



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103649229 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201280033390. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 05. 04

C08L 101/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 3/00 (2006. 01)

61/482, 268 2011. 05. 04 US

C08K 3/36 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 10/02 (2006. 01)

2014. 01. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/036429 2012. 05. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/151457 EN 2012. 11. 08

(71) 申请人 康奈尔大学

地址 美国纽约州

(72) 发明人 林登·A·阿彻 P·阿加瓦尔

(74) 专利代理机构 北京万慧达知识产权代理有

限公司 11111

代理人 戈晓美 杨颖

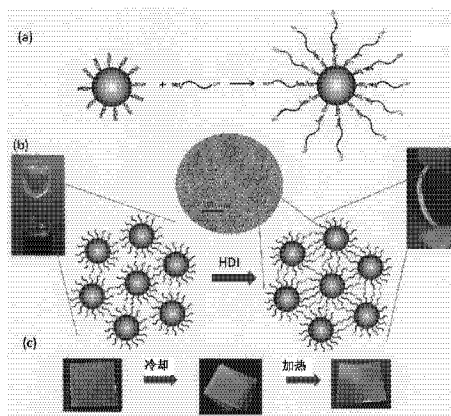
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

形状记忆聚合物材料组合物、方法和应用

(57) 摘要

一种形状记忆聚合物材料组合物,所述组合物包括:(1)作为网格点被连接的多个无机核纳米粒子;(2)包括聚合物网络的转换链段。所述聚合物网络包括:(1)冠成分,其通过第一化学键与各无机核纳米粒子键合;(2)盖成分,其通过第二化学键与各冠成分键合;和(3)多个交联成分,其通过第三化学键将各不同的盖成分交联。鉴于对所述无机核纳米粒子、所述冠成分、所述盖成分、所述交联成分、所述第一化学键、所述第二化学键和所述第三化学键有多种选择,可以容易地定制具有不同性能和组成特性的形状记忆聚合物材料组合物。



1. 一种材料组合物,包括:  
多个无机核纳米粒子,每个无机核纳米粒子均能成为作为转换链段的聚合物网络内八条以上聚合物链的网格点;和  
与所述多个无机核纳米粒子键合的所述聚合物网络,所述聚合物网络包括:  
冠成分,其通过第一化学键与各无机核纳米粒子键合;  
盖成分,其通过第二化学键与各冠成分键合;和  
多个交联成分,其通过第三化学键将各无机核纳米粒子上的各盖成分交联。
2. 根据权利要求1所述的材料组合物,其中所述多个无机核纳米粒子选自下组:金属、金属合金、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属硼化物、金属硼氮化物、金属硫化物和金属氟化物纳米粒子。
3. 根据权利要求1所述的材料组合物,其中所述多个无机核纳米粒子包括硅纳米粒子。
4. 根据权利要求1所述的材料组合物,其中各所述多个无机核纳米粒子的直径为约5至约1000纳米。
5. 根据权利要求1所述的材料组合物,其中所述冠成分包括烷氧基硅烷偶联剂的反应产物。
6. 根据权利要求1所述的材料组合物,其中所述盖成分包括烷醇胺的反应产物。
7. 根据权利要求1所述的材料组合物,其中所述多个交联成分包括二异氰酸酯材料的反应产物。
8. 根据权利要求1所述的材料组合物,其中所述第一化学键、所述第二化学键和所述第三化学键均独立地选自下组:硅氧烷键、酯键、环氧化物键、脲键、酰胺键、磺酰胺键和氨酯键。
9. 根据权利要求8所述的材料组合物,其中所述第一化学键、所述第二化学键和所述第三化学键均是不同的化学键。
10. 根据权利要求1所述的材料组合物,其中所述多个无机核纳米粒子占以体积计所述材料组合物的约1%至约50%。
11. 一种包括材料组合物的电池组件,所述材料组合物包括:  
多个无机核纳米粒子,每个无机核纳米粒子均能成为作为转换链段的聚合物网络内八条以上聚合物链的网格点;和  
与所述多个无机核纳米粒子键合的所述聚合物网络,所述聚合物网络包括:  
冠成分,其通过第一化学键与各无机核纳米粒子键合;  
盖成分,其通过第二化学键与各冠成分键合;和  
多个交联成分,其通过第三化学键将各无机核纳米粒子上的各盖成分交联。
12. 一种包括电池组件的电池,所述电池组件包括材料组合物,所述材料组合物包括:  
多个无机核纳米粒子,每个无机核纳米粒子均能成为作为转换链段的聚合物网络内八条以上聚合物链的网格点;和  
与所述多个无机核纳米粒子键合的所述聚合物网络,所述聚合物网络包括:  
冠成分,其通过第一化学键与各无机核纳米粒子键合;  
盖成分,其通过第二化学键与各冠成分键合;和

多个交联成分,其通过第三化学键将各无机核纳米粒子上的各盖成分交联。

13. 根据权利要求 12 所述的电池,其中所述电池选自下组:锂离子电池和锂金属电池。

14. 根据权利要求 13 所述的电池,其中所述电池组件选自下组:电解液和隔膜。

15. 根据权利要求 14 所述的电池,其进一步包括掺杂一部分所述冠成分的锂离子掺杂剂。

16. 根据权利要求 14 所述的电池,其中所述盖成分包括亲水性聚合物成分和疏水性聚合物成分。

17. 根据权利要求 14 所述的电池,其中所述交联成分的分子量为约 50 至约 100000amu。

18. 一种材料组合物的制备方法,包括:

将多个无机核纳米粒子与冠形成材料反应,以获得多个键合了表面官能冠的无机核纳米粒子,所述无机核纳米粒子包括第一化学键;

将多个键合了表面官能冠的核纳米粒子与盖形成材料反应,以获得多个键合了表面官能冠和表面官能盖的无机核纳米粒子,除了所述第一化学键以外,所述无机核纳米粒子还包括第二化学键;和

将多个键合了表面官能冠和表面官能盖的无机核纳米粒子与交联材料反应,以获得交联的通过第三化学键键合了表面官能冠和表面官能盖的无机核纳米粒子。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中:

所述第一化学键包括硅氧烷键;

所述第二化学键包括磺酰胺键;和

所述第三化学键包括氨酯键。

20. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述多个无机核纳米粒子包括无机材料,所述无机材料选自下组:金属、金属合金、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属硫化物、金属氟化物、金属硼化物和金属硼氮化物无机材料。

21. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述多个无机核纳米粒子包括二氧化硅材料。

22. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述第一化学键、所述第二化学键和所述第三化学键包括不同的化学键。

23. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述第一化学键、所述第二化学键和所述第三化学键中的至少两个包括相同的化学键。

## 形状记忆聚合物材料组合物、方法和应用

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 5 月 4 日提交的美国临时专利申请序列号为 61/482, 268、名称为“形状记忆聚合物组合物、方法和应用”的专利申请的优先权,其全部内容通过引用并入本申请。

[0003] 政府利益的声明

[0004] 获得本申请所公开的实施方式和本申请所主张的发明的研究在项目号为 DMR-1006323 的美国国家科学基金的资助下进行。美国政府对本申请所主张的发明享有权利。

