

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 形状记忆聚合物简介	1
1.3 双向形状记忆聚合物	5
1.3.1 准双向形状记忆聚合物	6
1.3.2 无应力双向形状记忆聚合物	8
1.3.3 形状记忆辅助自修复聚合物	12
1.4 形状记忆聚合物在柔性电子中的应用	14
1.4.1 柔性电子的研究进展	14
1.4.2 摩擦电纳米发电机简介	15
1.4.3 形状记忆聚合物在柔性摩擦纳米发电机中的应用	16
1.5 研究内容及意义	18
第二章 双向形状记忆聚合物的制备及在摩擦纳米发电机中的应用	21
2.1 引言	21
2.2 实验部分	21
2.2.1 实验试剂与仪器	21
2.2.2 双向形状记忆聚合物的合成	23
2.2.3 聚酰亚胺纳米纤维的制备	25
2.2.4 智能摩擦纳米发电机的制备	25
2.2.5 双向形状记忆聚合物的性能测试与表征	25
2.2.6 智能摩擦纳米发电机的性能测试与表征	26
2.3 结果与讨论	27
2.3.1 双向形状记忆聚合物的合成表征	27
2.3.2 双向形状记忆聚合物的热行为	27
2.3.3 双向形状记忆聚合物的双向效应	28
2.3.4 智能摩擦纳米发电机的输出性能	31
2.3.5 智能摩擦纳米发电机的应用研究	35
2.4 本章小结	37
第三章 形状记忆辅助自修复聚合物的制备及在摩擦纳米发电机中的应用	39
3.1 引言	39

3.2 实验部分	39
3.2.1 实验试剂与仪器	39
3.2.2 形状记忆基自修复聚合物的合成	41
3.2.3 改性 CNT 的制备	41
3.2.4 自修复柔性摩擦纳米发电机的制备	42
3.2.5 形状记忆基自修复聚合物的性能测试与表征	43
3.2.6 自修复柔性摩擦纳米发电机的输出性能	44
3.3 结果与讨论	44
3.3.1 形状记忆基自修复聚合物的合成表征	44
3.3.2 形状记忆基自修复聚合物的热行为	46
3.3.3 形状记忆基自修复聚合物的双向形状记忆性能	47
3.3.4 形状记忆辅助下聚合物的自修复性能	48
3.3.5 自修复柔性摩擦纳米发电机的输出性能	50
3.3.6 自修复柔性摩擦纳米发电机自修复性能	52
3.4 本章小结	53
第四章 结论与展望	55
4.1 结论	55
4.2 展望	56
参考文献	57
攻读硕士学位期间论文发表及参加科研情况	65
致谢	67

第一章 绪论

1.1 研究背景及意义

随着信息通信技术和可穿戴技术的迅速发展,开发新型的柔性可穿戴电子产品将成为新一代智能电子产品的主要发展方向。自供电设备作为一个新兴的领域,能够将周围的能量转化为电能,在人造皮肤、传感器、纳米机器人和便携式/可穿戴设备等各种应用中显示出巨大的潜力^[1,2]。与受体积庞大、寿命有限和环境不友好等限制的传统电源驱动的电子设备(如电池和电容器)相比,自供电设备表现出了巨大的优越性。近年来,摩擦电纳米发电机(Triboelectric nanogenerators, TENGs)作为一种绿色、可持续发展的电源,以其材料可用性广、可设计性多、成本低、易于制造等优点而受到人们的广泛关注^[3,4]。基于不同摩擦电材料之间的接触带电和静电感应的协同效应,可以有效地利用 TENG 收集机械能,产生电能和信号^[5-7]。目前,许多智能聚合物材料在 TENG 中作为驱动材料、摩擦材料和支撑材料发挥着重要作用^[8]。

