

·综述·

## 形状记忆智能材料聚芳醚酮的研究进展

高可天<sup>1,2</sup> 唐张张<sup>1</sup> 杨靖<sup>1</sup> 张建强<sup>2</sup> 王廷梅<sup>1</sup> 王齐华<sup>1\*</sup> 张耀明<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 材料磨损与防护重点实验室, 兰州 730000;  
2. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

**摘要:** 形状记忆聚合物因其独特的刺激响应和可变形性而备受关注, 但常用的形状记忆材料不耐高温, 限制了其在航空航天等高精尖领域的应用。而聚芳醚酮作为一种特种工程塑料, 在耐高低温、自润滑、机械性能、耐溶剂性等方面具有优异的性能, 研究具有优异形状记忆性能的聚芳醚酮具有重要意义。本文综述了近年来形状记忆聚芳醚酮的研究进展, 重点介绍了形状记忆聚芳醚酮的复合改性、化学改性及其与4D打印技术的结合, 为形状记忆智能材料进一步的开发应用提供了参考。

**关键词:** 形状记忆; 聚芳醚酮; 智能材料; 多响应复合材料; 4D打印

## Research Progress of Shape Memory Poly(aryl ether ketone)

GAO Ke-tian<sup>1,2</sup>, TANG Zhang-zhang<sup>1</sup>, YANG Jing<sup>1</sup>, ZHANG Jian-qiang<sup>2</sup>,  
WANG Ting-mei<sup>1</sup>, WANG Qi-hua<sup>1\*</sup>, ZHANG Yao-ming<sup>1\*</sup>

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Science and Technology on Wear and Protection of Materials, Lanzhou 730000, China; 2. College of Petroleum and Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Shape memory polymers have garnered considerable interest due to their distinctive stimulus-response and deformability, yet the physical and chemical properties of the commonly used shape-memory materials themselves have restricted the range of applications and hindered the realization of highly sophisticated applications in aerospace and other fields. As a specialized engineering plastic, poly(aryl ether ketone) (PAEK) possesses remarkable properties in terms of high and low temperature resistance, self-lubrication, mechanical strength, solvent resistance, and more. Consequently, it is essential to further explore PAEK with impressive shape memory capabilities. In this paper, we review the research progress of shape memory PAEK in recent years, with a focus on the influence of composite modification, chemical modification, and the combination with 4D printing technology on the shape memory performance of the PAEK. This paper, therefore, provides a reference for further development and application of shape memory smart materials.

**Keywords:** Shape memory; Poly(aryl ether ketone); Smart materials; Multi-response composites; 4D printing

**引用:** 高可天, 唐张张, 杨靖, 张建强, 王廷梅, 王齐华, 张耀明. 形状记忆智能材料聚芳醚酮的研究进展. 高分子通报, 2024, 37(1), 12–22

**Citation:** Gao, K. T.; Tang, Z. Z.; Yang, J.; Zhang, J. Q.; Wang, T. M.; Wang, Q. H.; Zhang, Y. M. Research progress of shape memory poly(aryl ether ketone). *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(1), 12–22

2023-02-21 收稿, 2023-04-01 录用, 2023-11-17 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 51935012)

\* 通信联系人: 王齐华, E-mail: wangqh@licp.cas.cn; 张耀明, E-mail: yaomingzhang@outlook.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.068

智能材料是指在受到温度<sup>[1]</sup>、溶剂<sup>[2,3]</sup>、电场<sup>[4]</sup>、磁场<sup>[5]</sup>、光<sup>[6]</sup>等外部信号的刺激后,材料的结构、能量等状态发生变化并作出响应的材料。其中形状记忆材料作为智能材料的重要一员,自20世纪60年代被提出以来就备受科学界的广泛关注,并且在电子设备、国防军工、生物医药、航空航天、机器人等高新技术领域显示出巨大的应用前景。

目前形状记忆材料主要包括形状记忆合金、形状记忆陶瓷和形状记忆聚合物。其中形状记忆合金具有优良的延展性和抗疲劳的优点,并在高温下具有较高的刚度,但是其价格昂贵、质量重,不适合应用于诸多特殊工业领域。而形状记忆陶瓷虽然具有耐高温的性能,但是较差的形变能力成为限制该类材料进一步应用的主要瓶颈。形状记忆聚合物(shape memory polymers, SMPs)则是克服了形状记忆合金和形状记忆陶瓷的缺点,兼具质量轻、成本低、形变大、回复率高、转变温度范围宽、可调控性佳和结构设计强等优点<sup>[7]</sup>,被广泛应用于化学和应变传感器、驱动器、开关、机器人、人造肌肉和受控药物输送等领域<sup>[8]</sup>。

SMPs,简单来说,是在外部刺激下能够从临时形状回复至原有(永久)形状的聚合物体系<sup>[9]</sup>。一般由记忆初始形状的固定相和随温度的变化发生相转变的可逆相组成<sup>[10]</sup>。通常将化学交联结构、部分结晶结构和分子链缠结作为固定相,将在转变温度(transition temperature,  $T_t$ )可发生熔融变化的结晶相和可发生高弹转变的分子链段作为可逆相。其中,聚合物链段运动自由度决定了SMPs形变量的大小,  $T_t$ 决定了材料的响应条件和应用范围,固定相/可逆相决定了材料的形状回复率(shape recovery ratio,  $R_r$ )和形状固定率(shape fixity ratio,  $R_f$ )。目前,如表1所示,研究最为广泛的SMPs有热塑性材料和热固性材料两种,其主要区别在于是否具有化学交联。二者的固定相分别为物理交联结构和化学交联结构,可逆相都是物理交联结构(结晶态、玻璃态等)。按照其

形状记忆诱导因素, SMPs又可分为热致型、电致型、光致型、磁致型和化学感应型等。其中以热致型SMPs研究最为深入,热致型SMPs的变化与材料本身的 $T_t$ 有关,如图1(a)所示,在 $T_t$ 以下时,可逆相和固定相的分子链段均处于玻璃态或结晶态,分子链段被冻结;当受热达到 $T_t$ 以上时,可逆相的分子链发生高弹转变,使材料可在外力作用( $F$ )下发生形变,之后冷却降温,分子链段被冻结使其形变得以固定;而当温度再次达到 $T_t$ 之上时,可逆相的分子链段再次发生高弹转变,材料会在固定相的作用( $f$ )下回复原始形状。另外,电、磁等外场刺激方式则是通过不同方式实现对SMPs材料温度的控制,但在形状记忆本质上与热致型SMPs机理相同。

如表1所示,现有热塑性和热固性SMPs材料具备诸多优势,但是其难以克服的诸多缺点迫使研究者不断开发新的聚合物体系。受热塑性、热固性材料分别在力学性能和加工难的限制,聚醚醚酮(poly(ether ether ketone), PEEK)作为一种半结晶性聚合物,兼具热固性材料的高性能和热塑性材料的热可加工性,使其能在高温环境下提供较好的驱动应力,实现太空等复杂环境下的传动。

