

# 功能高分子学报

JOURNAL OF FUNCTIONAL POLYMERS

## 三元共聚结构对智能形变聚酰亚胺性能的影响

柴兴鹏 孙雪洁 韦嘉 俞燕蕾

## Influence of Terpolymer Structure on the Performance of Smart Deformable Polyimides

CHAI Xingpeng, SUN Xuejie, WEI Jia, YU Yanlei

在线阅读 View online: <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20241116001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 聚六氢三嗪交联聚酰亚胺/石墨烯形状记忆复合材料

Polyhexahydrotriazine Crosslinked Polyimide/Graphene Shape Memory Composite

功能高分子学报. 2024, 37(2): 113-120 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20231207001>

#### 高温形状记忆聚合物研究进展

Research Progress of High Temperature Shape Memory Polymers

功能高分子学报. 2022, 35(4): 314-327 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20211020001>

#### 形状记忆取向纤维膜的形状回复力调控

Regulating the Shape Recovery Stress of Aligned Fibrous Mats with Shape Memory Capability

功能高分子学报. 2020, 33(1): 46-53 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20190105002>

#### 具有自修复和形状记忆功能的聚氨酯光敏树脂

Photosensitive Polyurethane Resin with Self-Healing and Shape-Memory Functions

功能高分子学报. 2021, 34(4): 369-378 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20201223001>

#### Lys-GO对PLCL形状记忆纤维的力学增强和成骨诱导作用

Effects of Lysine-Grafted Graphene Oxide on the Mechanical and Osteogenesis Properties of Shape Memory Capable PLCL Fibers

功能高分子学报. 2020, 33(5): 483-491 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20191208001>

#### 高性能聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展

Research Progress on High-Performance Polyimide Resins and Their Composites

功能高分子学报. 2021, 34(6): 570-585 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210730003>



扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号: 1008-9357(2025)02-0122-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20241116001

## 三元共聚结构对智能形变聚酰亚胺性能的影响

柴兴鹏, 孙雪洁, 韦 嘉, 俞燕蕾  
(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

**摘 要:** 将形状记忆效应与光致形变性质相结合, 使材料在按需塑造不同形状的同时具有光致形变的能力, 能够扩展材料的多功能性。然而, 在一种材料中同时获得互不干扰的光致形变和形状记忆性能仍然具有挑战。本研究采用三元共聚策略制备交联偶氮苯聚酰亚胺, 交联结构赋予材料热致形状记忆效应, 而侧链中的偶氮苯使其具有光致形变能力。通过引入含有短柔性链段的第二组分二胺单体 4,4'-(1,3-丙二氧基)二苯胺(DA3 MG)调节了聚合物中偶氮苯的含量, 确保聚酰亚胺在兼具光致形变和形状记忆性能的前提下进一步优化其综合性能, 提升材料满足多样化需求的潜力。

**关键词:** 光致形变; 形状记忆效应; 聚酰亚胺; 智能材料; 三元共聚

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

## Influence of Terpolymer Structure on the Performance of Smart Deformable Polyimides

CHAI Xingpeng, SUN Xuejie, WEI Jia, YU Yanlei

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Combining the shape memory effect with photodeformation allows materials to have the ability to be shaped into different forms on demand and to deform under light, expanding the multifunctionality of the materials. However, achieving non-interfering photodeformation and shape memory properties in a single material remains challenging. In this study, we prepared cross-linked azobenzene polyimide using a terpolymerization strategy. The cross-linked structure of the polyimide provided a thermal shape memory effect, allowing it to be programmed into a temporary shape and return to its original shape upon exposure to heat. The azobenzene (Azo) groups in the side chains were employed to achieve reversible photodeformability. To optimize performance, we introduced a second diamine monomer, 4,4'-(1,3-propanedioxy)dianiline (DA3 MG), to fine-tune the azobenzene content in the polymer. The ternary copolyimide exhibits high mechanical strength and excellent thermal stability. When the molar fraction of Azo in diamine monomer is 50%, the balance between light penetration depth and material modulus leads to significant bending angles upon light exposure. Finally, we successfully demonstrated the combination of shape memory and photodeformation properties of the terpolymer. The shape memory effect was used to program the shape of polymer film, giving the photo-responsive material different deformable structures. By

收稿日期: 2024-11-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52073062)

作者简介: 柴兴鹏(1995—), 男, 山西人, 博士生, 主要研究方向为多功能智能聚合物的合成。E-mail: 23110300063@m.fudan.edu.cn

通信联系人: 韦 嘉, E-mail: weijia@fudan.edu.cn

引用格式: 柴兴鹏, 孙雪洁, 韦 嘉, 俞燕蕾. 三元共聚结构对智能形变聚酰亚胺性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(2): 122-130.

**Citation:** CHAI Xingpeng, SUN Xuejie, WEI Jia, YU Yanlei. Influence of Terpolymer Structure on the Performance of Smart Deformable Polyimides [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(2): 122-130.

applying light, the film was driven to undergo deformation, enabling the execution of actuation. After the actuation was completed, heat was applied to make the film return to its permanent shape. Programming the material's shape using the shape memory effect enables the photo-responsive polymer to have different deformable structures, while the reversible photodeformation allows for actuation, thus providing excellent shape manipulation capabilities.