形状记忆聚合物(Shape memory polymers, SMPs)是一类主要的智能聚合物材料,能够记忆一种或多种变形,并能够在外界刺激下实现从临时形状到永久形状的变化。根据变形是否可逆,SMP 可分为单向型和双向型。后者具有通用性强的优点,主要应用于软机器人^[9,10]、执行器^[11,12]、人工肌肉^[13,14]和 4D 打印^[15,16]等领域当中。与单向形状记忆不同,双向形状记忆具有可逆性、无需人工编程和智能化等特点。因此,双向形状记忆作为智能材料应用于先进领域,已经引起了人们越来越多的研究兴趣。研究表明人们对柔性 TENG 的需求向着更智能化、多功能性和耐久性方向发展,利用具有特殊性能的双向形状记忆聚合物与 TENG 结合开发具有特殊功能的 TENG 很有意义,这将明显拓宽 TENG 的应用领域。

1.2 形状记忆聚合物简介

形状记忆聚合物是一种智能材料,它可以变形并固定成临时形状,在外部刺激释放后可以恢复其永久形状^[17,18]。由于其有趣的特性,例如优异的结构通用性、轻量化、低成本、易于加工、高弹性应变(超过 200%)、生物相容性和可生物降解性,它们在工业、航空航天、纺织和医学领域引起了广泛关注^[19-22]。

SMP 的种类很多,根据材料在形状记忆过程中能够保持稳定的形状数量,

可分为二重、三重和多重形状记忆聚合物；根据材料形状变化是否可逆，可分为单向和双向形状记忆聚合物；根据材料响应的刺激类型，可分为热驱动型、电驱动型和光驱动型等^[23,24]，其中热刺激应用最为广泛。单向形状记忆聚合物（One-way shape memory polymer, 1W-SMP）是最为常见的一类形状记忆聚合物，其形状变化仅向着单一方向进行，完成从临时形状向永久形状转变后，将无法再从永久形状主动向临时形状转变。1W-SMP 主要包括形状变化方向唯一的二重、三重及多重 SMP 等形状记忆聚合物。其中，对二重 SMP 的研究时间最长，如今对高形状固定率与形状回复率的二重 SMP 研究和开发已比较成熟，相关产品已得到工业生产与实际应用。随着科学技术的快速发展，对 SMP 也提出了更多的要求。与此同时，随着对 SMP 加工-结构-性能间研究的日益成熟，能够实现三重或者多重形状记忆的新型 SMP 发展较快^[25,26]。一般来说，设计一个三重和多重形状记忆效应可以采用两种方法。第一种方法是在聚合物中引入一个宽的热转变范围^[27]，而第二种方法是在聚合物中引入两个或更多个不同的热转变^[28]。一般来说，在任何一个温度范围内，聚合物中的转变逐渐发生，其中一部分转变相仍然是硬的，而其余的是软的。宽的热跃迁范围可以被看作是无穷多的跃迁。因此，具有宽的热转变范围的三重和多重 SMP 的机制类似于具有两个或两个以上不同热转变的三重和多重 SMP 的机制。

三重 SMP 除自身的永久形状外还可以记忆两个临时形状。三重 SMP 可由两种具有不同转变温度的 SMP 相互结合得到，相互结合的方式可以为共聚、也可以为简单共混，甚至可以通过设计复合结构实现。通过两种不同 SMP 的结合，使制备得到的材料具有两个相互独立的转变温度。根据这两个转变温度分别赋形，材料能够相应地记忆两个临时形状，从而实现三重形状记忆。Huand 等^[29]通过引入亚胺键和离子氢键来设计双交联聚丁二烯（PB）网络。制得具有三重形状记忆效应的 PB 网络，其中亚胺键固定永久形状，而离子氢键和玻璃转变则作为过渡段固定/释放暂时形状。此外，由于双动态键的存在使得 PB 网络具有优异的固态可塑性、可循环性和自修复性能。这种方法为制备具有多种形状记忆效应和多功能性的形状记忆聚合物提供了一些思路。如图 1-1（a）所示，将试样在 80 °C 下拉伸至 10%应变，并保持 10 min 以释放内应力，然后在去除内应力后固定一个新的永久形状。简单来说就是将矩形样品在 80 °C 下变形并重新保持 10 min 以产生不同的永久形状。PB 网络可以变形成两个临时形状，也可通过其弹性恢复，如图 1-1（b）所示。然而，当再加热到 80 °C 时，得到的永久形状没有恢复到原来的形状。这是因为 PB 网络被重新配置到与完全应力松弛相对应的最高熵状态，没有熵驱动力驱使变形的样品回到原来的状态。值得注意的是，亚胺键和离子氢键的化学交换是固态塑性好坏的决定性因素。制备的 PB 网络具有明显的