聚芳醚酮(poly(aryl ether ketone), PAEK)自1997年被英国ICI公司开发后,就被作为特种工程塑料,广泛用于航空航天、电气电子、医疗、能源、电力、机械、汽车和涂料等领域<sup>[11]</sup>。其中, PEEK作为应用最广泛的聚芳醚酮,其主链是由芳基、醚键和酮键交替排列组成的线形聚合物(图1b)<sup>[12]</sup>,其中醚键赋予材料一定的柔性,苯环保证了材料的刚性,二者协同实现了材料良好的稳定性。此外,苯环可以兼容醚键和羰基,增加分子间的作用力,使材料分子排列呈现正交晶型,并最终保证聚醚醚酮具有优异的耐热性和机械性能<sup>[12,13]</sup>。然而,PAEK只具有刚性分子结构而无柔性分子链,使其具有优异的刚性和形状回复率,而无法实现较

表1 典型形状记忆聚合物材料分类及优缺点

Table 1 Classification of typical shape memory polymer materials and their advantages and disadvantages

| 分类         | 主要聚合物种类                                       | 优点                         | 缺点                    |
|------------|-----------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 热塑性形状记忆聚合物 | 聚降冰片烯、聚己内酯、聚乳酸、聚氨酯、聚乙烯醇、聚苯乙烯等 <sup>[14]</sup> | 形变大、轻量化、可回收利用、成型方便         | 强度不佳、热转变温度较低(<100 °C) |
| 热固性形状记忆聚合物 | 聚酰亚胺、环氧树脂、氰酸酯等                                | 回复速度快、耐化学腐蚀、耐高温、电绝缘性好、透气性好 | 断裂伸长率低、脆性大、韧性差、成本高    |

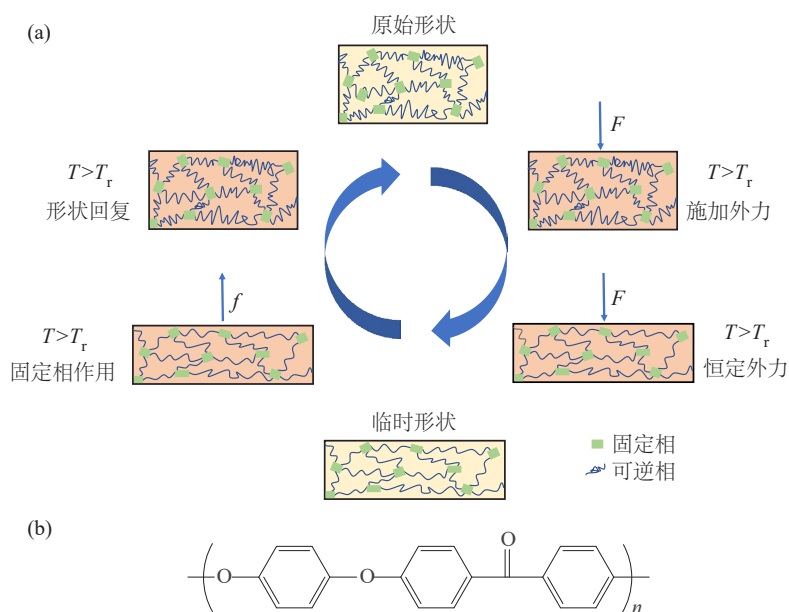


图1 (a)形状记忆原理演示图; (b)聚醚醚酮的分子结构

Figure 1 (a) A diagram demonstrating the shape memory process; (b) Molecular structure of poly(ether ether ketone)

大的变形和较好的形状固定率, 为了克服这一缺点, 需要将低熔点结晶相或者低转变温度材料引入至PAEK体系, 以实现较优异的形状记忆性能。鉴于此, 近年来研究主要聚焦于通过分子结构设计和有机/无机复配的方式实现对PAEK材料转变温度的调控。并且将新型4D打印增材制造技术与形状记忆特性PAEK复杂结构的成型需求相结合, 也成为近年来新的研究热点。

本文简单介绍了聚芳醚酮的形状记忆特性, 并说明其作为形状记忆材料所面临的问题, 重点介绍了近年来形状记忆聚芳醚酮的最新研究进展, 包括复合改性、化学改性及4D打印, 简述在航空航天、机器人等领域的潜在性应用, 最后展望了形状记忆聚芳醚酮的未来研究方向。

## 1 形状记忆聚芳醚酮

作为特种工程塑料的杰出代表, 聚芳醚酮的研究一直是研究者关注的焦点。随着近些年人们对太空等领域的探索, 研究聚芳醚酮的形状记忆性能迫在眉睫。现如今研究人员从物理改性、化学改性、成型技术等几个方面开展了对形状记忆聚芳醚酮的研究, 实现了玻璃化转变温度(glass transition temperature,  $T_g$ )和形状记忆性能的调控以及新功能的开发(表2)。Wu等<sup>[15]</sup>对纯PEEK热响应型形状记忆效应进行了表征, 发现PEEK是一种出色的高温形状记忆聚合物, 压缩形变量越

小时形状回复率越高, 即使在压缩量为30%时,  $R_r$ 仍可达80%。并且在实现室温下对PEEK收缩管进行编程基础上, 进一步将其回收温度从熔融温度(melting temperature,  $T_m$ )降低至 $T_g$ , 这不仅提高了PEEK的加工可操作性, 也明显降低了加工过程的能量需求。

虽然聚醚醚酮具有优异的性能, 但随着工业技术对材料的要求越来越高, 纯PEEK不能满足现在苛刻工况的使用要求, 存在高温刚性低、承载能力有限等缺陷, 所以研究人员首先从物理改性方面入手, 通过聚合物共混、纳米填充和纤维改性等方法实现形状记忆性能的提升。但相容性的问题使得复合PEEK仍需开展针对性、系统性的研究与创新, 进一步扩大其应用范围与领域。其次, 它们的芳香结构和分子结构中酮和苯醚键的高堆积趋势, 导致较差的溶解性和较高的合成成本, 严重限制了PEEK的应用范围。

为了克服这些限制, 研究人员从分子设计入手, 通过加入柔性基团或非对称结构降低结晶度, 形成扭曲非共面结构破坏分子链规整性, 引入不同侧基提高分子间的空间位阻, 开发出一系列全新结构的无定型聚芳醚酮<sup>[16]</sup>。例如, 将双酚A<sup>[17]</sup>、酚酞<sup>[18]</sup>、二氮杂萘酮<sup>[19]</sup>、苯基<sup>[20]</sup>、卤素<sup>[21]</sup>、三氟甲基<sup>[22]</sup>、呋喃<sup>[23]</sup>等基团引入聚芳醚酮的主链中。然而这种改性往往是在牺牲其他性能的情况下进行功能化, 具有一定的局限性。例如, 曹建伟等<sup>[24]</sup>

