的分离温度前, 在每个分离温度  $T_{\text{sep}}$  下进行三个可逆循环 (见图 25a, b)。不同温度下的单圆柱体的高度的变化通过在 AC 模式下的 AFM 实验而进行检测。

[0209] 在这些实验中发现, 恢复高度 (图 25b), 以及单圆柱体的可逆的高度变化 (图 25c) 随着  $T_{\text{sep}}$  从  $50^\circ\text{C}$  升高到  $80^\circ\text{C}$  而从  $0.2 \mu\text{m}$  增大到  $0.8 \mu\text{m}$ 。微结构的 cPEVA 薄膜表现出在  $50^\circ\text{C}$  下的  $\varepsilon_{\text{rev}}$  达到  $15\%$  的可逆应变, 就像它们所对应的拉长的宏观副本一样。

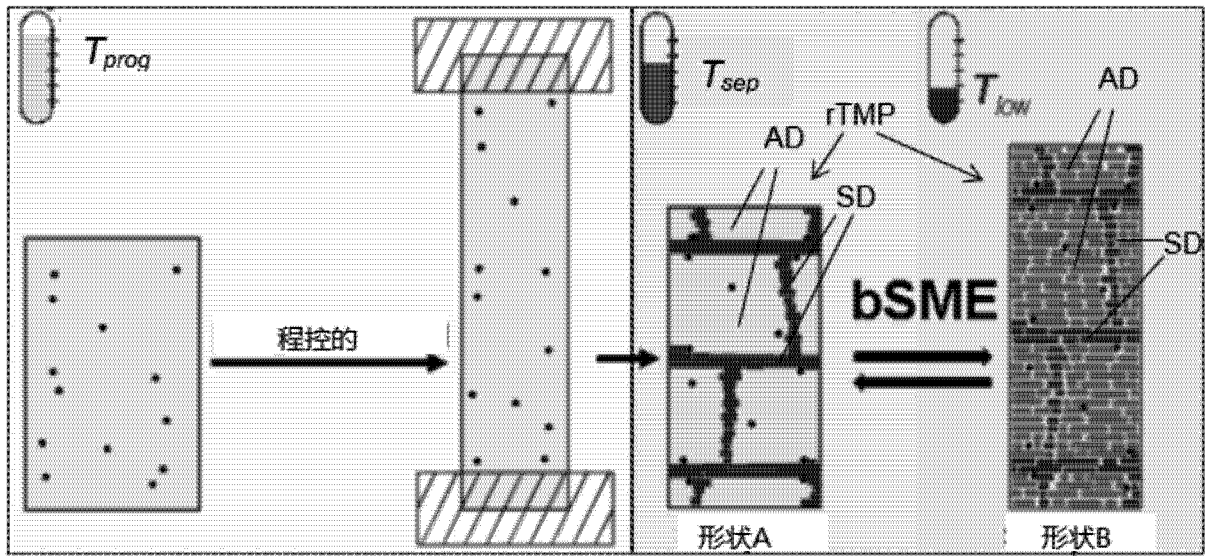


图 1

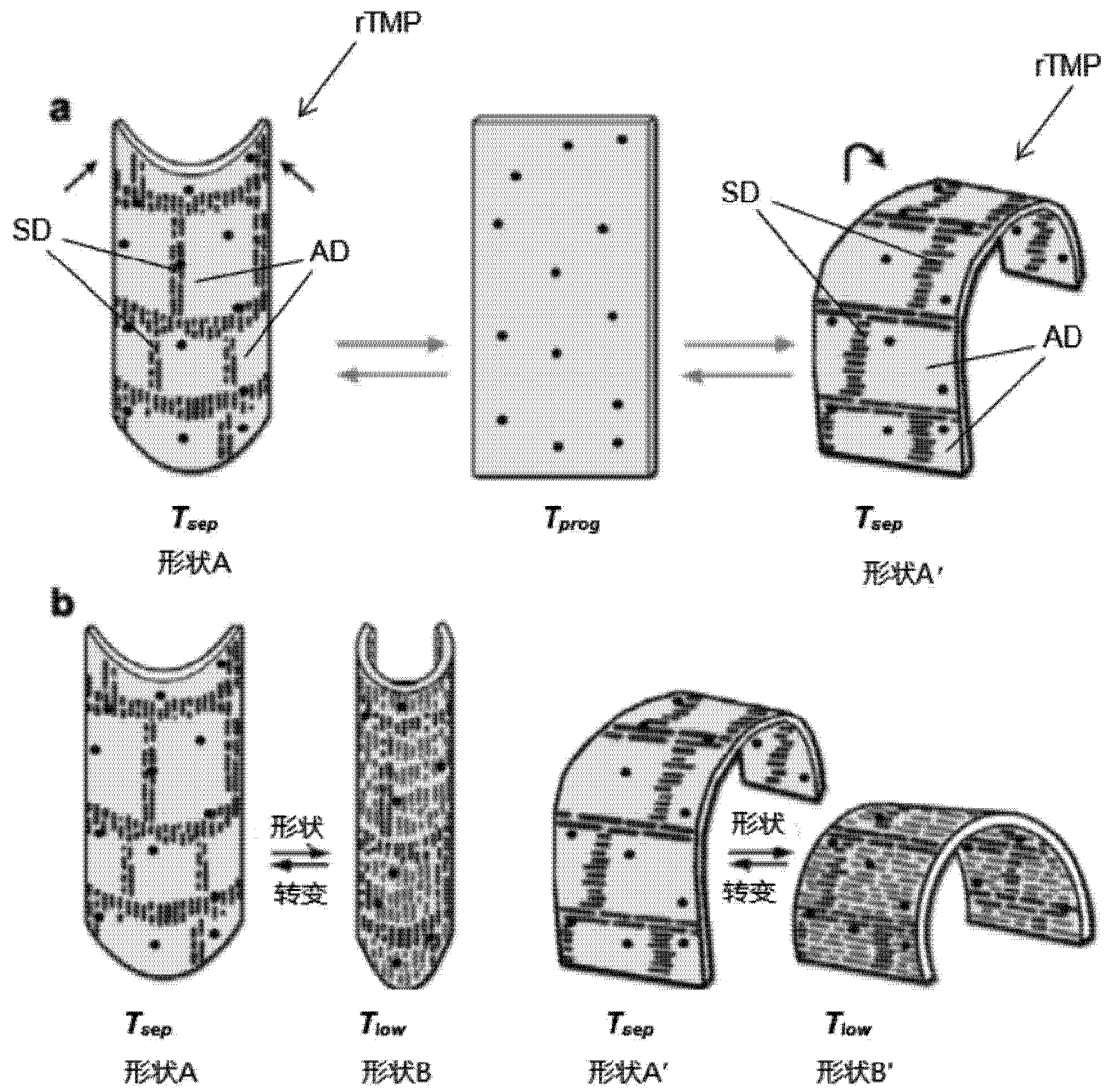


图 2

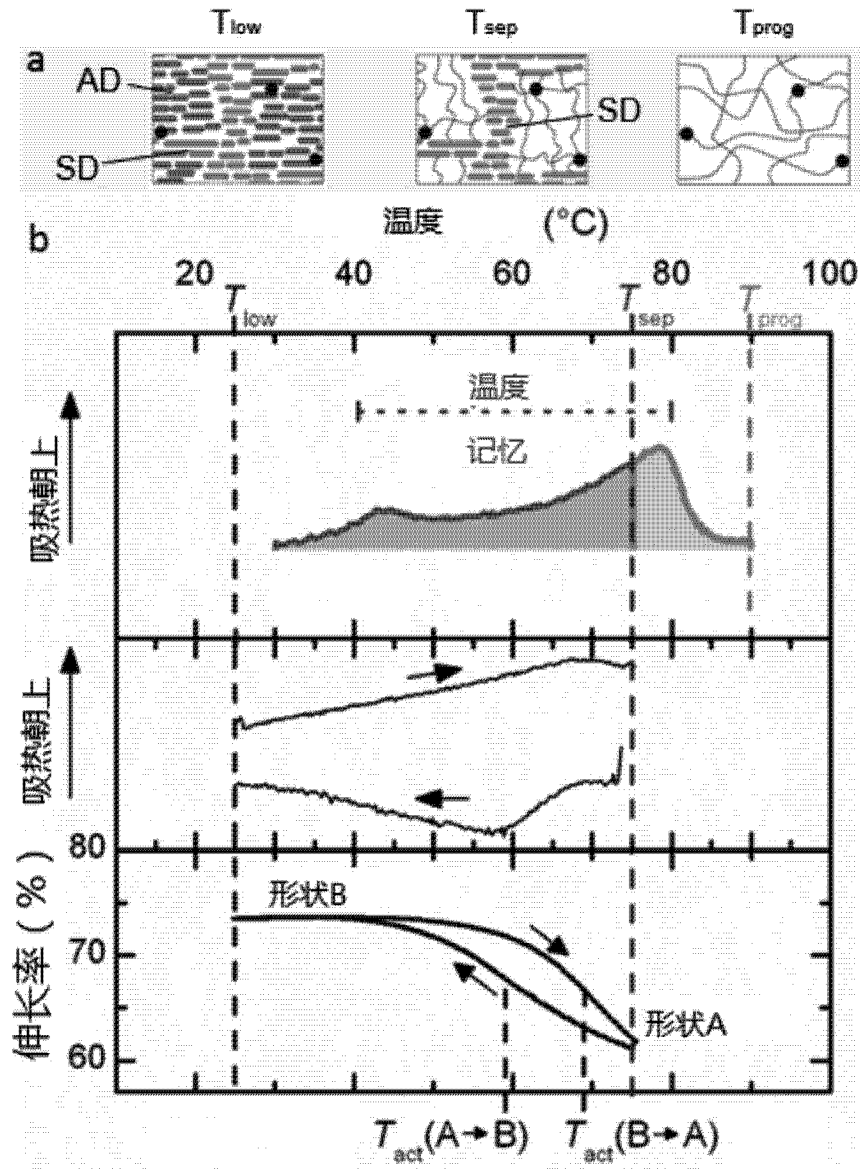


图 3

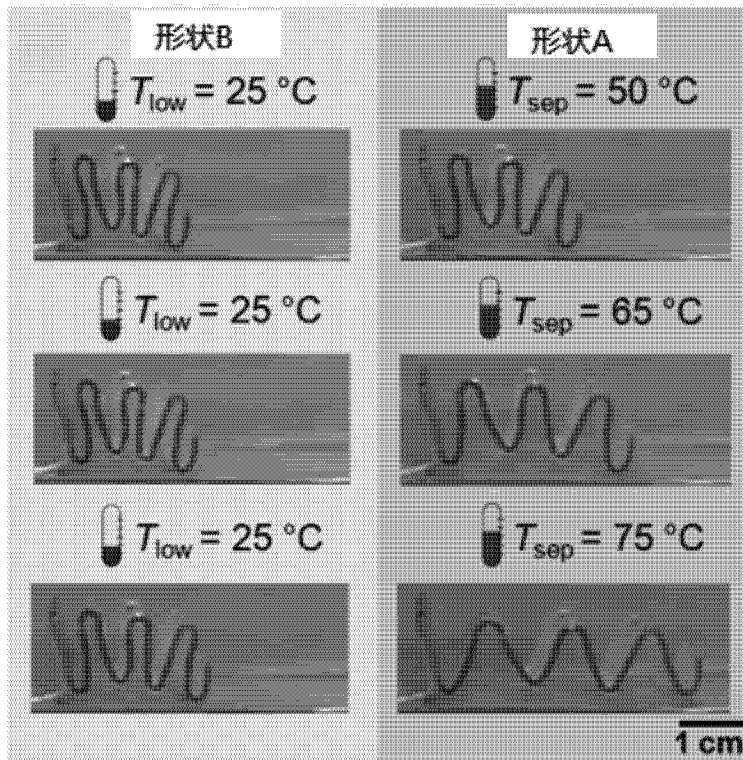


图 4

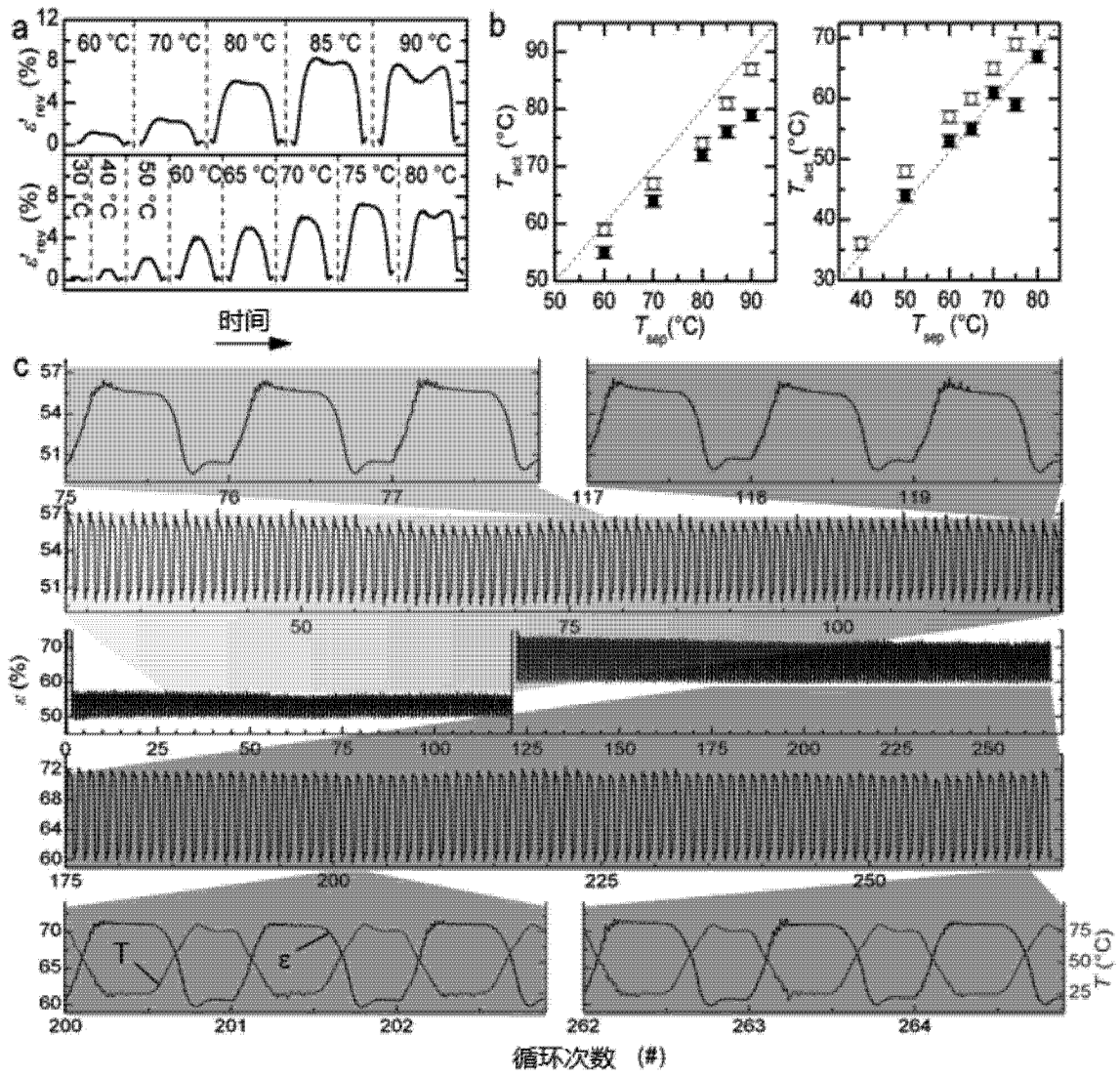


