

引文格式: 刘春宝, 许辉, 梁云虹, 等. 仿生光响应形状记忆材料4D打印和形变特性研究[J]. 航空制造技术, 2023, 66(4): 26-34.

LIU Chunbao, XU Hui, LIANG Yunhong, et al. Study on 4D printing and deformations of bionic light response shape memory materials[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(4): 26-34.

仿生光响应形状记忆材料4D打印和形变特性研究*

刘春宝^{1,2}, 许辉^{1,2}, 梁云虹², 张澜², 林兆华¹

(1. 吉林大学机械与航空航天工程学院, 长春 130022;

2. 吉林大学工程仿生教育部重点实验室, 长春 130022)

[摘要] 针对深空、深地、深海和极地等极端环境科学探索前沿, 利用智能构件的材料-结构-功能一体化增材制造技术, 即4D打印技术, 以木材的多层网格状结构为生物模本, 以聚乳酸为基体, 聚己内酯为添加相, 氧化石墨烯为光热转换剂, 采用直写式3D打印工艺成功制备了具有光响应形状记忆特性的仿生智能材料, 研究了该智能材料的响应方式、变形过程、力学强度、变形温度等。结果表明, 其能对光与温度刺激做出响应, 实现自主形状回复, 形变温度降低至55℃左右。在近红外光刺激下, 形状固定率高达96%, 形状回复率为93%, 形状回复时间最快可达9s。最后演示了在仿生可展开结构和光控释放包裹物结构中的应用, 分别实现了按需光驱动展开和可控顺序释放功能, 为航空航天可变形结构精准选择、远程控制和快速响应问题的解决提供了一种有效的仿生学新思路和新方法。

关键词: 4D打印; 形状记忆聚合物; 聚乳酸; 聚己内酯; 氧化石墨烯; 光驱动

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2023.04.026



刘春宝

教授, 主要研究方向为仿生流体驱动及软体机器人、仿生健康及服务机器人、4D打印及GF应用设计、车辆绿色传动、复杂流动数值模拟与传热机理等。

随着往深空、深地、深海和极地等方向进行探索, 传统构件和制造技术逐渐暴露出许多不足, 与此同时, 一种具有“智能”特性的构件及其增材制造技术正蓬勃发展, 有望突破这一瓶颈。智能构件的增材制造技术(4D打印技术)实现了智能构件材料-结构-功能一体化^[1]。在热、电、湿度、光和磁场等外界因素的刺激下, 4D打印智能构件能随着时间和空间变化自主调控自身的形状、性能或功能。形状记忆聚合物(Shape memory polymer, SMP)是一种智能材料, 能够响应多种外界刺激, 实现自主形状回复, 故被认为是最有潜力的4D打印材料之一。SMP具有

高形状回复率、低成本、低密度、易于对形状进行编程、容易调控回复温度等优点, 被广泛应用于航空、航天、海洋、生物医药、软体机器人等领域^[2-5]。

为了满足复杂环境的应用需求, 近年来国内外许多研究者在调控转变温度^[6]、探索新的刺激响应方式^[7-8]、降低构件质量^[9]、研发和优化4D打印工艺^[10-12]等方面进行了大量研究。Ji等^[13]在形状记忆聚合物中嵌入铜制加热电路, 制造出电热致动器, 并应用到小型飞行器中, 用于控制机翼的按需展开。Zhao等^[14]受细菌鞭毛启发, 将含有磁性颗粒的聚乳酸(PLA)纤维缠绕成螺旋结构, 使其在旋转磁场中可以运动。Lin等^[15]在

* 基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1105100, 2018YFC2001300); 国家自然科学基金(5167050531, 51822504, 91848204, 91948302, 52021003); 吉林省科技攻关项目(20180201051GX); 吉林大学科技创新研究团队计划(2017TD-04); 吉林省教育厅科研项目(JJKH20211084KJ)。

聚丁二酸丁二烯 (PBS)/聚乳酸复合物中加入氧化石墨烯 (GO), 制备出可以响应近红外激光刺激的形状记忆聚合物。Wang 等^[16] 在形状记忆聚合物 (聚乳酸) 中掺入热致变色颜料, 制备出热致变形-变色双响应复合材料。然而, 目前聚乳酸类形状记忆聚合物大多具有过高的变形温度, 变形过程单一, 导热性能较低, 材料性能可调控性不足和缺少远程控制功能, 很难适应要求材料的形状远程可控并可产生顺序变化的复杂工况。因此, 怎样在提高形状记忆聚合物材料的形状记忆性能及功能特性的同时, 还能保持其良好的力学性能, 成为这类材料在材料制备和构件制造时亟须突破的核心问题。自然界中, 木材进化出巧妙的微观螺旋纤维网格状结构, 在宏观上呈现出多层-孔隙结构, 兼具了高力学强度、低密度、各向异性力学性能和良好的传热效果等特性^[17-18], 为解决光驱动形状记忆聚合物材料性能不足的问题提供了重要的仿生学启示。

本文在 Ma 等^[9] 研究的基础上, 以木材的多层网格状结构为生物模本进行材料结构设计, 采用直写式 3D 打印方法, 通过在聚乳酸、聚己内酯 (PCL) 形状记忆聚合物基体 (PLA/PCL-SMP) 中添加氧化石墨烯, 进一步调控基体材料的性能。同时在热响应激励的基础上, 通过控制光照对该聚合物的形变行为进行远程驱动和精确调控, 实现了在多重响应方式下的可控顺序变形功能。进一步将此工艺运用到仿生可展开结构和包裹物按需释放结构的制造中, 解决了空间可展开结构、锁紧释放机构和变体机翼等航空航天可变形结构的快速制造和构件远程按需进行顺序控制等技术难题, 促进了形状记忆聚合物往自适应、远程驱动、多重响应、多样化变形的方向发展, 具有重要的研究价值。