在PAEK侧基引入烯丙基基团,实现了紫外光固化,虽然实现了聚芳醚酮涂料的功能化,但损失了作为树脂的可成型加工性。

近年来,诸多新概念和新技术的出现,为研究人员提供了更宽广的思路。例如,将具有形状记忆功能的PEEK树脂与3D打印等先进制造技术的结合,使其在医疗领域医用植入物以及航天领域的可展开铰链、可展开桁架、可展开太阳能电池阵列、锁紧释放机构等结构中有了一定的应用性<sup>[25]</sup>。但是形状记忆PAEK的研究仍然停留在初级阶段,仍然需要进行更加深入的研究。即如何在保证PAEK原有耐高温、高机械强度、自润滑等优异性能的前提下,赋予其外界刺激下的结构及功能的智能转变,并实现形状记忆PAEK在特种工程的应用。

### 1.1 形状记忆聚芳醚酮分子结构设计及其性能

针对PAEK有限的形状记忆性能(有待提高的形状回复率和固定率)、较差的溶解性及刺激响应机制匮乏等问题,研究人员围绕PAEK聚合物分别开展了主链磺化、柔性链段共聚及多刺激响应功能化改性研究。

利用磺酸根可与不同价态金属离子通过配位作用实现对聚合物分子间相互作用力调控的特点,阿克伦大学Weiss等<sup>[26]</sup>通过在聚醚醚酮中引入磺酸基团作为活性点,与不同金属离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Zr}^{4+}$ )形成金属配合物制备了高转变温度( $>220\text{ }^\circ\text{C}$ )形状记忆聚合物该体系通过

不同离子的排列组合可以对其 $T_g$ 进行调控编程,实现 $224\sim 288\text{ }^\circ\text{C}$ 的切换温度范围。在形状记忆性能方面,2价到4价阳离子聚合物的 $R_f$ 和 $R_r$ 差异相对较小,而1价阳离子的形状记忆性能较差,这主要是由于1价阳离子和磺酸基形成的偶极-偶极相互作用力比多价离子与磺酸基形成的离子键作用力小。

为了进一步提高固定率,研究人员制备出磺化度为18%的聚醚醚酮粉末,并以70 wt%金属磺化聚醚醚酮(metal salts of sulfonated poly(ether ether ketone), M-SPEEK, M=钠或锌)和30 wt%油酸钠(sodium oleate, NaOl)为原料制备了高转变温度的形状记忆聚合物<sup>[34]</sup>。其中的离子基团相互作用形成的离子纳米结构域作为固定相提供了一个永久性的物理交联网络,离聚物与结晶NaOl分散相作为可逆相提供了临时网络。利用离聚物的玻璃化转变( $256\text{ }^\circ\text{C}$ )和NaOl的熔点( $220\text{ }^\circ\text{C}$ )作为两个独立的开关温度,实现了三重形状记忆行为,两种临时形状的固定率和回复率都能达到90%以上(图2a)。该工作提高了SMPs在高温下的形状记忆性能,且可进行多次循环,但其中的磺酸基会在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生脱硫,使得形状记忆性能下降,从而不利于高温环境中的长期使用。另一方面,由于阳离子具有一定的吸水性(约5%~16%),材料的力学和形状记忆性能均受到了环境中湿气及水分的影响。例如,Anand等<sup>[35]</sup>研究了不同磺化度PAEK薄膜在水中不同温度下的形状记忆性能。

表2 聚芳醚酮的形状记忆性能

Table 2 Shape memory performance of PAEK

| 材料                                                  | 方法   | $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $R_f$ (%) | $R_r$ (%) | 主要成果                              | 应用领域       | 参考文献 |
|-----------------------------------------------------|------|----------------------------|-----------|-----------|-----------------------------------|------------|------|
| Vestakeep PEEK (L4000G, virgin grade)               | —    | 155                        | 10~70     | 82~100    | 可在室温下进行编程                         | 热缩管        | [15] |
| Victrix PLC (450PF level, $M_w = 9.6 \times 10^4$ ) | 化学   | 244~255                    | 78~97     | 44~99     | $T_g > 200\text{ }^\circ\text{C}$ | —          | [26] |
| 自制                                                  | 化学   | 160~190                    | 99        | 96        | 含柔性链段的聚芳醚酮                        | 生物医学、航空航天  | [27] |
| 自制                                                  | 化学   | 116~140.5                  | 98        | 92        | 转变温度可调, 热电双触发                     | 生物医学、智能设备  | [28] |
| 自制                                                  | 化学复合 | 130                        | 96~100    | 100       | PEEK作为可逆相, 实现形状记忆                 | —          | [29] |
| UK Victrix                                          | 复合   | 143                        | —         | 90~98     | 解释了热应力驱动变形机制                      | 主动变形结构     | [30] |
| PEEK (中国吉林省中烟高分子材料有限公司)                             | 复合   | 64                         | 80~99     | 72~99     | PEEK有助于提高形状记忆性能                   | 生物医学、仿生机器人 | [31] |
| PEEK (吉林大学超级工程塑料研究有限公司)                             | 打印   | 158                        | 99        | 87.8      | 研究了打印参数对形状记忆性能的影响                 | 高温环境、航空航天  | [32] |
| PEEK 长丝 (Joinature Polymer Co., Ltd., Changchun)    | 打印复合 | 143                        | $>95$     | 40~100    | 制备高温嵌埋PEEK                        | 航空航天执行器    | [33] |

结果发现,磺化度为71%的PAEK在40~60 °C时,形状固定率( $R_f$ )在77%~87%之间,在60~70 °C时,形状回复率为100%。且形状回复率随着PAEK磺化度的增加而增加,说明可以通过控制PAEK的磺化度实现对其形状记忆性能的调控。

开展PAEK结构单元中柔性链段的理性设计及相对含量调控的研究,对实现PAEK基聚合物体系形状记忆性能具有积极作用。为了进一步优化PAEK的形状记忆性能,赵震等<sup>[27,36]</sup>制备了一种含有10%和30%柔性段的新型热塑性形状记忆PAEK。研究发现,两种聚合物的形状固定率较高,而形状回复率较差。为了进一步改善材料的形状回复率,研究人员在分子结构中引入了羧基,使相邻羧基之间形成氢键,提高分子间作用力,实现形状回复率的提升。为了扩展形状记忆材料的响应性,研究人员又通过添加双羟基偶氮苯制备出光致响应型的聚芳醚酮,其形状固定率和形状回复率分别达99%和96%,表现出优异的形状记忆性能。此外,如图2(b)所示,还通过引入悬垂蒽单元作为光交联点形成交联网络,提升了含羧基聚芳醚酮的 $R_f$ 和 $R_r$ <sup>[37]</sup>。尽管高温会使一部分交联点断裂而造成多次形变回复时回复率降低,但考虑到蒽基团光交联反应的可逆性,这种动态交联形状记忆聚合物在

