



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101941313 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201010124047. 0

(22) 申请日 2010. 03. 02

(30) 优先权数据

12/396, 045 2009. 03. 02 US

(73) 专利权人 通用汽车环球科技运作公司

地址 美国密执安州

(72) 发明人 T·谢

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 彭武 曹若

(51) Int. Cl.

B32B 27/00(2006. 01)

审查员 廖婷婷

权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

具有多种形状记忆效应的聚合物系统

(57) 摘要

本发明涉及具有多种形状记忆效应的聚合物系统。一种聚合物材料系统由多层结构中的具有不同转变温度的多个聚合物层组成,以实现和设计多种形状记忆效应。其中使用了具有不同转变温度的两个材料层,实现了三种形状记忆效应。在可替换的实施方式中,可实现三种形状记忆效应,其中两个层中的每一层能够通过使用诸如热、光、磁场或湿气的不同的外部刺激而发生转变。



1. 一种用于形成聚合物系统的方法,所述聚合物系统具有至少三种形状记忆效应,所述方法包括:

选择响应第一外部刺激的第一聚合材料,其具有第一玻璃态转变温度;

选择第二聚合材料,其具有第二玻璃态转变温度,其中,所述第二聚合材料响应第二外部刺激,所述第二外部刺激不同于所述第一外部刺激;

通过具有期望厚度和期望模量的所述第一聚合材料形成第一聚合材料层;

通过具有期望厚度和期望模量的所述第二聚合材料形成第二聚合材料层;

将所述第一聚合材料层联接到所述第二聚合材料层以允许在所述第一聚合材料和所述第二聚合材料之间的共价键合从而形成具有牢固接合的双层聚合材料,其中,所述第一玻璃态转变温度和所述第二玻璃态转变温度良好的独立使得所述双层聚合材料的动态机械分析曲线具有在所述第一玻璃态转变温度和所述第二玻璃态转变温度之间的储能模量的中间稳态,并且所述双层聚合材料能够通过施加所述第一外部刺激或者施加所述第二外部刺激在原始永久形状、第一临时形状和第二临时形状之间转变,而不会使所述第一聚合材料层与所述第二聚合材料层之间发生分层,并且其中所述原始永久形状表现为没有应变。

2. 如权利要求 1 所述的方法,进一步包括通过下述步骤使所述双层聚合材料从所述原始形状转变为所述第一临时形状:

向所述双层聚合材料施加所述第一外部刺激,并使所述双层聚合材料在第一应力下从所述原始永久形状变形到所述第一临时形状;和

在维持所述双层聚合材料处于所述第一应力下的同时去除所述第一外部刺激。

3. 如权利要求 2 所述的方法,进一步包括通过下述步骤使所述双层聚合材料从所述第一临时形状转变为所述第二临时形状:

在第二应力下向所述双层聚合材料施加所述第二外部刺激,以使所述双层聚合材料从所述第一临时形状转变为所述第二临时形状;和

在维持所述双层聚合材料处于所述第二应力下的同时去除所述第二外部刺激。

4. 如权利要求 3 所述的方法,进一步包括:

在不存在应力的情况下施加所述第二外部刺激,以使所述双层聚合材料从所述至少两个临时形状中的所述第二个恢复到所述至少两个临时形状中的所述第一个。

5. 如权利要求 4 所述的方法,进一步包括:

在不存在应力的情况下施加所述第一外部刺激,以使所述双层聚合材料从所述至少两个临时形状中的所述第一个恢复到所述原始形状。

6. 如权利要求 2 所述的方法,其中,所述第一外部刺激包括由温度、磁场、光或湿气组成的集合中的至少一个。

7. 如权利要求 3 所述的方法,其中,所述第二外部刺激包括由温度、磁场、光或湿气组成的集合中的至少一个。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述第一聚合材料层和所述第二聚合材料层中的至少一个包括环氧热固性聚合材料。

具有多种形状记忆效应的聚合物系统

[0001] 本申请是 2008 年 7 月 29 日递交的美国专利申请 No. 12/181,562 (代理号 P004085-R&D-JMC(7610.3139.001)) 的部分继续申请。

技术领域

[0002] 本发明总体上涉及的领域包括聚合材料,更具体地说涉及形状记忆聚合材料系统,这些系统能够固定到多个变形的临时形状并且仅在外部刺激下恢复到其原始形状。

背景技术

[0003] 形状记忆聚合物 (SMP) 是响应型聚合物的代表,其能够固定到变形的临时形状并且仅在外部刺激下恢复到其永久 (原始) 形状。

发明内容

[0004] 一个示例性实施方式可包括聚合物材料系统,该聚合物材料系统可包括多层结构中的具有不同的形状记忆转变温度的多个 SMP 层,以实现和设计多种形状记忆效应。

[0005] 更具体地说,一个示例性实施方式可包括独立合成的两个分离的聚合物,每个聚合物具有各自特定的两种形状记忆效应 (DSME)。这两种材料随后被联接在一起,以形成表现出三种形状记忆效应 (TSME) 的双层聚合材料。在示例性实施方式中形成层的这两种聚合材料具有良好的独立热转变、牢固的接合以及层间的模量和重量的适当平衡,以实现可靠的 TSME。

[0006] 在另一个示例性实施方式中,双层聚合材料的两种独立聚合物材料中的每种可通过不同的外部刺激独立地激活,以实现 TSME。这些外部刺激包括热 (即温度)、磁场、光和/或湿气。

[0007] (1) 本发明提供一种聚合物系统,该聚合物系统包括:第一聚合材料层;和第二聚合材料层,所述第二聚合材料层联接到所述第一聚合材料层以形成双层聚合材料;其中,所述第一聚合材料层响应第一外部刺激,以使所述双层聚合材料在原始形状与至少两个临时形状之间转变,而不会使所述第一聚合材料层与所述第二聚合材料层之间发生分层;其中,所述第二聚合材料层响应第二外部刺激,以使所述双层聚合材料在原始形状与至少两个临时形状之间转变,而不会使所述第一聚合材料层与所述第二聚合材料层之间发生分层;其中,所述第一外部刺激不同于所述第二外部刺激。

