

化学响应型形状记忆材料的研究进展

王美庆¹, 应三九¹, 王倡春^{2,3}

(1. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

(2. 南京工程学院 材料工程学院, 江苏 南京 211167)

(3. 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 江苏 南京 211167)



应三九

摘 要: 化学响应型形状记忆材料因其独特的响应方式而越来越受到重视。论述了化学响应型形状记忆材料研究进展, 主要包括形状记忆聚合物、形状记忆复合物以及形状记忆凝胶等。根据其形状记忆的原理, 将化学响应型形状记忆过程分为塑化回复过程、溶胀回复过程、溶解回复过程以及 pH 回复过程。塑化作用是溶剂分子与聚合物基体相互作用, 降低高分子基体的玻璃化转变温度, 实现形状记忆效应; 溶胀效应是溶剂分子扩散进入聚合物内部使自由体积膨胀, 释放出形变时存储的弹性能实现形状记忆效应; 溶解回复型是可变相溶解后, 通过受限弹性相回复实现形状记忆效应; pH 回复是一定 pH 环境下产生的质子化作用促进材料内部链段运动性, 驱使去质子化作用时存储的能量释放实现形状记忆效应。

关键词: 聚合物; 形状记忆效应; 塑化作用; 溶胀效应; 纳米复合物; 凝胶

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)05-0379-08

Progress of Chemo-Responsive Shape Memory Materials

WANG Meiqing¹, YING Sanjiu¹, WANG Changchun^{2,3}

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(2. School of Material Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

(3. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: Due to the unique response, chemo-responsive shape memory materials (SMMs) have attracted more and more attentions. Chemo-responsive SMMs which mainly include shape memory polymer, shape memory composite and shape memory gel, are reviewed in this paper. Based on the shape memory principles, chemo-responsive SMMs are divided into plasticization recovery SMMs, swelling recovery SMMs, soluble recovery SMMs and pH induced recovery SMMs. Plasticization, as the interaction between solvent molecules and the polymer matrix, reduces the glass transition temperature of polymer and realizes the shape memory effect. Swelling effect is the diffusion of solvent molecules into the polymeric network and induces the free volume of matrix to expand, shape memory is activated by releasing the elastic energy stored during the deformation of temporary shape. Soluble recovery means the constrained elastic phase recovers after switchable phase is soluble and the shape memory is achieved. For pH-responsive SMMs, protonation promotes the motion of the inner segment in a certain pH environment, which drives the energy stored at deprotonation release to achieve the shape memory effect.

Key words: polymer; shape memory effect; plasticization; swelling effect; nanocomposite; gel

1 前 言

形状记忆聚合物(shape memory polymers, SMP)是一

种具有形状记忆效应(shape memory effect, SME)的刺激响应型的智能材料。当受到适当的外界刺激时,材料能“记住”自身初始形状(即从赋形的临时形状恢复到初始形状的现象)。追溯到 1940 年, Mather 第一次提出了“弹性记忆”^[1]。1960 年出现的热缩膜/管其实就利用了材料的形状记忆效应。1981 年,人们又发现聚乙烯具有独特的形状记忆功能。早期 SMP 的应用非常有限,直到 20 世纪 90 年代日本三菱重工(Misubishi Heavy Industry Ltd.)发现形状记忆聚氨酯材料, SMP 才开始受到广泛关

收稿日期: 2017-02-22

基金项目: 江苏省青年基金项目(BK20140763)

第一作者: 王美庆, 女, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 应三九, 男, 1966 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: yingzujian_luo@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.05.08

注^[2]。时至今日, SMP 因其独特的形状记忆功能已经成为继形状记忆合金(SMA)后的又一热点研究领域。与 SMA 相比, SMP 具有质量轻、生产成本低、易加工、性能易于调控、可回复应变大、响应温度范围宽等优点;并可对多种刺激方式产生响应。SMP 种类繁多,用途广泛。在 2002 年, Lendlein 提出 SMP 可用于微创手术的自紧缝合线(如图 1),表现出良好的生物相容性和生物可降解性,这开拓了 SMP 在生物医疗领域的应用^[3]。除此之外, SMP 还应用在纺织、航空航天等不同领域^[4, 5]。

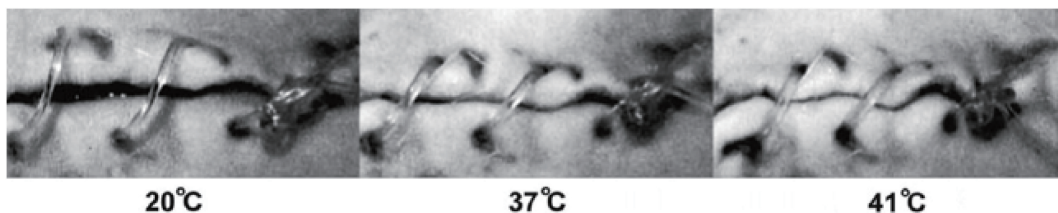


图 1 用于伤口闭合的可降解的形状记忆缝合线^[3]

Fig. 1 Biodegradable shape memory suture for wound closure^[3]