智能机电一体化、多刺激响应机械能转换等智能应用中有望发挥重要作用。

以柔性链段策略为基础,通过分子结构设计降低聚合物链规整度,有助于提高PAEK溶解性并降低PAEK形状记忆材料的成型难度,Leng等<sup>[28]</sup>通过调控聚芳醚酮中两种双酚单体(双酚A单体和甲基对苯二酚单体)的比例,制备出具有良好溶解性、优异的热触发形状记忆性能的PAEK薄膜,可以实现 $T_g$ 在较宽温度(116~140.5 °C)范围内的调控,并且具有较高的形状固定率(>98%)和形状回复率(>92%)。此外,为了扩展形状记忆响应范围,构建了含有波长选择性响应的光响应聚芳醚酮分子结构,该结构可在不同波长(365和254 nm)的光照条件下表现出可编程的多级变形<sup>[38]</sup>。如图2(c)所示,通过操纵光敏元件的排列和光照射波长,可实现智能结构以多种可编程路径开花。上述工作证明了双酚类软硬单体的比例调控对PAEK的形状记忆性能的优化具有重要影响,且基于光响应聚芳醚酮不同的排列和设计可以实现智能信号传输功能,有望作为信号传感器和信号执行器。

上述工作,从配位化学角度提升了形状记忆性能,并拓宽了使用温度范围;从聚合物柔顺性调控角度实现材料溶解性的调控,实现材料的简

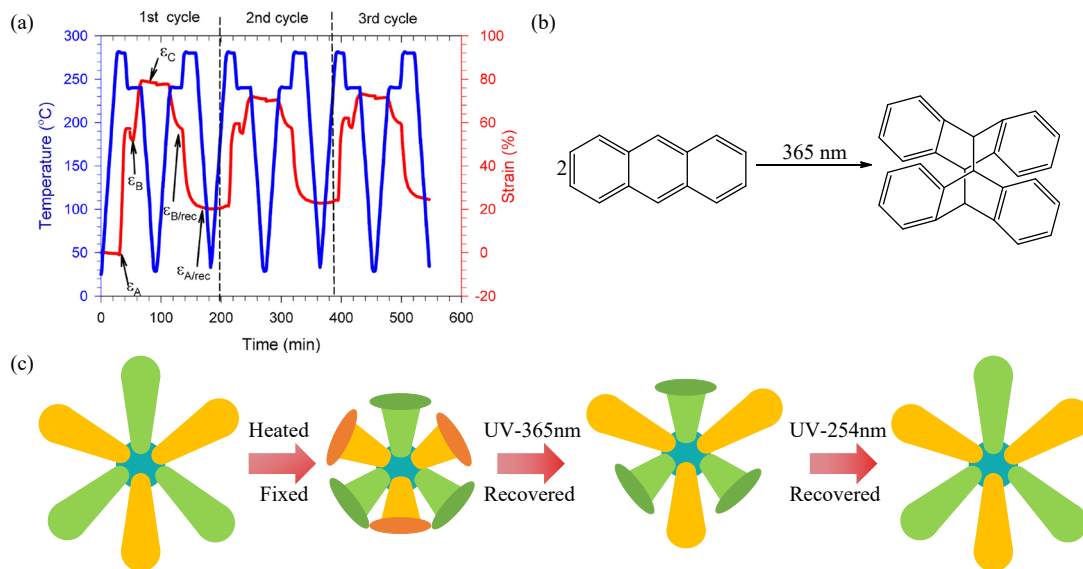


图2 (a) ZnSPEEK/NaOI(30)的三周期三态形状记忆曲线( $T_{c1} = 220$  °C,  $T_{c2} = 256$  °C)<sup>[34]</sup> (2013 American Chemical Society 版权许可); (b)蒽的光交联过程; (c)基于多级响应设计的光响应性PAEK的“花”成分的智能结构示意图

**Figure 2** (a) Three-period triplet shape memory curves of ZnSPEEK/NaOI(30) ( $T_{c1} = 220$  °C,  $T_{c2} = 256$  °C) (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2013 American Chemical Society); (b) Photocrosslinking process of anthracene; (c) Schematic diagram of the intelligent structure of the “flower” component of the light-responsive PAEK based on a multi-level response design

易制备以及优异的形状记忆性能( $R_f = 99\%$ ,  $R_r = 96\%$ );从多级响应集成等角度展示了分子结构设计功能化也可实现较好的形状记忆性能,形状固定率及回复率均达到90%以上;总的来说分子结构设计可以有效地提升PAEK的形状记忆性能,拓宽PAEK形状记忆聚合物适用的温度范围以及刺激响应范围。

## 1.2 形状记忆聚芳醚酮复合材料

不同于PAEK分子结构改性策略,随着形状记忆材料的发展,通过更为简单的有机/无机复配方式,将不同材料的优点进行集成,为实现PAEK形状记忆性能的提升和刺激响应条件的丰富提供了更为简单的方式。例如,利用环氧树脂与PAEK具有不同转变温度的特点,高军鹏等<sup>[29]</sup>通过添加羟基封端的含氟聚醚醚酮(fluorinated poly(ether ether ketone), 6F-PEEK)制备了改性形状记忆环氧树脂。动态热机械分析(DMA)研究发现低 $T_g$  (130 °C)的6F-PEEK作为可逆相,高 $T_g$  (223 °C)的环氧树脂作为固定相,在热刺激下利用6F-PEEK的熵值和环氧树脂内聚能的变化可实现形状记忆效应。进一步,增加6F-PEEK的含量,形状记忆聚合物可弯曲(变形)角度增大,同时 $R_f$ 、 $R_r$ 均能达到95%以上,表现出优异的形状记忆性能。

通过利用不同材料之间热性能的差异,朱世杰等<sup>[30]</sup>将超薄碳纤维层(carbon fiber, CF)和聚醚醚酮层进行预成型,随后采用薄膜叠层技术进行热压成型,制备聚醚醚酮/碳纤维复合材料。通过改变碳纤维层的厚度实现不同的双层结构构筑,并利用聚醚醚酮层与碳纤维层之间的热应力差作为驱动实现了形状记忆调控(图3a)。该材料在320 °C温度场下多次冷热交替循环后,形状回复率仍保持在90%以上,证明了该形状记忆材料良好的耐久性。此外,根据这种形状记忆原理设计了不同厚度的CF/PEEK层合板,实现类植物仿生的变形与回复,并利用硬币抓取实验证明该类材料应用于机器人抓手的可行性。

除此之外,为了扩展响应性单一问题,研究人员通过物理掺杂方式引入其他功能性填料可实现聚芳醚酮的多种刺激响应。例如,Leng等<sup>[28]</sup>通过引入碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)无机组分实现了聚芳醚酮薄膜的热电双触发形状记忆效应。图3(b)为5种PAEK合成路线图,研究人员使用这5种不同的PAEK分别添加了10 wt%

和15 wt% CNTs,使得PAEK复合薄膜在25 V电压下回复率均超过80%。并且随着CNTs含量的增加,PAEK材料的触发电压会降低,形状回复率会增加。这项工作还验证了通过设计不同CNTs含量的薄膜位置,能实现宽温度范围智能响应显示器的可行性,并使得这种双响应性的形状记忆聚芳醚酮在电智能设备领域具有广阔的应用前景。此外,研究团队<sup>[39]</sup>还通过添加具有磁热效应的四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米粒子实现了PAEK形状记忆行为的非接触驱动。所制备的智能“球发射器”可以在施加的磁场下将乒乓球发射出去(图3c),类似的智能“花”和“平面”的变形动作也可通过外加磁场来控制变形。这种具有形状记忆特性的PAEK/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合致动器在智能致动器、柔性机器人和可变形结构领域表现出独特的应用潜力。