图 5



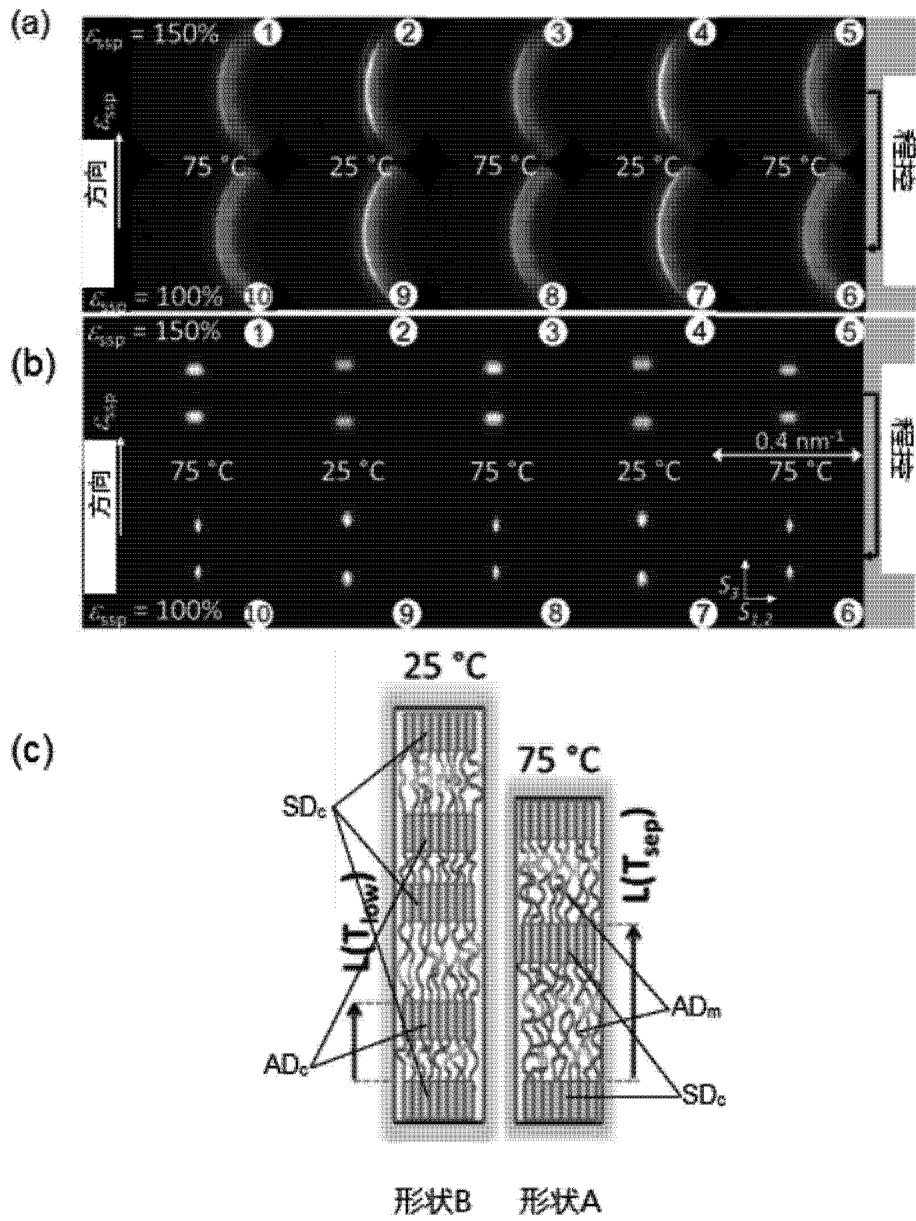


图 6

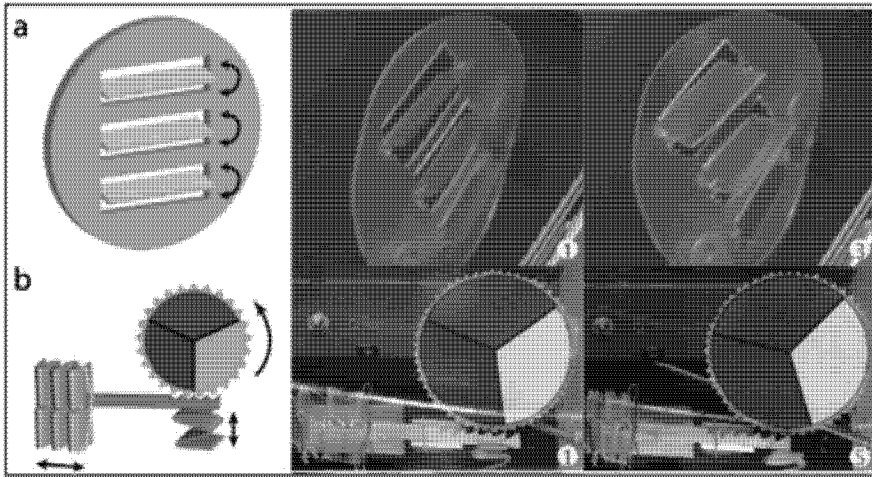


图 7

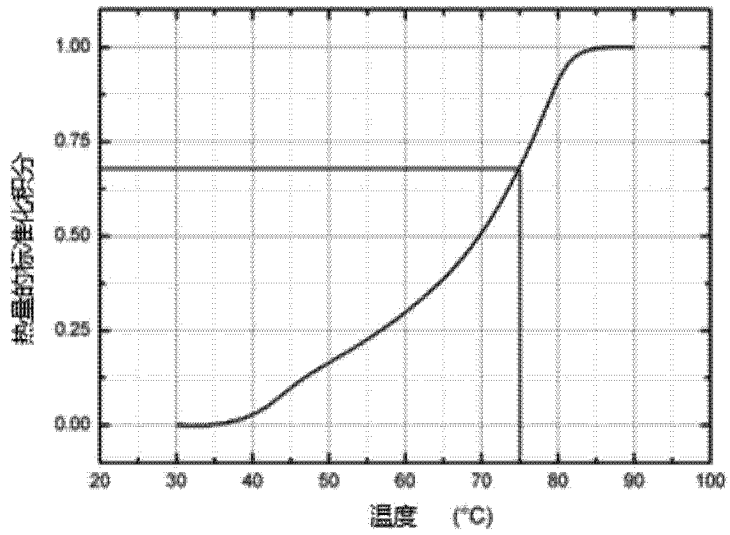


图 8

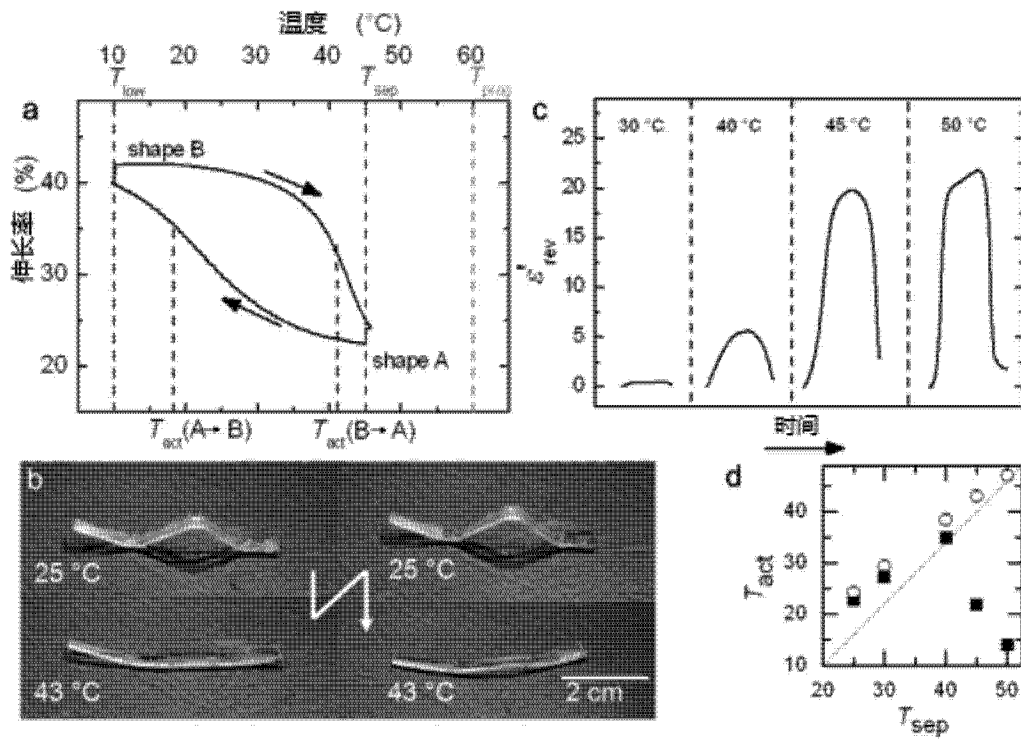


图 9

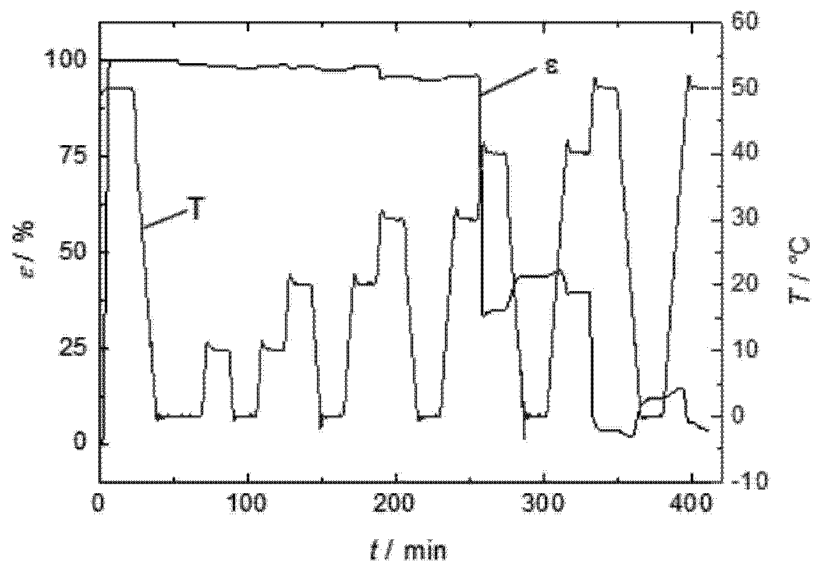
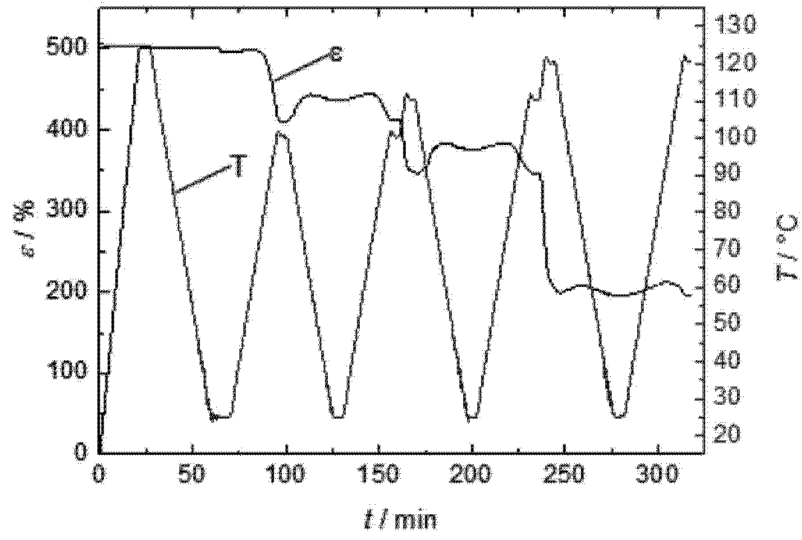