1 试验材料及方法

1.1 仿生光驱动形状记忆聚合物的制备

(1) 3D 打印溶液制备。

以聚乳酸 (PLA, 分析纯, 中国信成工程公司) 作为基体材料, 聚己内酯 (PCL, 分析纯, 阿拉丁) 作为添加相来改变聚乳酸的热学性能; 片状氧化石墨烯 (GO, 工业级, 苏州恒球石墨烯科技有限公司) 作为光热转换剂; 纳米气相二氧化硅 (SiO₂, 纳米级, 阿拉丁) 作为增稠剂; 二氯甲烷 (CH₂Cl₂, 分析纯, 阿拉丁) 作为溶剂。基体材料、添加相和溶剂质量比为 4:1:15, 增稠剂占基体材料和添加相总质量的 0.5%。形状记忆聚合物的成分配比见表 1, 根据 GO 质量分数的不同, 将 GO 质量分数为 0、0.1%、0.2%、0.3% 的聚合物类型依次命名为 PLA/PCL-SMP、A、B 和 C。将聚乳酸和聚己内酯放进真空加热干燥箱内 (DZF-6092, 上海一恒科学仪器有限公司), 在室温下干燥 48 h 后, 再放入行星式球磨机 (DAG956, 长春吉豫科教仪器设备有限公司), 在转速 100~200 r/min 下球磨 6 h 使其均匀混合。将球磨后得到的粉末用二氯甲烷溶解, 并加入纳米气相二氧化硅和氧化石墨烯, 在常温下, 用磁力搅拌器 (DF-101S, 长春吉豫科教仪器设备有限公司) 搅拌 3 h, 转速为 150~200 r/min。待颗粒充分溶解和均匀分散后, 具有一定黏性的 3D 打印溶液便制备成功。

(2) 仿生光驱动形状记忆聚合

物的 3D 打印。

将制备完成的 3D 打印溶液倒入直写式 3D 打印机 (实验室自制) 的注射筒内, 针头内径为 0.6 mm, 然后在常温下静置 0.5~1 h 以去除溶液中的气泡。根据所需试样的形状参数, 采用建模软件 SOLIDWORKS 建立三维模型, 并转换成 STL 文件, 再导入到切片软件 Slic3r 中。受木材的多层网格状结构启发, 为了让打印构件具有各向异性的力学性能, 兼顾低密度和高强度的特点, 对木材复杂的网格状结构进行适当简化后, 自定义打印路径为层内相互平行, 相邻层间相互垂直, 间隔一层的打印路径相同, 并设置填充率为 80%, 将得到的 G 代码下载到 3D 打印机中, 打印出坯体。再将坯体在真空加热干燥箱内静置成型 24~36 h, 设置常温状态 (不加热) 和真空环境。图 1 展示了仿生光驱动形状记忆聚合物的制造工艺流程和木材多层网格状仿生结构模型。

1.2 表征测试

(1) 微观形貌分析。

对 3D 打印出的仿生光驱动形状记忆聚合物的试样进行断面喷金, 然后通过扫描电子显微镜 (Model EVO-18, 德国卡尔蔡司公司), 在不同放大倍数下分析试样的微观形貌。

(2) 热性能分析。

采用差示扫描量热 (DSC) 测试方法, 研究仿生光驱动形状记忆聚合物的熔融结晶过程和玻璃化转变过程。首先用电子天平 (ME104E, 梅特勒-托利多仪器有限公司) 称取

表 1 仿生光驱动形状记忆聚合物的成分配比

Table 1 Composition ratio of bionic light-driven shape memory polymer

试样类型	CH ₂ Cl ₂ /g	PLA/g	PCL/g	SiO ₂ /mg	GO/g
PLA/PCL-SMP					0
A	15	4	1	2.5	0.02
B					0.04
C					0.06

10 mg 复合材料样品,并倒入玛瑙研钵中研磨成粉末,再将样品放入差示扫描量热仪(DSC-25,美国TA仪器有限公司),在25℃下平衡5 min后,以15℃/min的升温速率加热到300℃,平衡1 min。之后为了消除热应力,以5℃/min的冷却速率缓慢冷却到室温。然后,再将样品加热到300℃,加热速率设置为10℃/min,采集第2次升温曲线。为保证结果的准确性,每种配比的形状记忆聚合物至少测试3次。通过该测试研究材料的性能参数变化,包括玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度(T_{cc})、熔融温度(T_m)、结晶度(χ_c)通过式(1)计算得出。

$$\chi_c = \frac{H_m}{C_{pcl} - H_{m100}} \quad (1)$$

式中, χ_c 为材料的结晶度; H_m 为熔化热; H_{m100} 为纯PCL样品的熔化热(139 J/g); C_{pcl} 为PCL的浓度。

(3) 红外光谱分析。

将制备好的试样放在空气中充分干燥,然后在玛瑙研钵中碾碎成粉末。在室温条件下采用溴化钾压片法,在傅里叶变换红外光谱仪(IRAffinity-1,日本岛津公司)中进行测试,测试的波数范围为500~4000 cm^{-1} 。

(4) 力学性能分析。

通过用单轴万用拉伸机(C43,

美国MTS工业系统有限公司)测得的拉伸强度(断裂强度)和拉伸应变(断裂伸长比)来表征仿生光驱动形状记忆聚合物的力学性能。3D打印试样的尺寸为45 mm×10 mm×0.2 mm。单轴万用拉伸机的加载速率为100 mm/min。拉伸强度(断裂强度)和拉伸应变(断裂伸长比)分别通过式(2)和(3)计算获得,每种试样进行3次平行试验,并计算相应的平均值。

$$\delta = \frac{F}{S_0} \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{l-l_0}{l_0} \quad (3)$$

式中, δ 为拉伸强度(断裂强度); F 为最大拉力; S_0 为试样的初始截面积; λ 为拉伸应变(断裂伸长比); l_0 和 l 分别为试样的初始长度和伸长后的长度。

(5) 动态热机械性能分析。

采用动态热机械性能测试方法(DMA)研究仿生光驱动形状记忆聚合物的动态力学性能,测试样品的尺寸为15 mm×7 mm×1 mm。通过动态机械测试仪(DMA/SDTA861e,梅特勒-托利多仪器有限公司)进行测试,设置使用频率为1 Hz,振幅为10 μm ,升温速率为5℃/min。每种配比的材料重复测试3次,以保证数据的