将PAEK作为填料改性基体,也可以实现形状记忆性能的调控,并提供较好的机械性能。例如,Zhang等<sup>[31]</sup>以生物相容性良好,但力学性能较差的聚乳酸(poly(lactic acid), PLA)为基体材料<sup>[40]</sup>,使用具有生物惰性的PAEK为填料制备了良好生物相容性的形状记忆改性聚乳酸。虽然这种物理共混的方法对其热性能没有影响,但这不仅加强PLA形状记忆聚合物材料形状固定率,还明显提升了材料的宏观力学性能。如图3(d)所示,聚合物裂纹扩展方式随PAEK添加量的增加发生明显改变,当PAEK添加量为10%时,其抗拉强度最高可达20.6 MPa。当PAEK含量为15%时,表现出的形状固定率和回复率均大于99%,并且形状回复时间小于2 s,具有最优的形状记忆性能。最后通过调控PAEK填料比制备的仿生花卉可模拟开花,进一步利用这种方法缩小仿生花比例可以应用在血管中捕捉异物,从而为复合材料的医用探索提供新的启发。

上述研究工作的开展以有机/无机复配的方式实现了多种材料优势的结合(使用温度范围、力学性能等)以及多种刺激响应的高度集成,有效地实现形状记忆PAEK响应条件的扩展和性能的提升。

## 1.3 4D打印形状记忆聚芳醚酮

随着近年来增材制造技术的发展,PAEK的增材制造由最初以研究打印参数对PAEK结晶度的影响,逐渐转变为以多组分复合和分子结构设计对PAEK进行改性为前提,利用各种增材制造

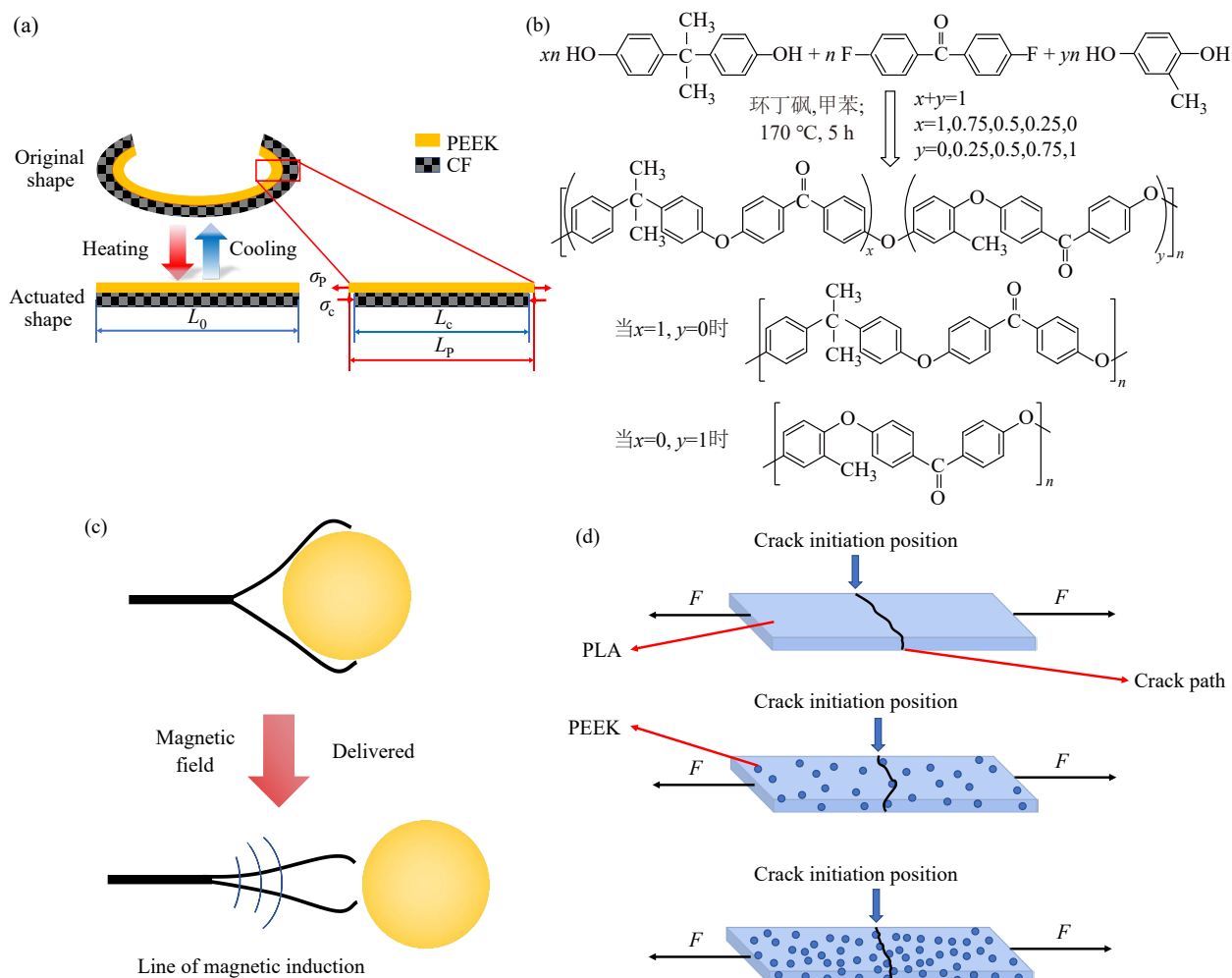


图3 (a) CF/PEEK 复合超薄板的热应力驱动机制; (b) 五种 PAEK 的合成路线图; (c) 形状记忆  $Fe_3O_4$ /PAEK 复合发射球执行器显示图; (d) 不同 PEEK 含量的 PLA/PEEK 混合物的断裂机制示意图

**Figure 3** (a) Thermal stress driving mechanism of CF/PEEK composite ultra-thin laminates; (b) Roadmap for the synthesis of five PAEKs; (c) Shape-memory  $Fe_3O_4$ /PAEK composite emitter ball actuator display diagram; (d) Fracture mechanism diagram of PLA/PEEK blended with different PEEK contents

技术实现更快更有效的打印,并关注提高打印层间结合力为重点的研究。而将PAEK改性和增材制造技术相结合的研究思路通过工艺集成、材料开发、结构设计等关键步骤逐步解决了打印过程中材料内部缺陷问题,并最终实现PAEK在人造骨头、航天部件、电子传感等领域的应用<sup>[41]</sup>。同时为了满足各种数字化需求,先后开发了熔融沉积打印技术(fused deposition modeling, FDM)、立体光刻技术、直写打印技术、数字光处理技术(digital light processing, DLP)、激光选区烧结技术、激光选区熔化技术和聚合物喷射技术等多种3D打印方式。其中,FDM在PAEK的打印成型上应用最为广泛,其高精度控形和控性优势极大地提高了材料的利用率,不仅实现了PAEK的高精密复杂