图 10

(a)



(b)

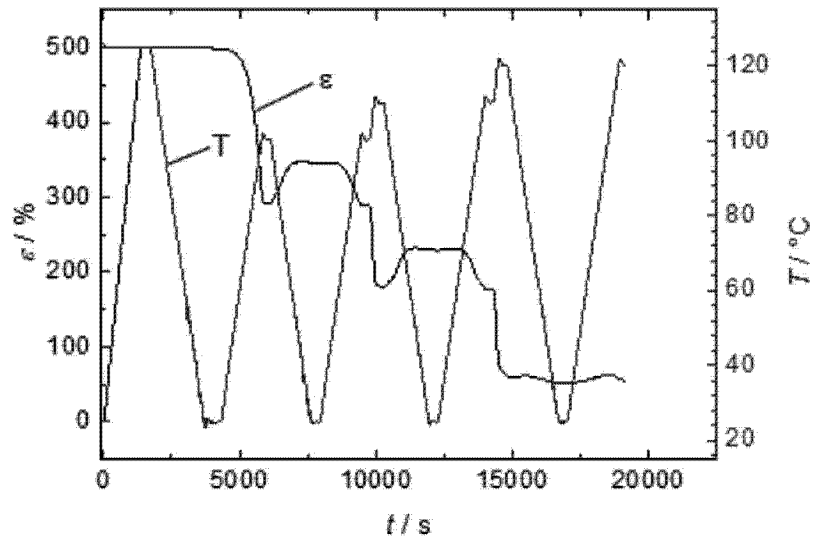


图 11

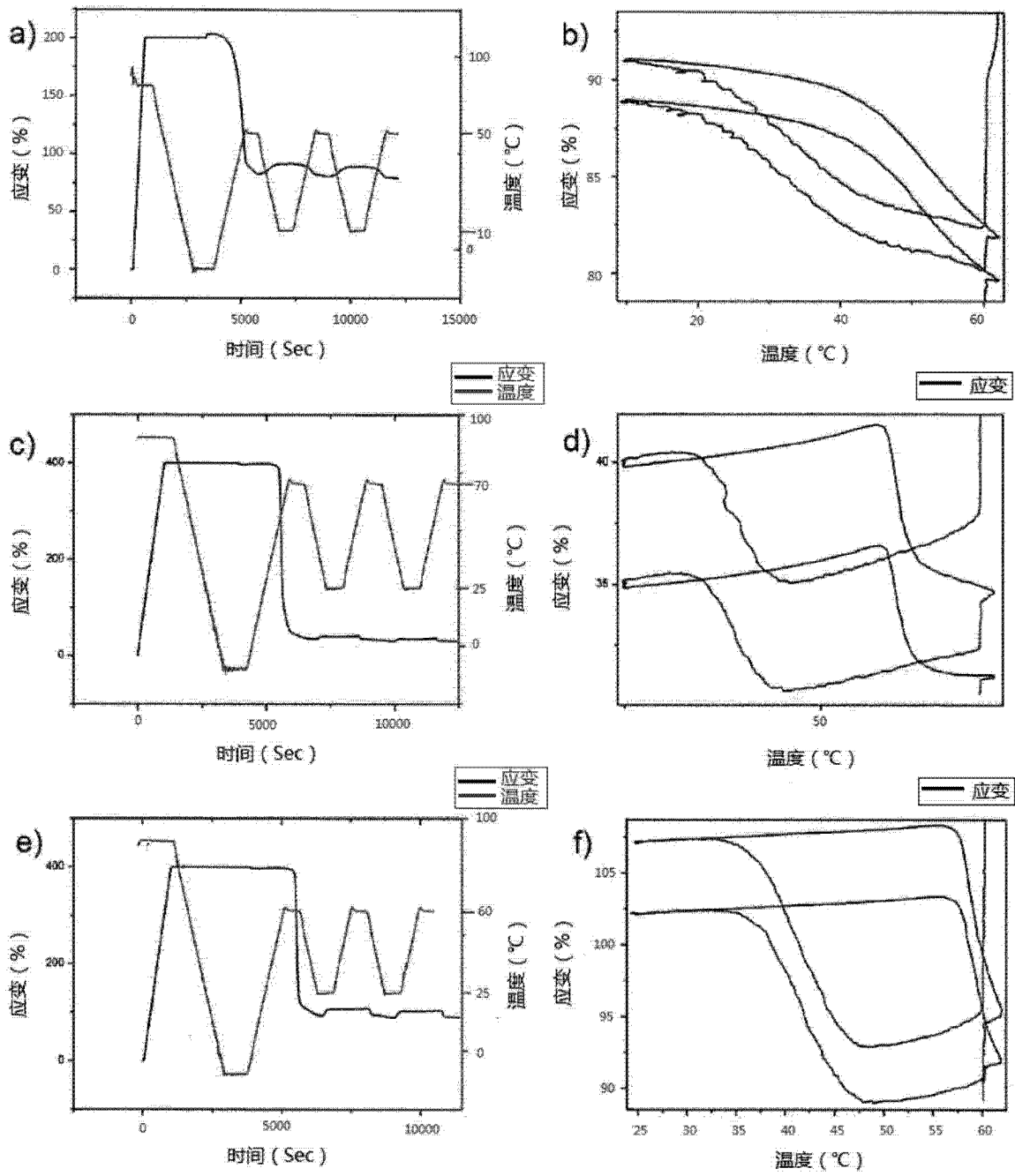


图 12

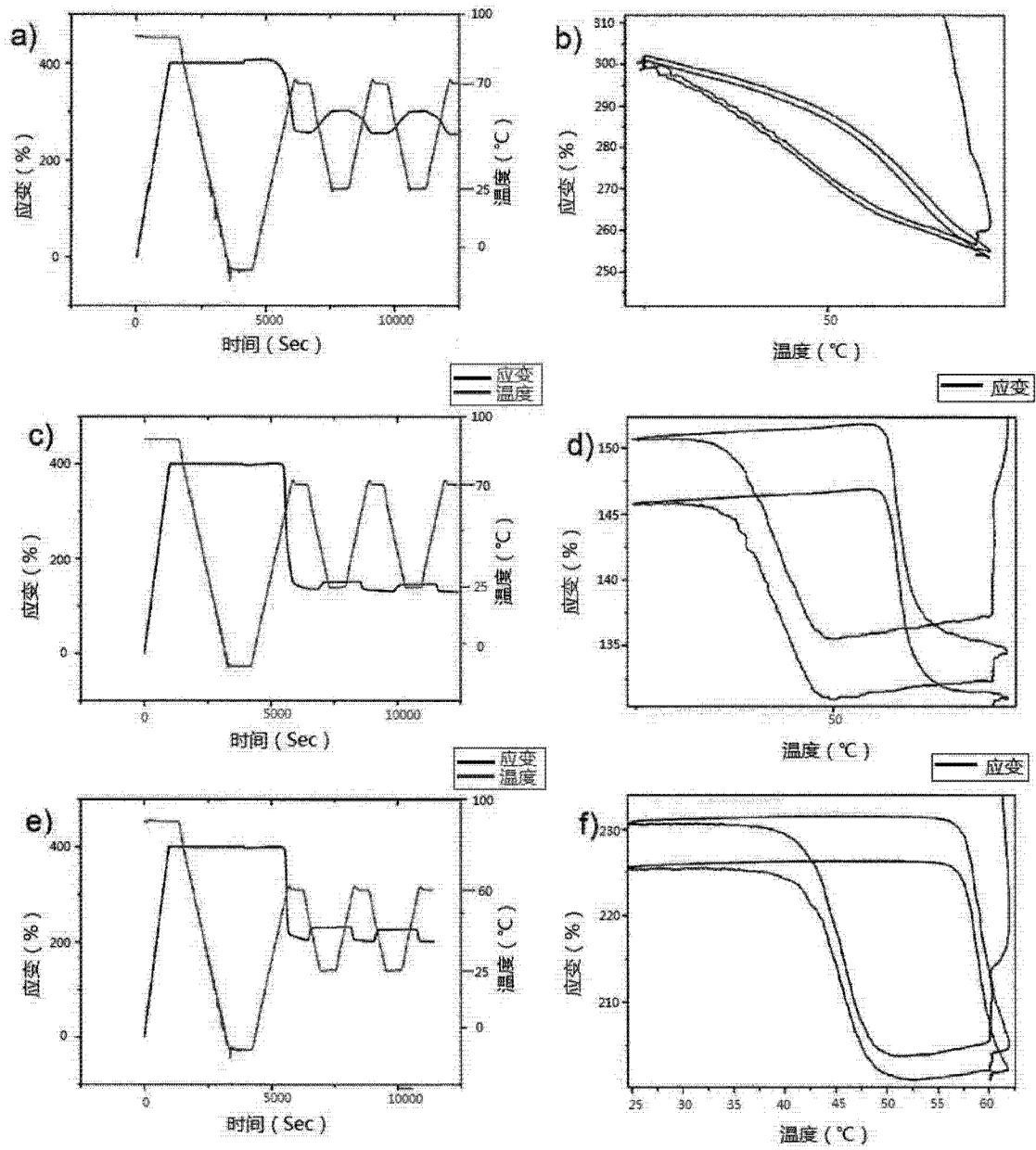


图 13