弹塑性一体化特性区别于传统的 PB 网络^[30,31]。

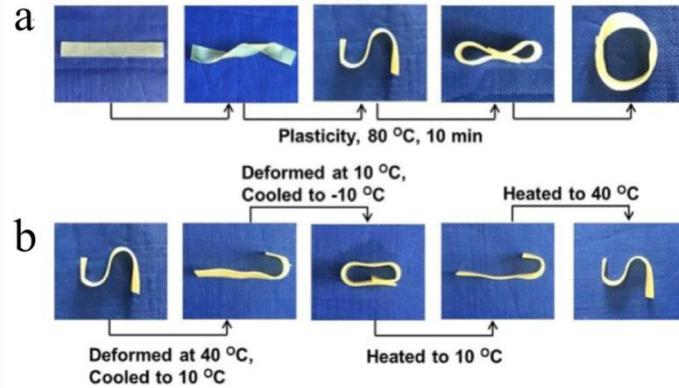


图 1-1 具有双动态键的 PB 网络：(a) 固态可塑性；(b) 三重形状记忆性能

除了三重形状记忆外，一些 SMP 还可以记忆两个或两个以上的临时形状，此类聚合物被称为多重形状记忆聚合物。由于在一种聚合物材料中复杂多相掺入的限制，具有三个或更多热转变的 SMP 很少被报道。Kolesov 等人设计了具有两个或三个结晶相的交联共混物，它们分别表现为三重和四重形状记忆效应。Wang^[32]的研究小组合成了一系列线性多嵌段共聚物，其主链包含 PCL 片段和液晶片段，如图 1-2 (a) 所示。多嵌段共聚物具有两个分离良好的玻璃化温度 (glass transition temperature, T_g)，即 T_{gS} 为 25 和 44 °C，每个相分离段一个，液晶段一个清亮点温度 (the clearing temperature, T_{cl}) 为 66 °C，PCL 段一个熔化温度 (the melting temperature, T_m) 为 156 °C，如图 1-2 (b) 所示。如图 1-2 (c) 所示，两个不同的 T_{gS} 和一个 T_{cl} 被用作转变温度 (transition temperature, T_{trans}) 来触发四重形状记忆效应^[33]。将宽的热转变和分离的热转变结合到聚合物网络中也可用于设计多重形状记忆聚合物。一个典型的例子是 Li 等人^[34]使用具有宽 T_g 范围 (45-125 °C) 的 PMMA/PEG 半互穿聚合物网络和来自 PEG 晶体的额外 T_m (30 °C) 制备了五重形状记忆聚合物。类似地，Pan 及其同事^[35]通过将 PLLA 和 PDLA 的三嵌段预聚物与 HDI 交联来制备立体复合和同属性聚氨酯弹性体。PLLA 的 T_g (50 °C) 和宽的 T_m 范围 (60-135 °C) 的 PLLA 中间相赋予弹性体三重和四重形状记忆效应。