[0008] (2) 如方案 (1) 所述的聚合物系统,进一步包括:向所述双层聚合材料施加所述第一外部刺激,并使所述双层聚合材料在第一应力下从所述原始永久形状变形到所述至少两个临时形状中的第一个;和在维持所述双层聚合材料处于所述第一应力下的同时去除所述第一外部刺激。

[0009] (3) 如方案 (2) 所述的聚合物系统,进一步包括:从所述双层聚合材料去除所述第一应力,以使所述双层聚合材料从所述原始形状转变为所述至少两个临时形状中的所述第一个。

[0010] (4) 如方案 (3) 所述聚合物系统,进一步包括:向所述双层聚合物材料施加所述第二外部刺激,同时使所述双层聚合物材料在第二应力下变形,以使所述双层聚合物材料从所述至少两个临时形状中的所述第一个转变为所述至少两个临时形状中的第二个,其中,所述第二外部刺激不同于所述第一外部刺激;和在维持所述双层聚合物材料处于所述第二应力下的同时去除所述第二外部刺激。

[0011] (5) 如方案 (4) 所述的聚合物系统,进一步包括:从所述双层聚合物材料去除所述第二应力,以使所述至少两个临时形状中的所述第一个转变为所述至少两个临时形状中的所述第二个。

[0012] (6) 如方案 (5) 所述的聚合物系统,进一步包括:在不存在应力的情况下施加所述第一外部刺激,以使所述双层聚合物材料从所述至少两个临时形状中的所述第二个恢复到所述至少两个临时形状中的所述第一个。

[0013] (7) 如方案 (6) 所述的聚合物系统,进一步包括:在不存在应力的情况下施加所述第二外部刺激,以使所述双层聚合物材料从所述至少两个临时形状中的所述第一个恢复到所述原始形状。

[0014] (8) 如方案 (1) 所述的聚合物系统,其中,所述第一外部刺激包括由温度、磁场、光或湿气组成的集合中的至少一个。

[0015] (9) 如方案 (8) 所述的聚合物系统,其中,所述第二外部刺激包括由温度、磁场、光或湿气组成的集合中的至少一个。

[0016] (10) 如方案 (1) 所述的聚合物系统,其中,所述第一聚合物材料层包括环氧热固性聚合物材料。

[0017] (11) 如方案 (10) 所述的聚合物系统,其中,所述第一聚合物材料层的所述环氧热固性聚合物材料包括刚性芳族二环氧化物、柔性脂二环氧化物和脂二胺。

[0018] (12) 如方案 (1) 所述的聚合物材料,进一步包括:至少一个附加聚合物材料层,所述至少一个附加聚合物材料层联接到所述双层聚合物材料以形成多层聚合物材料,其中,所述至少一个附加材料层的至少一个层响应第三外部刺激,以使所述多层聚合物材料在所述原始形状与至少两个不同的临时形状之间转变,而不会使所述多层聚合物材料的任何联接的层之间发生分层,其中,所述第三外部刺激与所述第一外部刺激或所述第二外部刺激不同。

[0019] (13) 如方案 (12) 所述的聚合物系统,其中,所述第三外部刺激与所述第一外部刺激和所述第二外部刺激都不相同。

[0020] (14) 如方案 (12) 所述的聚合物系统,其中,所述第三外部刺激包括由温度、磁场、光或湿气组成的集合中的至少一个。

[0021] (15) 如方案 (13) 所述的聚合物系统,其中,所述第三外部刺激包括由温度、磁场、光或湿气组成的集合中的至少一个。

[0022] (16) 本发明还提供一种用于形成聚合物系统的方法,所述聚合物系统具有至少三种形状记忆效应,所述方法包括:选择响应第一外部刺激的第一聚合物材料;选择第二聚合物材料,其中,所述第二聚合物材料响应第二外部刺激,所述第二外部刺激不同于所述第一外部刺激;通过具有期望厚度和期望模量的所述第一聚合物材料形成第一聚合物材料层;通过具有期望厚度和期望模量的所述第二聚合物材料形成第二聚合物材料层;将所述第一聚合物材料层联接到所述第二聚合物材料层以形成双层聚合物材料,其中,所述双层聚合物材料能够通过施加所

述第一外部刺激或者施加所述第二外部刺激在原始永久形状、第一临时形状和第二临时形状之间转变,而不会使所述第一聚合物层与所述第二聚合物层之间发生分层。

[0023] (17) 如方案(16)所述的方法,进一步包括通过下述步骤使所述双层聚合物材料从所述原始形状转变为所述第一临时形状:向所述双层聚合物材料施加所述第一外部刺激,并使所述双层聚合物材料在第一应力下从所述原始永久形状变形到所述第一临时形状;和在维持所述双层聚合物材料处于所述第一应力下的同时去除所述第一外部刺激。

[0024] (18) 如方案(17)所述的方法,进一步包括通过下述步骤使所述双层聚合物材料从所述第一临时形状转变为所述第二临时形状:在第二应力下向所述双层聚合物材料施加所述第二外部刺激,以使所述双层聚合物材料从所述第一临时形状转变为所述第二临时形状;和在维持所述双层聚合物材料处于所述第一应力下的同时去除所述第二外部刺激。

[0025] 通过下面提供的详细描述,本发明的其它示例性实施方式将变得明显。应该理解的是,尽管公开了本发明的示例性实施方式,但该详细描述和具体示例仅用于说明目的,并非旨在限制本发明的范围。

附图说明

[0026] 通过该详细描述和附图,将会更充分地理解本发明的示例性实施方式,附图中:

[0027] 图 1A 为根据一个示例性实施方式的具有三种形状记忆效应且处于其原始形状的双层聚合材料的示意性立体图;