化学响应型的形状记忆材料利用溶剂分子与高分子之间的相互作用实现形状记忆,是一种新型的刺激方式。化学响应型 SMP 是指(如图 2 所示^[7]):赋予临时形状的材料在水、有机溶剂或一定 pH 值的溶液刺激下,材料内部的分子链段活性和运动能力得到提高,即材料的化学结构与性质发生了变化(如材料的玻璃化转变温度下降等),存储于临时形状的弹性能得到释放而恢复到初始状态。简言之,化学响应型 SMP 是基于化学环境的刺激(如水、有机溶剂和 pH 溶液等)才会从临时形状回复到初始形状。不同的化学环境产生的形状记忆回复也有所差别,主要有塑化回复、溶胀回复、溶解回复和 pH 回复 4 种,以下将具体阐述各种回复的过程。化学响应型,特别是水驱动形状记忆高分子材料,在生物医疗上潜在应用前景广阔。近几年,随着研究的深入和材料的发展,水驱动 SMP 已经在微创手术和控制药物释放等方面得到应用^[8, 9]。

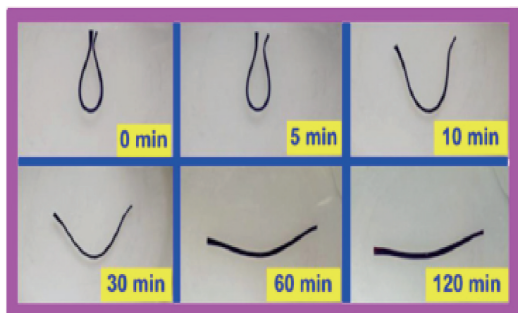


图 2 水诱导形状记忆聚氨酯(SMPU)的形状回复过程^[7]

Fig. 2 Water induced shape recovery process of SMPU^[7]

不同的形状记忆高分子会对不同的外界刺激(如热、化学、机械、光、电和磁等)产生响应而从临时形状回复到初始形状。目前研究最多的是热响应型 SMP,即加热到一定温度(材料的玻璃化转变温度或熔融温度),施加外力使材料变形,降低温度至室温得到临时形状,重新给予热源刺激,高分子材料可恢复到初始形状^[6]。但由于热响应型 SMP 的形状回复响应温度普遍较高(基本都高于人的体温),且激发方式(包括微波、红外辐射等)可能会伤害患者体内组织器官,因此限制了热响应型 SMP 在医疗领域的应用。

2 化学响应型形状记忆原理

根据物质内部结构组成和性能变化,化学响应型 SME 的原理可分为以下 4 类^[10, 11]: ① 塑化作用回复; ② 溶胀回复; ③ 转变相溶解回复; ④ pH 回复。

(1) 塑化作用的具体过程:当形状记忆高分子材料 SMP 浸入溶剂中时,溶剂分子逐渐渗透到 SMP 基质中,起到增塑作用。分子链间的作用力受到削弱,分子链的运动性得到提高,使 SMP 的模量和玻璃化转变温度下降。通常,在达到饱和吸附前, SMP 的玻璃化转变温度随溶剂吸附量的增加而下降。

(2) 溶胀实现 SME 的过程:聚合物网络吸收一定量溶剂(经扩散作用进入聚合物内部)后发生溶胀,体积增大。胀大后的聚合物网络内部自由体积增加,分子链柔顺性和运动能力随之增加,间接导致玻璃化转变温度和内聚能降低,直至存储在临时形状的弹性能释放以驱动其恢复初始形状^[12, 13]。

(3) 转变相溶解回复可认为是物理溶胀回复的一种延伸:具有临时形状的高分子材料浸入一定量溶剂后,材料中的转变相便发生溶解,此时产生 SME 的驱动力使存储在弹性相中的弹性能得到释放。对于某些形状记忆高分子材料而言,溶剂分子除了能溶解转变相外,还能与受限弹性相继续发生相互作用(如形成氢键等),从而导致该材料的 T_g 和内部能量降低,使材料更易发生回复。

(4) pH 回复:材料中特定基团在一定的 pH 值下通过去质子化作用降低材料内部的链段柔性,宏观上表现

出材料形变得到固定；在另一 pH 值下，质子化作用重新激活链段柔性，使得存储的弹性能得到释放，宏观上，材料从临时形状回复到初始状态。

3 化学响应型形状记忆材料

聚合物的结构是材料性能的物质基础。从物质内部结构的角​​度阐释材料形状回复的性能，可以从本质上揭示出化学响应型形状记忆原理的差别。塑化作用回复的实质是渗透到材料中的溶剂分子作为增塑剂，增加高分子链段的柔性(如图 3)，从而降低材料的内聚能和 T_g 并使得存储在可逆相中的弹性能得到释放。溶胀回复源于溶剂分子扩散到材料的交联网络中，使其自由体积膨胀，体系交联网络点间距增大(其过程如图 4 所示^[14])，可逆相中存储的弹性能降低。溶解回复是由于复合物中的转变相被溶剂分子溶解，导致复合物中的弹性相释放出存