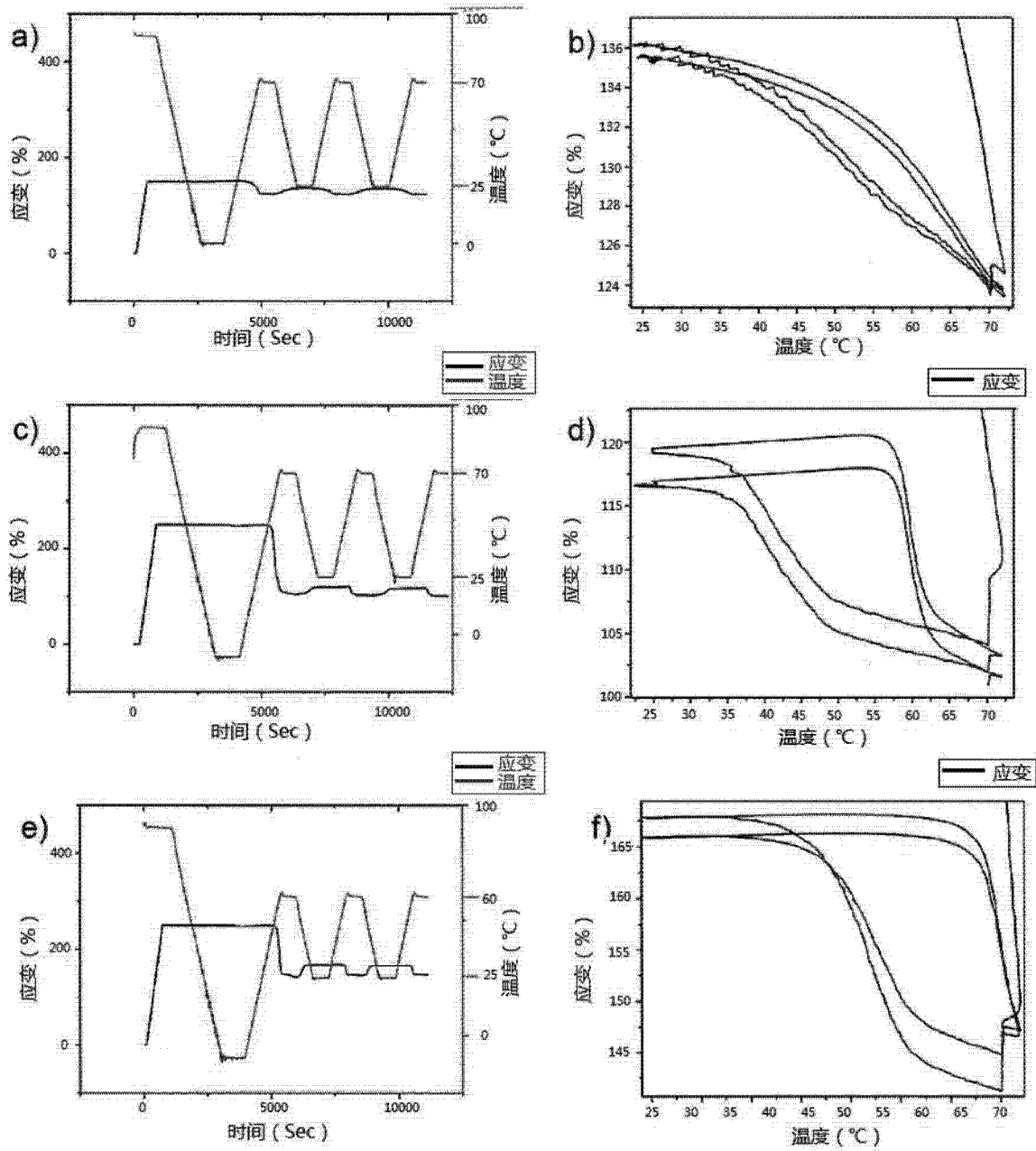


图 14

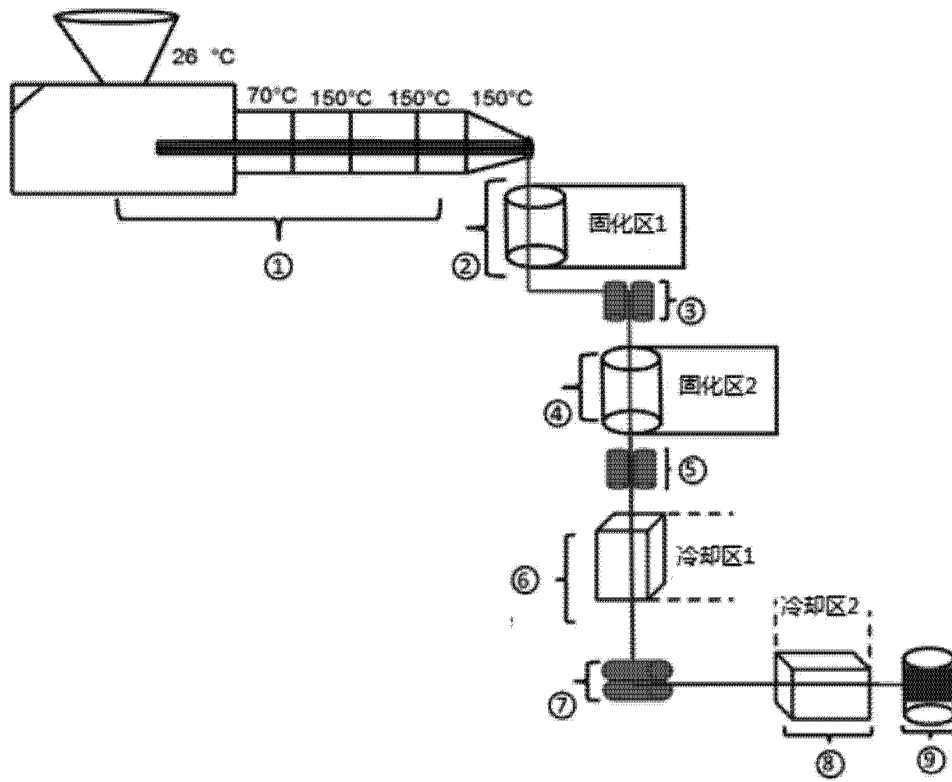


图 15



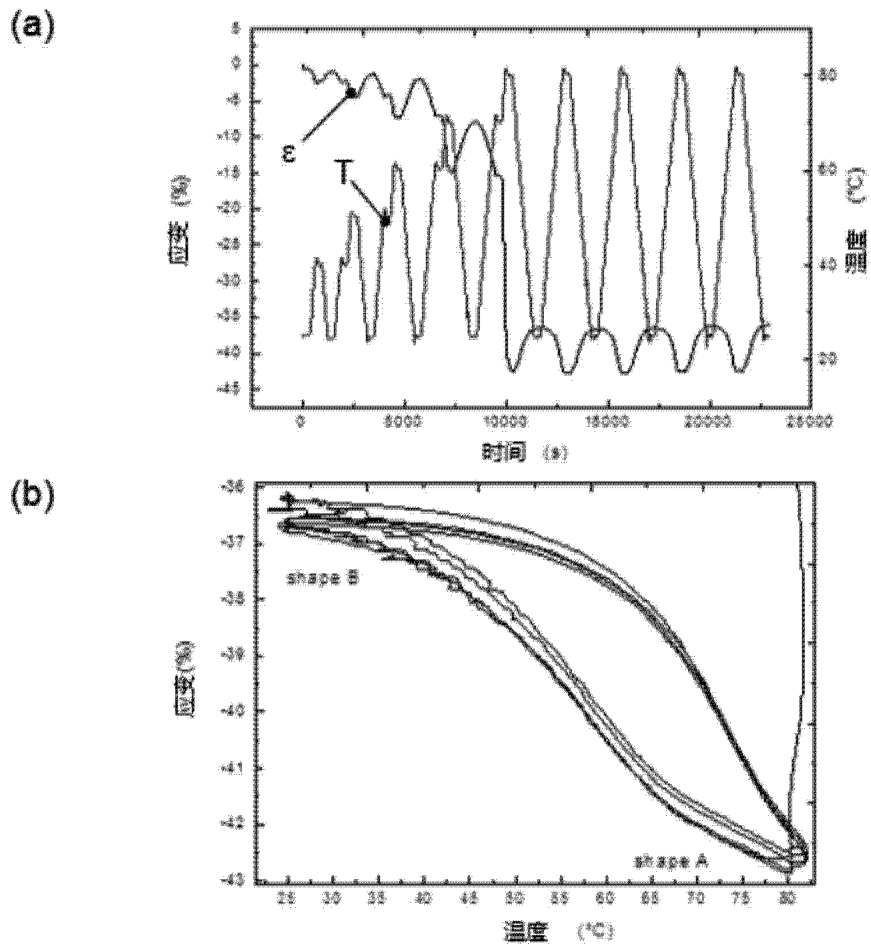


图 16

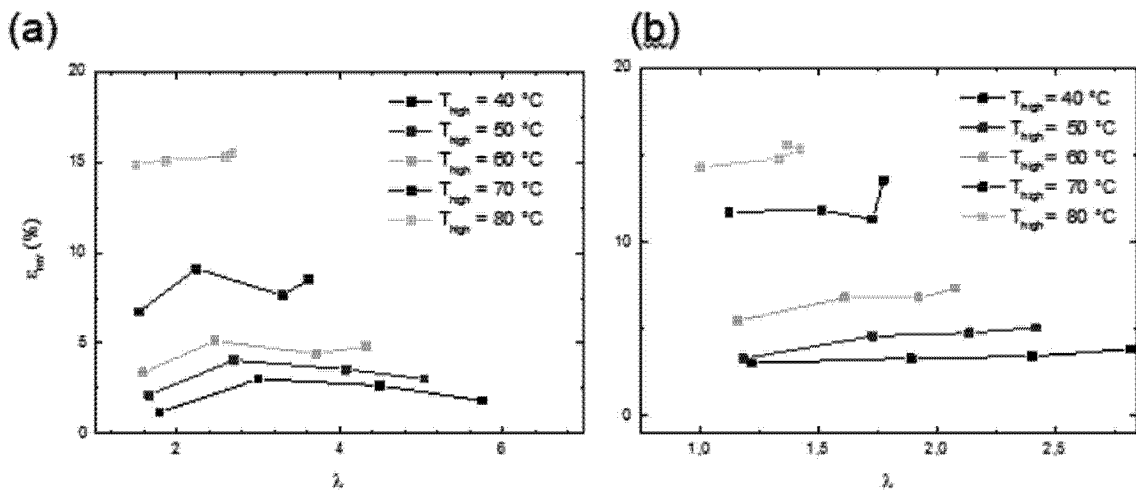


图 17