**Key words:** photodeformation; shape memory effect; polyimide; smart material; terpolymerization

近年来,具有形状操控能力的智能材料为软机器人<sup>[1-3]</sup>、执行器<sup>[4,5]</sup>等的发展提供了材料基础,光致形变聚合物<sup>[6,7]</sup>和形状记忆聚合物<sup>[8-11]</sup>是其中两种典型的智能材料。光致形变聚合物在光照下表现出可逆的形状变化,形状记忆聚合物则能够通过外力编辑形状实现可编程的形状变化。将这两种截然不同的形状操控能力集成在一个材料体系中,不仅能赋予材料光致形变的能力,还能使其按需塑造不同的形状,以灵活适应各种应用场景的需求,从而拓宽应用范围,也为新型智能形变聚合物的开发提供了新思路<sup>[12-14]</sup>。目前对于光致形变和形状记忆相结合的研究才刚刚起步。Chen 课题组<sup>[15]</sup>用含有偶氮苯的异氰酸酯作为硬段,制备了一种结合热诱导形状记忆效应和光致形变的偶氮苯聚氨酯,其在高温下拉伸并经冷却固定后形成拉伸的临时形状,在这个过程中分子链沿拉伸方向发生有序排列,因此,获得的临时形状在紫外光下表现出光致弯曲,然后再次加热时恢复到其永久形状。Yu 课题组<sup>[16]</sup>利用同样的方法制备了含偶氮苯的聚氨酯复合材料,该材料同样具有形状记忆效应和光致形变。然而,形状记忆行为通常包括高温( $T > T_g$ )下的形状编程和回复过程,目前大部分光致形变材料的形变行为依赖于分子排列,在形状编程过程中容易受到加热和外力的破坏,最终导致光致形变性能失效。这种热与有序的分子排列之间的干扰使形状编辑过程只能局限于热拉伸,致使材料缺乏多样的形状和变形模式,削弱了在多变复杂条件下应用的优势。因此,如何在一种材料中同时获得互不干扰的光致形变和形状记忆性能仍然是一项挑战。

基于聚酰亚胺的优异性能<sup>[17-19]</sup>,在前期工作中,我们通过设计侧链为偶氮苯和长柔性链段的二胺单体 s-DAC11 AB 制备了侧链上有偶氮苯的线型聚酰亚胺分子结构,独特的分子结构使材料无需取向即可形变,避免了热处理对于光致形变的干扰,实现了不需要预先取向的光致形变行为,并在此基础上向体系中引入三官能团交联剂 1,3,5-三(4-氨基苯氧基)苯(TAPOB)制备了交联型聚酰亚胺材料。TAPOB 作为交联网络的固定点赋予材料热致形状记忆效应,可以实现形状的塑造;偶氮苯基团赋予材料光致形变性能<sup>[12,20]</sup>,以此实现执行的功能。然而,由于偶氮苯具有高达  $2.6 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$  的摩尔吸光系数,限制了入射光在聚合物中的穿透深度,进而影响材料的光致形变能力<sup>[21,22]</sup>。本文在二元共聚聚酰亚胺的合成基础上引入含有短柔性链段的第二组分二胺单体 4,4'-(1,3-丙二氧基)二苯胺(DA3 MG)。与 s-DAC11 AB 相比,DA3 MG 在侧基上不具有光敏分子,而且所含烷基链段较短。用 DA3 MG 替代部分的 s-DAC11 AB,一方面可以通过引入短柔性链段调节聚合物网络的热学和力学性质,另一方面可以降低偶氮苯的含量,增加穿透深度,有望提高材料的光致形变性能,确保聚酰亚胺在兼具光致形变和形状记忆性能的前提下优化其综合性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA):分析纯,天津众泰化工科技有限公司;DA3 MG、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,Adamas 公司;TAPOB:分析纯,昊睿化学有限公司;s-DAC11 AB 为实验室自制。

### 1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR):德国布鲁克公司 VERTEX 70 v 型傅里叶变换红外光谱仪,KBr 压片制样,测试聚合物薄膜时,将薄膜的待测面朝光源放置,采用衰减全反射模式,扫描范围为  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。

一维广角 X 射线衍射(XRD):德国布鲁克公司 D8 Advance 型一维广角 X 射线衍射仪,测试过程中的电压、电流分别为 40 kV、300 mA,测试模式为反射模式,扫描角度( $2\theta$ )设定为  $5^\circ \sim 50^\circ$ 。

差示扫描量热(DSC):美国 TA 公司 Q2000 差示扫描量热仪,升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试温度范围为

40~350 ℃, 氮气流速为 50 mL/min, 样品为 4~5 mg。

热重分析(TGA): 美国 TA 公司 Q500 型热失重分析, 升温速率为 10 ℃/min, 测试温度范围为 25~900 ℃, 氮气流速为 50 mL/min, 样品为 10 mg 左右。

万能试验拉力机: 美国英斯特朗公司 5567 型万能试验机, 测试夹具均为拉伸夹具。

烤胶机: 凯美特公司 KW-4 AH 烤胶机, 将热亚胺化的升温过程进行程序化设定制备聚合物薄膜。

紫外-可见光光源: 日本欧姆龙公司 ZUV-H30 MC 紫外光光源, 测试薄膜样品的光致形变性能, 光源的强度可根据需要通过调节控制器的功率进行控制。

紫外-可见分光光度计: 美国 Perkin Elmer 公司 Lambda 650 型紫外-可见分光光度计, 控制薄膜厚度在 3 μm 左右, 以确保获得良好的测试结果。

梅特勒 HS 显微热台(CHE): 瑞士梅特勒托利多集团 HS82 高温显微热台, 用于偶氮苯聚酰亚胺薄膜的热处理及其形变的热回复。设备的升温范围是室温至 300 ℃, 升温速率为 0.1~20 ℃/min。

光功率计: 日本日置公司 3664 型光功率计, 用来测定光源控制器在不同功率下发射出的光源强度。

### 1.3 实验步骤

三元共聚聚酰亚胺的合成路线如图 1 所示。设计合成了 3 种不同共聚单体比例的薄膜, 并以聚合物中偶氮苯的相对含量来命名得到的聚酰亚胺薄膜, 例:  $m:n=2:1$  代表二胺单体 DA3 MG 和 s-DAC11 AB 以物质的量之比为 2:1 进行反应制备的聚酰亚胺薄膜, 即薄膜中偶氮苯(Azo)单元占二胺单元的摩尔分数( $x_{Azo}$ )为 33%。以此类推, 我们还分别制备了偶氮苯摩尔分数为 50% 和 66% 的薄膜。以  $m:n=2:1$  的样品制备为例: 首先, 称取 0.54 mmol DA3 MG 和 0.27 mmol s-DAC11 AB 两种二胺单体于反应瓶中, 通氩气使反应体系处于惰性气体氛围内; 然后加入 15 mL 无水 DMAc 溶剂并搅拌, 使 s-DAC11 AB 完全溶解; 接着加入 1.0 mmol 二酐单体 6 FDA, 并在室温下反应 12 h; 再向上述反应液中加入 0.12 mmol 的 TAPOB, 在室温下反应 12 h, 得到聚酰胺酸前驱体溶液; 最后将得到的聚酰胺酸前驱体溶液均匀地涂覆在干净的玻璃基板上, 将其分别在 80、100、150、200 ℃ 和 250 ℃ 加热 1 h 后, 自然冷却降温, 将带有聚酰亚胺薄膜的玻璃基板放入热水中静置数小时使薄膜自然脱落, 并用蒸馏水和乙醇反复冲洗 3 遍, 烘干后得到聚酰亚胺薄膜。