储的弹性能(如图 5 所示)。pH 回复(原理如图 6 所示^[15])实质上是材料中的特定基团根据 pH 值的变化而发生质子化和去质子化作用过程中，实现弹性能的存储和释放。以下从塑化回复过程、溶胀回复过程、溶解回复过程和 pH 回复过程具体阐述了化学响应型形状记忆过程。

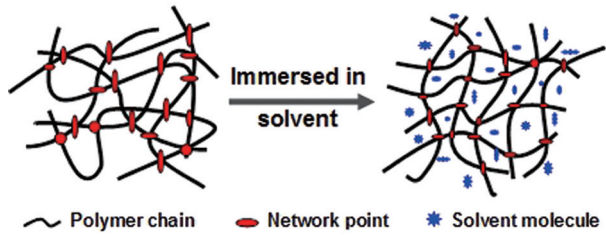


图 3 塑化回复过程链段变化
Fig. 3 Segment change in plastic recovery process

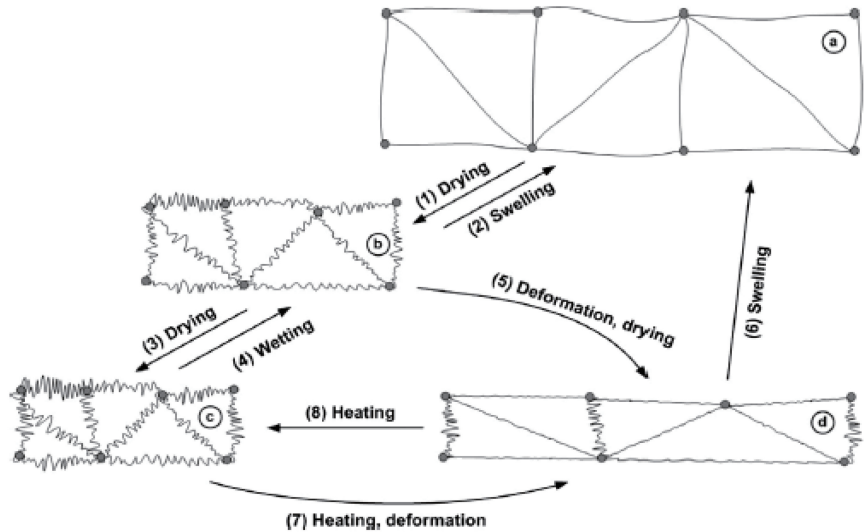


图 4 溶胀回复过程示意图^[14]
Fig. 4 Schematic diagram of swelling recovery process^[14]

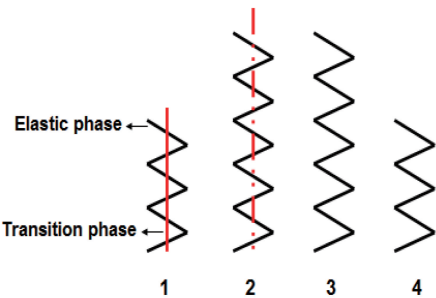


图 5 溶解回复过程示意图(1 初始形状; 2 临时形状; 3 转变相溶解; 4 回复状态)
Fig. 5 Schematic diagram of dissolution recovery process (1 initial shape; 2 temporary shape; 3 dissolution of transition phase; 4 recovery state)

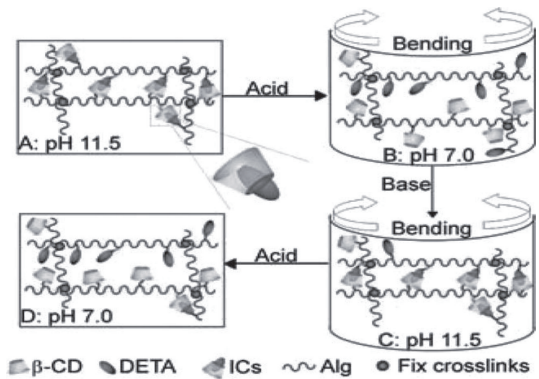


图 6 pH 驱动的形状记忆效应^[15]
Fig. 6 pH driven shape memory effect^[15]

3.1 塑化回复材料

3.1.1 塑化回复型形状记忆聚合物

据 Yang 等^[16, 17]报道, 直径为 1.55 mm 的直线状 MM3520 聚氨酯 SMP (T_g 为 36 °C), 在 40 °C 时, 将其弯曲成环状, 冷却到室温, 得到环状的临时形状。实验发现: 环状样品在干燥室放置 1 周没有发生任何变化; 而将其浸入室温的水中 30 min 后, 开始向初始形状回复 (如图 7 所示)。这是由于当聚氨酯浸入室温水一段时间后, 渗透到聚氨酯中的水作为增塑剂, 使得聚氨酯的链段更易运动, T_g 下降; 当 SMP 的 T_g 降低至室温, 此时可逆相链段运动, 释放出变形时存储的弹性势能驱使聚氨酯 SMP 回复到初始形状。