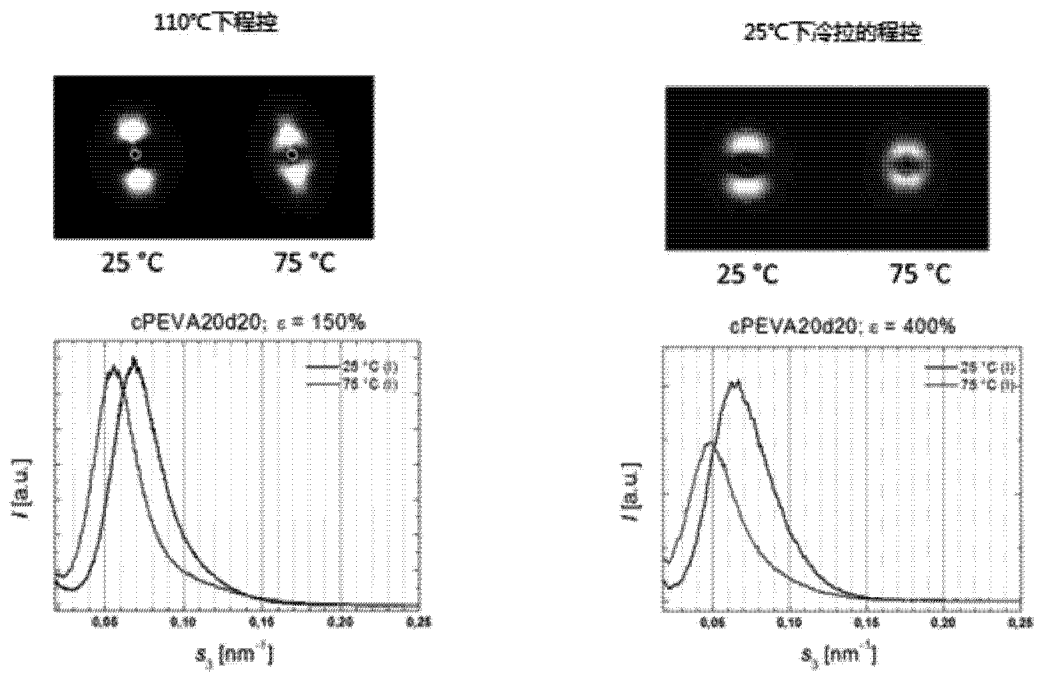


图 18

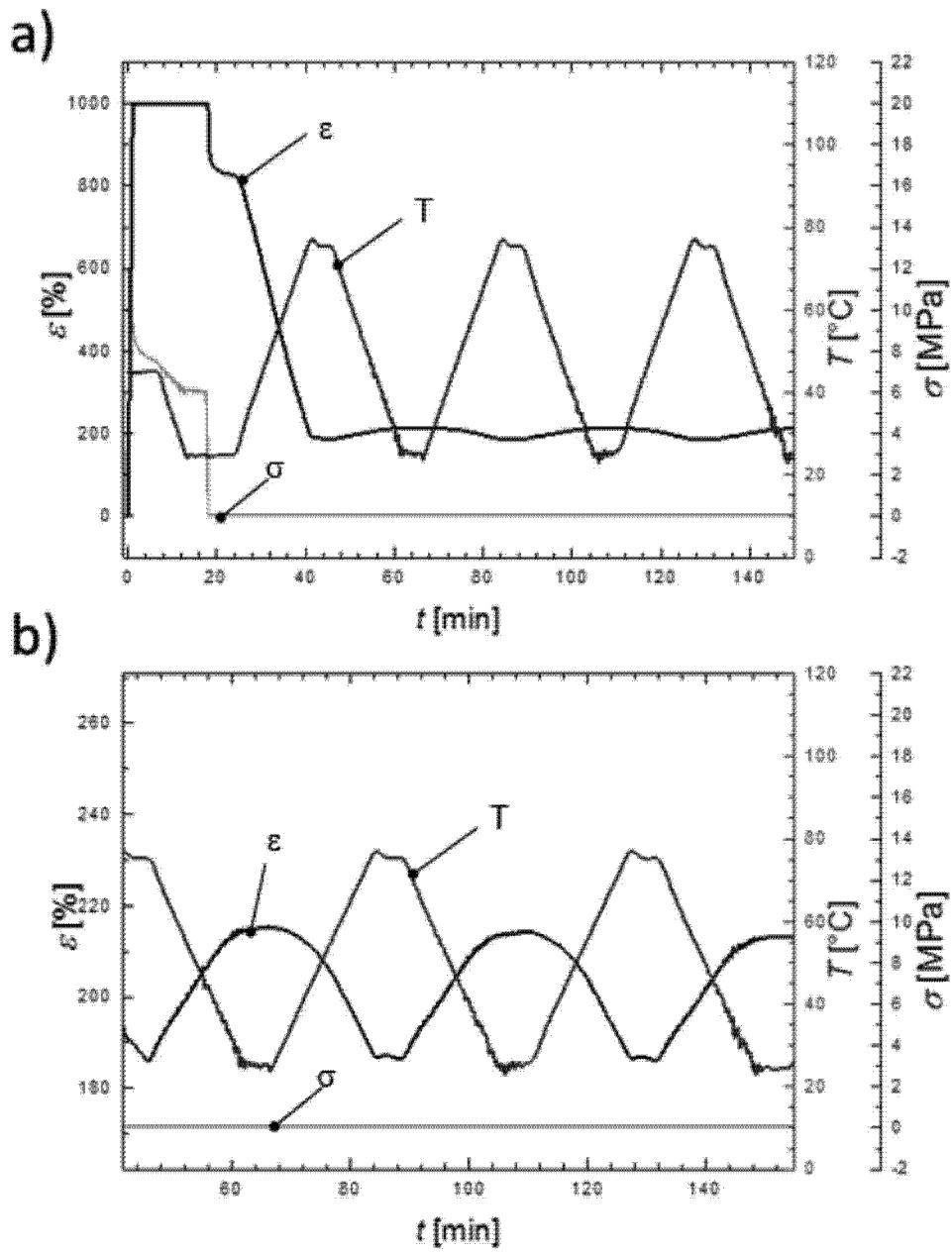


图 19

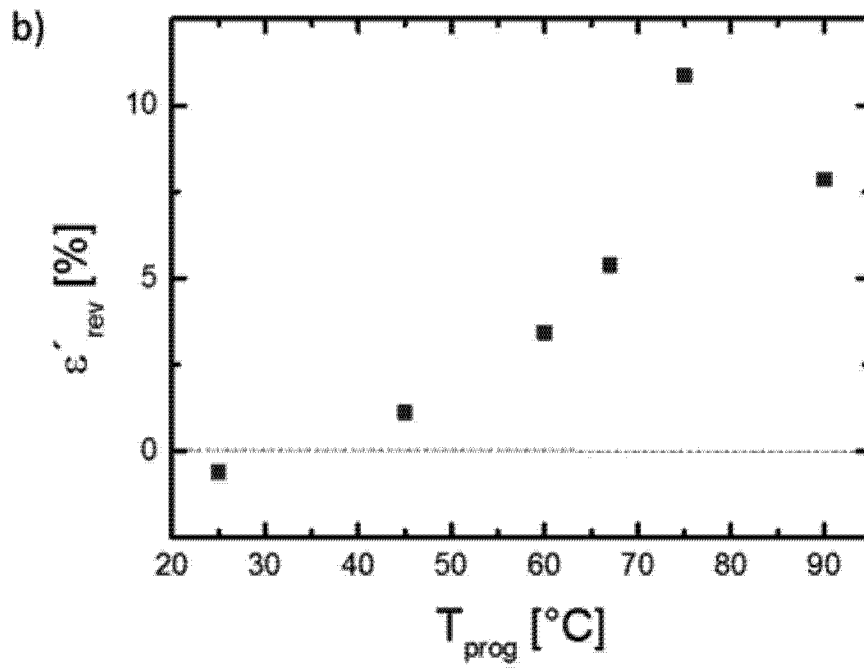
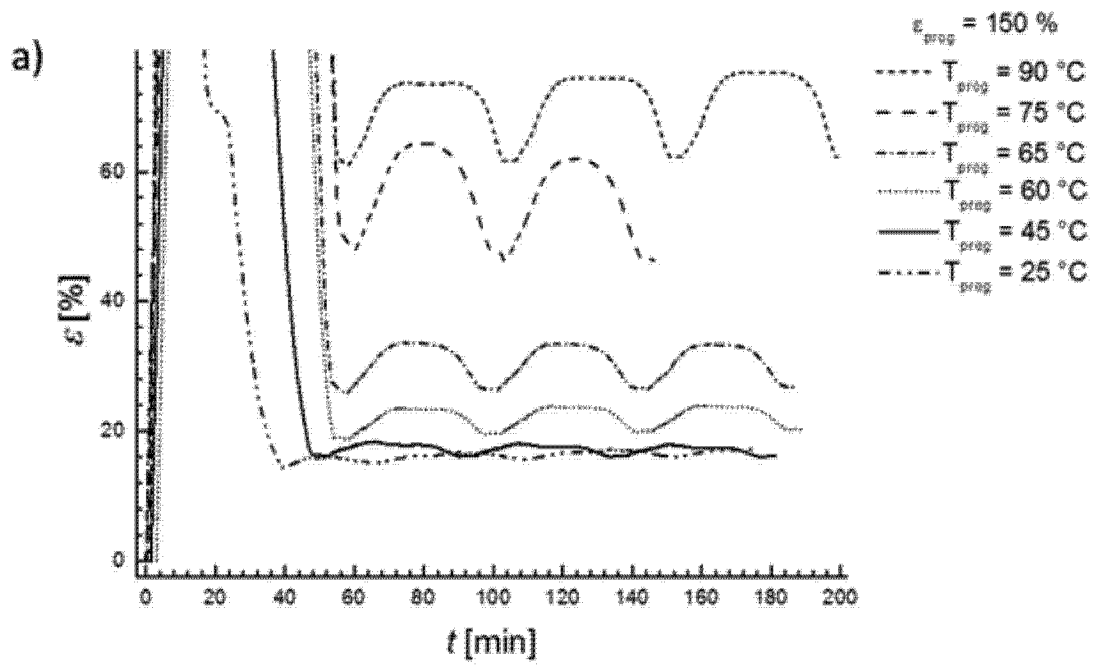