[0028] 图 1B 为从其原始永久形状转变到第一临时形状的图 1A 中的双层聚合材料的示意性立体图;

[0029] 图 1C 为从其第一临时形状转变到第二临时形状的图 1A 中的双层聚合材料的示意性立体图;

[0030] 图 1D 为从其第二临时形状返回到其第一临时形状的图 1A 中的双层聚合材料的示意性立体图;

[0031] 图 1E 为从其第一临时形状返回到其原始永久形状的图 1A 中的双层聚合材料的示意性立体图;

[0032] 图 2A 示出了根据示例性实施方式的环氧 SMP 聚合物 L 的两种形状记忆周期曲线;

[0033] 图 2B 示出了根据示例性实施方式的环氧 SMP 聚合物 H 的两种形状记忆周期曲线;

[0034] 图 3A 示出了根据示例性实施方式的双层聚合物材料 BE2 的动态机械分析曲线;

[0035] 图 3B 示出了根据示例性实施方式的双层聚合物材料 BE3 的动态机械分析曲线;

[0036] 图 4A 示出了根据示例性实施方式的双层聚合物材料 BE2 的三种形状记忆周期的图形分析;

[0037] 图 4B 示出了根据示例性实施方式的双层聚合物材料 BE3 的三种形状记忆周期的图形分析;

[0038] 图 5A 为根据一个示例性实施方式的处于其永久原始形状的双层聚合物材料 BE3 的示意性立体图;

[0039] 图 5B 为从其原始永久形状转变到第一临时形状的图 5A 中的双层聚合物材料 BE3 的示意性立体图;

[0040] 图 5C 为从其第一临时形状转变到第二临时形状的图 5A 中的双层聚合物材料 BE3 的

示意性立体图；

[0041] 图 5D 为从其第二临时形状返回到其第一临时形状的图 5A 中的双层聚合材料 BE3 的示意性立体图；和

[0042] 图 5E 为从其第一临时形状返回到其原始永久形状的图 5A 中的双层聚合材料 BE3 的示意性立体图。

具体实施方式

[0043] 下面对实施方式的描述本质上仅为示例性（描述性）的，并非旨在限制本发明、其应用或用途。

[0044] 首先参见图 1A-1E，其中示出了处于其原始永久形状（图 1A 和 1E 中的 20A 所示）、第一临时形状（图 1B 和 1D 中的 20B 所示）和第二临时形状（图 1C 中的 20C 所示）的具有三种形状记忆效应（TSME）的双层聚合物材料 20 的总体形式。由 BE3 指代的具有 TSME 的双层聚合材料 40 的示例性实施方式将在下面的图 5A-5E 中被描述。

[0045] 双层聚合物材料 20 可包括第一材料层 22，该第一材料层 22 联接到第二材料层 24。在图 1A 中，双层聚合物材料 20 被示出为处于其永久形状 20A。根据定义，永久原始形状 20A 为双层聚合物材料 20 在不具有如下面在图 1B-1D 中描述的负载下的变形和不具有高温的情况下所保持的形状。

[0046] 在图 1B 中，永久形状 20A 可被加热到第一高温 T_{high} ，随后在应力下变形以产生第一临时形状 20B，该第一临时形状 20B 为可见外观与永久形状 20A 不同的形状。根据定义，第一高温 T_{high} 为足够高以确保第一聚合物材料层 22 和第二聚合物材料层 24 进行相变的温度（即在第一聚合物材料层 22 和第二聚合物材料层 24 中的聚合物材料的玻璃态转变温度 T_g 以上的温度）。双层聚合物材料 20 然后可在应力下冷却到中间温度 T_{mid} ，其中应力可被释放以固定第一临时形状 20B。根据定义，中间温度 T_{mid} 为在两个聚合物材料层 22 或 24 中的一个的玻璃态转变温度（glass transition temperature）以下但在两个聚合物材料层 22 或 24 中的另一个的玻璃态转变温度以上的温度。

[0047] 接着，如图 1C 所示，第一临时形状 20B 可在中间温度 T_{mid} 时在应力下变形，以形成第二临时形状 20C。第二临时形状 20C 随后可在应力下冷却到低温 T_{low} 。根据定义，温度 T_{low} 在与聚合物材料层 22 和 24 对应的聚合物材料的玻璃态转变温度 T_g 以下。接着，去除应力以产生第二临时形状 20C。

[0048] 如图 1D 所示，为了从第二临时形状 20C 恢复到第一临时形状 20B，双层聚合物材料 20 可在不具有应力的情况下从低温 T_{low} 被重新加热到中间温度 T_{mid} 。

[0049] 最后，如图 1E 所示，为了从第一临时形状 20B 恢复到永久形状 20A，双层聚合物材料 20 可在不具有应力的情况下从中间温度 T_{mid} 被重新加热到第一高温 T_{high} 。

[0050] 为了实现如上面在图 1A-1E 中所述的 TSME，双层材料 20 可包括特定的形成准则。

[0051] 首先，第一材料层 22 和第二材料层 24 可具有良好的独立热转变。良好的独立热转变是从玻璃态转变温度 T_g 以及双层材料 20 如何能够在动态机械分析曲线（DMA 曲线）上被特征化方面来定义的，该特征用于测量双层材料在给定温度下的储能模量。良好的独立热转变能够实现，其中双层材料 20 的 DMA 曲线具有在第一材料层 22 和第二材料层 24 的 T_g 之间的储能模量的中间稳态、在比第一材料层 22 和第二材料层 24 的 T_g 低的温度下的较