### 背景技术

#### 发明领域

[0005] 实施方式通常涉及形状记忆聚合物(SMP)材料组合物、相关方法和相关应用。更具体地,本发明涉及形状记忆聚合物材料组合物、相关方法和相关应用,其提供了性能增强的形状记忆聚合物材料组合物。

[0006] 对相关技术的描述

[0007] 形状记忆聚合物材料组合物是一类外部刺激响应性材料组合物,所述组合物对在制备或合成过程中印上的预先设定的形状具有记忆能力。因此,当施与特定的外部刺激时,例如但不限于外部热刺激、外部光刺激和/或外部磁辐射刺激,形状记忆聚合物材料组合物可以,例如,在较高温度下重新定型以提供所需的临时形状,随后恢复到原始形状。

[0008] 形状记忆聚合物材料组合物在不同领域的各种应用中都很有吸引力,其中此类应用包括但不限于,生物医学组件应用和光学组件应用。

[0009] 因此,形状记忆聚合物材料组合物由于其具有持久的形状保持特性和在短暂形变后恢复的特性,这使其在多种应用中是理想的,但是形状记忆聚合物材料组合物仍不是完美无缺的。在这一点上,当形状记忆聚合物材料组合物的机械性质增强时,例如但不限于,储能模量增强,形状记忆聚合物材料组合物的形状记忆保持和恢复特性不一定会增强。

[0010] 由于机械性质增强的聚合物材料组合物可能需要形状记忆特性,因而目前需要性质增强的形状记忆聚合物材料组合物,例如但不限于,机械性质增强的形状记忆聚合物材料组合物。

[0011] 概述

[0012] 非限制性实施方式包括形状记忆聚合物材料组合物和所述形状记忆聚合物材料组合物的制备方法。根据所述的实施方式,形状记忆聚合物材料组合物包括多个无机核纳米粒子,每个无机核纳米粒子均能成为作为转换链段的聚合物网络内八条以上聚合物链的网格点。包括在所述转换链段内并与各无机核纳米粒子连接的是使用第一化学键键合的表面反应性冠成分。同样包括在所述转换链段内并与各表面反应性冠成分连接的是使用第二化学键键合的表面反应性盖成分。最后,所述转换链段还包括多个交联成分,所述交联成分

在至少两个表面反应性盖成分之间交联,其具有使用第三化学键键合的至少两个不同的无机核纳米粒子。

[0013] 在如上文所述的根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的上下文内,与上述聚合物材料化学连接的多个无机核纳米粒子提供了根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的基本形状特性,还可能提供了一些材料性质特性。

[0014] 在如上文所述的根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的上下文内,除了在所述形状记忆聚合物材料组合物内的形状记忆性质以外,还可以分别对所述第一化学键、所述第二化学键和所述第三化学键,以及所述冠成分、所述盖成分和所述交联成分进行选择,以便在所述形状记忆聚合物材料组合物内提供所需的性质。

[0015] 可以通过进一步修订或限制至少下述之一对如上文所述的形状记忆聚合物材料组合物的非限制性实施方式进行进一步优化,以将其用作锂电池结构(即,锂离子电池结构或锂金属电池结构)中的电解液或隔膜:(1)掺入一部分冠成分的锂离子掺杂剂;(2)包括亲水性聚合物成分和疏水性聚合物成分的盖成分;和(3)分子量为约50至约100000amu,更优选的为约100至约10000amu的交联成分。

[0016] 根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的特定制备方法来自前述根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物。

[0017] 根据实施方式所述的特定形状记忆聚合物材料组合物包括多个无机核纳米粒子,每个无机核纳米粒子均能成为作为转换链段的聚合物网络内八条以上聚合物链的网格点。这种特定的形状记忆聚合物材料组合物还包括与多个无机核纳米粒子键合的聚合物网络,所述聚合物网络包括:(1)冠成分,其通过第一化学键与各核纳米粒子键合;(2)盖成分,其通过第二化学键与各冠成分键合;和(3)多个交联成分,其通过第三化学键将各无机核纳米粒子上的各盖成分交联。

[0018] 根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的特定制备方法包括:将多个无机核纳米粒子与冠形成材料反应,以获得多个键合了表面官能冠的无机核纳米粒子,所述无机核纳米粒子包括第一化学键。这种特定方法还包括:将多个键合了表面官能冠的核纳米粒子与盖形成材料反应,以获得多个键合了表面官能冠和表面官能盖的无机核纳米粒子,除了所述第一化学键以外,所述无机核纳米粒子还包括第二化学键。这种特定方法还包括:将多个键合了表面官能冠和表面官能盖的无机核纳米粒子与交联材料反应,以获得交联的通过第三化学键键合了表面官能冠和表面官能盖的无机核纳米粒子。

[0019] 附图简述

[0020] 如下文所示,在实施方式详述的上下文内理解实施方式的目标、特征和益处。在说明书附图的上下文内理解实施方式的详述,说明书附图形成了本公开的一部分材料,其中:

[0021] 图1(a)和图1(b)显示了制备根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的反应流程的连续流程图。

[0022] 图1(c)显示了在外部热刺激形变和外部热刺激恢复时,根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的照片。

[0023] 图2(a)显示了在根据实施方式所述的多个形状记忆聚合物材料组合物中,储能模量对温度作为无机核纳米粒子体积分数的函数的动态力学分析(DMA)图。

[0024] 图 2 (b) 显示了在根据实施方式所述的多个形状记忆聚合物材料组合中,热流对温度作为无机核纳米粒子体积分数的函数的差示扫描量热 (SDC) 图。

[0025] 图 2 (c) 显示了在根据实施方式所述的多个形状记忆聚合物材料组合中,储能模量对温度作为盖聚合物材料组合物的函数的动态力学分析 (DMA) 图。

[0026] 图 3 显示了在通常如图 2 (a) 所示的根据实施方式所述的多个形状记忆聚合物材料组合中,应力和应变特性作为温度的函数和进一步作为无机核纳米粒子体积分数的函数的循环热力耦合分析的三维图。

[0027] 图 4 显示了在根据进一步的实施方式的掺入锂 - 双(三氟甲烷磺酰氯) 酰亚胺 (LiTFSI) 的形状记忆聚合物材料组合中储能模量对温度的动态力学分析 (DMA) 图。

[0028] 图 5 显示了根据为供在锂电池的电解液或隔膜中应用而专门设计和制备的实施方式的形状记忆聚合物材料组合物的连续流程图。

[0029] 实施方式的详述

[0030] 实施方式包括形状记忆聚合物材料组合和所述形状记忆聚合物材料组合物的制备方法。根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合包括多个无机核纳米粒子,每个无机核纳米粒子均能成为聚合物(即,一般为有机的)转换链段内八条以上聚合物链的网格点,所述聚合物转换链段也包含所述形状记忆聚合物材料组合。所述转换链段包括表面反应性冠成分,其通过第一化学键与各无机核纳米粒子连接。依次地,各表面反应性冠成分通过第二化学键与表面反应性盖成分连接。最后,所述转换链段也包括交联成分,所述交联成分通过第三化学键将各无机核纳米粒子上的各表面反应性盖成分交联。

[0031] 如上文所述,作为根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合内网格点的无机核纳米粒子提供了形状特征和尺寸稳定性特征,同时不会破坏根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合的其他形状记忆转变特征。