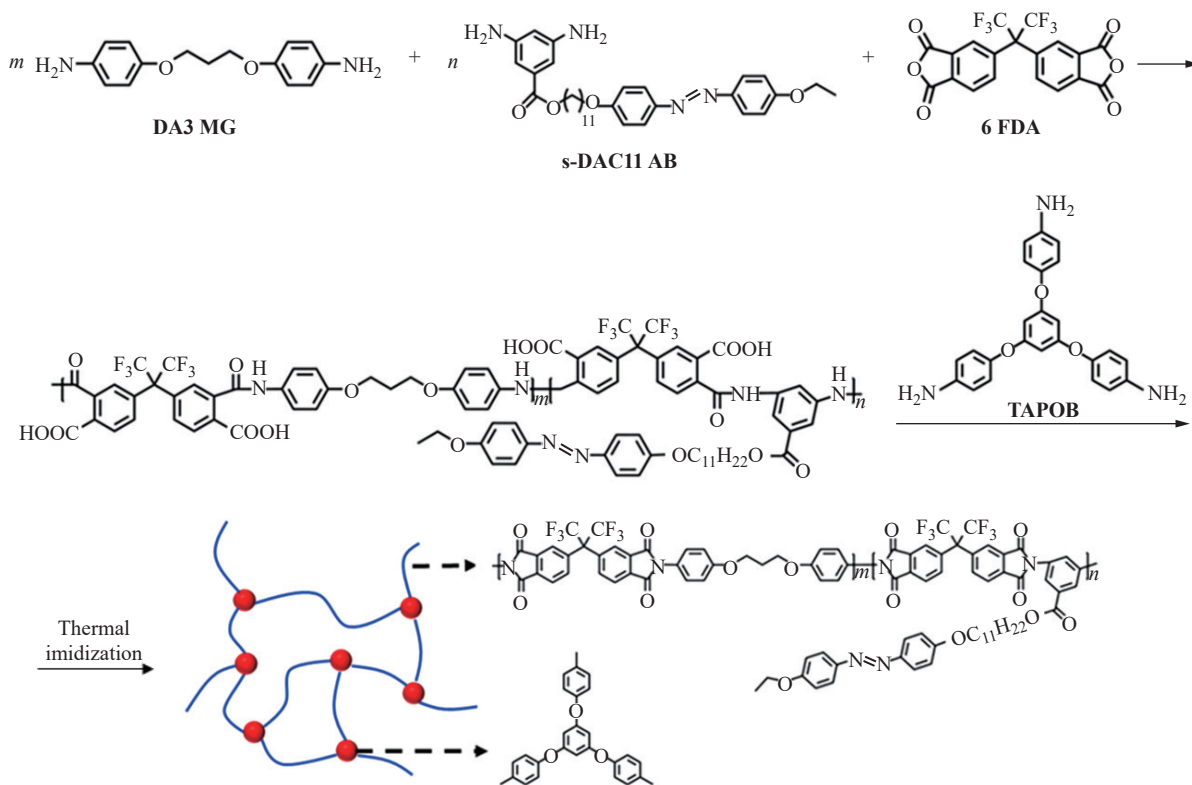


图 1 三元共聚聚酰亚胺的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of ternary copolyimides

## 2 结果与讨论

### 2.1 交联型三元共聚物的分子结构表征

通过 FT-IR 和 XRD 表征聚酰亚胺薄膜的分子结构和亚胺化程度。如图 2(a) 所示,  $1783\text{ cm}^{-1}$  和  $1725\text{ cm}^{-1}$  处对应酰亚胺环中的 C=O 的对称和不对称伸缩振动峰;  $1385\text{ cm}^{-1}$  处对应酰亚胺环中 C—N—C 的伸缩振动峰, 以上 3 个特征峰可以证明酰亚胺环结构的存在, 表明这 3 种三元共聚交联聚酰亚胺薄膜中均含有酰亚胺环的分子结构。与此同时, 在热酰亚胺化过程中, 前驱体中的 —COOH 会和 —NH— 发生脱水环化反应, 从而形成酰亚胺环的结构, 而  $3300 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$  区域均没有 —COOH 的相关特征峰, 证明此时的前驱体已完全酰亚胺化形成聚酰亚胺薄膜。同时, XRD 分析结果(图 2(b))表明, 3 种薄膜均呈现非晶态结构。