结构的制作,还为聚芳醚酮作为近地轨道执行器打下基础<sup>[42-46]</sup>。

从材料性能智能化和多功能化角度出发,在进行形状记忆材料打印的过程中,研究人员引入了时间维度,形成了4D打印这一新概念(3D打印形态、性质或功能可以随时间而变)<sup>[47]</sup>。但是由于PAEK加工温度较高等瓶颈问题,打印形状记忆PAEK的研究起步较晚。而开展打印条件对制件本体形状记忆性能的影响研究,明确打印结构与变形控制的因果机制,及探索PAEK聚合物与DLP等打印技术结合的可能性成为了目前主要的研究方向。在开展打印参数和热处理条件对PAEK形状记忆性能的影响方面,Zhang等<sup>[32]</sup>实验得出了最优的打印条件(130 °C基板温度、370 °C

喷嘴温度、45°光栅角、0.25 mm层厚度和210 °C退火方法),实现了具有出色形状记忆性能的高温PAEK聚合物的4D打印,为未来FDM打印形状记忆PAEK的研究提供了参考。研究结果发现,打印的PAEK样品形状固定率和形状回复率最高可达99%和87.8%,杨氏模量为3.23 GPa,且其成品在520 °C也具有良好的热稳定性。进一步,研究团队以PAEK为原料利用4D打印构筑了夹持器模型,实现温度在130~145 °C转换时,夹持器从扁平形状转变为可抓取物体的永久弯曲形状,并且可以抬起装满热油的烧杯而不变形。这一工作以实现热环境中安全有效地移除物体的方式展示了4D打印PAEK在机器人领域的潜在应用。而通

过4D打印实现花瓣、蝴蝶、弹簧等不同结构的形状记忆,则展示了该研究在仿生方面的应用潜力。此外,该研究团队<sup>[33]</sup>还制备了嵌入0.05 mm铬镍( $\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{80}$ )金属丝的形状记忆高温PAEK,并研究了电流对高温PAEK在弯曲行为中的形状记忆特性和驱动性能的影响。通过总结不同编程条件(回复温度、冷却速度、空转时间)和结构参数(弯曲弧长、厚度)下的形状记忆行为和驱动能力,模拟了一种可展开的拖曳帆和捕集器(图4)。结果表明,PAEK执行器具有良好的工作能力和变形精度。该研究为未来电响应形状记忆PAEK执行器在空间锁紧释放机构、空间可展开桁架、太阳能帆板、铰链等结构的设计和优化铺平了道路。

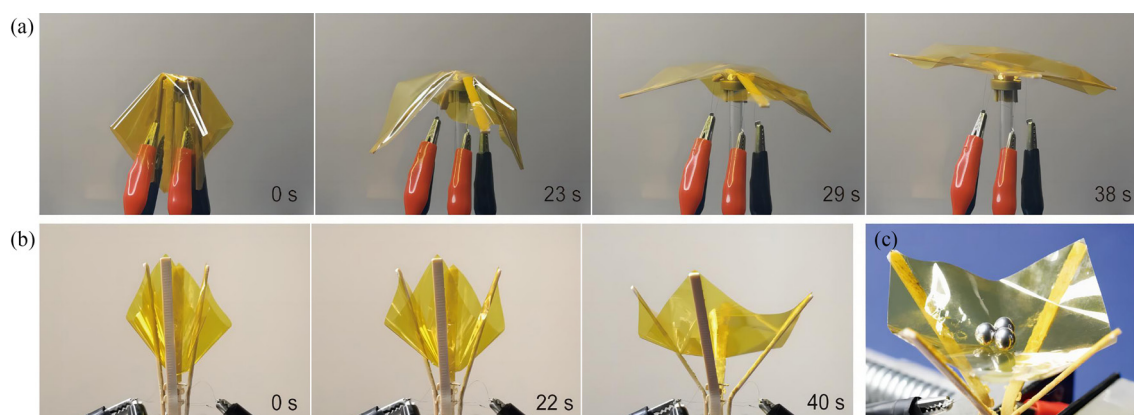


图4 形状记忆PAEK支架的可扩展结构<sup>[33]</sup>: (a)展开拖曳帆的实验模拟; (b)具有展开关节的拟态捕集器; (c)膨胀膜捕获和装载材料

**Figure 4** Expandable structure of the shape memory PAEK holder: (a) an experimental simulation of deployed drag sail; (b) a mimetic catcher with deployed joints; (c) the expanding film capturing and loading the stuff (Reprinted with permission from Ref. [33]; Open Access)

此外通过对打印结构的特殊设计可以实现精巧的变形控制, Liu等<sup>[48]</sup>将PAEK与4D打印相结合开发出具有可编程机械性能的拉胀超材料。通过对超材料进行结构参数设计,完成对材料结构和性能的编程,基于此实现了不同程度的控制变形。尤其是打印的样品具有较高的玻璃化转变温度( $T_g = 170\text{ }^\circ\text{C}$ )和良好的热稳定性(热分解温度,  $T_d > 500\text{ }^\circ\text{C}$ ),有效补全了拉胀材料在高温高强度领域的短板。该工作不仅实现了具有选择性拉伸应变区域的网格结构构筑,还完成了具有恒定电阻的可拉伸电路的二维数字网格结构设计,二者在航空航天和柔性电子领域展现出巨大的应用潜力。结果说明,4D打印技术在自由设计复杂结构形状记忆方面具有更丰富的可能。

在增材制造技术的使用中, DLP高精度的控形控性优势,吸引了大批研究学者的关注, Wang等<sup>[49,50]</sup>实现了与PAEK类似芳环主链结构聚酰亚胺的光固化打印,提高了具有大分子芳环结构材料的溶解度,通过将聚四氟乙烯(poly(tetrafluoroethylene), PTFE)粉末填充聚酰亚胺油墨,制备了不同摩擦性能的打印墨水,实现了可编程润滑。受此启发,谢文迪等<sup>[51]</sup>制备了光固化PAEK低聚物,通过与其他光固化单体共混,实现可DLP打印的PAEK油墨。研究发现,虽然打印的样品具有高精度的特点,但其热性能和力学性能下降较为严重。尽管如此,该工作使PAEK的DLP打印成为了可能,这为高性能形状记忆PAEK的增材制造打开了新的方向。

综上所述, PAEK 4D 打印的研究虽然展示了很多应用方面的可能性及潜力, 但现有研究主要关注于从打印设备和结构的角度开展 PAEK 形状记忆性能的研究, 而缺乏对 4D 打印与形状记忆性能因果关系方面更加深入的机理问题的阐释。

## 2 总结与展望

随着科学技术的发展, 人们对材料的要求必将越来越高, 对于 PAEK 这种“全能型”的特种工程塑料的需求也将会越来越多。形状记忆 PAEK 的开发可为特殊工况下智能可变形器件的制造和应用提供优异的基础条件。本文总结了 PAEK 基本的物理和化学性质, 以及形状记忆 PAEK 的最新研究, 基于这些研究工作展示了其在多种领域的潜在性应用, 最后展望了 PAEK 作为形状记忆材料所面临的问题和前景。