可靠性。

(6) 形状记忆性能分析。

采用形状记忆循环法测试聚合物的形状记忆性能。首先3D打印出片状长条形的初始形状样件,尺寸为45 mm×10 mm×0.2 mm。接下来是对样件进行赋形的过程,先采用水浴加热方式将去离子水(实验室自制)加热到80℃(编程温度)并进行保温,然后把初始形状的样件浸没在热水中,静置2 min以释放残余内应力,于热水中对初始形状的样件进行赋形,然后用外力保持该形状并冷却到室温,便得到临时形状的样件,完成对样件的赋形操作。最后是对材料光驱动形状记忆性能的测试过程,对初始形状的样件完成赋形操作,设置其临时形状为卷轴状,再使用近红外激光器(FC-W-808-30W,长春新产业光电技术有限公司)照射临时形状的样件,保持速度恒定,沿着长条展开方向缓慢移动光斑,用摄像机(EOS 70D,日本佳能公司,日本)记录变形过程,再分别通过式(4)和(5)计算材料的形状固定率和形状回复率。

$$R_f = \frac{180^\circ - \theta_1}{180^\circ - \theta_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_r = \frac{\theta_2 - \theta_1}{180^\circ - \theta_1} \times 100\% \quad (5)$$

式中, R_f 为形状固定率; θ_1 为在撤去约束力后试样的临时形状角度; θ_0 为在编程温度下,试样经弯曲成U形后,在约束力作用下冷却到室温后的角度; R_r 为形状回复率; θ_2 为试样在重新升温至编程温度后,在无约束力作用下,产生形状记忆回复后的角度。

2 结果与讨论

2.1 材料的微观形貌分析

对3D打印出的仿生光驱动形状记忆聚合物,在光学显微镜下观察其在不同GO含量下的表面形貌,如图2所示。可以看出,GO都均匀分布在聚合物中,与聚合物紧密结合,有

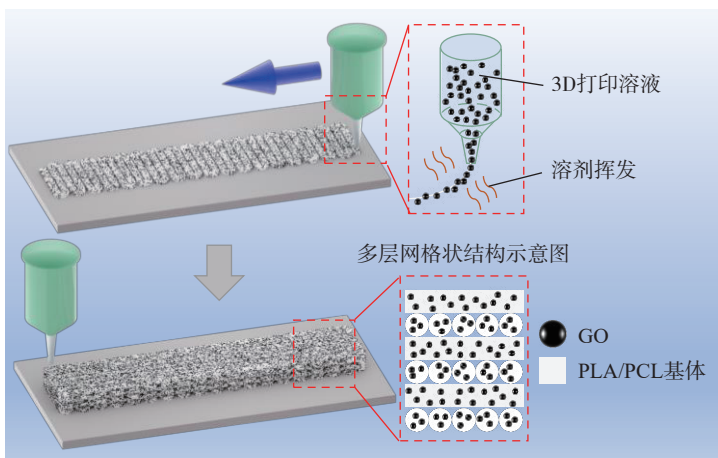


图1 采用直写式3D打印技术制造仿生光驱动形状记忆聚合物

Fig.1 Fabrication of biomimetic light-driven shape memory polymers using direct-write 3D printing technology

利于产生良好的光致热效应。随着 GO 含量的提高,聚合物的颜色逐渐变深,在单位面积内,有更多的 GO 吸收光能并转换成热量,一般能提高光热响应效率。

为了进一步观察不同 GO 含量的形状记忆聚合物中 GO 的分散特性,对聚合物的断面进行扫描,如图 3 所示,从左到右依次为 A 型聚合物、

B 型聚合物和 C 型聚合物不同倍数的扫描电镜图。从图 3 (a)可以看出,片状 GO 零星分布于 A 型聚合物内部,聚合物内部较为致密。随着 GO 含量的提高,观察到越来越多的微型孔隙(图 3 (b)和(c)),意味着聚合物内部逐渐变得疏松,过度疏松会导致材料的力学性能过差。另外,在图 3 (b)和(c)最高倍数图中,观察到

GO 出现明显聚集,整体呈片状分布,随着 GO 含量的提高,材料内部 GO 的团聚现象也逐渐加剧。由此可知,增加 GO 的含量,虽然能提高聚合物的光热转换效率,但含量过高时,GO 在聚合物内部发生明显的团聚现象,引起 GO 的不均匀分布,进而导致材料整体的受热不均匀,降低材料整体的光热转换效率。

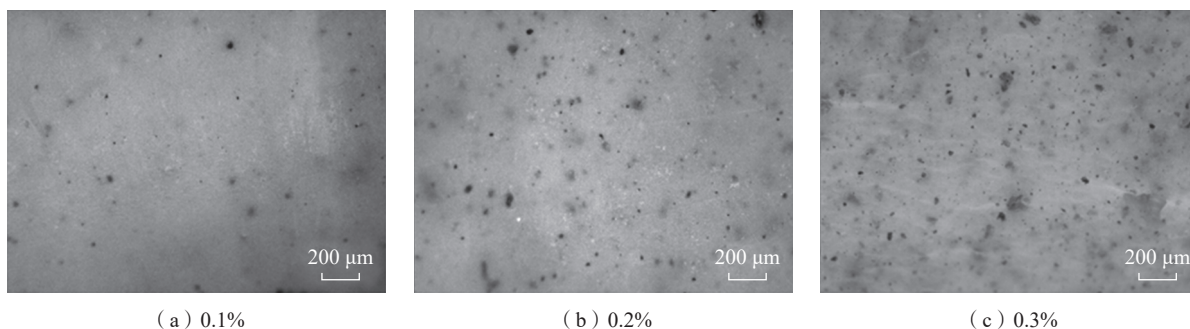


图 2 不同 GO 含量(质量分数)仿生光驱动形状记忆聚合物的表面光镜图

Fig.2 Surface photomicrographs of bionic light-driven shape memory polymers with different GO contents (mass fraction)