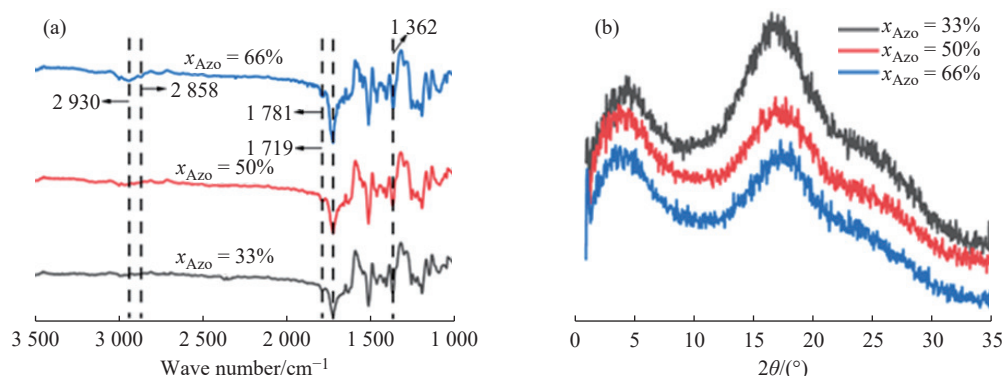


图2 三元共聚交联聚酰亚胺的(a)FT-IR 谱图和(b)XRD 谱图

Fig. 2 (a) FT-IR spectra and (b) XRD spectra of ternary copolyimides

### 2.2 交联型三元共聚物的热性能

通过 DSC 和 TGA 对三元共聚物交联聚酰亚胺薄膜进行热性能表征, 结果如图 3(a, b) 所示。由图 3(a) 可见, 不同  $x_{\text{Azo}}$  薄膜的第二次 DSC 升温曲线均出现一个温度转变台阶, 随着引入共聚单体 DA3 MG 的含量逐渐升高, Azo 的长柔性侧链含量逐渐降低, 三元共聚物的  $T_g$  呈现出逐渐增大的趋势, 具体表现为: 当  $x_{\text{Azo}}$  为 66% 时,  $T_g$  为  $181\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 当  $x_{\text{Azo}}$  降至 50% 时,  $T_g$  增大至  $191\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 当  $x_{\text{Azo}}$  进一步降至 33% 时,  $T_g$  达到  $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这主要是因为对聚合物而言, 较长的柔性侧链的引入, 会起到“增塑剂”的作用, 而随着 DA3 MG 含量的增加, 含长柔性侧链的单体 s-DAC11 AB 含量逐渐降低, 从而导致  $T_g$  升高。

与此前报道的二元共聚聚酰亚胺失重 5% 时的温度 ( $T_{\text{d}5}$ ) 和失重 10% 时的温度 ( $T_{\text{d}10}$ ) 分别为  $377$ 、 $391\text{ }^{\circ}\text{C}$  [12] 相比, 三元共聚聚酰亚胺薄膜具有更高的热稳定性。如图 3(b) 所示,  $x_{\text{Azo}}$  为 50% 的共聚物的  $T_{\text{d}5}$  和  $T_{\text{d}10}$  分别为  $386$ 、 $457\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是因为共聚单体 DA3 MG 的引入减少了长柔性侧链的含量, 从而提高了热稳定性。相比于二元聚酰亚胺, 三元聚酰亚胺由于含偶氮苯的长柔性侧链含量的降低, 使得材料的热稳定性得到提升。

### 2.3 交联型三元共聚物的力学性能

通过对共聚物薄膜的力学性能测试可知, 所有薄膜样品的应力-应变曲线均为强而脆的类型, 没有明显的屈服点, 同时断裂伸长率低、拉伸强度以及弹性模量较高(图 3(c))。随着  $x_{\text{Azo}}$  逐渐降低, 三元共聚薄膜的

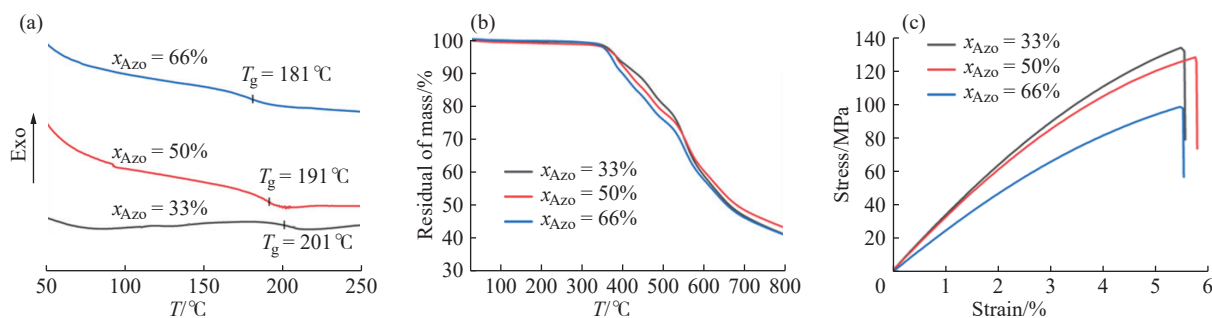


图3 三元共聚聚酰亚胺的(a)DSC 曲线;(b)TGA 曲线;(c)应力-应变曲线

Fig. 3 (a) DSC curves; (b) TGA curves; (c) Stress-strain curves of ternary copolyimides

拉伸强度和模量呈现出增加的趋势。这主要是因为降低长柔性侧链含量使聚酰亚胺的分子链刚性增强,拉伸性能上升。如表1所示,当聚合物中 $x_{\text{Azo}}$ 为33%时,薄膜的拉伸强度和模量分别可达约130 MPa、3.4 GPa;当 $x_{\text{Azo}}$ 为66%时,薄膜的拉伸强度和模量仍可达到约94 MPa、2.5 GPa,具有良好的力学性能。聚酰亚胺中含偶氮苯的长柔性侧链的含量对力学性能的影响明显,因而调节 $x_{\text{Azo}}$ 进而调控聚酰亚胺中柔性侧链的含量对优化材料的综合性能具有重要意义。

表1 三元共聚聚酰亚胺的力学性能

Table 1 Mechanical properties of ternary copolyimides

| $x_{\text{Azo}}$ | Tensile strength/MPa | Elongation at break/% | Tensile modulus/MPa |
|------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| 33%              | 129.76 ± 2.21        | 5.00 ± 0.67           | 3 373.36 ± 45.64    |
| 50%              | 119.98 ± 2.78        | 5.21 ± 0.76           | 3 069.41 ± 60.89    |
| 66%              | 93.93 ± 2.63         | 5.07 ± 0.54           | 2 539.29 ± 50.69    |

## 2.4 交联型共聚薄膜的光致异构化行为

紫外-可见吸收光谱如图4(a, b, c)所示, 360 nm 处的吸收峰强度降低, 472 nm 处的吸收峰强度增加。与此前报道的二元共聚薄膜相比, 到达光稳态的时间有所减少, 这是因为相对于二元共聚薄膜, 三元共聚聚酰亚胺中 $x_{\text{Azo}}$ 减少, 有利于紫外光穿透薄膜, 进而更快地达到光稳态。这也表明了第二组分共聚单体 DA3 MG 的引入不会影响聚合物中偶氮苯的光致异构化行为。异构化动力学曲线如图4(d)所示, 其中 $A_0$ ,  $A_t$ ,  $A_\infty$ 分别表示时间为0,  $t$ , 无穷大时360 nm 处的吸光度。随着 $x_{\text{Azo}}$ 的增加, 其异构化速率也逐渐降低, 光致异构化速率常数( $K_{\text{ic}}$ )分别为0.4168、0.3987、0.2285  $\text{s}^{-1}$ 。当 $x_{\text{Azo}}$ 达到66%时, 其转化率降低至50%左右(图4(e))。