高稳态和在第一材料层 22 和第二材料层 24 的 T_g 以上的温度下的较低稳态。

[0052] 并且,第一材料层 22 可在双层材料 20 被使用期间的大范围温度内经历与第二材料层 24 的牢固接合,具体包括双层材料 20 可在其永久形状 20A、其第一临时形状 20B 和其第二临时形状 20C 之间转变的温度,如下面将进一步描述的那样。换言之,第一材料层 22 和第二材料层 24 可被牢固地彼此粘合,以便无论双层材料 20 处于其永久形状 20A、其第一临时形状 20B 或其第二临时形状 20C 下防止出现分层。该牢固的接合可以由粘接领域的普通技术人员已知的两个表面之间的众多粘合现象导致,包括但不限于共价键合、非共价键合,以及当第一材料层 22 被联接到第二材料层 24 时可发生的机械粘合。

[0053] 进一步,第一聚合物层 22 和第二聚合物层 24 可具有层 22 和 24 之间的合适的模量与重量比平衡,以实现优化的 TSME。

[0054] 理论上,很多种聚合物可用于形成双层聚合物 20。

[0055] 在一个示例性实施方式中,刚性芳族二环氧树脂 (EPON 826)、柔性脂二环氧树脂 (NGDE) 和脂二胺 (Jeffamine D-230) 可被用于形成用作形状记忆聚合物 (SMP) 的环氧热固性双层聚合物 20。该形成的一个示例性实施方式包括在下面描述的实验部分中。并且,下面将说明在图 4B 和 5A-5E 中处于其永久形状和临时形状的一个具体示例性实施方式 BE3。

[0056] 通过改变 EPON 826 和 NGDE 之间的比率,对分别用于第一聚合物层和第二聚合物层的具有不同的总摩尔硬度的两个环氧双形状 SMP 进行合成。这两个环氧 SMP 聚合物 (以 L 和 H 标注) 分别具有 38 摄氏度和 75 摄氏度的玻璃态转变温度 (T_g) (基于它们在 DMA 曲线中的储能模量)。这里,样本名称 L 和 H 表示其相对的低 T_g 和高 T_g 。

[0057] 现在参见图 2A 和 2B,其中分别示出了聚合物 L 和 H 的两种形状记忆周期中的每个。在这些图中,聚合物在环境温度下和不带负载(应力)的情况下被形成为特定形状(即处于其永久形状)。聚合物随后在逐渐增加的应力下被加热到其各自的玻璃态转变温度以上的温度,直到实现期望的应变(如沿着线(1)所示)为止,以将聚合物的形状从其原始永久形状改变为临时形状。原始永久形状为表现出没有应变(不考虑施加到其上的温度或应力)的聚合物的形状;而临时形状为与原始形状(不考虑施加实现其上的温度或应力)相比表现出增加的应变的形状。

[0058] 聚合物随后在维持其各自的应变的同时被冷却到其各自的玻璃态转变温度以下的温度(如沿着线(2)所示)。接着,如沿着线(3)所示,各个聚合物上的应力被释放,但不减小应变,因此确认该聚合物被保持在其临时形状。最后,聚合物在不存在应力的情况下被加热回到其玻璃态转变温度以上的温度,如沿着线(4)所示。聚合物回复到其原始形状,如确认的那样,其中聚合物上的应变恢复到 0% 应变。因此,图 2A 和 2B 确认了聚合物 L 和 H 中的每个都显示出具有形状固定性和大约 100% 恢复性的两种形状记忆特性。

[0059] 相应地,由不同重量比的聚合物层 L 和聚合物层 H 构成的四个双层环氧聚合物(分别标注为 BE1、BE2、BE3 和 BE4) 通过使用两步固化过程而被合成。BE2 的 DMA 曲线(图 3A) 示出了分别对应于环氧 L 和 H 的两个玻璃态转变 ($T_g(L)$ 和 $T_g(H)$)。这两个玻璃态转变为优良的独立转变,其导致介于 50 摄氏度与 65 摄氏度之间的储能模量的稳态 ($T_{plat}(Mid)$), 以及在环氧 L 的 T_g 以下和环氧 H 的 T_g 以上的两个稳态 ($T_{plat}(L)$ 和 $T_{plat}(H)$)。除了其各自的与中间稳态对应的储能模量根据样本中的 L 和 H 的重量比而变化之外, BE3 (图 3)、BE1

和 BE4 (未示出) 的 DMA 曲线显示出相似的特征。

[0060] 表 1 三种形状记忆特性的综述

[0061]

| 样本标识 | 重量比 (L/H) | $R_f(A \rightarrow B)$ (%) | $R_f(B \rightarrow C)$ (%) | $R_r(C \rightarrow B)$ (%) | $R_r(B \rightarrow A)$ (%) |
|------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| BE1 | 2.78 | 76.4 | 96.4 | 91.5 | 99.0 |
| BE2 | 2.61 | 78.2 | 93.8 | 98.3 | 100.0 |
| BE3 | 1.27 | 95.6 | 83.3 | 92.8 | 103.6 |
| BE4 | 0.44 | 97.4 | 71.4 | 92.5 | 98.7 |
| H | 0 | -- | 100.0 | -- | 98.6 |
| L | ∞ | 100.0 | -- | 100.8 | -- |

[0062] BE2 的三种形状记忆周期示出在图 4A 中。在两步形状固定过程中,永久形状 A 首先被加热到 T_{high} (约 90 摄氏度,在环氧 H 的 T_g 以上) 并变形。在应力下冷却到 T_{mid} (约 56 摄氏度,落在 DMA 曲线的中间稳态的中间),并且释放固定临时形状 B 的应力,对应于 ϵ_B 。在第二固定步骤中,形状 B 在更大的应力下进一步变形,并且被冷却到 T_{low} (约 20 摄氏度)。在冷却之后释放应力得到临时形状 C (ϵ_C)。这里, T_{mid} 下的 H 和 T_{low} 下的 L 分别负责固定形状 B 和 C。为了恢复,形状 C 被加热到 T_{mid} ,产生恢复形状 B (ϵ_{Brec})。恢复形状 B 保持稳定,直到温度被进一步增加到 T_{high} 为止,得到恢复形状 A (ϵ_{Arec})。在相同的热机械条件下,使用相同的样本和没有显著差异的形状记忆曲线,再将三种形状记忆周期多重复两次。