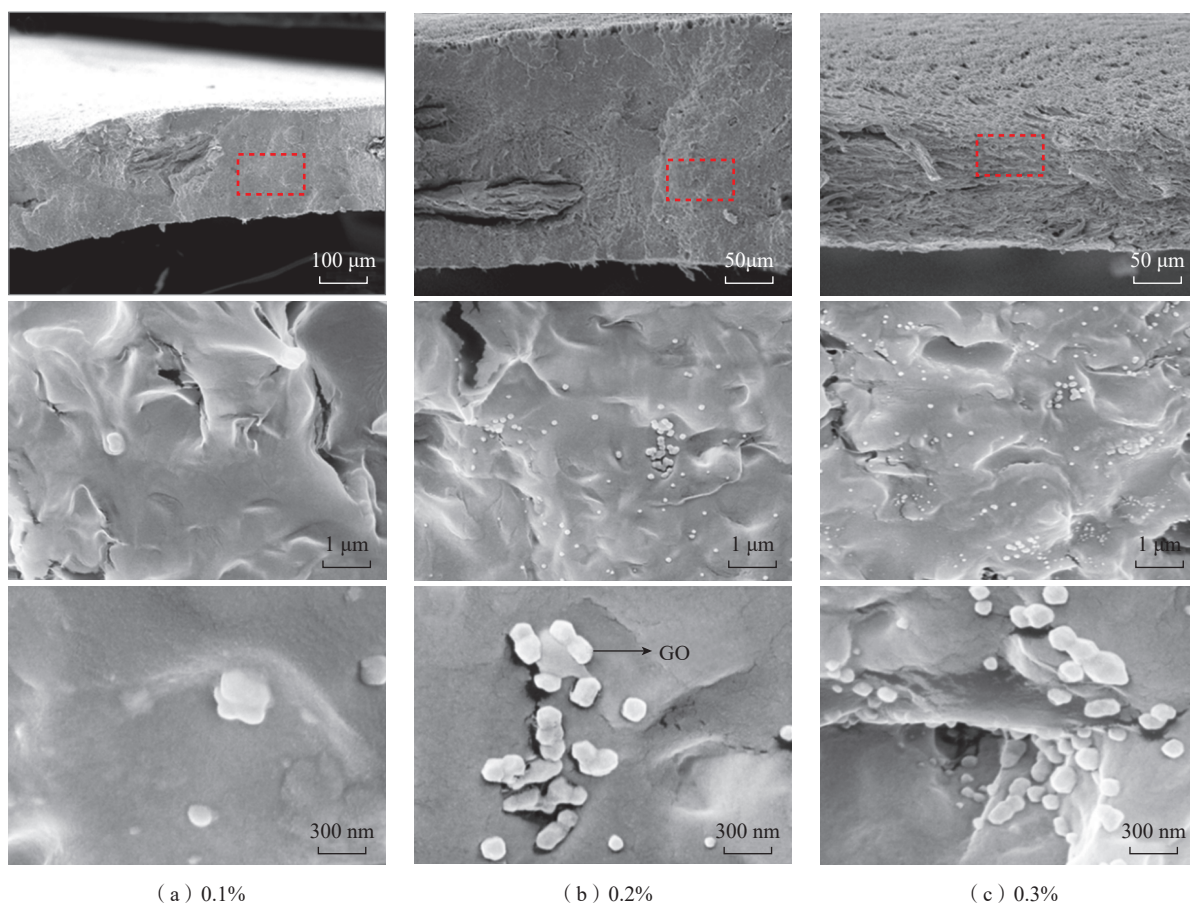


图 3 不同 GO 含量(质量分数)仿生光驱动形状记忆聚合物的断面扫描电镜图

Fig.3 Cross-sectional SEM images of bionic light-driven shape memory polymers with different GO contents (mass fraction)

2.2 材料热性能分析

从图4中可以发现,所有试样的第1个吸热峰都位于55℃左右,放热峰均位于120℃左右,第2个吸热峰都位于150℃左右。由此可以得出,在加热过程中,样件依次经历了玻璃化转变过程,冷结晶转变过程和熔融转变过程,通过测量和计算得到玻璃化转变温度 T_g 、冷结晶温度 T_{cc} 、熔融温度 T_m 以及结晶度 χ_c 等参数,见表2。可知,总体而言,GO的含量变化对仿生光驱动形状记忆聚合物的热性能没有造成太大影响。随着聚合物中GO含量的提高,聚合物的玻璃化转变温度略有降低,这是因为片状大分子GO影响了PLA的结晶过程。另外,聚合物的结晶度表现出增大趋势,这说明在加热过程中,过多的GO也会阻碍PLA分子链段的运动。

2.3 红外光谱分析

从图5中可以发现,GO的含量变化对红外光谱曲线峰位的影响不大。结合对照组PLA/PCL-SMP,对于A、B、C型聚合物,3360 cm^{-1} 处的峰位为-OH的伸缩振动峰,1081 cm^{-1} 和1180 cm^{-1} 处为C-O-C的伸缩振动峰,2924 cm^{-1} 和1381 cm^{-1} 处为-CH的伸展和弯曲振动峰,3000 cm^{-1} 处为-CH₂-的伸缩振动峰,1450 cm^{-1} 处为-CH₃的特征峰,1749 cm^{-1} 处为C=O的特征峰。在GO中,

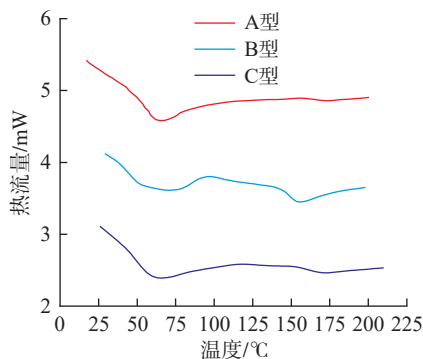


图4 仿生光驱动形状记忆聚合物的二次升温DSC曲线

Fig.4 Secondary warming DSC curves of bionic light-driven shape memory polymers

3423 cm^{-1} 处为O-H伸缩振动峰,1710 cm^{-1} 处为C=O的伸缩振动峰,1200 cm^{-1} 处为环氧C-O基团的吸收峰,1046 cm^{-1} 处为烷氧C-O基团的伸缩振动峰。这表明在GO内部存在大量的羟基和环氧基官能团,这些官能团在近红外光的照射下,表现出良好的光热效应,为仿生光驱动形状记忆聚合物的光响应特性奠定基础。红外光谱的结果表明,GO的加入为形状聚合物提供了能产生良好光热效应的官能团,同时在基体材料PLA/PCL-SMP内部没有化学反应产生,GO、PLA和PCL各组分之间仍处于物理共混状态。