[0032] 此外,除了在所述形状记忆聚合物材料组合内的形状记忆特征以外,无机核纳米粒子、冠成分、盖成分和交联成分,以及第一化学键、第二化学键和第三化学键均可以在根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合内提供附加特征。所述形状记忆聚合物组合内的此类附加特征,包括但不限于,生物相容性特征和环境降解特征。

[0033] I. 根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合的一般结构考虑

[0034] 在根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合内,每个无机核纳米粒子均能作为一个网格点连接转换链段内八条以上聚合物链,所述转换链段也包含所述形状记忆聚合物材料组合。这些无机核纳米粒子网格点为根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合提供了基本的结构特征。在根据实施方式所述的特定形状记忆聚合物材料组合中,事实上,每个无机核纳米粒子均可以作为可达至少约几千条聚合物链的网格点末端接头,所述聚合物链作为转换链段的一部分,在根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合中,所述转换链段包括:(1) 冠成分;(2) 盖成分;和(3) 交联成分。

[0035] 尽管并非限定所述实施方式,但是我们指出,根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合特定的网络设计可能会导致形状记忆聚合物材料组合弹性模量的显著增加,同时不会损失所述形状记忆聚合物材料组合转变温度的锐度或形状记忆特征。而且,在所述无机核纳米粒子网格点是功能性无机纳米结构的范围内,对根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合的设计提供了具有可调节的物理性质、转变温度和刺激响应的形

状记忆聚合物材料组合物的制备方法(即,合成方法)。

[0036] 通常可以在网格点和转换链段这两个要素的范围内对形状记忆聚合物材料组合物进行描述。如上文所述,网格点通常是形状记忆聚合物材料组合物内的转换链段中的聚合物链的连接点,并且网格点通常负责确定所述形状记忆聚合物材料组合物的永久性形状。在所述实施方式中,所述转换链段包括纳入网络并与网格点键合的聚合物链。此类转换链段负责形状记忆效应,其可能是由所述聚合物链的熵弹性产生。在所述实施方式中,可以使用若干类型键中的任意一种将所述转换链段与网格点键合,所述键包括但不限于离子键和共价键,尽管共价键是特别常见和优选的。

[0037] 在所述实施方式的范围内,作为转换链段成分的聚合物链可以是化学性的,正如在交联聚合物网络中共价连接的聚合物链一样。根据实施方式,聚合物链还可以以物理交联的形式存在,正如可以从基于嵌段共聚物的形状记忆聚合物材料组合物中意识到这一点。

[0038] II 根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的材料考虑

[0039] 根据上文的描述,根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物包括多个无机核纳米粒子。这些无机核纳米粒子中的每一个均通过第一化学键与表面反应性冠成分连接,作为转换链段网络的一部分。依次地,各表面反应性冠成分通过第二化学键与表面反应性盖成分连接,作为转换链段网络的另一部分。最后,交联成分使用第三化学键使各无机核纳米粒子上的表面反应性盖成分之间交联,其也作为转换链段网络的一部分。

[0040] 在所述实施方式的范围内,作为根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的一部分的所述无机核纳米粒子可以包括选自下组的无机纳米粒子材料,其包括但不限于,金属、金属合金、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属硼化物、金属硼氮化物、金属硫化物、金属氟化物和相关陶瓷无机核纳米粒子材料、化学计量组分和非化学计量组分。通常地,但不完全是,所述无机核纳米粒子包括金属氧化物材料,特别是氧化硅材料(其可以是化学计量的(即,二氧化硅材料)或非化学计量的)。典型地,所述无机核纳米粒子的直径为约 5 至约 1000 纳米,更优选地,为约 10 至约 100 纳米。所述无机核纳米粒子还可以存在多种形状(即,球体、立方体、椭圆柱体、管状、棒状)和质量分布(即,实心、空心、核-壳、摇铃(rattle)),其以约 1 至约 50 的体积百分比浓度存在。

[0041] 在所述实施方式的范围内,所述冠成分可以包括若干类型倍增化学反应性材料中的任意一种,当与无机核纳米粒子键合时,所述材料使用一种类型的化学官能度与所述无机核纳米粒子键合,而呈现出不同类型的化学键用于进一步的表面反应。这样,所述冠成分通常可以包括偶联剂(或者偶联剂的反应产物),例如但不限于,烷氧基硅烷偶联剂,或功能性有机酸偶联剂。

[0042] 在所述实施方式的范围内,所述盖成分也可以包括若干类型倍增化学反应性材料(或倍增化学反应性材料的反应产物)中的任意一种,当与所述表面反应性冠成分键合时,所述材料使用一种类型的化学官能度与所述表面反应性冠成分键合,而呈现出不同类型的化学键用于进一步的表面反应。因此,从某种意义上来说,所述盖成分也包括偶联剂,但是所述盖成分通常可以包括与所述冠成分不同的化学组成(即,通常包括更长的聚合物链,所述聚合物链可以包括中间反应性官能度)。

[0043] 在所述实施方式的范围内,所述交联成分可以包括对称的双功能分子(或所述对

称的双功能分子的反应产物),其对称地与两个单独的盖成分键合。

[0044] 在前述说明书的范围内,所述冠成分、所述盖成分和所述交联成分通常包括不同的化学材料。此外,所述第一化学键、所述第二化学键和所述第三化学键可以分别独立地选自下述基团,包括但不限于:硅氧烷键、酯键、酰胺键、磺酰胺键、氨基酯键、环氧化物键和脲键。典型地,所述第一化学键、所述第二化学键和所述第三化学键均包括不同的化学键,但是或者所述实施方式不排除所述第一化学键、第二化学键和第三化学键中的任意两个或全部三个包括相同的化学键或化学官能度。

[0045] 在如上文所述和下文将进一步描述的特定实施方式的范围内:(1)所述无机核纳米粒子网格点包括二氧化硅粒子;(2)所述冠成分包括(或是……反应的结果)磺酸功能性烷氧基硅烷偶联剂;(3)所述盖成分包括(或是……反应的结果) $\alpha$ -氨基- $\omega$ -羟基功能性聚乙二醇材料;和(4)所述交联成分包括(或是……反应的结果)对称的二异氰酸酯。因而,在所述的形状记忆聚合物材料组合物中的所述无机核纳米粒子、所述冠成分、所述盖成分和所述交联成分的前述材料选择的范围为:(1)所述第一化学键包括硅氧烷键;(2)所述第二化学键包括磺酰胺键;和(3)所述第三化学键包括氨基酯键。

[0046] 如图1(a)所示,特别地,当所述无机核纳米粒子包含二氧化硅材料或其他金属氧化物材料时,其进一步包括表面反应性功能冠,如图1(a)所示,所述表面反应性功能冠包括磺酸表面反应性功能冠,尽管此类磺酸表面反应性官能度不仅限于所述实施方式。为了由表面非反应性功能冠二氧化硅纳米粒子制备如图1(a)所示的磺酸表面反应性功能冠二氧化硅纳米粒子,可以简单地将所述表面非反应性功能冠二氧化硅纳米粒子与磺酸功能性烷氧基硅烷偶联剂反应,如下文进一步的详述。