## 2.5 偶氮苯摩尔分数对共聚薄膜光致形变性能的影响

对于光致形变材料而言, 聚合物中 $x_{\text{Azo}}$ 的变化直接影响入射光的穿透深度, 进而影响材料的光致形变能力。这是因为偶氮苯具有高达 $2.6 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 的摩尔吸光系数, 导致入射光无法向材料深层渗透, 只能诱导材料表面浅层的偶氮苯发生异构化反应; 降低 $x_{\text{Azo}}$ 可以提高入射光的穿透深度, 有望改善材料的光致形变性能, 增加光致形变薄膜的厚度(图5(a))。与此同时, 本研究中 $x_{\text{Azo}}$ 的变化还对材料的模量有明显的影响, 降低 $x_{\text{Azo}}$ 可以显著提升聚酰亚胺的模量, 而这种模量的变化同样会影响到光致形变性能。针对以上分析, 本文从两个方面研究 $x_{\text{Azo}}$ 对光致形变的影响: 首先研究了相同膜厚下 $x_{\text{Azo}}$ 对光致形变的影响, 然后再探究相同 $x_{\text{Azo}}$ 下膜厚与光致形变的关系。

固定聚酰亚胺薄膜的厚度为20  $\mu\text{m}$ , 在相同的光强下, 聚酰亚胺薄膜的弯曲角度随着 $x_{\text{Azo}}$ 的降低呈现先增加后降低的趋势, 最大弯曲角度分别为41°、60°和23°(图5(b))。当 $x_{\text{Azo}}$ 为50%时, 薄膜的弯曲角度最大, 而 $x_{\text{Azo}}$ 为33%的薄膜的弯曲角度最小, 这是受入射光穿透深度和材料模量共同影响的结果。光致形变的过程是薄膜产生的光致应力克服自身模量做功的过程, 虽然 $x_{\text{Azo}}$ 为33%的薄膜具有较高的紫外光穿透深度, 但是其具有最高的模量, 使得相应的弯曲角度最小。

通过进一步调节薄膜的厚度(分别为20、25、30  $\mu\text{m}$ ), 探究 $x_{\text{Azo}}$ 与光致形变聚酰亚胺薄膜厚度的关系。当 $x_{\text{Azo}}$ 相同时, 随着膜厚的增加, 薄膜的弯曲角度逐渐降低, 当膜厚达到30  $\mu\text{m}$ 时, 其弯曲角度已经很小, 不能满足光致形变的要求(图5(c))。然而, 相较于二元聚酰亚胺在薄膜厚度为25  $\mu\text{m}$ 时无法形变, 该三元聚酰亚胺薄膜仍能呈现出光致形变的能力,  $x_{\text{Azo}}$ 为50%的薄膜弯曲角度仍有45°。

## 2.6 偶氮苯摩尔分数对共聚薄膜形状记忆性能的影响

利用DMA评估了3种不同 $x_{\text{Azo}}$ 的薄膜的热致形状记忆效应(图6(a, b)), DMA测试结果表明随着 $x_{\text{Azo}}$ 逐渐降低, 三元共聚物的 $T_g$ 分别为207、221、238  $^{\circ}\text{C}$ 。分别统计了3种薄膜在 $T_g \pm 20^{\circ}\text{C}$ 附近的储能模量的变化, 测得储能模量降低3个数量级, 这种变化表明该材料具有优异的形状记忆性能。在恒温热台上对3种 $x_{\text{Azo}}$ 的聚酰亚胺薄膜的形状记忆性能进行了测试。对于形状记忆聚合物, 通常需要较大的厚度来确保其在形状记忆过程中具有足够的强度和稳定性, 避免形状记忆效应的损失。因此, 用于探究共聚物中 $x_{\text{Azo}}$ 对形状记忆影响的薄膜厚度为60  $\mu\text{m}$ 。通过研究观察到 $x_{\text{Azo}}$ 对形状记忆效应的影响较弱, 这3种薄膜均呈现出高的形状固定率和回复率, 具有良好的热致形状记忆性能(图6(d))。