2.4 力学强度分析

如图6所示,随着GO含量的逐渐提高,各型仿生光驱动形状记忆聚合物的抗拉强度和断裂伸长率逐渐降低。力学性能降低是因为GO的

加入在基体材料内部引入了分界面,在加载外部载荷时,该分界面处容易产生裂纹,导致材料产生断裂破坏,这与观察聚合物微观形貌得出的结论一致。随GO含量的升高,对应各型聚合物的抗拉强度分别为36.7 MPa、34.2 MPa、33.9 MPa、31.5 MPa,断裂伸长率依次分别为14.8%、10.2%、8.9%、7.6%。与不添加GO的空白对照组PLA/PCL-SMP相比,A、B、C型聚合物的抗拉强度依次下降了2.5 MPa、2.8 MPa、5.2 MPa,断裂伸长率依次下降了4.6%、5.9%、7.2%,表明在添加GO后,仿生光驱动形状记忆聚合物的力学强度虽略有降低但影响不大。

2.5 动态热机械性能分析

如图7所示,随着温度的上升,在不同的GO含量下,样件的储能模量均依次出现了低温平台和高温平

表2 不同GO含量仿生光驱动形状记忆聚合物的性能参数

Table 2 Performance parameters of bionic light-driven shape memory polymers with different GO contents

试样类型	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\chi_c/\%$
A	63.97	165.78	117.20	12.3
B	62.46	154.98	97.16	15.1
C	61.58	167.35	114.51	16.9

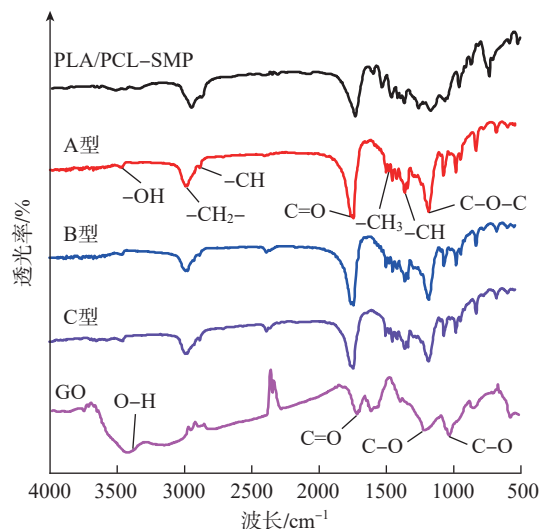


图5 不同GO含量仿生光驱动形状记忆聚合物的红外光谱图

Fig.5 Infrared spectra of bionic light-driven shape memory polymers with different GO contents

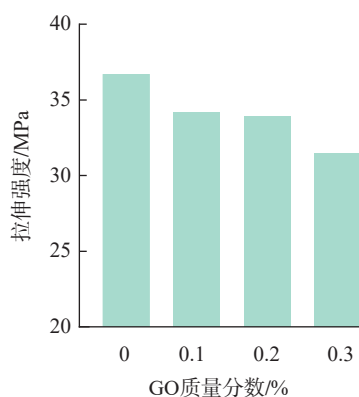
台。可以看出,在较低温度下,聚合物相应的储能模量相对较高,这时处于玻璃态;在较高温度下,聚合物相应的储能模量相对较低,这时处于橡胶态。储能模量上限达到 2000 MPa,下限在 100 MPa 左右,在与之对应的温度范围内,聚合物经历了玻璃化转变过程,储能模量急剧降低。当聚合物的储能模量处于低温平台时,与不含 GO 的空白对照组 PLA/PCL-SMP 相比,随着聚合物中 GO 含量的上升,储能模量逐渐降低。这是因为材料的储能模量和黏弹性相关,与材料的结晶度成正比,而 GO 的加入阻碍了 PLA 分子链的运动,材料的结晶度提高,这在材料的 DSC 测试中已经得到验证。从图 8 可以看出,不同 GO 含量的 A、B、C 型 3 种聚合物的损耗因子峰值均在 70 °C 左右,表明聚合物中 GO 含量的变化没有对其玻璃化转变温度产生较大影响。随着 GO 含量的升高,材料的玻璃化转变温度稍有降低,这与从材料的 DSC 测试中得出的结论一致。由此得出结论,提高聚合物中 GO 的含量,可以降低聚合物的储能模量,使材料在被固定成临时形状时储存在内部的应力减小,进而使材料的形状回复速度变慢。另外,提高 GO 的含量还会降低材料的玻璃化转变温度。因此,可以通过调控 GO 的含量来改变 PLA/PCL-SMP 基体的力学性能和形状记忆性能,用于对材料的形状记忆行为进行预编程,实现在相同的光照强度或者加热条件下,打印构件的不同区域产生不同的形状记忆行为。

2.6 氧化石墨烯含量对材料形状记忆性能的影响

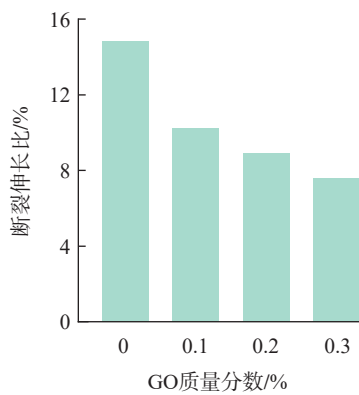
用近红外光照射不同 GO 含量的 3D 打印仿生光驱动形状记忆聚合物,变形过程如图 9 所示。随着近红外激光的光斑沿着长条方向从右侧移动到左侧,形状记忆聚合物也从右向左相应展开,发生空间选择性形

状记忆回复,即样件未被光斑照射的区域仍然保持卷轴形这一临时形状,而一旦该区域被光斑照射,就立刻回复到接近初始形状的永久形状。当光斑移动到聚合物的左边界时,聚合物便完全展开成长条形的永久形状,永久形状出现内凹是打印过程产生的内应力释放的结果。聚合物具体的形状记忆性能参数如表 3 所示,随着 GO 含量的升高,形状记忆聚合物的光响应变形速率逐渐加快。这是因为随着 GO 含量的提高,在单位面积的聚合物中,有更多的 GO 参加到光热转换过程中,加快了光热响应速率,形状记忆聚合物在单位时间内会吸收更多转换出的热量,同时力学性能相差不大,所以变形速率更快。整