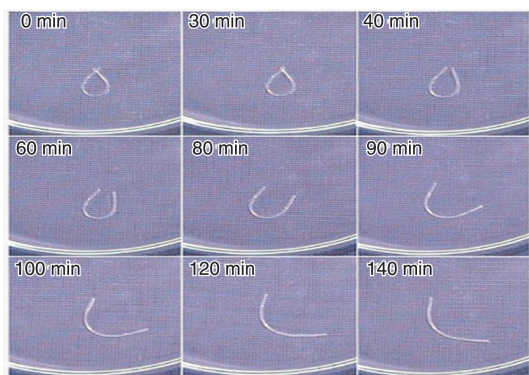


图 7 MM3520 聚氨酯 SMP 在水中的驱动形状记忆效应^[16, 17]

Fig. 7 Shape memory effect of polyurethane SMP MM3520 in water^[16, 17]

可生物降解的聚乳酸 (PDLLA) 也是一种水诱导增塑回复型 SMP。Paakinaho 等^[18]通过研究采用“有向编程”方法制备了 PDLLA。“有向编程”是指, 利用同向旋转双螺杆挤出机, 使材料在 T_g 和熔融温度之间时变形, 然后保持聚合物链段内的预应力不变, 将单轴定向的已形变的聚合物冷却, 从而得到编程后的临时形状。此方法制备的 PDLLA, 会在 PDLLA 聚合物网络中产生定向缠结结构, 该结构使聚合物表现出良好的力学性能。当具有定向缠结结构的 PDLLA 再经 γ -放射处理后, 材料的形状回复率也会得到提高。这是因为渗透到 PDLLA 里的水分子具有增塑作用, 使得存储在聚合物链段中的熵直接释放, 从而使 PDLLA 在 37 °C 时便能从临时编程的高度有序的状态恢复到最初的无序状态, 实现 SME 的过程。

3.1.2 塑化回复型形状记忆复合物

运用化学响应型形状记忆复合物的概念来制备 SMPs 相较于传统 SMPs 要更加方便灵活。化学响应型形状记忆复合物一般由决定材料刚性和回复率的弹性相和感应刺激的转变相构成^[19]。复合材料中的弹性相和转变相的

选择必须遵循的基本原则是: 尽可能避免弹性相和转变相之间的化学反应, 或采取一定措施使两者间的化学反应程度降至最低。PDLLA 是一种典型的热响应型 SMP, 表现出良好的生物相容性和生物可降解性。Liu 等^[20]将 35% 的具有优良吸水性的微晶纤维素 (MCC) 加入到 PDLLA 基质中, 利用水分子的增塑作用使 PDLLA/MCC 复合物的 T_g 下降, 该材料在 37 °C 水中便能发生形状回复, 从而使得不亲水的 PDLLA 在水的驱动下也能实现 SME。

为了克服 SMP 力学性能的缺陷, 一些研究者提出向 SMPs 中加入无机填料 (石墨烯、氧化石墨烯、多壁碳纳米管、 Al_2O_3 纳米颗粒和黏土等) 形成形状记忆无机复合物以改善其力学性能^[21-24]。Bai 等^[25]将纳米 Al_2O_3 颗粒加入到 PVA 基质中, 通过凝固-融化循环方法制备出“热-水”双响应型形状记忆 PVA/ Al_2O_3 纳米复合物。这种水溶性高的铝溶胶纳米颗粒表面含有的大量羟基, 会与 PVA 通过氢键作用形成简单的物理交联结构, 使纳米复合材料具有更高的最大应力和断裂伸长率 (如图 8)。且随 PVA 基质中的 Al_2O_3 含量增加, 材料的 T_g 值、拉伸强度和弹性模量显著提高。在热源的刺激下, PVA/ Al_2O_3 纳米复合物表现出优越的 SME, 放入水中同样也能产生 SME。材料吸入的水分子作为增塑剂削弱了 PVA 与 Al_2O_3 纳米颗粒间的氢键作用, 增加了链段的活性, 导致聚合物 T_g 下降, 刚性降低, 最终驱使 PVA/ Al_2O_3 纳米复合物发生形状回复。

3.1.3 塑化回复型形状记忆凝胶

驱动凝胶产生 SME 也可通过塑化作用的方式。Zhao 等^[26]利用胶束共聚法 (即使用可聚合并含有被氢键锁定的疏水核的大分子胶束作为多功能交联剂进行共聚) 制备出高弹性的聚丙烯酰胺水凝胶。该凝胶结合了凝胶高弹性的优点和聚丙烯酰胺脱水产生玻璃态转变 (可用于固定拉伸后的临时形状) 的特点, 在室温下实现了水响应形状记忆。在水中回复形状时, 水分子扩散进入聚丙烯酰胺网络中, 由于水分子对聚丙烯酰胺分子链的塑化作用降低了聚丙烯酰胺缠结链的分子间作用力, 提高了聚合物网络内部链段的灵活性和运动能力, 使 T_g 降低至室温或室温以下, 从而使凝胶实现从临时形状到初始形状的回复。Fan 等^[27]通过简单的三元共聚法, 用丙烯酰胺、丙烯酸以及少量的阳离子表面活性剂合成了热/水双响应型形状记忆凝胶。实验发现, 此时的凝胶可通过三价铁离子与羰基的离子配位结合作用或疏水缔合作用成功记住临时形状。当置于还原剂或去离子水中时, 在氧化还原反应或平衡渗透压原理的驱动下, 凝胶发生形状回复。