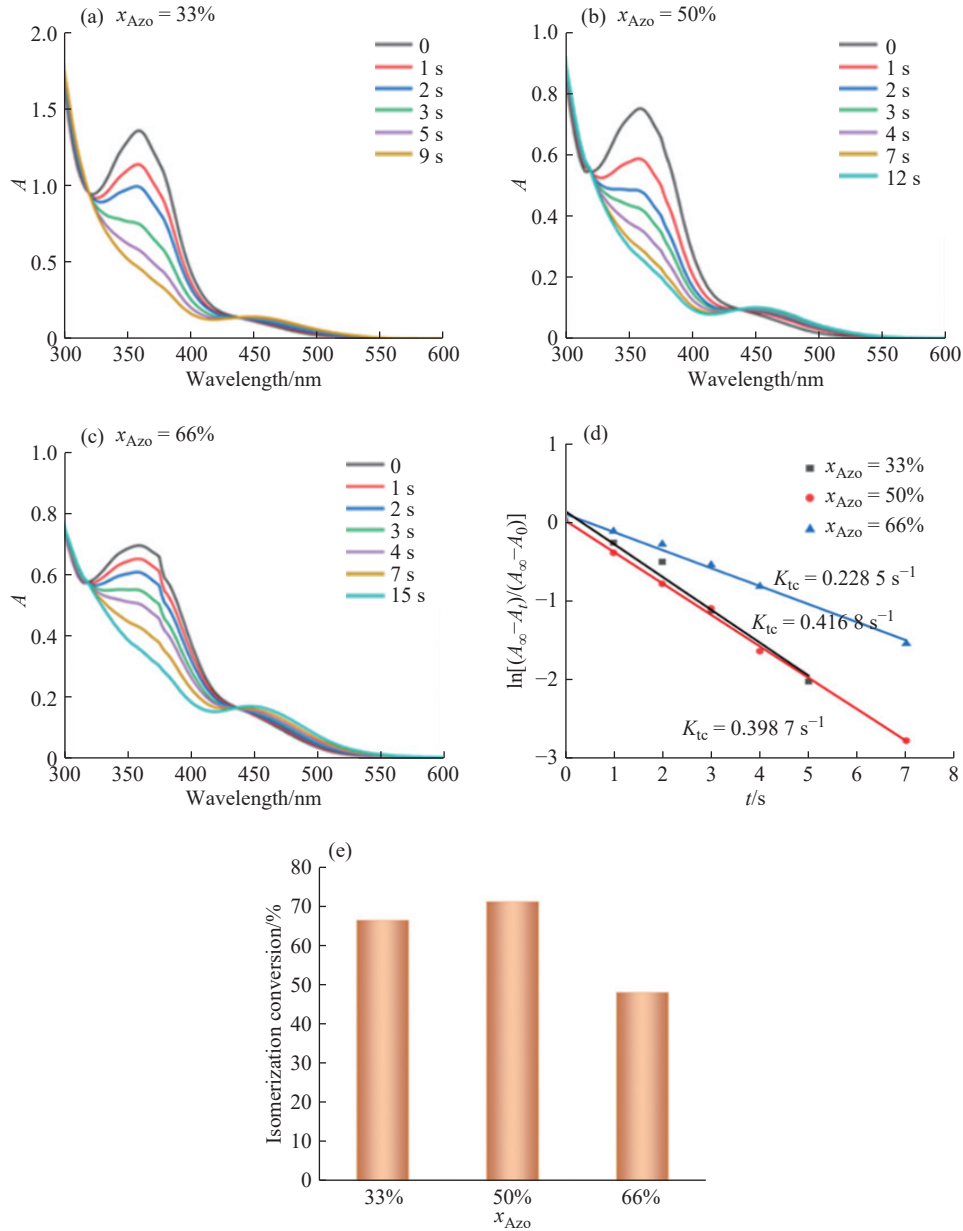


图4  $x_{Azo}$  为(a)33%, (b)50%, (c)66%的三元共聚聚酰亚胺的紫外-可见吸收光谱; (d)异构化动力学曲线; (e)异构化转化率

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of ternary copolyimides with  $x_{Azo}$  of (a) 33%, (b) 50%, and (c) 66%; (d) Isomerization kinetic curves; (e) Isomerization conversions

当薄膜厚度较薄时,在高温( $T > T_g$ )下其自支撑性较弱,容易软化塌缩导致形状编程过程困难。为了兼顾材料的光致形变性能,我们选取3种薄膜中形变性能最好,即 $x_{Azo}$ 为50%的薄膜为研究对象,对厚度为25  $\mu\text{m}$ 交联薄膜进行测试,薄膜的自支撑性提高,同时保持了高的形状固定率 $R_f = (98.9 \pm 0.4)\%$ 和形状回复率 $R_r = (83.1 \pm 0.5)\%$ ,确保了聚酰亚胺薄膜材料兼具优异的光致形变和形状记忆性能。

## 2.7 基于光致形变与形状记忆的执行器

利用形状记忆效应可根据实际需求编辑各种复杂的临时形状。将形状记忆与光致形变相结合则可实现两者的优势结合,首先利用形状记忆效应进行形状编辑,赋予光致形变材料不同的可变形结构;然后利用光照可实现形状的驱动,以此来执行不同的功能,最后执行完功能以后可以通过加热再次恢复至永久形状。通过形状记忆效应对材料的形状进行编辑,使光致形变材料具有不同的形变结构,又可以通过可逆的光致形变对形状中的局部进行驱动,使材料获得良好的形状操控能力(图7)。