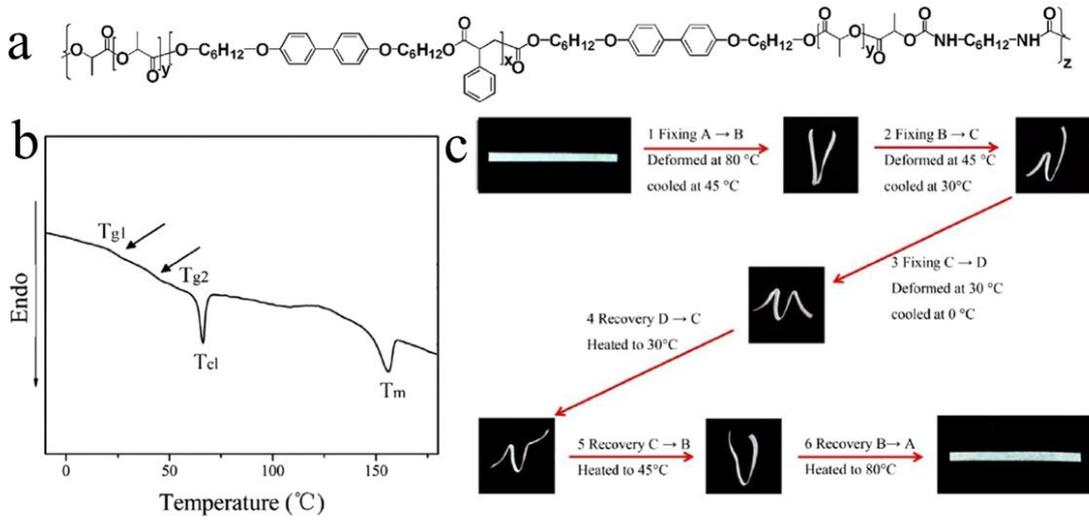


图 1-2 (a) 化学结构；(b) DSC 加热曲线；(c) 基于 PCL 的多嵌段共聚物的四重形状记忆效应

此外，一些聚合物由材料中三个或更多明显不同的部分组成，其每个部分被设计成不同的转变。例如，Zhuo 等人^[36]合成了一系列不同摩尔比的丙烯酸 2-甲氧基乙酯 (MEA) 和 N-羟甲基丙烯酰胺 (HAM) 的无规共聚物，如图 1-3 (a) 所示。含有 30、50 和 70 mol% HAM 的所得共聚物的 T_g 分别为 7.5、33.1 和 55.2 °C，如图 1-3 (b) 所示。使用多步聚合方法将上述三个共聚物区域结合，由于每个区域都具有不同的 T_g ，使其表现出四重形状记忆效应，如图 1-3 (c) 所示。