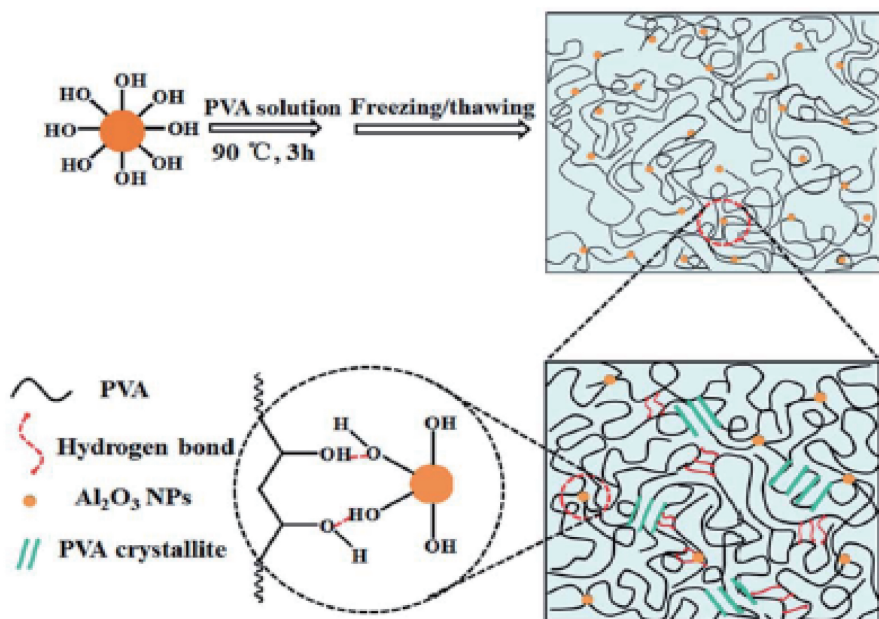
图8 PVA/ Al_2O_3 纳米复合物的制备过程和形成机理^[25]

Fig. 8 The fabrication process and formation mechanism of the PVA/ Al_2O_3 nanocomposite is illustrated^[25]

3.2 溶胀回复材料

溶剂分子和聚合物网络之间除了可以产生化学增塑作用,还可能通过物理溶胀效应与高分子链相互作用形成分子间氢键使 SMP 回复初始形态^[28]。

3.2.1 溶胀回复型形状记忆聚合物

聚乙烯醇(PVA)是一种无毒易加工的高分子材料,不仅表现出优越的力学性能,还具有生物相容性和生物可降解性。另外,PVA 分子链上存在着大量羟基,因此容易产生交联和改性。PVA 不仅是温度响应型 SMP,也是溶剂驱动 SMP。化学交联的 PVA 通过物理溶胀的方式能产生形状记忆。Du 等^[29]测试了室温下不同溶剂诱导形状记忆聚乙烯醇(SM-PVA)的形状回复情况。实验结果表明,SM-PVA 不仅会在水的驱动下恢复初始形状,在一些有机溶剂中同样会发生形状回复现象。这是因为溶剂分子渗入 PVA 分子链间发生溶胀,使链段活性增加, T_g 下降,临时形状固定的应力得以释放,从而恢复形状。此外,溶度参数和溶剂的极性是影响溶剂分子被吸收和扩散的主要因素,在某种程度上决定了溶胀和形状回复是否发生。由于 PVA 的亲水性和水分子小的摩尔体积,水诱导形状回复时间比其他有机溶剂更短。又如溶剂驱动的苯乙烯 SMP,Lv 等研究发现^[30],苯乙烯 SMP 浸入二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中的时间越长,溶剂与聚合物中的 $\text{C}=\text{O}$ 形成的氢键越多。氢键作用使聚苯乙烯分子链间的距离增大,提高了聚合物链段的运动能力,使得 T_g 随之降低。当聚合物吸收溶剂后,体积增大,聚合物的弹性模量也会逐渐下降。

因此,热固性苯乙烯 SMP 在 DMF 的诱导下可以从临时形状的“n”形状回复到初始长条形状。

3.2.2 溶胀回复型形状记忆复合物

Qi 等^[31]将氧化石墨烯(GO)加入到 PVA 基质中形成纳米复合材料。虽然 PVA 与 GO 间也是通过较强的氢键作用来提高两者间的界面作用和复合材料的力学性能,但该复合材料的 SME 却是在溶胀效应和竞争氢键的驱动下实现的。PVA 基质浸入水后,溶胀效应导致复合材料发生体积膨胀,水分子和 GO 间竞争与 PVA 形成氢键,致使 GO 的氢键作用被弱化,从而导致材料的存储模量和 T_g 都下降,直至恢复初始形状。