形状记忆 PAEK 突破了传统 PAEK 的大自由度形变, 增加了时序功能的可设计性, 这不仅为特种塑料带来了新的机遇, 同时为高附加价值的下游应用提供了技术基础。但是, 形状记忆 PAEK 仍然面临一些重要的挑战。首先, 与大多数形状记忆聚合物类似, 在形状记忆工作测试中聚芳醚酮大多基于薄膜形式, 而无法最大化地展现出本身优异的机械性能; 其次, 在扩展响应条件方面还是略显单一, 相容性问题有待提高; 最后, 在 4D 打印方面, 适用于 PAEK 的 FDM 打印设备价格昂贵, 并且容易产生内部缺陷, 可 DLP 打印的 PAEK 则是综合性能较差, 承载力较低。

基于以上问题, 本文认为形状记忆 PAEK 的研究工作还需在以下几个方面进行深入。其一, 为了进一步提高形状记忆 PAEK 的承载力和形变能力, 需要开发力学性能优异, 溶解性能好的聚芳醚酮材料; 其二, 为了满足不同条件下的应用, 需要考虑填料的均匀分散和相容性, 实现不同刺激响应的集成; 其三, 针对 FDM 打印需要减少增材制造技术对材料成型的影响, 并满足复杂结构的变形需求, 深入解释打印与形状记忆的相关性; 最后, 需要突破 DLP 打印技术制件强度低, 墨水不纯粹等问题。实现形状记忆聚芳醚酮在上述研究领域的突破, 对于扩展 PAEK 的应用领域、促进形状记忆聚合物的发展均具有重要意义。

## 参考文献

- 1 Xiao, X. L.; Kong, D. Y.; Qiu, X. Y.; Zhang, W. B.; Zhang, F. H.; Liu, L. W.; Liu, Y. J.; Zhang, S.; Hu, Y.; Leng, J. S. Shape-memory polymers with adjustable high glass transition temperatures. *Macromolecules*, **2015**, 48(11), 3582–3589.
- 2 Zhang, Y. C.; Liao, J. X.; Wang, T.; Sun, W. X.; Tong, Z. Polyampholyte hydrogels with pH modulated shape memory and spontaneous actuation. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(18), 1707245.
- 3 Basak, S.; Bandyopadhyay, A. Solvent responsive shape memory polymers—evolution, current status, and future outlook. *Macromol. Chem. Phys.*, **2021**, 222(19), 2100195.
- 4 Zeng, C. J.; Liu, L. W.; Bian, W. F.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. 4D printed electro-induced continuous carbon fiber reinforced shape memory polymer composites with excellent bending resistance. *Compos. B*, **2020**, 194, 108034.
- 5 Ze, Q. J.; Kuang, X.; Wu, S.; Wong, J.; Montgomery, S. M.; Zhang, R. D.; Kovitz, J. M.; Yang, F. Y.; Qi, H. J.; Zhao, R. K. Magnetic shape memory polymers with integrated multifunctional shape manipulation. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(4), 1906657.
- 6 Yang, H.; Leow, W. R.; Wang, T.; Wang, J.; Yu, J. C.; He, K.; Qi, D. P.; Wan, C. J.; Chen, X. D. 3D printed photoresponsive devices based on shape memory composites. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(33), 1701627.
- 7 Wang, W.; Li, P. F.; Xie, R.; Ju, X. J.; Liu, Z.; Chu, L. Y. Designable micro-/nano-structured smart polymeric materials. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(46), 2270321.
- 8 Yin, Y. D.; Rogers, J. A. Introduction: smart materials. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(5), 4885–4886.
- 9 Kausar, A. Shape memory polymer/graphene nanocomposites: state-of-the-art. *e-Polymers*, **2022**, 22(1), 165–181.
- 10 温红梅, 修雪颖, 和晗, 吴婧华, 鹿丽, 管寒靖, 夏琳. 形状记忆高分子材料的发展及应用概况. 特种橡胶制品, **2018**, 39(5), 64–68.
- 11 Shukla, D.; Negi, Y. S.; Uppadhyaya, J. S.; Kumar, V. Synthesis and modification of poly(ether ether ketone) and their properties: a review. *Polym. Rev.*, **2012**, 52(2), 189–228.
- 12 Ling, X. Z.; Jing, X. S.; Zhang, C. Y.; Chen, S. Y. Poly(ether ether ketone) (PEEK) properties and its application status. 5<sup>th</sup> International Conference on Green Materials and Environmental Engineering (GMEE). Guangzhou, **2019**.
- 13 Lu, Q. S.; Yang, Z. G.; Li, X. H.; Jin, S. L. Synthesis,