[0063] 在性质上,双层样本 BE1、BE3 和 BE4 还显示出三种形状记忆能力。为了比较,BE3 的三种形状记忆周期以图形化显示在图 4B 和描绘在下面的图 5A-5E 中。图 4A 和 4B 之间可注意到的差异在于,针对 BE3 使用了小很多的应力来变形和固定形状 C (如图 5C 中的 40C 所示),这归因于其在 T_{mid} 下的储能模量比 BE2 小。所有双层聚合物系统的量化的三种形状记忆特性 (形状固定性 R_f 和形状恢复性 R_r) 在上面的表 1 中被总结。该表中的数据显示出 $R_f(A \rightarrow B)$ 随着环氧 L 和环氧 H 的重量比的减小而增加 (在该具体顺序中为从 BE1 到 BE4),而 $R_f(B \rightarrow C)$ 具有相反的趋势。这种趋势可由被视为 L 和 H 之间的“扳手腕”比赛的机制来解释。在 T_{mid} 下的形状固定 ($A \rightarrow B$) 的第一阶段,固定依赖于 H 层的分子移动性的凝固,而 L 层倾向于保持其原始形状,因此对双层聚合物的形状固定不利。而在 T_{low} 下发生的形状固定 ($B \rightarrow C$) 的第二阶段则情况相反,即固定依赖于 L 层,而 H 层具有保持形状 B 的趋势。总之,双层聚合物的形状固定性由两层之间的重量比和它们在对应的形状固定温度下的模量来确定。对于形状恢复,表 1 中的所有 R_c 值高于 91%,表明它们在所有情况下都恢复良好。

[0064] 与双层聚合物系统 BE1、BE2、BE3 和 BE4 相关的 TSME 受益于两个环氧层之间的牢固接合。第一固化环氧层 (用于聚合物 L) 表面上的未反应环氧基或芳基继续与固化在其上的第二环氧流体 (用于聚合物 H) 反应,产生牢固的接合。如果没有牢固的接合,双层聚

合物合成体 BE1、BE2、BE3 或 BE4 可能不会表现出 TSME, 而是可能在形状记忆周期期间发生分层。在原理上, 假设第一材料层和第二材料层之间的接合足够牢固, 实现具有双层结构的 TSME 的通常方法可扩展到两个 DSMP 的任意组合。由于材料设计的多样性, 通过包括两层以上的材料结构有可能实现超过三种形状的多形状记忆效应。

[0065] 实验材料

[0066] 双酚 A 二缩水甘油醚环氧单体 (EPON 826) 和聚醚胺固化剂 (Jeffamine D-230) 分别从瀚森 (Hexion) 和亨斯迈 (Huntsman) 获得。新戊二醇而甘油醚 (NGDE) 从 TCI 美国买到。所有化学品都按照收到时的状态使用。

[0067] 环氧聚合物 H 和 L 的合成

[0068] EPON 826 首先在 75 摄氏度下维持 15 分钟被融化。其随后以 1.6/0.4/1 的摩尔比与 NGDE 和 Jeffamine D-230 混合。混合物被倾倒在铝模具中, 在 100 摄氏度下固化 1 小时, 在 130 摄氏度下后固化 1 小时, 以产生环氧聚合物 H。固化的环氧物被去模且在测试之前被切割成期望的尺寸。除了 EPON 826/NGDE/Jeffamine D-230 的摩尔比为 0.8/1.2/1 之外, 环氧聚合物 L 以相同的方式产生。

[0069] 环氧双层聚合物样本的合成

[0070] 与环氧聚合物 H 对应的环氧流体混合物在铝模具中在 100 摄氏度下固化 40 分钟, 以产生第一环氧层。与环氧聚合物 L 对应的环氧流体混合物在固化的第一环氧层的顶部被固化, 在 100 摄氏度下固化 40 分钟, 并且在 130 摄氏度下后固化 1 小时。这两步固化过程之后, 四个双层环氧聚合物样本 (即聚合物材料系统 BE1、BE2、BE3 和 BE4) 通过改变两个环氧流体之间的重量比而产生。具体地说, BE1、BE2、BE3 和 BE4 中的聚合物 L 和聚合物 H 之间的重量比分别为 2.78、2.61、1.27 和 0.44。

[0071] 热机械特性

[0072] 动态机械分析 (DMA) 试验在双悬臂模式下进行, 使用 DMAQ800 (TA 器械) 和测试参数: 恒定频率 = 1 赫兹; 振幅 = 30 微米; 加热速率 = 1 摄氏度 / 分钟。

[0073] 形状记忆周期

[0074] 使用 DMA 2980 在三点弯曲模式下得到所有的量化形状记忆周期。在静态力模式下进行分析并且加热和冷却速率为 1 摄氏度 / 分钟。

[0075] 如图 5A-5E 所示, 对于 TSME 的视觉展示, 联接到聚合物层 H (图 5A-5E 中 44 所示) 且具有矩形形状 (图 5A 中形状 40A 所示) 的 BE3 (图 5A-5E 中 40 所示, 包括聚合物层 L (图 5A-5E 中 42 所示)) 在预先设置为 90 摄氏度的炉中被加热 10 分钟。在其从炉中取出之后被人工变形且立即浸入到被预先设置为 56.0 ± 0.5 摄氏度的热水盆中维持 1 分钟。产生的第一临时形状如图 5B 所示。形状 40B 被浸入到水盆中再次持续 1 分钟。之后, 其从盆中再次取出, 立即变形, 且被冷却降到 22 摄氏度以固定第二临时形状 40C, 如图 5C 所示。为了恢复, 第二临时形状 40C 被放回到水盆 (56.0 ± 0.5 摄氏度) 中持续 1 分钟, 其改变为形状 40B, 如图 5D 所示。永久形状 40A 的恢复通过将临时形状 40B 加热到 90 摄氏度持续 5 分钟而执行, 如图 5E 中所示。