图 20

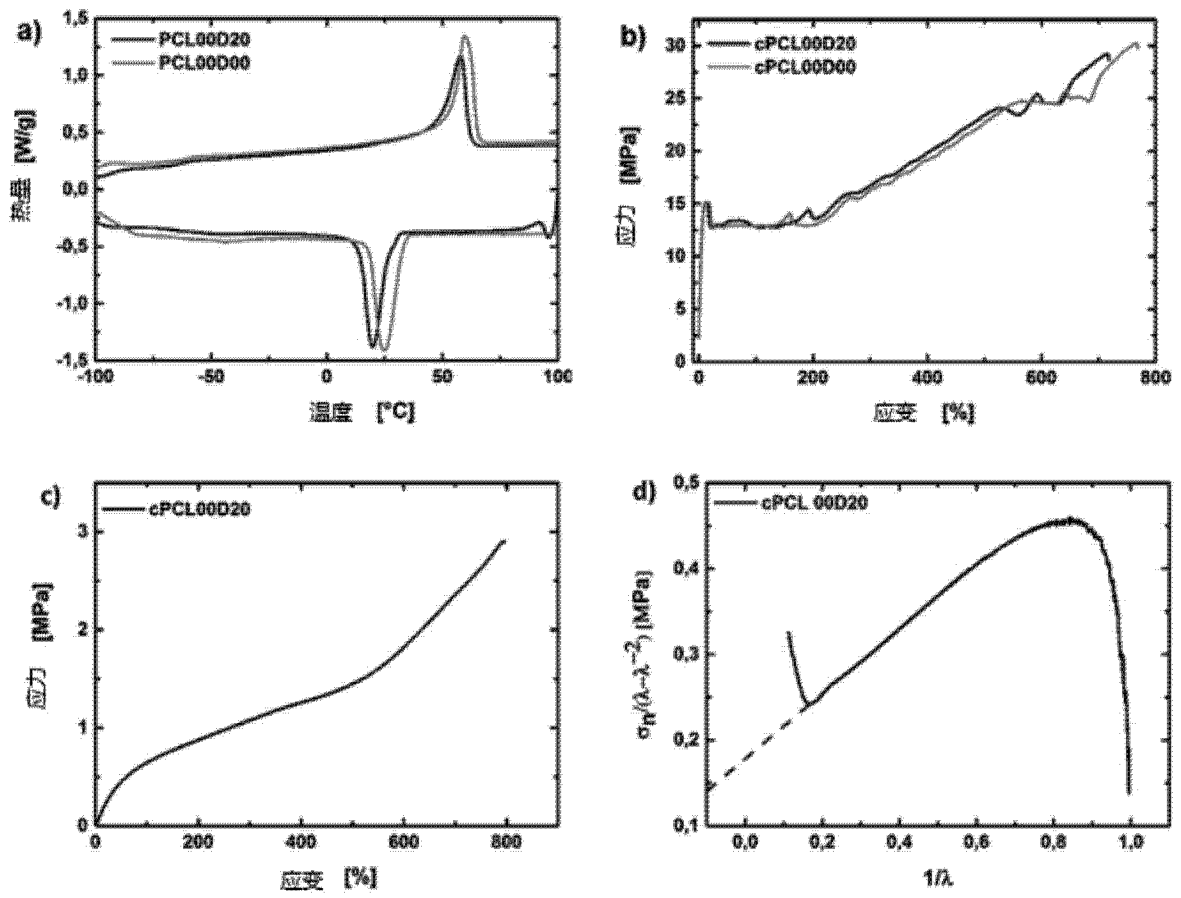


图 21

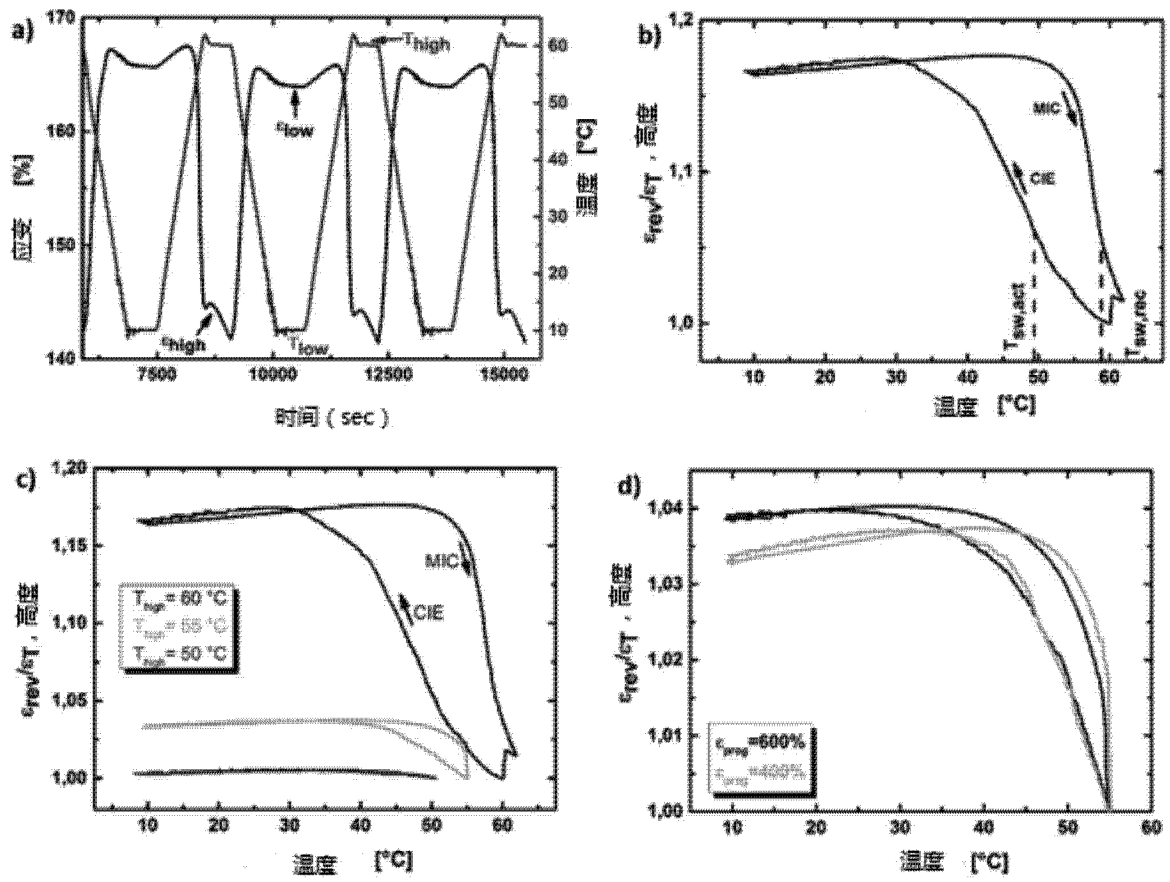


图 22