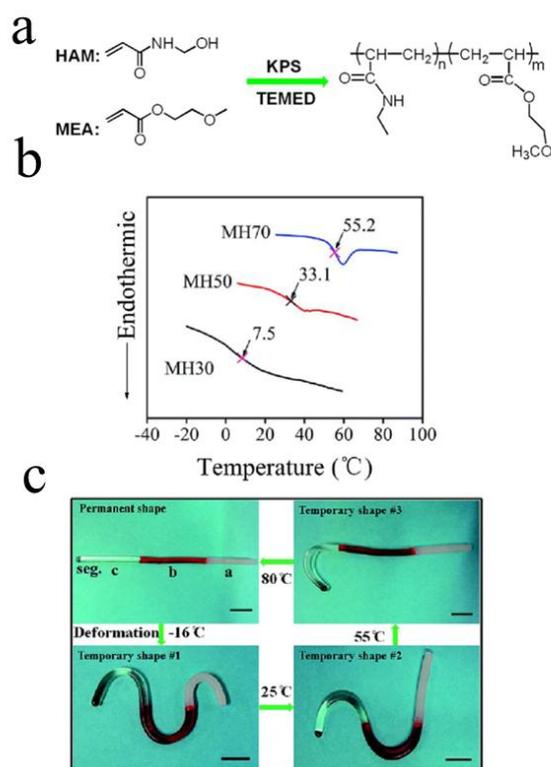


图 1-3 (a) 合成路线；(b) DSC 曲线；(c) 由 30、50 和 70mol%HAM 组成的三个区域的四重形状记忆效应

1.3 双向形状记忆聚合物

双向形状记忆聚合物 (Two-way shape memory polymers, 2W-SMPs) 是一类新型的形状记忆聚合物, 与单向形状记忆聚合物相比, 具有可逆和可编程的形状改变行为, 受到了广泛关注。以上所列出来的形状记忆聚合物都是单向形状记忆聚合物, 具有单向形状恢复能力, 最终达到永久形状。而 2W-SMP 在两种不同的外部刺激下可以在两种或两种以上不同的“永久”形状之间变化。一些合金在 40 多年前就已经证明了双向可逆形状记忆效应 (Two-way shape memory effect, 2W-SME), 而聚合物在 2001 年才显示出 2W-SMEs。2W-SMP 形状变化依赖于冷却-加热循环的结晶-熔化相变。2W-SMEs 可以分为两类: 有应力条件下的 2W-SMEs 和在无应力条件下的 2W-SMEs。在这两种情况下, 当温度升高到样品所有部分的 T_{ms} 或 T_{cis} 之上时, 外力被加载, 然后样品变形并冷却到所有部分的结晶温度 (the crystallization temperature, T_{cs}) 或 T_{cis} 之下。对于有应力的 2W-SMEs, 力保持不变, 如图 1-4 (a) 所示。对于无应力的 2W-SMEs, 外力在这一点被移除, 如图 1-4 (b) 所示, 克服了外部应力的限制。因此, 在无应力条

件下的 2W-SME 应用更加广泛。这两个 2W-SME 的获得主要是基于结晶诱导延伸 (crystallization induced elongation, CIE) 和熔融诱导收缩 (melting induced contraction, MIC)。此外, 无应力条件下的 2W-SME 获得还取决于层状聚合物结构。我们将着重介绍双向形状记忆聚合物, 为后续新型形状记忆聚合物的开发奠定基础。