[0076] 尽管一个示例性实施方式描绘了使用环氧和芳族的特定子集的环氧热固性聚合物被用于第一聚合材料层 42 和第二聚合材料层 44, 其它聚合系统也可使用。例如, 第一聚合层和第二聚合层的聚合组分可由不同的聚合骨架材料和 / 或交联系统形成, 只要它们形

成这样的多层材料即可；表现出 TSME 效应并且满足上述关于层间牢固接合的形成准则、优良的独立热变换、以及合适的模量和重量比平衡，以防止当双层材料在合适的热和应力之下从其永久状态转变到其多个临时形状时发生分层。因此，例如，在两个或一个层中使用聚合材料系统而不是环氧 / 芳族系统。

[0077] 具有三种形状功能的聚合系统可应用于多种领域，因为它们的特性能够在较大范围内调节。因此，三种形状记忆聚合物的潜在应用可存在于很多不同的技术中。例如，三种形状记忆合金可用于例如自修复汽车车身的汽车设施、例如用于可降解医疗移植物的医疗设施、例如用于转换器或传感器的电子设施、例如用于家具或其它工具的公共设施、或者这里没有具体描述的其他设施。

[0078] 尽管上述的示例性实施方式描述了双层聚合材料 20 响应于一个外部刺激 - 即温度而表现出 TSME，其它实施方式可被描述为采用两个不同的外部刺激。

[0079] 在大体上示出在图 5A-5E 的这些示例性实施方式中，双层聚合材料 40 可包括响应于一种类型的外部刺激的第一材料层 42，其被联接到响应于另一类型的外部刺激的第二材料层 44。

[0080] 在示例性实施方式中采用的外部刺激的类型的示例包括但不限于温度、磁场、光和湿气。

[0081] 因此，图 5A-5E 还描述了双层聚合材料 40 在两个不同的刺激下在其原始永久形状 40A 和两个临时形状 (40B 和 40C) 之间的转变。

[0082] 在图 5A 中，双层聚合材料 40 被示出为处于其永久形状 40A。根据定义，永久原始形状 40A 为双层聚合材料 40 在第一类型的外部刺激或第二类型的外部刺激下不存在负载下的变形的情况下将保持的形状。

[0083] 永久形状 40A 可在应力下在存在第一外部刺激情况下变形，从而产生第一临时形状 40B，如图 5B 所示，该第一临时形状 40B 具有与永久形状 40A 不同的视觉外观。外部刺激随后可被去除，其中应力可被释放以固定第一临时形状 40B。

[0084] 为了从第一临时形状 40B 形成第二临时形状 40C，如从图 5B 实现图 5C 的转变所示，第一临时形状 40B 可在应力下在不同于第一外部刺激的第二外部刺激的情况下被变形，其具有与永久形状 40A 和第一临时形状 40B 不同的视觉外观。第二外部刺激随后可被去除，其中应力可被释放以固定第二临时形状 40C。

[0085] 为了从第二临时形状 40C 恢复到第一临时形状 40B，在不存在应力的情况下第二外部刺激可被再次引入双层材料 120 (图 5D)。为了从第一临时形状 40B 恢复到永久形状 40A，在不存在应力的情况下第一外部刺激可被再次引入双层材料 40 (图 5E)。

[0086] 尽管永久形状 40A 和临时形状 40B-E 被描述为特定形状，本领域普通技术人员应该理解的是，所描述的形状并不构成限制。换言之，示出的形状 40A-C 仅为对响应于外部刺激而改变形状的原理的描述，并不意味着可能发生的实际的原始永久形状 40A-C。

[0087] 在另一个示例性实施方式中，一个或多个附加材料层 (未示出) 可被联接到双层聚合材料，以形成多层聚合材料，其中该至少三个材料层中的至少两个材料响应于不同的外部刺激，以使该多层在永久形状和众多可能的临时形状之间转变。