Wang 等^[32]证明将亲水的十二烷基硫酸钠(SDS)均匀分布在环氧树脂(ER)中会促使复合物表现出比纯环氧树脂 SMP 更好的水诱导 SME。环氧树脂 SMP 中加入亲水 SDS 改性后,产生的 3D 微孔结构增大了材料的表面积,进而加快水分子扩散到复合物内部的速度。因此,复合材料在化学作用(即溶剂水溶解复合材料表面的 SDS 而构建出 3D 微孔结构)和溶胀效应的影响下更加有效地实现了水诱导 SME(如图 9)。实验结果表明,亲水 SDS 的含量直接关系到材料的存储模量。当 SDS 含量增加时,复合物交联网络点间间距随之增大,从而降低空间位阻,使材料的存储模量降低。因此,可采取调整亲水转变相 SDS 含量的方式,来调控复合材料的 T_g 和形状回复率。Yao 等^[33]利用同步聚合技术将形状记忆环氧树脂(SMER)嫁接到聚氨脂(PU)上,形成互穿网络的形状记忆复合物

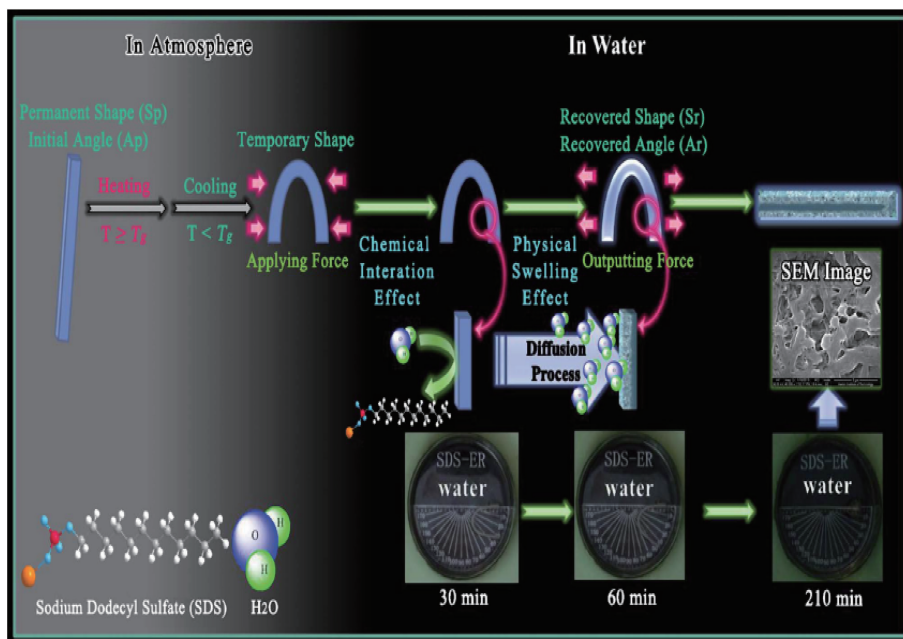


图 9 SDS-ER 复合物的水诱导形状记忆效应的原理示意图^[32]

Fig. 9 Schematic of the water-induced shape memory effect mechanism of the SDS-ER composite^[32]

泡沫。PU 作为多孔结构的骨架，SMER 赋予该复合物材料形状记忆性能。调整 SMER 与 PU 的比例，材料的形状固定率超过 95%。

3.2.3 溶胀回复型形状记忆凝胶

合成水诱导形状记忆凝胶的方法多种多样，最简便的方法是向聚合物结构中引入亲水或吸水可溶胀的成分。Gu 等^[34]通过嵌段共聚的方法将亲水聚乙烯乙二醇 (PEG) 和疏水聚己内酯 (PCL) 同时加入到聚氨酯基质中，制备出水驱动的热塑性形状记忆聚氨酯凝胶。当凝胶处于凝胶态时对其进行拉伸变形，然后使 PEG 干燥结晶，从而固定临时形状 (即“湿-固”形状记忆循环法)。此时将具有临时形状的凝胶与水接触，水分子可选择性地渗透到亲水 PCL 链段，使凝胶吸水溶胀。疏水 PCL 和亲水的 PEG 形成的缠结点构成了凝胶网络的物理交联结构，使凝胶可以实现有限膨胀，从而恢复初始形状。同时，这种“湿-固”形状记忆循环法也有效地提高了材料的形状固定率和形状回复率。

3.3 溶解回复型形状记忆材料

部分化学响应型形状记忆复合物是由于转变相溶解而发生 SME。当形状记忆复合物中的转变相发生溶解后，变形时存储在弹性相的机械能得到释放，从而驱动已发生变形的复合物产生形状回复。从存储机械能的角度分析，形变前后两状态间的能量差是 SME 的关键所在，能量差越小，形状回复越易发生。