[0047] 如图1(a)进一步所示,将磺酸表面反应性功能冠二氧化硅无机核纳米粒子进一步与 $\alpha$ -氨基- $\omega$ -羟基材料(更特别地,和 $\alpha$ -氨基- $\omega$ -羟基聚乙二醇材料)反应,以获得羟基表面反应性功能盖,其通过磺酰胺键作为第二键与磺酸表面反应性功能冠成分连接。

[0048] 最后,实施方式提供了用于合成根据实施方式所述的杂化聚合物网络形状记忆聚合物材料组合物的方法,通过将所述表面反应性功能盖成分的自由羟基末端相互连接,使与无机核纳米粒子连接的独立的盖连接。为此,所述实施方式在如图1(b)所示的六亚甲基二异氰酸酯交联成分(通过作为第三化学键的氨基酯键)内提供了羟基功能性表面反应性功能盖成分进一步的反应,以提供根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物。

[0049] 预计使用用于制备根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的前述合成方法可以形成每平方纳米无机核纳米粒子表面积多达1-2条聚合物链,其相当于在10nm尺寸的无机核粒子的每个无机核纳米粒子中具有至多约300至约600个转换链段聚合物链。

[0050] 如图1(c)所示,根据实施方式制备的形状记忆聚合物材料组合物显示出形状记忆性质,其中冷却后其可以保持暂时的形状,当再次加热后其迅速恢复至原来固定的形状。

[0051] 因而,在图1(a)、图1(b)和图1(c)中,所述实施方式在相对简单的材料组合物范围内阐述了形状记忆聚合物材料组合物,所述相对简单的材料组合物包括(优选)二氧化硅无机核纳米粒子、与所述二氧化硅无机核纳米粒子(通过作为第一化学键的硅氧烷键)连接的磺酸表面反应性功能冠、与所述磺酸表面反应性功能冠(通过作为第二化学键的磺酰胺键)连接的羟基功能性表面反应性功能盖、和将各羟基表面反应性功能盖成分



(通过作为第三化学键的氨酯键)交联的交联成分。根据实施方式所述的前述形状记忆聚合物材料组合物的所需特征为:聚乙二醇盖成分和二氧化硅无机核纳米粒子网格点之间固有的生物相容性立即使其成为用于生物医学应用的有吸引力的候选物。

### [0052] III 物理测量

[0053] 图 2 (a) 显示了使用分子量为 5000g/mol 和多分散性指数为  $M_w/M_n=1.06$  的具有盖的聚乙二醇制备的形状记忆聚合物材料组合物的储能模量对时间的动态力学分析(DMA)谱图。可以通过改变与各无机核纳米粒子网格点连接的转换链段聚合物链的数量方便地调节这些形状记忆聚合物材料组合中无机核纳米粒子的含量,并且通过热重分析(TGA)对含量进行进一步表征。从图 2 (a) 中可见,加入无机核纳米粒子使橡胶样模量(即,在高于约零摄氏度)和玻璃样模量(即,在低于约零摄氏度)均显著增加,并且随着无机核纳米粒子网格点体积分数的增加,这两个模量均系统性增加(即,图 2 (a) 中的左图和右图均显示了二氧化硅无机核纳米粒子网格点的体积分数由顶部至底部的降序的体积分数,16%、13% 和 10%)。在无机核纳米粒子为中等体积分数 16% 时,所述形状记忆聚合物材料组合物的橡胶样模量在室温条件下为 100Mpa 量级。

[0054] 图 2 (b) 显示了动态力学分析谱如图 2 (a) 所示的相同形状记忆聚合物材料组合物和不含任何无机核纳米粒子的形状记忆聚合物材料组合物的差示扫描量热法(DSC)谱图。该差示扫描量热法谱图表明,所述形状记忆聚合物材料组合物的转变温度  $T_{trans}$  是由锚定于所述二氧化硅无机核纳米粒子网格点上的聚乙二醇聚合物链的熔化/结晶转变引起的。在冷却循环期间(即,上部曲线),16% 体积和 13% 体积的样品(其在很大程度上重叠)和 10% 体积的样品结晶发生在约 10 至约 15 摄氏度的温度范围内。在加热循环期间(即,下部曲线),熔化转变发生在约 35 至约 45 摄氏度(与上文所述相同的顺序)的温度范围内,这接近于生理温度。

[0055] 由动态力学分析谱和差示扫描量热法谱可知,在根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合中由橡胶样状态向玻璃样状态的转变非常急剧。这是我们所希望的,因为急剧的转变温度对于形状迅速恢复和固定是不可或缺的。差示扫描量热法的结果表明,加入核纳米粒子作为网格点导致与游离聚合物材料相比,杂化形状记忆聚合物材料组合物的转变温度和结晶度降低。尽管并非限制所述实施方式,但是这一观察结果可以被合理地解释为:可能是由于所述聚合物链的两个末端均被固定,所以使得聚合物链受到了更多的限制。

[0056] 图 2 (c) 显示了使用一系列的盖聚合物分子量和盖聚合物化学组分制备的根据实施方式所述的杂化形状记忆聚合物材料组合物的动态力学分析(DMA)谱图。如图 2 (c) 所示的谱图显示了通过改变所述盖聚合物的分子量、所述盖聚合物的化学组分和所述形状记忆聚合物材料组合物的无机核纳米粒子的体积百分含量可以在较宽范围内调节模量和转变温度。图 2 (c) 还显示了用于根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物的所述盖聚合物的化学组分不仅限于聚乙二醇聚合物盖材料,将聚二甲基硅氧烷(PDMS)盖聚合物材料组合用于形状记忆聚合物材料组合也是可行的。从图 2 (c) 中还可以看出,通过改变盖聚合物的分子量或盖聚合物的化学组成可以容易地调节储存模量和转变温度。在图 2 (c) 所示数据的范围内,基于聚乙二醇的盖聚合物材料的转变温度对应于熔化转变,而基于聚二甲基硅氧烷的盖聚合物材料的转变温度对应于玻璃化转变。

[0057] 一般情况下,加入反应性或非反应性无机核纳米粒子作为填充剂后,形状记忆聚合物材料组合物的形状记忆性能可能变差。据推测,这一观察结果是由无机核纳米填充物在网状结构中产生的结构缺陷所致,这降低了网状结构的同质性和聚合物链(即,链)的连接性。还有报道显示纳米粒子填充剂形成了更大的聚集物,其降低了形状记忆聚合物材料组合物的刺激响应性。理想的是,根据实施方式所述的杂化形状记忆聚合物材料组合物不存在这些缺点,据推测,这可能是由于这些无机核纳米粒子在转换链段内作为交联网状结构的网格点起到了机械增强作用,并且由于其化学整合至聚合物网状结构使其不会聚集。

[0058] 如图 3 所示,使用循环热机械分析(即,应力对应变作为温度的函数,并且进一步作为无机核纳米粒子体积百分数的函数)对动态力学分析谱如图 2 (a) 所示的形状记忆聚合物材料组合物的形状记忆性能进行了评估。在这些评估中,在采用固定的应力以固定所述形状记忆聚合物材料组合物的条件下,将根据实施方式所述的特定形状记忆聚合物材料组合物先升温至温度高于  $T_{trans}$ ,然后再冷却至低于  $T_{trans}$ 。然后,将应力降至零,并使用该步骤中应变的衰减情况表征形状固定性。从图 3 中可以看出,应变未产生显著衰减,提示这些材料具有良好的形状固定性。