- morphology, and melting behavior of poly(ether ether ketone) of different molecular weights. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 114(4), 2060–2070.
- 14 李青莲, 孟帅, 冯刚, 李牧. 用于4D打印的记忆聚合物材料的研究进展. 江西师范大学学报(自然科学版), **2020**, 44(6), 561–566.
- 15 Wu, X. L.; Huang, W. M.; Ding, Z.; Tan, H. X.; Yang, W. G.; Sun, K. Y. Characterization of the thermoresponsive shape-memory effect in poly(ether ether ketone) (PEEK). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131(3), 39844.
- 16 董大林, 宾月珍, 蹇锡高. 聚芳醚酮可纺性和结构优化的研究进展. 高分子学报, **2020**, 51(12), 1321–1334.
- 17 郝晓鹏. 含茆聚醚酮的合成与表征. 天津: 天津科技大学, **2013**.
- 18 周帅, 程超, 孙泽玉, 张辉, 余木火. 酚酞基聚芳醚酮/环氧树脂共混体系流变性能及固化反应动力学的研究. 玻璃钢/复合材料, **2019**, (6), 24–29.
- 19 鲍锋, 刘程, 宋媛媛, 郭祚强, 王锦艳, 蹇锡高. 含二氮杂萘酮联苯结构耐高温、可溶解嵌段聚芳醚酮的合成. 高分子学报, **2018**, (6), 692–699.
- 20 高燕, 蹇锡高. 以环丁酮为溶剂合成多取代联苯型聚芳醚酮的研究. 大连理工大学学报, **1997**, 37(5), 547–550.
- 21 路莹, 杨雪, 杨霞, 朱遂一, 范伟, 耿直. 侧链含卤素基团聚芳醚酮的合成及性能. 高等学校化学学报, **2015**, 36(9), 1819–1824.
- 22 王永鹏, 王洪涛, 陶俊逸, 张清文, 霍昕彤, 刘梦竹, 张海博. 三氟甲基基团的主侧链位置对聚芳醚酮材料性能影响的研究. 吉林化工学院学报, **2020**, 37(3), 1–5.
- 23 张清文. 含呋喃侧基聚芳醚酮的制备及其用于可修复热固性材料的研究. 吉林: 吉林化工学院, **2020**.
- 24 曹建伟, 王志鹏, 王红华, 周光远, 李存峰, 崔善子. 含烯丙基侧基聚芳醚酮的制备及其表征. 功能高分子学报, **2012**, 25(4), 424–428.
- 25 李丰丰, 刘彦菊, 冷劲松. 形状记忆聚合物及其复合材料在航天领域的应用进展. 宇航学报, **2020**, 41(6), 697–706.
- 26 Shi, Y.; Weiss, R. A. Sulfonated poly(ether ether ketone) ionomers and their high temperature shape memory behavior. *Macromolecules*, **2014**, 47(5), 1732–1740.
- 27 赵震. 一种含有柔性烷基链结构的形状记忆聚芳醚酮的制备与性能研究. 长春: 吉林大学, **2019**.
- 28 Yang, S.; He, Y.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. Shape-memory poly(arylene ether ketone)s with tunable transition temperatures and their composite actuators capable of electric-triggered deformation. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8(1), 303–309.
- 29 高军鹏, 何先成, 安学锋, 张晨乾, 益小苏, 党国栋, 陈春海. 含氟聚醚酮改性环氧树脂形状记忆性质的动态热力学机理研究. 航空材料学报, **2011**, 31, 69–73.
- 30 朱世杰, 张金纳, 王朝阳, 杨向涛, 王培, 郭海伟, 吴海宏, 仝立勇. 碳纤维增强聚醚酮复合材料形状记忆效应. 复合材料学报, **2021**, 38(9), 2832–2840.
- 31 Zhang, L.; Lin, Z. H.; Zhou, Q.; Ma, S. Q.; Liang, Y. H.; Zhang, Z. H. PEEK modified PLA shape memory blends: towards enhanced mechanical and deformation properties. *Front. Mater. Sci.*, **2020**, 14(2), 177–187.
- 32 Zhou, T. R.; Zhou, Y. T.; Hua, Z.; Yang, Y. Z.; Zhou, C.; Ren, L. Q.; Zhang, Z. H.; Zang, J. F. 4D printing high temperature shape-memory poly(ether-ether-ketone). *Smart Mater. Struct.*, **2021**, 30(11), 115006.
- 33 Zhou, Y. T.; Ren, L. Q.; Zang, J. F.; Zhang, Z. H. The shape memory properties and actuation performances of 4D printing poly(ether-ether-ketone). *Polymers*, **2022**, 14(18), 3800.
- 34 Shi, Y.; Yoonessi, M.; Weiss, R. A. High temperature shape memory polymers. *Macromolecules*, **2013**, 46(10), 4160–4167.
- 35 Anand, V. S.; Vimal, K. V.; Varughese, S. Solvent induced shape memory behaviour of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK). *Proceedings of ASME 2012 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*, Stone Mountain, Georgia, USA, **2013**, 27–34.
- 36 Zhao, Z.; Gu, Y. Y.; Chao, D. M.; Liu, X. C. Synthesis and properties of shape memory poly(aryl ether ketone)s. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 116, 336–341.
- 37 Gu, Y. Y.; Ru, C. Y.; Zhao, Z.; Chao, D. M.; Liu, X. C. Performance enhancement of shape memory poly(aryl ether ketone) via photodimerization of pendant anthracene units. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 123, 109413.
- 38 Yang, S.; He, Y.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. Wavelength-selective responsive hybrid structures utilizing shape memory poly(aryl ether ketone). *Eur. Polym. J.*, **2022**, 164, 110955.
- 39 Yang, S. A.; He, Y.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. Non-contact magnetic actuated shape-programmable poly(aryl ether ketone)s and their structural variation during the deformation process. *Smart Mater. Struct.*, **2022**, 31(3), 035035.
- 40 Jiang, F.; Yan, D.; Lin, J.; Kong, H.; Yao, Q. Implantation of multiscale silk fibers on poly(lactic acid) fibrous membrane for biomedical applications. *Mater. Today Chem.*, **2021**, 21, 100494.
- 41 Chen, P.; Wang, H. Z.; Su, J.; Tian, Y. J.; Wen, S. F.; Su, B.; Yang, C.; Chen, B. L.; Zhou, K.; Yan, C. Z.; Shi, Y. S. Recent advances on high-performance polyaryletherketone materials for additive manufacturing. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(52), 2270360.
- 42 Lee, C. U.; Vandenbrande, J.; Goetz, A. E.; Ganter, M. A.;

- Storti, D. W.; Boydston, A. J. Room temperature extrusion 3D printing of polyether ether ketone using a stimuli-responsive binder. *Addit. Manuf.*, **2019**, 28, 430–438.
- 43 Li, Q. S.; Zhao, W.; Niu, B. J.; Wang, Y. L.; Wu, X. H.; Ji, J. W.; Li, Y. X.; Zhao, T. T.; Li, H.; Wang, G. 3D printing high interfacial bonding polyether ether ketone components *via* pyrolysis reactions. *Mater. Des.*, **2021**, 198, 109333.
- 44 Pu, J.; McIlroy, C.; Jones, A.; Ashcroft, I. Understanding mechanical properties in fused filament fabrication of polyether ether ketone. *Addit. Manuf.*, **2021**, 37, 101673.
- 45 Yang, D.; Cao, Y.; Zhang, Z. K.; Yin, Y. F.; Li, D. C. Effects of crystallinity control on mechanical properties of 3D-printed short-carbon-fiber-reinforced polyether ether ketone composites. *Polym. Test.*, **2021**, 97, 107149.
- 46 Xu, Q. F.; Xu, W. H.; Yang, Y.; Yin, X.; Zhou, C. Y.; Han, J. X.; Li, X. F.; Shang, Y. S.; Zhang, H. B. Enhanced interlayer strength in 3D printed poly(ether ether ketone) parts. *Addit. Manuf.*, **2022**, 55, 102852.
- 47 王林林, 冷劲松, 杜善义. 4D打印形状记忆聚合物及其复合材料的研究现状和应用进展. 哈尔滨工业大学学报, **2020**, 52(6), 227–244.
- 48 Ren, L.; Wu, W. Z.; Ren, L. Q.; Song, Z. Y.; Liu, Q. P.; Li, B. Q.; Wu, Q.; Zhou, X. L. 3D printing of auxetic metamaterials with high-temperature and programmable mechanical properties. *Adv. Mater. Technol.*, **2022**, 7(9), 2101546.
- 49 Guo, Y. X.; Ji, Z. Y.; Zhang, Y.; Wang, X. L.; Zhou, F. Solvent-free and photocurable polyimide inks for 3D printing. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(31), 16307–16314.
- 50 Yao, X. L.; Ji, Z. Y.; Guo, R.; Sun, C. F.; Guo, Y. X.; Wang, X. L.; Wang, Q. H. 3D printing of PTFE-filled polyimide for programmable lubricating in the region where lubrication is needed. *Tribol. Int.*, **2022**, 167, 107405.
- 51 谢文迪. 3D打印高性能聚醚醚酮的制备及其摩擦学性能研究. 兰州: 兰州交通大学, **2022**.