Fan 等^[35]采用两种方法制备水诱导形状记忆复合物，

一是聚氨酯海绵/五水硫酸铜复合物，该复合物利用五水硫酸铜重结晶 (转变相) 和维持形变的聚氨酯海绵 (弹性相) 得到临时形状；当将复合物放入水中时，作为转变相的五水硫酸铜溶解，变形的聚氨酯海绵释放存储的弹性能，回复初始形状。另一个是硅树脂/三水合醋酸钠复合物。该复合物是通过加热到三水合醋酸钠 (转变相) 的熔融温度使其变形，然后冷却至室温得到临时形状；之后将其浸入室水中，经 50 h 后，转变相完全溶解而驱动其恢复到初始形状。显然，后者的回复时间比前者更长。同时 Wang 等^[36]制备出 P407 凝胶 (转变相) 填充塑料海绵 (弹性相) 的复合物。它是一种冷却响应和水响应的形状记忆复合物。由于 P407 凝胶在冷冻条件下发生“融化”，所以复合物浸没在 0 ℃ 的水中不到 1 min 便迅速恢复初始形状，而沉浸在 20 ℃ 水中，回复时间却增至 1 h。这是因为 P407 凝胶在室水中发生溶解。该冷却响应 SME 可以说是热诱导 SME 的一种拓展。

Lv 等^[7]在 SMPU 中加入 10% 的 CuCl_2 颗粒形成 SMP 复合物。当将 SMPU 复合物浸入水中时，经 120 min 后，材料基本实现完全恢复。该复合物回复初始形状的驱动力由两方面构成，一方面是水分子与 PU 分子之间形成氢键使材料的 T_g 降低造成的；另一方面是 CuCl_2 颗粒溶解后不断从 SMPU 复合网络中迁出，使 PU 分子网络变形时存储的机械能逐渐被释放，促进了复合物的形状回复。

3.4 pH 回复材料

材料响应于 pH 的原因归根结底是材料中的特定基

团在不同的 pH 环境下出现质子化和去质子化作用导致的。质子化条件下, 材料得到软化, 链段柔顺性增加, 致使其易发生形变; 而在去质子化条件下, 材料的临时形状可以得到固定。所以, 材料中充当形状记忆“分子开关”的特定基团是实现 pH 驱动 SMP 的关键。

3.4.1 pH 回复型形状记忆复合物

Han 等^[15]用 β -环糊精(CD)和二乙烯三胺(DETA)修饰海藻酸盐制备出 pH 驱动的创新型的 SMP, 此时 β -CD-DETA 包合物作为可逆相, 交联的海藻酸盐链作为固定相。将长条形样品放入 pH=7 的溶液时, DETA 中氨基的质子化作用使得 β -CD-DETA 包合物溶解, 样品软化, 施加外力变形成 U 型; 在外力不变的情况下, 将 U 型样品放入 pH=11.5 的溶液中, 由于重新形成包合物使得 U 型得到固定。一旦 U 型样品再次放入 pH=7 的溶液中, 包合物就会重新溶解, 从而释放存储的能量以恢复初始形状。 β -CD-DETA 包合物在 pH 驱动的 SMP 中充当“分子开关”, 而交联的海藻酸盐链决定初始形状。形变的 pH=7, 十分接近人体液的酸碱性, 因此 pH 驱动的 SMP 应用到医疗领域十分有前景。

3.4.2 pH 回复型形状记忆凝胶

引入丹磺酰胺基团的聚丙烯酰胺凝胶对 pH 敏感, 是因为改性后的交联的聚丙烯酰胺网络可以通过丹磺酰胺基团的质子化和去质子化实现 pH 响应。形状回复过程如下^[37]: 首先, 当外界环境的 pH=2 时, 材料处于初始状态; 接着, 施加外力使其变形, 在保持外力的情况下, 将材料置于 pH=5 的缓冲溶液一段时间, 临时形状得到固定; 最后, 当材料再次置于 pH=2 的溶液中就会恢复到初始状态。丹磺酰胺基团相当于形状记忆的分子“开关”。当 pH=2 时, 丹磺酰胺基团处于质子化亲水状态, 此时由于体系中仅存在化学交联点, 所以材料变得柔软, 易在外力作用下发生形变。当样品浸泡在 pH=5 的溶液中时, 由于去质子化, 丹磺酰胺基团从亲水性转为疏水性并形成了疏水聚集区域, 这种聚集区域充当可逆相以固定临时形状。将样品重新置于 pH=2 的溶液中时, 疏水聚集区域瓦解, 丹磺酰胺基团重新质子化, 保持在临时形状中的弹性能逐渐减少, 趋使样品回复到初始形状。

4 结 语

本文主要论述了化学响应型形状记忆材料, 包括形状记忆聚合物、形状记忆复合物与形状记忆凝胶。其中一些材料是通过类似物理的方式, 如溶剂分子渗透到聚合物基体中产生增塑作用或产生物理溶胀效应, 从而使聚合物的玻璃化转变温度降低, 实现形状记忆效应; 另

一些材料则是通过化学方式, 如转变相溶解或特定基团在 pH 环境下的质子化与去质子化作用, 从而释放存储在临时形状中的弹性能, 使材料回复初始形状。通过制备形状记忆复合物的方法, 利用纳米填料、高分子等材料, 可以进一步优化形状记忆材料的性能。化学响应型形状记忆材料在溶剂中回复形状时, 只能进行简单的变形(如拉伸、弯曲和旋转等), 且 SMPs 回复时的运动和变化也难以实现精确控制。因此, 如何设计出形状记忆性能与其他性能兼顾的化学响应型 SMPs, 并实现该类材料的应变可控与高回复速率, 这些问题都有待于研究者们进一步的研究。其次, 在实际应用中, 材料在具备形状记忆性能的基础上, 还要满足不同应用场合的其他性能要求, 如力学性能、降解性能等。