个变形过程最长也仅需 14 s,展示出 3D 打印仿生光驱动形状记忆聚合物对光刺激的快速响应能力。另外,形状记忆聚合物的形状回复率也高达 92.54%,多层网格状结构提高了构件初始形状的制造精度,避免因内应力释放导致实际初始形状与设计的初始形状之间偏差过大,这有利于让构件变形回复后的永久形状与设计的初始形状保持一致,降低设计难度。得益于对初始形状进行可控制造的直写式 3D 打印工艺,可以根据变形后的形状需求,灵活制造出对应初始形状的形状记忆聚合物,而且还能用光对形状记忆聚合物进行远程驱动,精确调控其变形行为,让其产生空间选择性变形。



(a) 拉伸强度



(b) 断裂伸长比

图 6 不同 GO 含量仿生光驱动形状记忆聚合物的力学性能
Fig.6 Mechanical properties of bionic light-driven shape memory polymers with different GO contents

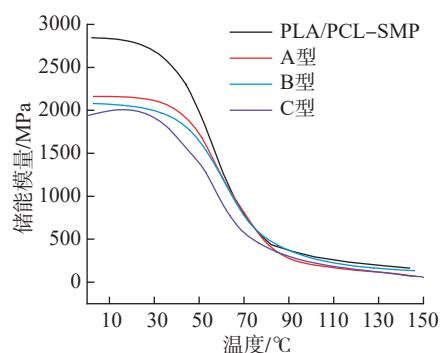


图 7 不同 GO 含量下聚合物的温度-储能模量关系图

Fig.7 Temperature-storage modulus of polymers with different GO contents

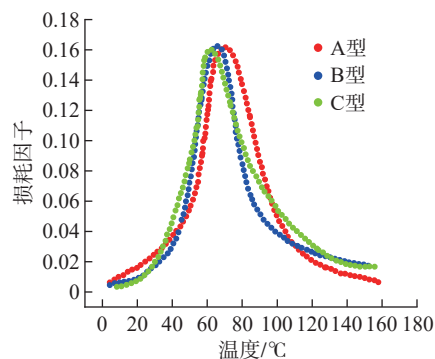


图 8 不同 GO 含量下聚合物的温度-损耗因子关系图

Fig.8 Temperature-loss factor relationship of polymers at different GO contents

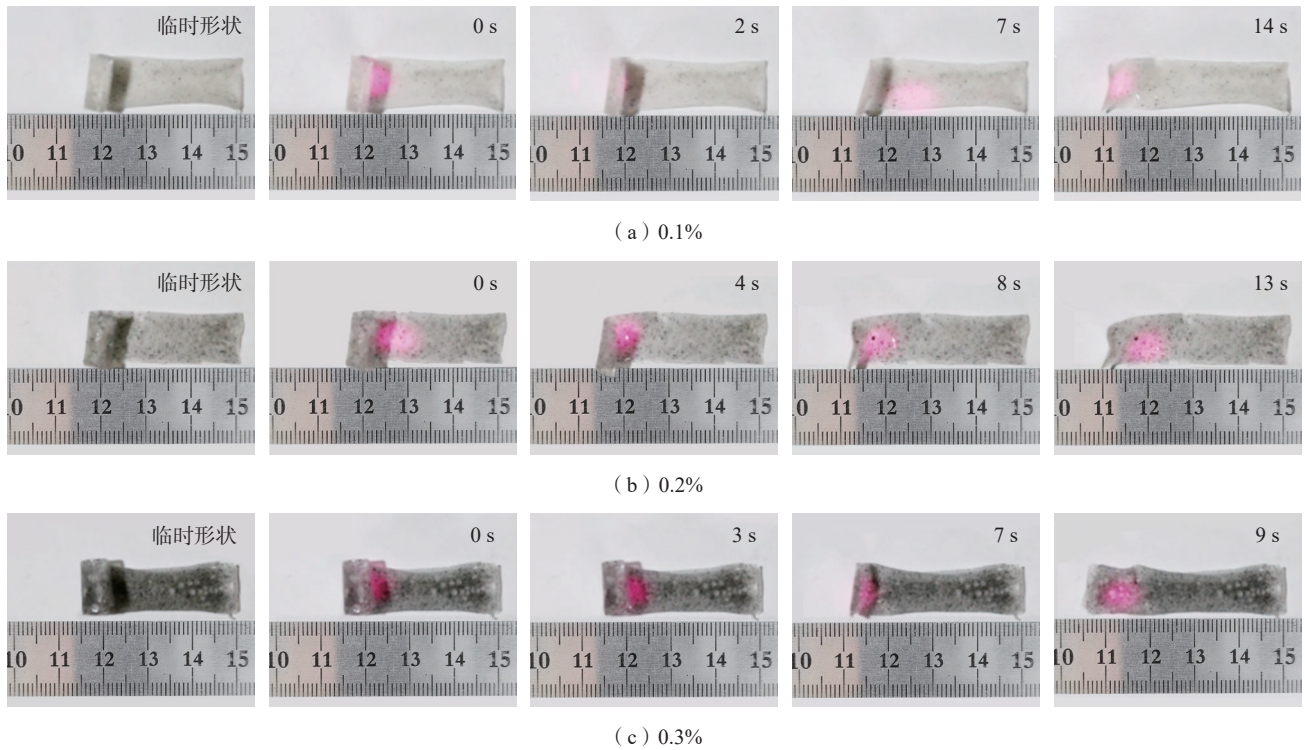


图9 不同GO含量(质量分数)仿生光驱动形状记忆聚合物的光驱动行为

Fig.9 Light-driven behaviors of bionic light-driven shape memory polymers with different GO contents (mass fraction)

2.7 仿生应用

直写式3D打印仿生光驱动形状记忆聚合物在航空航天领域有着巨大的应用前景,得益于3D打印技术和光热双响应驱动形状记忆智能材料,可以快速制造复杂的空间可展开结构、锁紧释放机构和变体机翼等航空航天可变形结构,同时用近红外光进行远程驱动,突破了电驱动等近程驱动方式的距离限制。在此探究了在空间可展开结构方面应用的可行性,如图10所示,以花为仿生模本,将盛开的花作为初始形状,设计并建立可展开结构的展开模型,并按照B型聚合物的材料配比,4D打印出仿生可展开结构,在80℃下对可展开结构赋予闭合的临时形状,如图10(a)所示。随后,用近红外激光远程照射仿生可展开结构,由于光热效应,聚合物在受热后发生形状记忆回复,花瓣随着光斑的移动依次绽放,整个可展开结构的受控展开过程在30s内完成。