将永久形状为条带的薄膜样条在高温下弯曲成“U”形,此时薄膜外侧因弯曲受到拉伸而内侧收缩,冷却

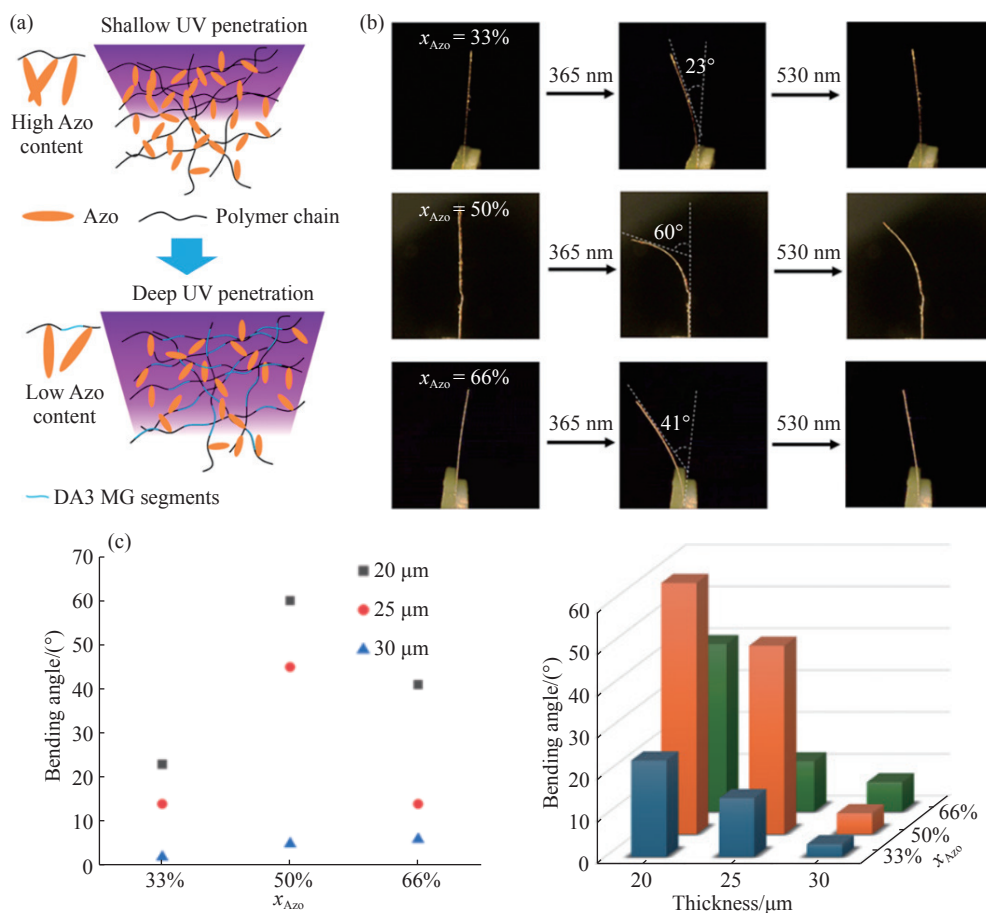


图 5 (a)引入 DA3 MG 链段提高入射光穿透深度的示意图; (b)薄膜(膜厚: 20  $\mu\text{m}$ )光致形变行为; (c)弯曲角度与  $x_{Azo}$  及膜厚的关系

Fig. 5 (a) Schematic diagram illustrating the improvement of incident light penetration depth by introducing DA3 MG segments; (b) Light-induced deformation behavior of films (thickness: 20  $\mu\text{m}$ ); (c) Relationship between bending angle,  $x_{Azo}$  and film thickness

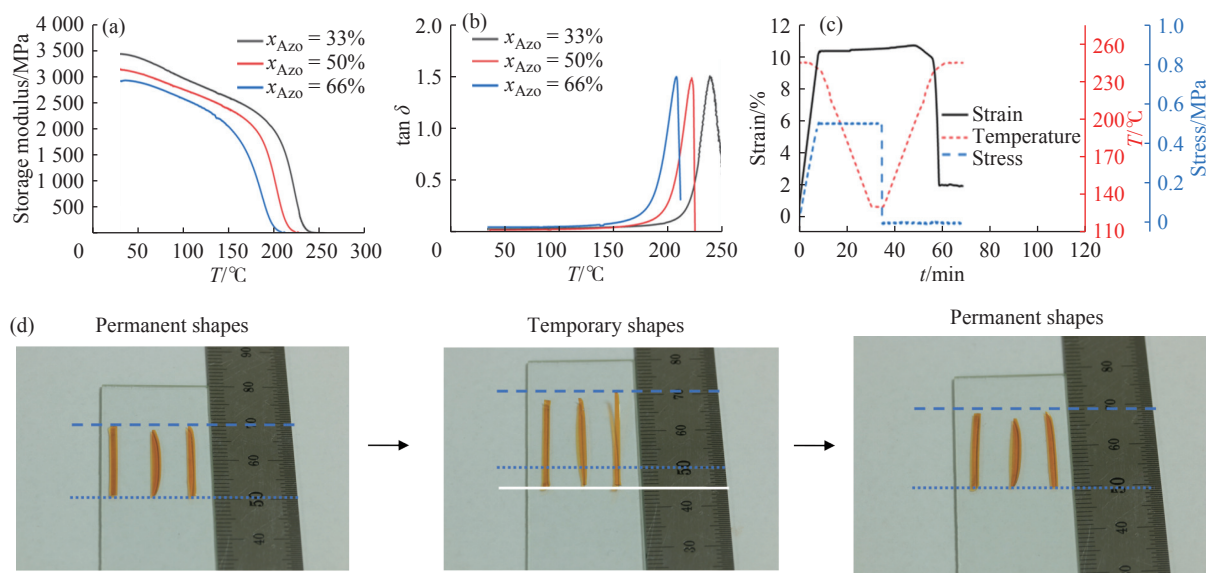


图 6 (a, b)三元共聚聚酰亚胺薄膜的 DMA 曲线; (c)  $x_{Azo}$  为 50% 膜的热致形状记忆性能(膜厚: 25  $\mu\text{m}$ ); (d) 三元共聚聚酰亚胺薄膜的形状记忆性能(从左至右  $x_{Azo}$  依次为 33%, 50% 和 66%)

Fig. 6 (a, b) DMA traces of cross-linked ternary copolyimide films; (c) Thermally-induced shape memory performance of the film with an azobenzene mole fraction of 50%(thickness: 25  $\mu\text{m}$ ); (d) Shape memory performance of the cross-linked ternary copolyimides ( $x_{Azo}$ : 33% (left), 50% (middle), and 66% (right))

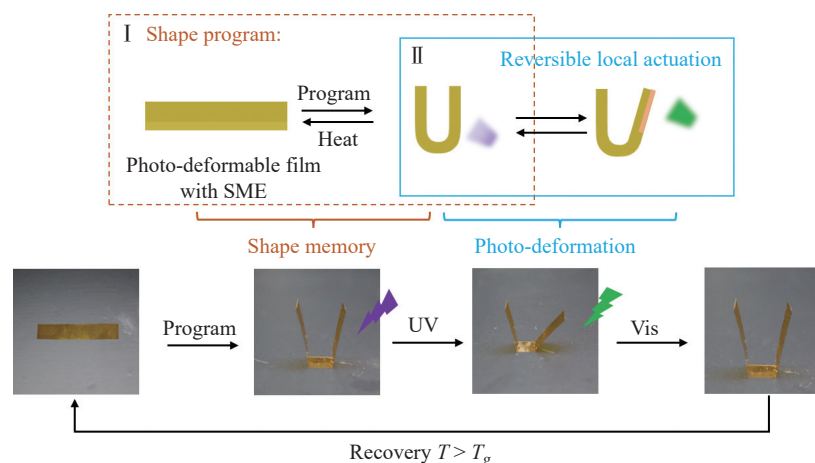


图7 交联薄膜的光致形变和热致形状记忆行为的结合示意图

Fig. 7 Schematic diagram to show the photodeformation and thermally-induced shape memory behaviors of the cross-linked film

至室温得到“U”形的临时形状,实现形状编辑;随后利用紫外光照射临时形状的右侧,薄膜因不对称收缩而朝向光源弯曲,再次用绿光照射,弯曲的薄膜又可以回复,实现光控执行的过程;经过上述循环以后,将该“U”形结构再次置于高温热台上,薄膜又因形状记忆效应成功地恢复到二维的平面样条状态。这个实验充分证明了交联薄膜的热致形状记忆和光致形变性能相互独立,为智能形变材料的结构设计提供了新的设计思路。