[0059] 对于形状记忆聚合物材料组合物的形状恢复情况而言,然后将特定形状记忆聚合物材料组合物加热至温度高于  $T_{trans}$ ,并在无应力条件下,通过相应的应变恢复率表征其形状恢复情况。可以从图 3 中看出,在这一过程中应变几乎完全恢复,表明这些材料能够恢复其原始形状。将这一过程重复多个循环后,理想地表明了根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物在经过多个循环的负载和卸载后具有良好的形状固定性和恢复性。在图 3 中,15% 体积的二氧化硅无机核纳米粒子负载对应于最高应力,13% 体积的二氧化硅无机核纳米粒子负载对应于中度应力,10% 体积的二氧化硅无机核纳米粒子加载对应于最低应力。

[0060] 前述实施方式研究的形状记忆聚合物材料组合物的形状固定性和恢复性比率的值见表 I。

[0061] 表 I

[0062]

体 积 分 数 (%)	$T_c$ [°C]	$T_m$ [°C]	$E_g$ [GPa]	$E_r$ [MPa]	$R_f$ (%)	$R_r$ (%)
10	15	43	1.9	1.6	98.5	98.3
13	8	38	3.2	4.9	99.5	99.4
16	8	37	4.8	126	97	96.8

$M_w$ 是冠的分子量。  
 $T_c$ 是利用 DSC 测定的 PEG 链的结晶温度。  
 $T_m$ 是利用 DSC 测定的 PEG 链的熔化温度。  
 $E_g$ 是利用 DMA 测定的玻璃样模量。  
 $E_r$ 是利用 DMA 测定的橡胶样模量。  
 $R_f$ 是形状固定性比率。  
 $R_r$ 是形状恢复比率。

[0063] 总而言之,本文所公开的和描述的是一种用于制备无机-有机杂化形状记忆聚合

物材料组合物的材料平台。所述形状记忆聚合物材料组合物中掺入了在交联聚合物网络中作为网格点的无机核纳米粒子,所述交联聚合物网络作为转换链段,从而使其似乎克服了传统杂化形状记忆聚合物材料组合物中存在的诸多缺点,其可以通过将无机纳米结构/填充剂粒子物理分散于聚合物网状结构中制备。根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物制备方法的这一改变使得弹性模量和形状转变温度显著增加,并且使其获得了极好的形状记忆性质。这些益处可以归因与这一观察结果:即,通过在根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物中将聚合物与无机核纳米粒子填充剂键合和结合,内在地避免由在聚合物基质中物理性地掺入无机核纳米粒子填充剂不混溶导致材料处理和相容性问题。因而,根据实施方式所述的这些形状记忆聚合物材料组合物为获得具有连续可调的机械性能和转变温度以及高形状记忆性能的强大的、生物相容性形状记忆聚合物材料提供了一个设计机会。

[0064] 而且,通过利用纳米粒子的形状、尺寸、化学性质和质量分布(例如,中空、摇铃(rattle)、核-壳)的大量可用的库,根据实施方式所述的形状记忆聚合物材料组合物可以提供一种用于制备具有多功能特性的形状记忆聚合物材料组合物的简便框架,所述的特性,例如但不限于,远程驱动性质、生物可降解性质和治疗释放性质。

[0065] IV. 用于锂电池应用的掺入锂的形状记忆聚合物材料组合物膜

[0066] 图4显示了根据前述实施方式的掺入锂-双(三氟甲烷磺酰氯)酰亚胺(LiTFSI)的形状记忆聚合物材料组合物膜的动态力学分析谱。这种特定的掺杂形状记忆聚合物材料组合物包括根据上文所述的10%体积分数的ca. 10纳米二氧化硅粒子,还进一步掺入了0.25M的锂-双(三氟甲烷磺酰氯)酰亚胺(LiTFSI)。可以从图4中看出,室温下掺杂的形状记忆聚合物材料组合物网状结构膜的弹性模量接近于10Mpa。如上文所述的根据实施方式所述的第一代交联杂化形状记忆聚合物材料组合物可以设计成作为用于锂离子电池和锂金属电池(即,使用金属锂作为阳极的锂离子电池)的电解液和隔膜。

[0067] 在此范围内,成功的隔膜必须至少具有四个特征。第一,必须是电绝缘体。第二,必须是容易润湿的且其中的孔必须容易被电解液材料组合物和锂离子渗入。第三,当电流密度高于外部控制电路设定的所允许的电池充电速率5-10倍时,应显著延缓或终止枝晶的生长。第四,在电池预计使用的整个温度范围内,均必须具有良好的机械性质,并且在浸入电解液中的整个期间,必须保持机械完整性。

[0068] 为获得这四个特征,通过引入三方面的改进可以显著增强以上文所述的根据实施方式所述的交联、杂化形状记忆聚合物材料组合物作为基本材料时的机械和电化学性质。

[0069] 第一,在形成根据这些强化的实施方式的形状记忆聚合物材料组合物中的无机核纳米粒子(即,通过盖成分)之间的交联时,可以在其中掺入体积分数约1%至约50%,或更优选地约1%至约10%的疏水性寡聚物(例如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE))作为少数相。这些类型的交联是有利的,因为其在存在湿润电解液的环境下,可以限制隔膜的溶胀,使得所设计的无机核纳米粒子网格点和聚合物转换链段网络结构得以保持。

[0070] 第二,利用在冠修饰的无机核纳米粒子上储备的大量磺酸基,可以理想地在特定隔膜内提供锂离子的储存器。在这些强化的实施方式中,这个特定的改进可以改善离子的导电性,并增强电解液系统(即,电解液和隔膜)中的总体锂迁移数。

[0071] 第三,降低所述聚合物交联的分子量(即,至约 50 至约 100000amu 的范围、更优选地约 100 至约 10000amu 和更优选地约 500 至约 5000amu)也可能是可取的。这同时增加了粒子的体积分数,并降低了交联的摩尔体积。这两个因素降低了孔尺寸,并增加了孔网状结构的弯曲度,因此增强了隔膜的机械模量。

[0072] 所得到的第二代杂化电解液/隔膜包括其配置的具体情况见图 5。在一个适当的优化形式中,预计在材料的离子导电性、以及在减少锂离子和锂金属电池循环中锂枝晶的生长和增殖的能力方面,会产生显著的改善。还可以预计,疏水性聚合物组分的存在将提供附加水平的弯曲度,从而防止高能锂-硫充电电池配置中偶然的锂聚硫化物迁移,已知此类迁移会促进阳极结垢,从而损害锂电池的储能能力。

[0073] 在材料的一个实施方式中,利用磺酸官能化的无机核纳米粒子作为进一步合成的初始原料。在水溶液中,首先使用氢氧化锂处理这些纳米粒子,将其部分(即,约 1 至约 80%,和更优选地约 20 至约 75% 的磺酸基(每个粒子 >1,000 个))转化成锂盐。通过将剩余的磺酸基与具有不同组成的末端为  $\alpha$ -氨基- $\omega$ -羟基的聚乙二醇和末端为  $\alpha$ -氨基- $\omega$ -羟基的聚二甲基硅氧烷/聚乙烯(PDMS/PE)的混合物反应,可以形成具有交联的聚乙二醇和聚二甲基硅氧烷/聚乙烯聚合物链混合物的锂化的杂化无机核纳米粒子。可以使用六亚甲基二异氰酸酯将这些聚合物链交联,并且洗涤终产物以除去所有未交联的聚合物链。