表3 卷轴型初始形状样件的光响应形状记忆性能

Table 3 Light-response shape memory performance of reel-type initial shape samples

试样类型	形状固定率/%	形状回复率/%	形状回复时间/s
A	94.45	91.23	14
B	95.76	92.54	13
C	93.21	89.96	9

另一个具有航空航天领域应用前景的案例是锁紧释放机构,如图11所示,将目标物包裹在仿生光驱动形状记忆聚合物的内部,聚合物在光照下可自动释放目标物,另外根据材料受光部位的不同,可以选择性释放目标物。为了包裹目标物,需要先将4D打印出的初始形状的智能构件加热到80℃,然后放入目标物并卷曲样件,保持包裹状态直到样件冷却到室温,临时形状被固定下来,如图11(a)所示。随着近红外激光依次照射包裹区域,目标物被逐个释放出来,整个释放过程在1min内结束。以上两个案例展现出3D打印仿生

光驱动形状记忆聚合物的应用潜力,不但可以制造出个性化复杂产品,还可以用光实现对产品变形行为的远程驱动控制,使其产生空间选择性快速变形。

3 结论

(1)在聚乳酸、聚己内酯形状记忆聚合物基体中加入不同含量的氧化石墨烯后,复合材料的力学性能、玻璃化转变温度稍有降低,结晶度呈现上升趋势,其形变温度均降低至55℃左右。

(2)引入光热转换剂氧化石墨烯后,复合材料在热响应基础上又被

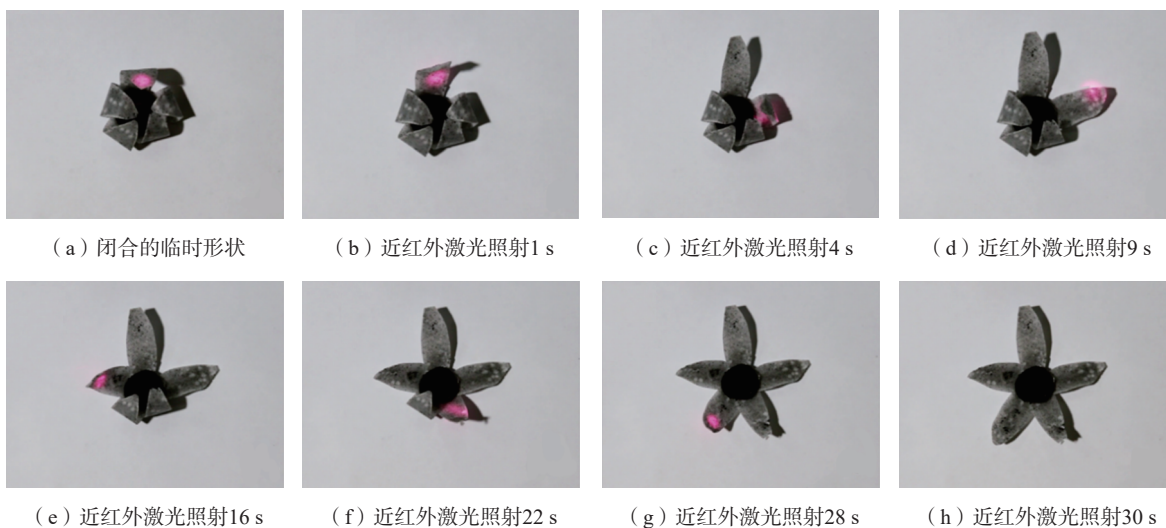


图 10 仿生可展开结构的光驱展开过程

Fig.10 Optical drive deployment process of bionic deployable structure

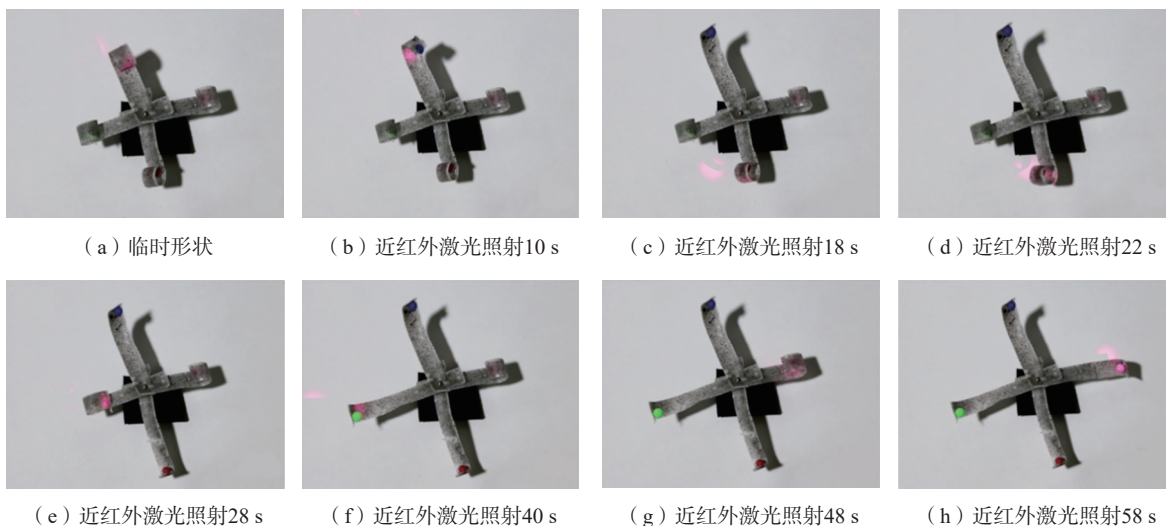


图 11 不同包覆物可控顺序释放过程

Fig.11 Sequential release processes of different pellets with different time

赋予了光激励响应特性。在近红外光刺激下,复合材料展现出良好的光响应形状记忆特性,形状固定率高达96%,形状回复率为93%,形状回复时间最快可达9 s。随着氧化石墨烯含量的提高,形状回复时间呈现降低趋势。

(3)采用直写式3D打印技术制备出的仿生可展开结构和包覆物释放结构,可在近红外光选择性照射下快速精准变形,实现航空航天可变形结构的远程控制、精准选择、快速响应等功能特性。

参考文献

[1] 史玉升,伍宏志,闫春泽,等.4D打印——智能构件的增材制造技术[J].机械工程学报,2020,56(15):1-25.