### 3 结 论

(1)通过调节偶氮苯摩尔分数所制备的三元共聚聚酰亚胺具有较高的力学强度、更好的热稳定性,对于偶氮苯的摩尔分数为50%的样品, $T_g$ 、 $T_{d5}$ 、 $T_{d10}$ 分别为221、386、457℃,薄膜的拉伸强度和模量分别可达约120 MPa、3.0 GPa。

(2)当偶氮苯摩尔分数为50%时,薄膜弯曲角度最大,而偶氮苯摩尔分数为33%时薄膜的弯曲角度最小,这是入射光穿透深度和材料模量共同影响的结果。

(3)制备的三元共聚交联聚酰亚胺同时具有光致形变性质和热致形状记忆效应,在保持良好形变性能的基础上具有较高的 $R_f(98.9 \pm 0.4)\%$ 和 $R_r(83.1 \pm 0.5)\%$ 。

#### 参考文献:

- [1] QU J, CUI G, LI Z, FANG S, ZHANG X, LIU A, HAN M, LIU H, WANG X. Advanced flexible sensing technologies for soft robots [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(29): 2401311.
- [2] YIN S, YAO D R, SONG Y, HENG W, MA X, HAN H, GAO W. Wearable and implantable soft robots [J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(20): 11585-11636.
- [3] ZHOU S, LI Y, WANG Q, LYU Z. Integrated actuation and sensing: Toward intelligent soft robots [J]. *Cyborg and Bionic Systems*, 2024, 5: 0105.
- [4] ZHENG M, LIU M, CHENG Y, CHEN W, WANG L, QIN X. Stimuli-responsive fiber/fabric actuators for intelligent soft robots: From current progress to future opportunities [J]. *Nano Energy*, 2024, 129: 110050.
- [5] LI M, PAL A, AGHAKHANI A, PENA-FRANCESCH A, SITTI M. Soft actuators for real-world applications [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 7(3): 235-249.
- [6] PANG X, LV J, ZHU C, QIN L, YU Y. Photodeformable azobenzene-containing liquid crystal polymers and soft actuators [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(52): 1904224.
- [7] BHATTI M R A, KERNIN A, TAUSIF M, ZHANG H, PAPAGEORGIOU D, BILOTTI E, PEIJS T, BASTIAANSEN C W M. Light-driven actuation in synthetic polymers: A review from fundamental concepts to applications [J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(10): 2102186.
- [8] KHALID M Y, ARIF Z U, NOROOZI R, ZOLFAGHARIAN A, BODAGHI M. 4D printing of shape memory polymer composites: A

- review on fabrication techniques, applications, and future perspectives [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 81: 759-797.
- [9] XIA Y, HE Y, ZHANG F, LIU Y, LENG J. A review of shape memory polymers and composites: Mechanisms, materials, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2020, 33(6): 2000713.
- [10] LUO L, ZHANG F, WANG L, LIU Y, LENG J. Recent advances in shape memory polymers: Multifunctional materials, multiscale structures, and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 34(14): 2312036.
- [11] 杨增辉, 张耀明, 张新瑞, 王廷梅, 王齐华. 高温形状记忆聚合物研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(4): 314-327.
- YANG Z H, ZHANG Y M, ZHANG X R, WANG T M, WANG Q H. Research progress of high temperature shape memory polymers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(4): 314-327.
- [12] SUN X, ZHANG M, WEI J, YU Y. Multiple shape manipulation of azobenzene-containing polyimide by combining shape memory effect, photofixity, and photodeformation [J]. *ACS Macro Letters*, 2023, 12(7): 921-927.
- [13] PANG X, QIN L, XU B, LIU Q, YU Y. Ultralarge contraction directed by light-driven unlocking of prestored strain energy in linear liquid crystal polymer fibers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(32): 2002451.
- [14] GUO H, RUOKO T P, ZENG H, PRIIMAGI A. Hydrogen-bonded liquid crystal elastomers combining shape memory programming and reversible actuation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 34(10): 2312086.
- [15] FANG T, CAO L, CHEN S, FANG J, ZHOU J, FANG L, LU C, XU Z. Preparation and assembly of five photoresponsive polymers to achieve complex light-induced shape deformations [J]. *Materials & Design*, 2018, 144: 129-139.
- [16] ZHANG P, CAI F, WANG G J, YU H F. UV-Vis-NIR light-deformable shape-memory polyurethane doped with liquid-crystal mixture and GO towards biomimetic applications [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2022, 40(2): 166-174.
- [17] WAN B, ZHA J W. Dynamic polyimide dielectric film: A concept and application perspective [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 34(13): 2312829.
- [18] ZHANG M, WANG L, XU H, SONG Y, HE X. Polyimides as promising materials for lithium-ion batteries: A review [J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15: 135.
- [19] LIN J H, WENG M M, XU W H, HUANG J T, FAN T J, LIU Y D, MIN Y G. Applications of flexible polyimide: Barrier material, sensor material, and functional material [J]. *Soft Science*, 2022, 3: 2.
- [20] SUN X, WEI J, YU Y. Photoinduced deformation of amorphous polyimide enabled by an improved azobenzene isomerization efficiency [J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13(38): 5447-5452.
- [21] 陈佳慧, 袁晨瑞, 吴泽宏, 陈韬, 吴思. 偶氮苯高分子光控可逆黏合剂的制备及性能 [J]. *功能高分子学报*, 2023, 36(3): 293-301.
- CHEN J H, YUAN C R, WU Z H, CHEN T, WU S. Preparation and properties of light-controlled reversible adhesives of azopolymers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(3): 293-301.
- [22] QIAO Z, LUO J, TANG Y Q, ZHOU Q, QI H, YIN Z, TANG X, ZHU W, ZHANG Y, WEI N. Photosensitive and photoswitchable TRPA1 agonists optically control pain through channel desensitization [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2021, 64(21): 16282-16292.

(责任编辑: 刘亚萍)