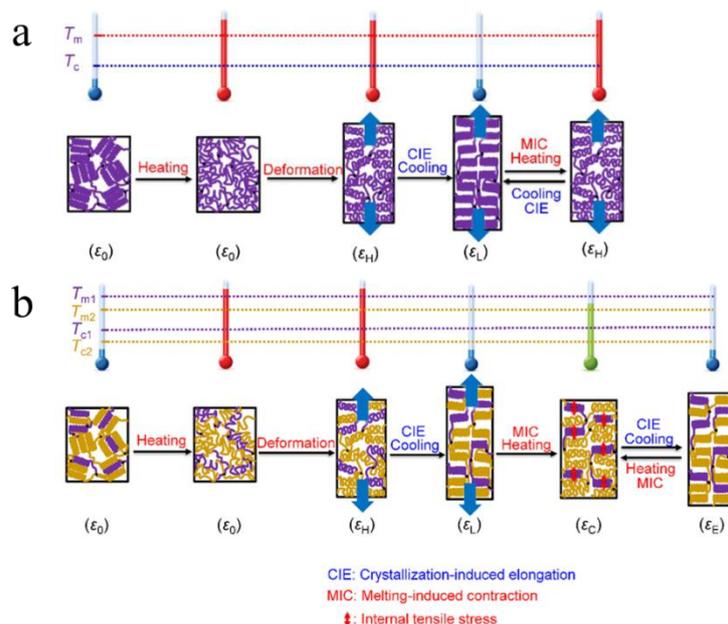


图 1-4 双向 SME 的示意图和分子机制: (a) 应力条件下; (b) 无应力条件下

1.3.1 准双向形状记忆聚合物

许多准 2W-SMPs 都是由半结晶聚合物网络或液晶弹性体 (liquid crystalline elastomers, LCE) 组成的, 而 LCE 是最早发现具有准双向 SME 的聚合物。液晶弹性体是包含主链和侧链液晶单元的弹性聚合物网络, 它们能够经历可逆的液晶到各向同性的相变。液晶区相互之间通常是随机取向的, 因此称为液晶多区。当在 LCE 网络形成过程中施加外场 (例如磁场、拉伸力) 时, 液晶区可以朝某个方向排列^[37]。这就产生了所谓的液晶单区结构, 其中聚合物链是排列的, 并表现出扩展的链构象。从宏观上看, 它相当于一个拉长的形状。当加热到高于液晶 T_{cl} 的温度时, 聚合物链的各向异性降低, 导致样品长度的宏观收缩。在 T_{cl} 以下冷却时, 样品将恢复到原来的各向异性状态并延长。在伸长状态和收缩状态之间, 可以观察到约 90% 的大应变变化。非常重要的一点是, 这种冷却引起的伸长和加热引起的收缩是完全可逆的。这是一个早期的例子, 其中可逆的形状变化起源于热相变。虽然没有通过编程步骤操作改变形状的事件, 但是这为后续开发 2W-SMPS

奠定了基础。

液晶单区可以通过化学或物理方法形成。在 LCE 的合成过程中，可以采用两步交联法。在第一步中，通过部分交联建立各向同性网络。该网络变形以引起各向异性，随后在第二步中通过进一步的交联反应固定。或者，也可以使用一步交联法。小分子或聚合物液晶通过施加外场（例如，机械、磁场或电场）宏观定向。之后，排列的聚合/交联形成宏观各向异性的 LCE。值得注意的是，在合成 LCE 多结构后，也可以使用物理方法来诱导单结构的形成。通过悬挂重物施加外部应力是物理诱导单区形成的最简单和最常用的方法。化学诱导的各向异性和物理诱导的各向异性之间的关键区别在于前者样品形状不能改变，但后者可以通过改变外部应力（例如重量）来调节。因此，由物理方法引起形状变化来调整各向异性的程度。换句话说就是形状改变变得可编程。我们在这里注意到，由于需要外力，使用了“可编程”这一定义，其相关的行为可以被称为准 2W-SME。毫不奇怪，化学和物理取向方法的结合（即在化学取向的 LCE 上施加外部应力）导致了高各向异性和高达 400% 的可逆应变变化。

尽管观察到 LCEs 具有有趣的形状变化行为，但它们很难合成，转变温度也不容易调节。2008 年，Mather 小组报告了一项重要发现，证明半结晶聚合物网络表现出准 2W-SME 的行为。在恒定拉伸载荷的存在下，交联的聚（环辛烯）[PCO]半结晶网络在它们冷却至 T_c 之下时经历伸长即 CIE，如图 1-5（a）所示。当在相同负荷下加热到 T_m 以上时收缩即 MIC。与 LCEs 类似，可逆应变变化的程度也可以通过调节恒定的外部应力来调节。其他小组的后续研究表明，这种行为对于半结晶网络是普遍的^[38,39]。特别是，Lendlein 的小组^[40]在 2010 年报道了一种在恒定外部应力作用下的双向可逆的三形状系统，其中具有两个不同熔融转变的半结晶网络可以在三种形状之间可逆地转换。