SHI Yusheng, WU Hongzhi, YAN Chunze, et al. Four-dimensional printing—The additive manufacturing technology of intelligent components[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, 56(15): 1-25.

[2] XIA Y L, HE Y, ZHANG F H, et al. A review of shape memory polymers and composites: Mechanisms, materials, and applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33(6): e2000713.

[3] 高冀峰,房光强,余兵,等.织物增强形状记忆复合材料大型空间可展桁架研究

进展[J].机械工程学报,2020,56(5):80-92.

GAO Jifeng, FANG Guangqiang, YU Bing, et al. Recent progress on weave-reinforced-shape-memory-composite based space deployable truss[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, 56(5): 80-92.

[4] 田小永,王清瑞,李涤尘,等.可控变形复合材料结构4D打印[J].航空制造技术,2019,62(1/2):20-27.

TIAN Xiaoyong, WANG Qingrui, LI Dichen, et al. Programmable morphing composite structures by 4D printing[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(1/2): 20-27.

[5] SANTO L. Shape memory polymer foams[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2016,

81: 60–65.

[6] 杨增辉, 张耀明, 张新瑞, 等. 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 Zenghui, ZHANG Yaoming, ZHANG Xinrui, et al. Research progress of high temperature shape memory polymers[J]. Journal of Functional Polymers, 2022, 35(4): 314–327.

[7] ZHANG J F, YIN Z F, REN L Q, et al. Advances in 4D printed shape memory polymers: From 3D printing, smart excitation, and response to applications[J]. Advanced Materials Technologies, 2022, 7(9): 2101568.

[8] HUANG X Y, PANAHI-SARMAD M, DONG K, et al. Tracing evolutions in electro-activated shape memory polymer composites with 4D printing strategies: A systematic review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 147: 106444.

[9] LUO L, ZHANG F H, PAN W, et al. Shape memory polymer foam: Active deformation, simulation and validation of space environment[J]. Smart Materials and Structures, 2022, 31(3): 035008.

[10] ZENG S Y, FENG Y X, GAO Y C, et

al. Layout design and application of 4D-printing bio-inspired structures with programmable actuators[J]. Bio-Design and Manufacturing, 2022, 5(1): 189–200.

[11] SPIEGEL C A, HACKNER M, BOTHE V P, et al. 4D printing of shape memory polymers: From macro to micro[J]. Advanced Functional Materials, 2022: 2110580.

[12] REN L, WU W Z, REN L Q, et al. 3D printing of auxetic metamaterials with high-temperature and programmable mechanical properties[J]. Advanced Materials Technologies, 2022, 7(9): 2101546.

[13] JI Z Y, ZHAO J Z, SONG H L, et al. Morphable three-dimensional electronic mesoflakes capable of on-demand unfolding[J]. Science China Materials, 2022, 65(8): 2309–2318.

[14] ZHAO F, RONG W B, WANG L F, et al. Magnetic actuated shape-memory helical microswimmers with programmable recovery behaviors[J]. Journal of Bionic Engineering, 2021, 18(4): 799–811.

[15] LIN C, LIU L W, LIU Y J, et al. 4D printing of shape memory polybutylene succinate/poly(lactic acid) (PBS/PLA) and its potential

applications[J]. Composite Structures, 2022, 279: 114729.

[16] WANG J C, WANG Z G, SONG Z Y, et al. Biomimetic shape-color double-responsive 4D printing[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(9): 1900293.

[17] WEINKAMER R, FRATZL P. Mechanical adaptation of biological materials—The examples of bone and wood[J]. Materials Science and Engineering: C, 2011, 31(6): 1164–1173.

[18] STANZL-TSCHEGG S E. Wood as a bioinspiring material[J]. Materials Science and Engineering: C, 2011, 31(6): 1174–1183.

[19] MA S Q, JIANG Z Y, WANG M, et al. 4D printing of PLA/PCL shape memory composites with controllable sequential deformation[J]. Bio-Design and Manufacturing, 2021, 4(4): 867–878.

通讯作者: 梁云虹, 教授, 主要研究方向为仿生机械结构设计与功能材料制造、仿生自驱动柔性机器人设计与智能材料制造、仿生 3D 与 4D 打印技术等。

Study on 4D Printing and Deformations of Bionic Light Response Shape Memory Materials

LIU Chunbao^{1,2}, XU Hui^{1,2}, LIANG Yunhong², ZHANG Lan², LIN Zhaohua¹

(1. School of Mechanical and Aerospace Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China;

2. Key Laboratory of Bionic Engineering, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130022, China)

[ABSTRACT] For the advanced scientific research in extreme environments such as deep space, deep sea, deep earth and polar, the material-structure-functional integrated additive manufacturing for fabricating intelligent components, that is, 4D printing technology was used. The multilayer grid structure of wood was treated as bionic model. The polylactic acid, polycaprolactone, and graphene oxide were treated as the matrix, adding phase and light conversion agents. The bionic smart material with light-responsive shape memory properties was prepared via 3D printing technology of direct writing. The response mode, deformation process, mechanical strength, and deformation temperature of the smart material were researched. The results show that the bionic smart material can return to its original shape in response to light or temperature. The temperature of deformation is lowered to around 55 °C. Under the near-infrared light response, shape fixed rate is as high as 96%, shape recovery rate is 93%, and the fastest shape recovery time is 9 s. Finally, the application to the bionic deployable structure and the optical response cladding release device were demonstrated, which can achieve light-driven deployment on demand and controlled sequential release functions. It provided an effective bionic new thought and method for solving the problems of accurate selection, remote control, and rapid response in aerospace deformable structures.

Keywords: 4D printing; Shape memory polymer; Polylactic acid; Polycaprolactone; Graphene oxide; Light-driven

(责编 雷松)