[0088] 上面对本发明实施方式的描述本质上仅为示例性的，因此，其变型不被认为脱离了本发明的精神和范围。

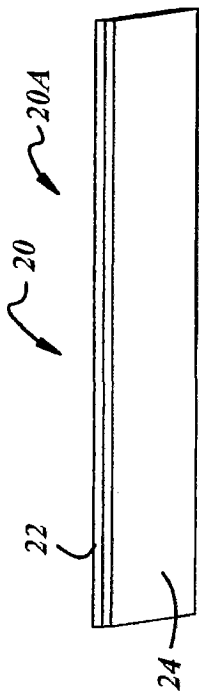


图 1A

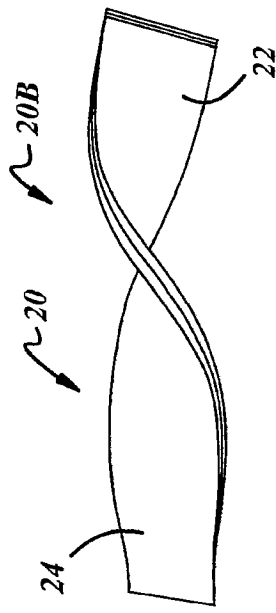


图 1B

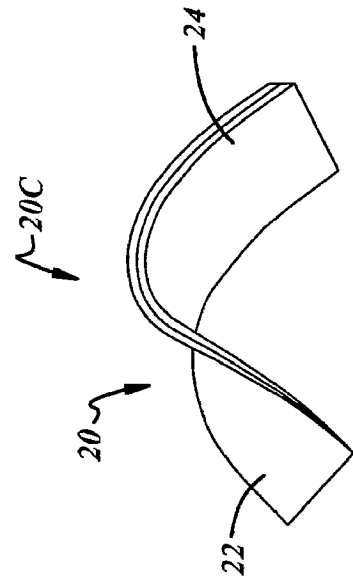


图 1C

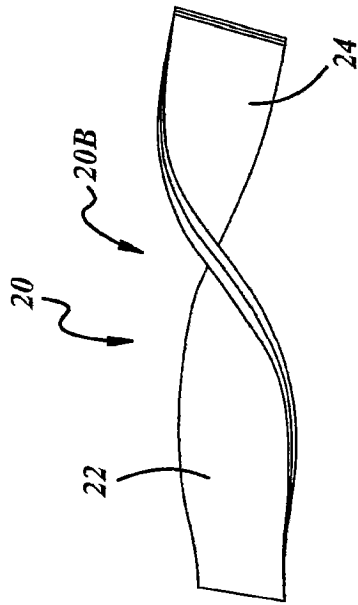


图 1D

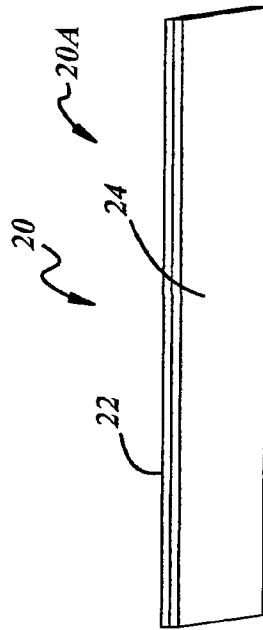


图 1E

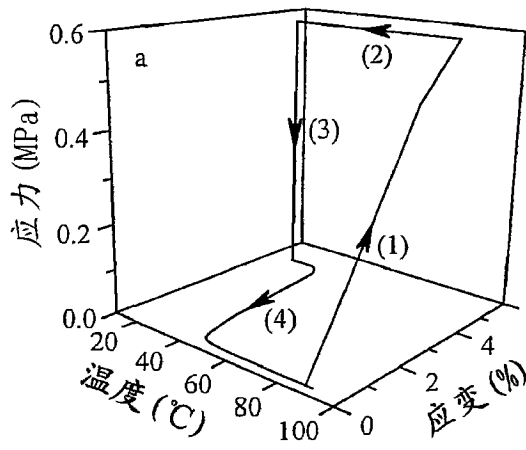