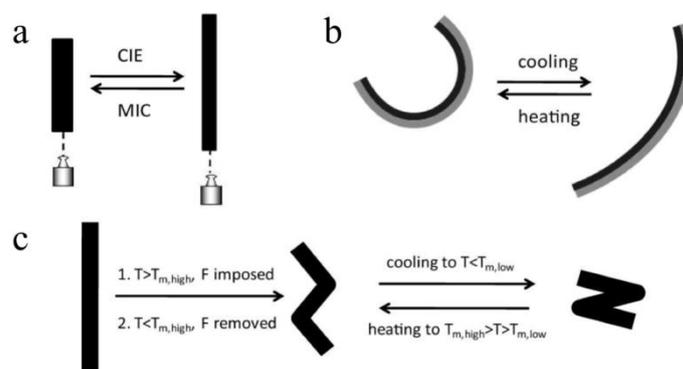


图 1-5 双向 SMPs 的分类：（a）应力存在的准双向 SMPs；（b，c）无应力的双向 SMPs

实现前述半结晶网络的 CIE-MIC 转变都需要外力的存在，外部应力允许调节各向异性及应变变化。然而，对外部应力的要求严重限制了这种类型行为的器件应用。寻找替代机制和材料以实现不需要外部压力的 2W-SME（即，真正的 2W-SME）一直是 SMP 体系的不懈追求。胡的小组通过将预拉伸的 T_m 型形状记忆聚氨酯与非拉伸的聚氨酯弹性体结合来制造双层 SMP^[41]。当加热到 SMP 的 T_m 以上时，双层 SMP 向 SMP 的方向弯曲。当样品冷却到 T_m 以下时，弯曲角度显著减小。该过程示意性地显示在如图 1-5（b, c）所示。重要的是，弯曲角度的变化是完全可逆的。与上一段中讨论的例子明显不同的是缺少外部压力即无外力下可逆弯曲与可逆伸长/收缩。更深入地分析细节，人们可能会意识到弹性体和 SMP 之间的形状不匹配，可能是其起到了外部应力的作用。具体地说，SMP 在加热时倾向于收缩，而弹性体提供了抵抗其收缩的内力。实质上，在 SMP 上产生了内部拉伸应力。由于宏观双层结构，这种内应力的方向使得它引起弯曲而不是伸长/收缩。这里，正是这种内应力导致了半结晶 SMP 的网络各向异性，从而实现了 CIE 效应。由于 SMP 层在冷却时伸长，双层减小了其弯曲角度。最近，Qi 和 Mather 制造了他们自己的双层系统，其中交联的半结晶聚（环辛烯）作为活性 SMP 层，硅橡胶作为非活性弹性体层^[42]。尽管材料成分不同，双层显示出相似的可逆弯曲行为。对于两种双层系统，形状的改变是可逆的，但是所涉及的形状不能被编程，因为内部应力在制造过程中被确定并且不能在之后被改变。如果在制造之后，一种机制能被感知以使内部应力交替，它会使不需要外部应力的可逆形状改变，这可以被定义为严格意义上的 2W-SME。

1.3.2 无应力双向形状记忆聚合物

近年来，越多的研究集中在无外力存在的可逆 2W-SMPs^[43-45]，是因为外应力的必需性限制了准双向 SMPs 的应用。对于无外力存在的可逆 2W-SMPs，样品可以在两种不同的外部刺激下实现两种不同的形状之间切换，而无需外部应力，克服了需要恒定张力的问题，如上图 1-4（b）所示。根据制备方法和交联的性质，可逆 2W-SMP 可分为四类：（1）层状聚合物复合材料；（2）有两个熔融转变温度或一个较宽熔融转变温度的化学交联半结晶聚合物；（3）通过两步交联法制备的半晶聚合物网络；（4）有两个熔融转变温度或一个较宽熔融转变温度的热塑性聚合物。每个类别的编程程序和分子机制并不相同，因此它们需要分开讨论。

在无应力条件下，最早在层状聚合物上表现出 2W-SME。Imai 和 Sakurai^[46]使用了具有两种不同 T_{gs} ($T_{g1} < T_{g2}$) 的 SMP 层，它们用粘合剂粘合在一起。与 T_{g1} 有关的记忆形状首先在 T_{g1} 上方加热形成。加热至 T_{g2} 后，与 T_{g2} 有关的记忆形状消除了 T_{g1} 的记忆形状，因为 T_{g2} 的记忆形状被设置为与 T_{g1} 的记忆形状相反