[0074] 在手套箱中将由前述步骤合成的材料浸泡在大量过量的液态电介质溶液中,从而制备具有良好的锂离子导电性的交联杂化隔膜,如在低分子量 PEG、TEGDME、有机碳酸酯(例如,碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯)、离子液体(例如,甲基丁基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰)亚胺)或其混合物中的 1M LiTFSI。通过改变三种物质(LiOH、PEG 和 PDMS/PE)的相对组分,可制备具有截然不同的离子导电性、孔结构、湿润性、锂离子迁移数、机械性质和减少枝晶生长的能力的电化学稳定的隔膜材料。除了对于增强 Li-S 电池技术的安全性和性能的直接益处以外,还可以预期这些材料可能适用于基于锂(锂离子和锂金属)的所有二次电池配置。

[0075] 此外,通过使用带有反应性官能团的具有低成本配基(例如,胺基、羟基、酰氯、酰卤、羧酸、醛基)的用于根据上述实施方式的形状记忆聚合物材料组合物的聚合物锚定点代替原始的磺酸基,可以显著控制材料的成本度量和通用性。在配体螯结合于无机核纳米粒子之前或与之同时,可以通过与氢氧化锂的反应引入锂离子位点。所得到的锂化纳米粒子上存在的反应性基团可以与具有与之互补的官能团的聚合物反应,从而产生具有可调节的机械和电化学性质的电解液或隔膜。

## [0076] V. 实验方法和材料

### [0077] 1. 冠官能二氧化硅纳米粒子和盖官能二氧化硅纳米粒子的制备

[0078] 将购买得到的二氧化硅无机核纳米粒子混悬液(LU00X-SM30)(Sigma Aldrich)稀释,并用于合成磺酸表面官能化的冠,所述冠通过 3-(三羟基硅烷)-1-丙磺酸(Gelest)上的硅醇基与水溶液中的粒子上存在的大量羟基反应,连接至所述二氧化硅无机核纳米粒子上。在 pH2 条件下,滴加大量过量的 3-(三羟基硅烷)-1-丙磺酸以确保致密的表面覆盖度。这些条件有利于锚定反应。在反应完成后,使用对去离子水的透析(蛇皮透析管,Pierce Scientific)除去过量的(未结合的)硅烷。通过针对 NaOH 标准溶液的滴定确定所得到的磺酸衍生化的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的官能度。

[0079] 将末端为  $\alpha$ -氨基- $\omega$ -羟基的聚乙二醇(Polymer Source, Inc.)加入所得到的

磺酸表面官能化的二氧化硅无机核纳米粒子中,并将混合物反应若干天。将聚乙二醇聚合物的胺基末端基团与磺酸冠表面官能化的二氧化硅无机核纳米粒子上的表面磺酸基反应,这样,含有结合了聚乙二醇冠的二氧化硅核纳米粒子的产物通过将磺酰胺化学键作为第二键在裸露的聚乙二醇链末端具有游离的羟基。将该反应的产物干燥,并使用己烷反复沉淀,从而从氯仿中除去过量的聚合物。

[0080] 采用引入二氨基官能化的聚二甲基硅氧烷(Sigma Aldrich)的类似方法,使用聚二甲基硅氧烷合成杂化的形状记忆聚合物材料组合物,并且通过使用甲烷沉淀进行纯化。通过热重分析法(TGA)确定所有材料中无机核纳米粒子的重量分数。

[0081] 2. 形状记忆聚合物材料组合物的制备

[0082] 为制备使用二氧化硅无机核纳米粒子作为网格点的形状记忆聚合物材料组合物,将由前述步骤得到的纯化产品溶解在氯仿中,且与过量的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)(Sigma Aldrich)反应,从而获得包含羟基表面官能冠成分的发联结合的聚合物链。将所得到的溶液倾入特氟龙模具中,并在 70 摄氏度下缓慢加热,蒸发掉溶剂。

[0083] 3. 形状记忆聚合物材料的表征:

[0084] 使用从前述步骤生产的材料中切下的矩形的膜来测定弹性模量,作为温度的函数。在一个典型的实验中,以每分钟 3 摄氏度的速率冷却所述材料,并且以 1Hz 的频率施加微小形变。通过加热/冷却/加热循环进行差示扫描量热法,循环中的加热和冷却速率为:在 100 摄氏度至 -50 摄氏度的温度范围内,每分钟 5 摄氏度。

[0085] 使用在应力控制模式下进行的循环热机械检测评估形状记忆行为。在这项检测中,在 50 摄氏度下将样品拉伸至特定应变,对于 10% 体积分数的样品和 13% 体积分数的样品,将样品冷却至 -20 摄氏度时,维持应力恒定;对于 16% 体积分数的样品,将样品冷却至 -30 摄氏度时,维持应力恒定。通过无应力条件下应变值的减少量来评估形状固定性。通过无应力条件下加热至 50 摄氏度期间应变的恢复情况对形状恢复性进行定量。

[0086] 4. 仪器

[0087] 使用配有张力夹的 TA Instrument Q800 型张力检测仪进行动态力学分析(DMA)。使用 TA Instrument Q2000 型差示扫描量热计进行差示扫描量热法(DSC)实验,该差示扫描量热计基于加热/冷却/加热循环,并使用液氮作为冷却剂。在液氮流下,使用 TA Instrument Q5000 型进行热重分析(TGA)。为便于进行透射电子显微镜(TEM)成像,使用 Leica Ultracut-UCT 切片机将样品切片,并且在 120kV 下使用 FEI Technai T12 装置进行透射电子显微镜成像。

[0088] 本文引用的所有参考文献,包括出版物,专利申请和专利通过参考以允许的限度整体并入本文,并且如同每个参考均被单独地和具体地指出,从而通过引用并入,并在本文中完整地列出。

[0089] 使用的术语“一(a)”和“一(an)”以及“所述”以及在描述本发明的上下文中所使用的(特别是在权利要求书中)应被解释为同时包括单数和复数,除非本文另有指明或与上下文明显矛盾。

[0090] 术语“包含”,“具有”,“包括”和“含有”应被解释为开放式术语(即,意为“包括,但不限于”),除非另有说明。

[0091] 术语“连接”应被理解为部分或全部包含在,附于或结合在一起,即使存在介入物。

[0092] 除非另有说明,本文中值的范围的引述仅仅是作为简写方法,用于单独引用落入该范围内的每个单独的值,并且每个单独的值被并入本文中,如同其在本文中被单独引用。

[0093] 除非本文中另有说明,或与上下文明显矛盾,本文所描述的所有方法可以以任何适当的顺序进行。

[0094] 任何和所有实施例的使用,或本文所提供的示例性语言(例如,“如”),仅仅是为了更好地阐明本发明的实施方式,并不意在对本发明的范围进行限制,另外要求保护的除外。