图 2A

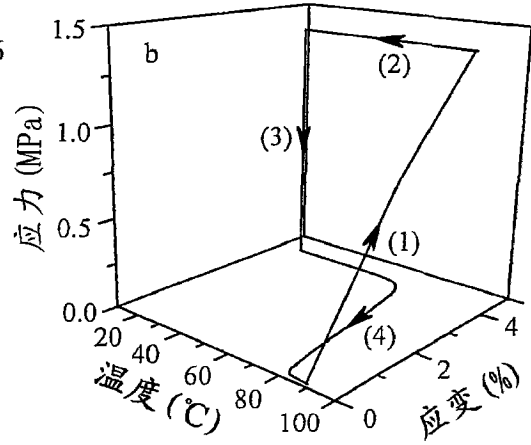


图 2B

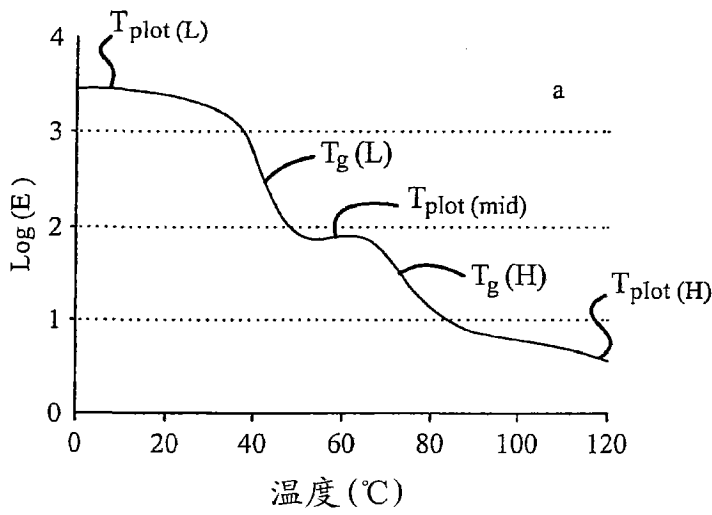


图 3A

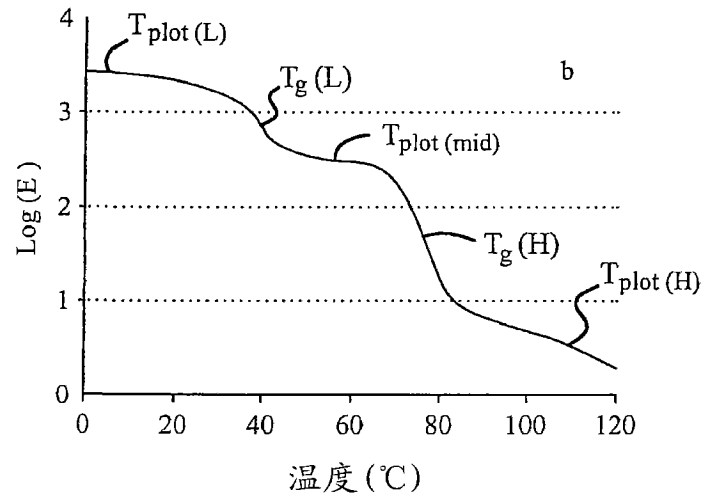


图 3B

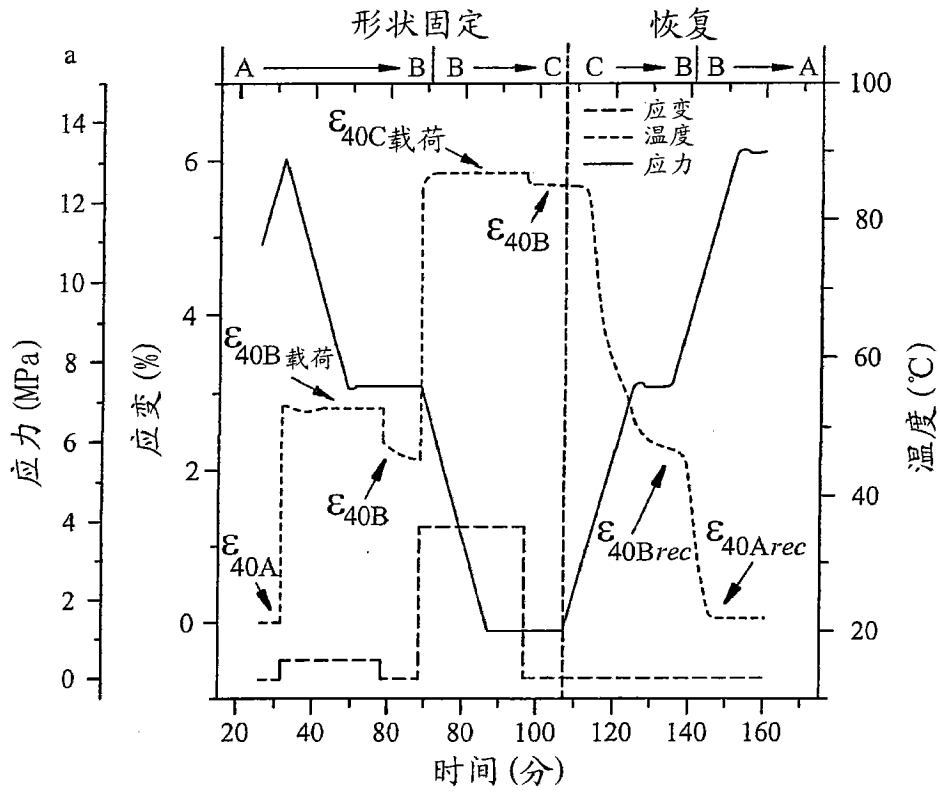


图 4A

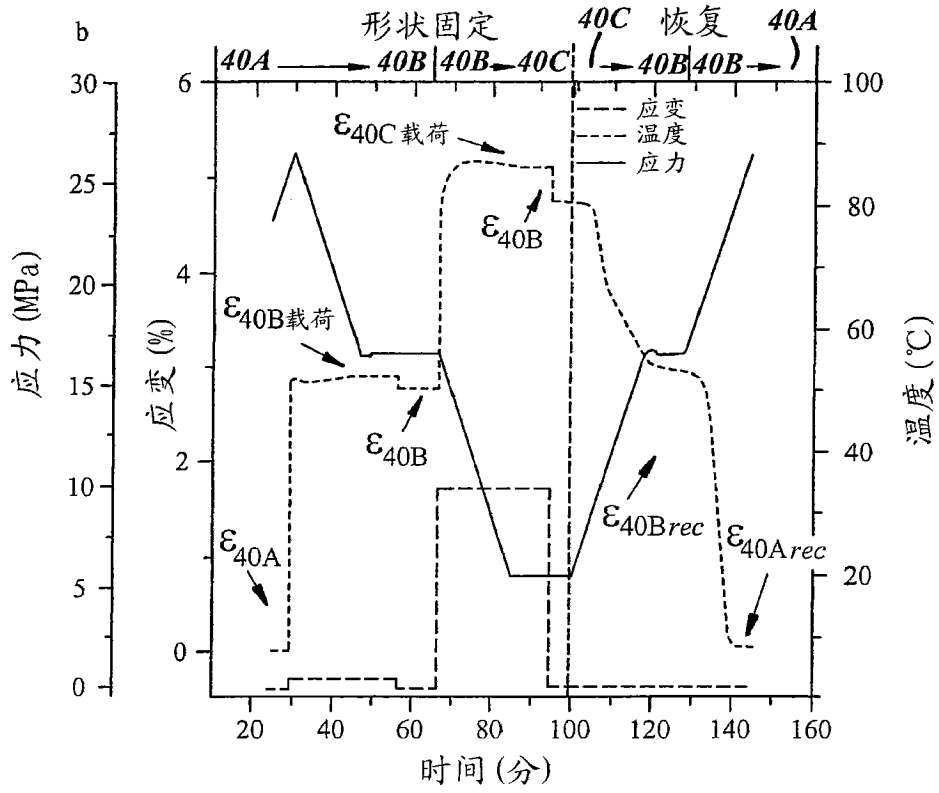


图 4B

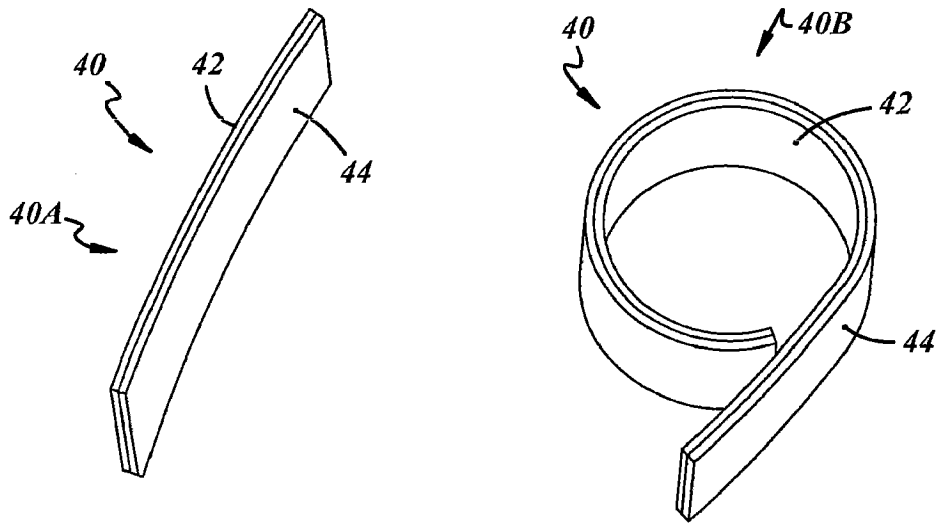


图 5A

图 5B