的形状。然后将样品冷却到 T_{g1} 以下，使其恢复到原来的形状。当样品在 T_{g1} 以上加热时， T_{g1} 的记忆形状再次形成。Kang 等人将含有固化剂的聚（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯）[SBS]弹性体与 SMP 结合制备了 2W-SMP。如图 1-6 所示，制备的 SMP/SBS 复合材料首先在高于 SMP 的 T_{trans} 的温度下变形。然后在恒定应变条件下对复合材料进行冷却，并固定其临时形状。最后利用紫外光对 SBS 壳体进行固化处理，消除了壳体的受力历史。同时，对固化壳施加压缩力，产生拉伸力。对于随后的冷却，由于拉伸力的存在导致了 CIE，复合材料得以延伸。由于层压聚合物的制备方法通常是复杂的，并且层压结构中的可逆应变变化通常非常小 ($<10\%$)，所以探究其他新的制备可逆 2W-SMP 的方法很重要。

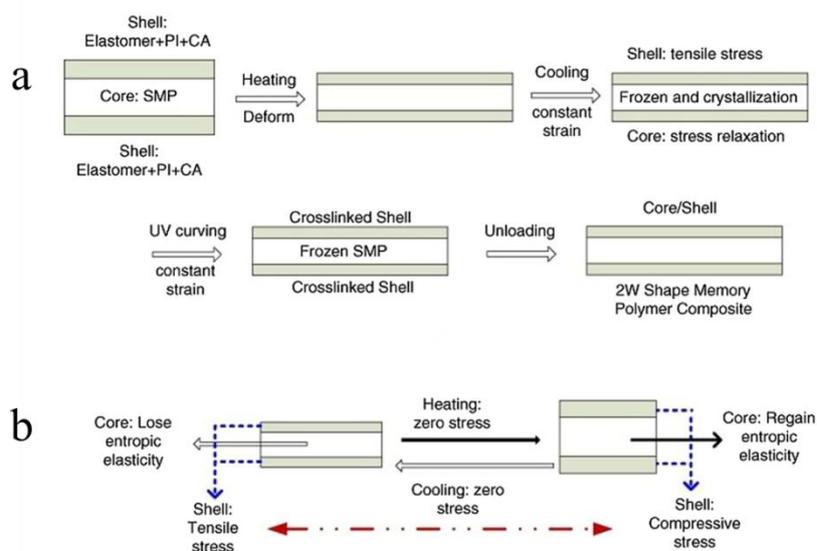


图 1-6 (a) 2W-SMP 复合材料的制备过程；(b) 2W-SME 的机理

第二种类型的 2W-SME 在一个宽 T_m 或两个 T_{ms} 的半晶聚合物网络上实现。如图 1-6 (b) 所示，在 CIE 之后，变形应力被卸载，然后将样品加热到驱动温度 (T_a) 即加热到两个不同 T_{ms} 之间或在 T_m 范围内。在聚合物网络中，一部分晶相熔融，另一部分保持不变。聚合物链的熵相对于较低的 T_m 趋向于增加（即聚合物链趋向于卷曲），产生收缩力。样品收缩，熵增加，导致收缩力减小。同时，剩余的晶相被压缩，产生增加的内部拉力。最后，样品收缩成一个中间形状 (ϵ_C)，直到这两个力相等。当试样冷却到 T_c 以下时，聚合物链的迁移率降低，导致收缩力减小。此时，内部拉力占主导地位。因此，聚合物链沿着内部拉伸力方向结晶，导致进一步延伸 (ϵ_E)。Sheiko 的研究小组报道一种只有一个晶相的交联半晶弹性体聚己二酸辛烯酯 (POA) 显示出 2W-SME。当试样被加热到熔化范围的中点时，晶相的熔化部分作为驱动区域，而仍然结晶的部分则起到移动几

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/885142332233011333>