参考文献 References

- [1] Liu C, Qin H, Mather P T. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2007, 17(16): 1543-1558.
- [2] Ratna D, Karger-Kocsis J. *Journal of Materials Science*[J], 2008, 43(1): 254-269.
- [3] Lendlein A, Langer R. *Science*[J], 2002, 296(5573): 1673-1676.
- [4] Xie T. *Polymer*[J], 2011, 52(22): 4985-5000.
- [5] Behl M, Razzaq M Y, Lendlein A. *Advanced Materials* [J], 2010, 22(31): 3388-3410.
- [6] Leng J, Lu H, Liu Y, et al. *MRS Bulletin* [J], 2009, 34(11): 848-855.
- [7] Lu H, Lu C, Huang W M, et al. *Smart Materials and Structures* [J], 2015, 24(3): 035018.
- [8] Wischke C, Neffe A T, Lendlein A. *Shape-Memory Polymers* [M]. Springer Berlin Heidelberg, 2009: 177-205.
- [9] Winterton L C, Lally J M, Sentell K B, et al. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [J], 2007, 80(2): 424-432.
- [10] Lu H B, Huang W M, Yao Y T. *Pigment & Resin Technology* [J], 2013, 42(4): 237-246.
- [11] Lendlein A, Kelch S. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2002, 41(12): 2034-2057.
- [12] Lu H, Leng J, Liu Y, et al. *SPIE Smart Structures and Materials+ Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*[C], International Society for Optics and Photonics, 2009: 72881R-72881R-7.
- [13] Lu H B, Yin J Y, Jia J S. *Advanced Materials Research* [C]. Trans Tech Publications, 2011, 230(2): 21-25.
- [14] Zhang J L, Huang W M, Gao G, et al. *European Polymer Journal*[J], 2014, 58: 41-51.
- [15] Han X J, Dong Z Q, Fan M M, et al. *Macromolecular Rapid Communications* [J], 2012, 33(12): 1055-1060.
- [16] Huang W M, Yang B, An L, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2005, 86(11): 114105.
- [17] Leng J S, Lv H B, Liu Y J, et al. *Applied Physics Letters*[J], 1992

- (20): 056101–056101–2.
- [18] Paakinaho K, Heino H, Pelto M, *et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [J], 2012, 23(3): 613–621.
- [19] Huang W M, Zhao Y, Wang C C, *et al. Journal of Polymer Research* [J], 2012, 19(9): 1–34.
- [20] Liu Y, Li Y, Chen H, *et al. Carbohydrate Polymers* [J], 2014, 104(8): 101–108.
- [21] Meng Q, Hu J. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [J], 2009, 40(11): 1661–1672.
- [22] Rana S, Cho J W, Tan L P. *RSC Advances* [J], 2013, 3(33): 13796–13803.
- [23] Amirian M, Chakoli A N, Sui J, *et al. Journal of Polymer Research* [J], 2012, 19(2): 1–10.
- [24] Vivekchand S R C, Ramamurty U, Rao C N R. *Nanotechnology* [J], 2006, 17(11): 344–350.
- [25] Bai Q, Zhang G, Xu B, *et al. RSC Advances* [J], 2015, 5(111): 91213–91217.
- [26] Zhao T, Tan M, Cui Y, *et al. Polymer Chemistry* [J], 2014, 5(17): 4965–4973.
- [27] Fan Y, Zhou W, Yasin A, *et al. Soft Matter* [J], 2015, 11(21): 4218–4225.
- [28] Lu H, Huang W M, Leng J. *Smart Materials and Structures* [J], 2014, 23(4): 984–986.
- [29] Du H, Zhang J. *Soft Matter* [J], 2010, 6(14): 3370.
- [30] Lv H, Leng J, Liu Y, *et al. Advanced Engineering Materials* [J], 2008, 10(6): 592–595.
- [31] Qi X, Yao X, Deng S, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2(7): 2240–2249.
- [32] Wang W, Lu H, Liu Y, *et al. Journal Materials Chemistry A* [J], 2014, 2(15): 5441–5449.
- [33] Yao Y, Zhou T, Yang C, *et al. Smart Materials and Structures* [J], 2016, 25(3): 035002.
- [34] Gu X, Mather P T. *RSC Advances* [J], 2013, 3(36): 15783–15791.
- [35] Fan K, Huang W M, Wang C C, *et al. Express Polymer Letters* [J], 2011, 5(5): 409–416.
- [36] Wang C C, Huang W M, Ding Z, *et al. Composites Science and Technology* [J], 2012, 72(10): 1178–1182.
- [37] Gong Xiaolei(龚小蕾), Zhang Sheng(张 晟). *Polymeric Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程)[J], 2015 (8): 32–37.

(编辑 张雨明 惠 琼)