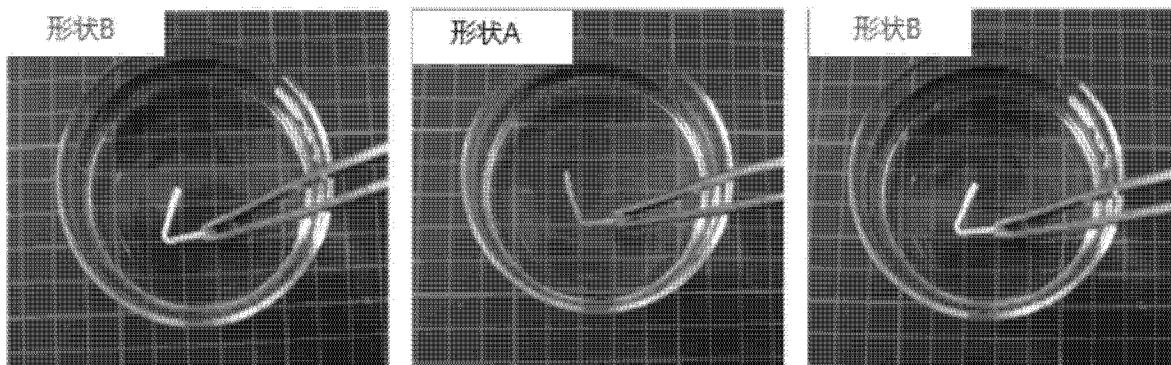


图 23

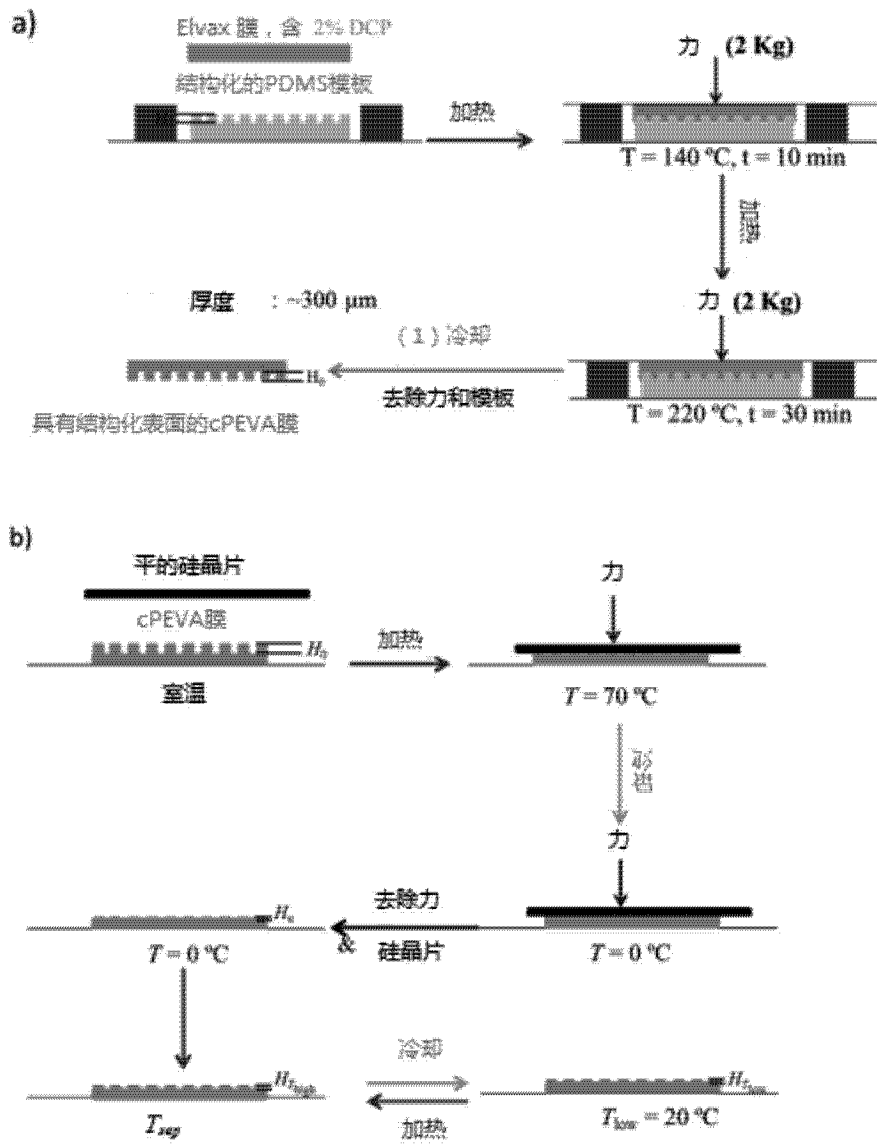


图 24

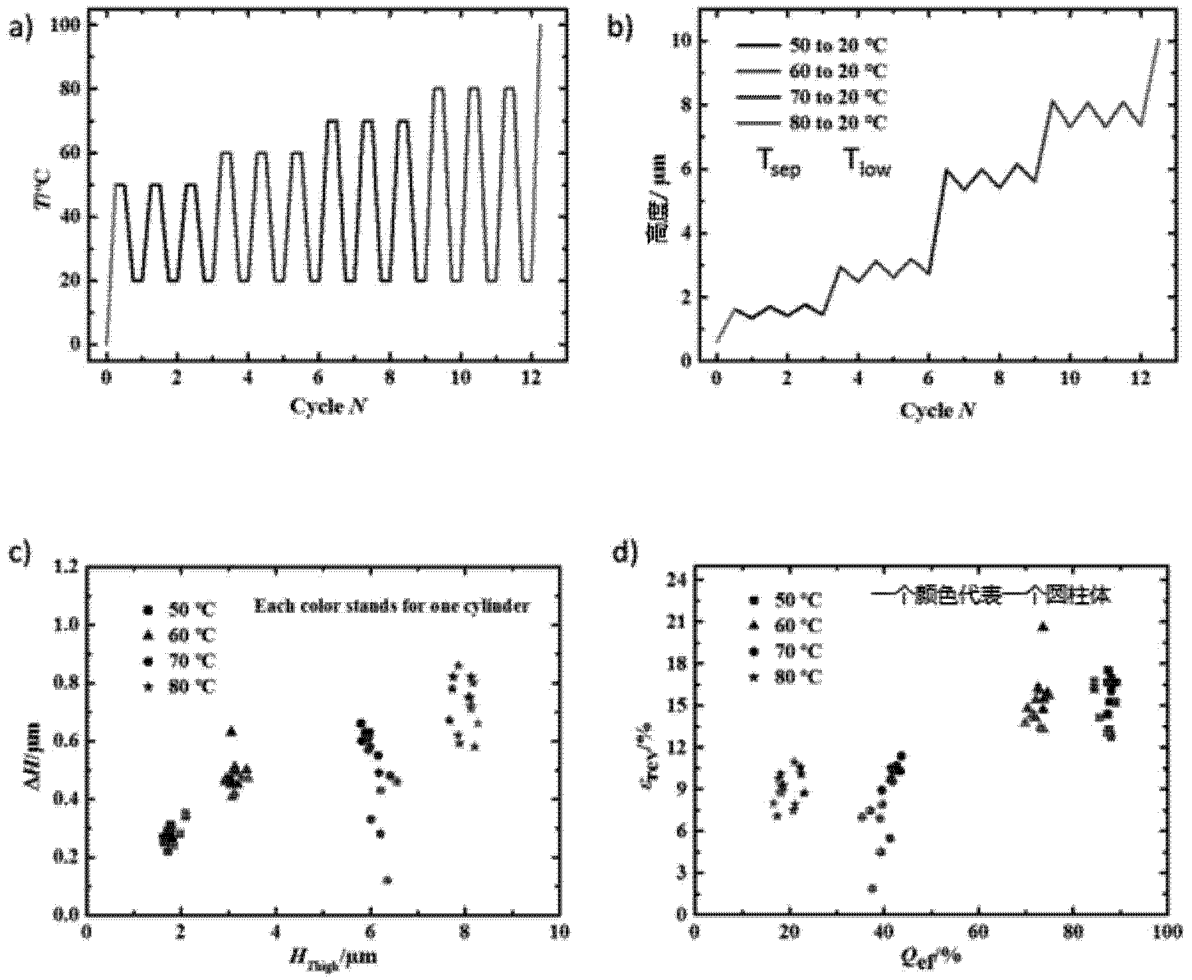


图 25