[0095] 在本说明书中没有语言应被理解为表示任何未要求保护的要素对实施本发明是必需的。

[0096] 在不脱离本发明的精神和范围的情况下,对本发明的各种修改和变化对于本领域技术人员而言是显而易见的。并不意在将本发明限制到所披露的具体一种或多种形式,而相反,其意在涵盖落在本发明的精神和范围内的所有修改,可选构造,和等同物,本发明的精神和范围如本发明的权利要求中所定义。因此,本发明意在涵盖落在本发明权利要求和其等同物的范围内的修改和变化。

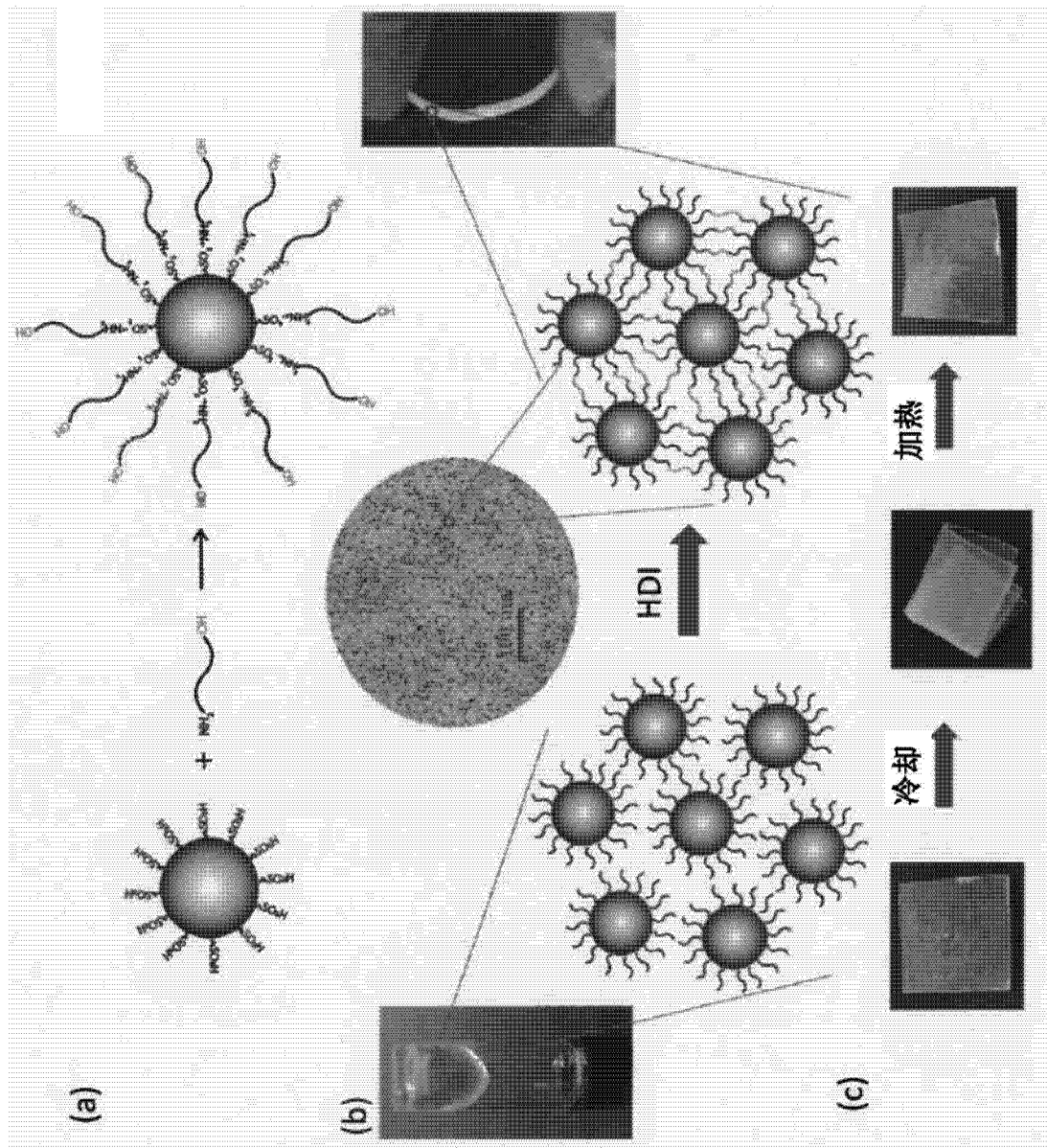


图 1

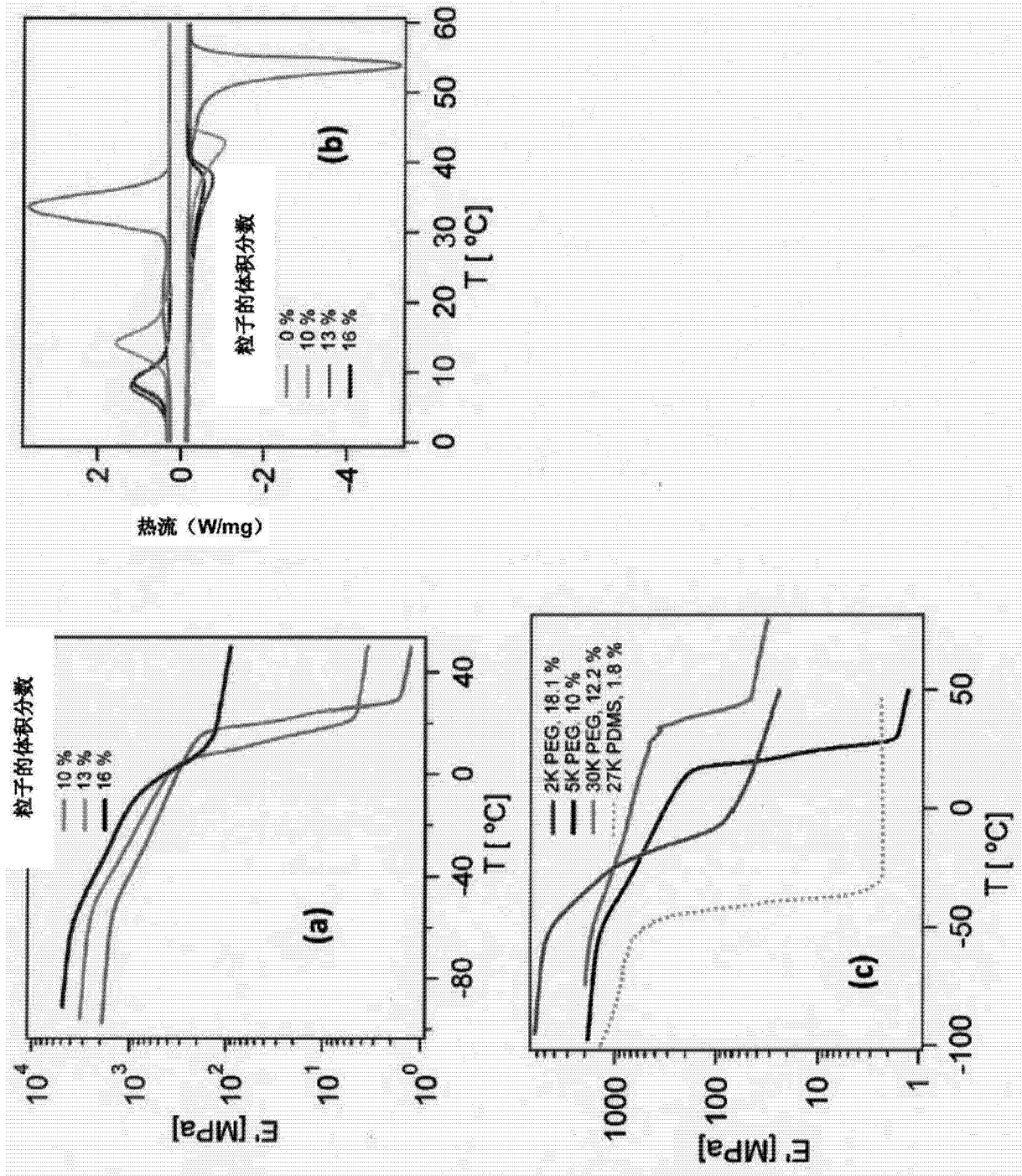


图 2



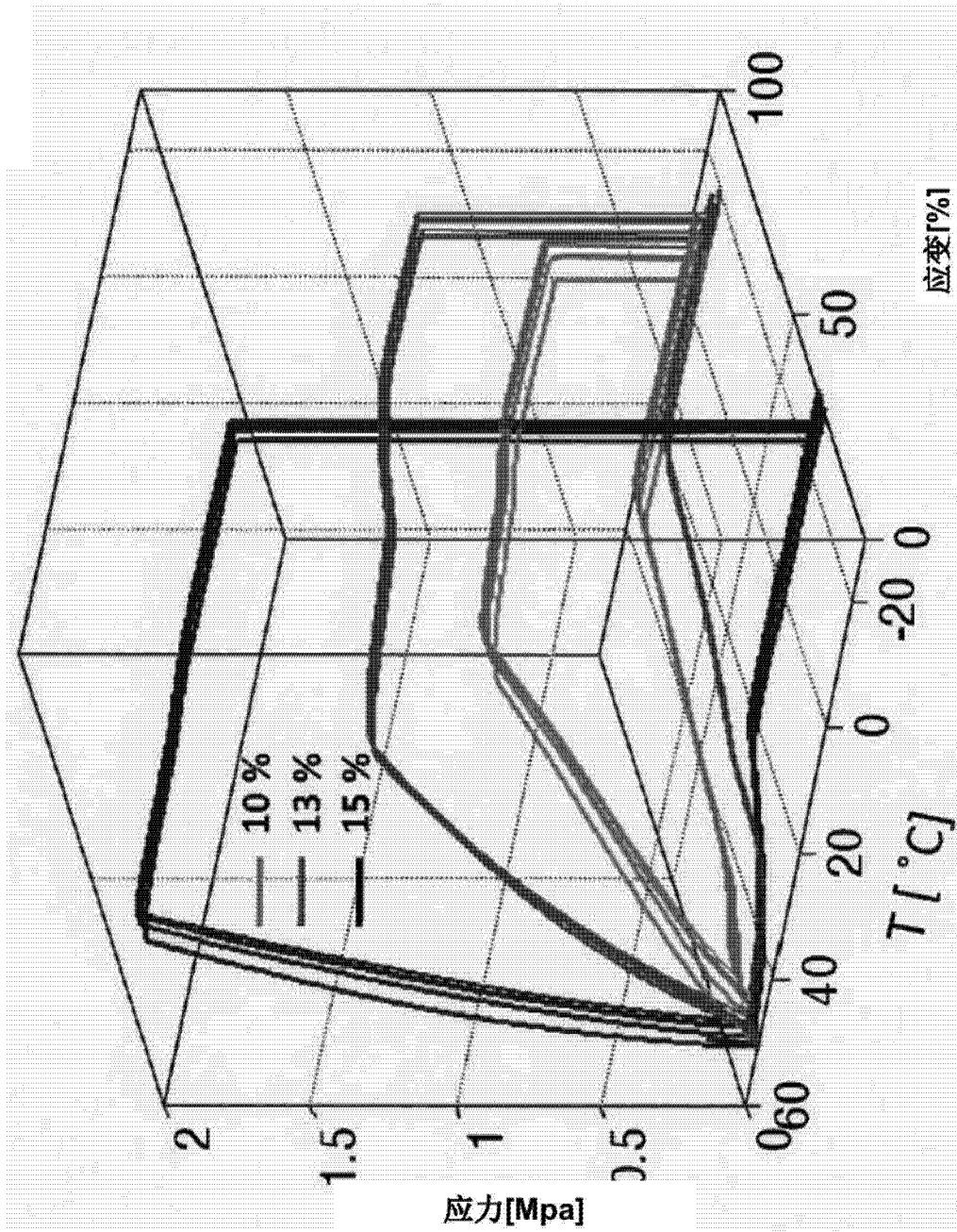


图 3

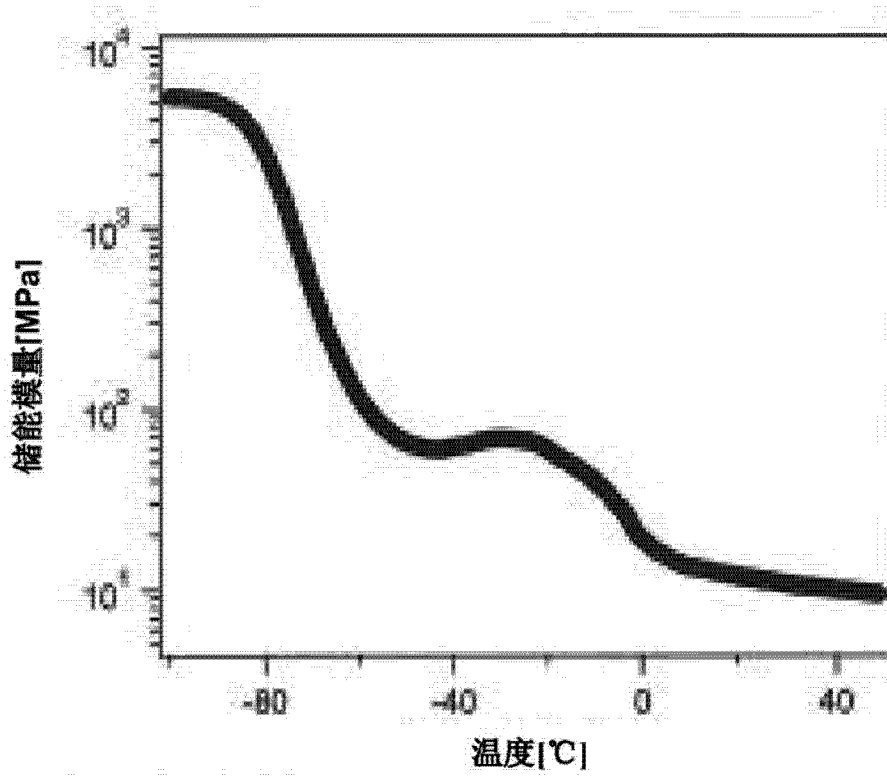


图 4

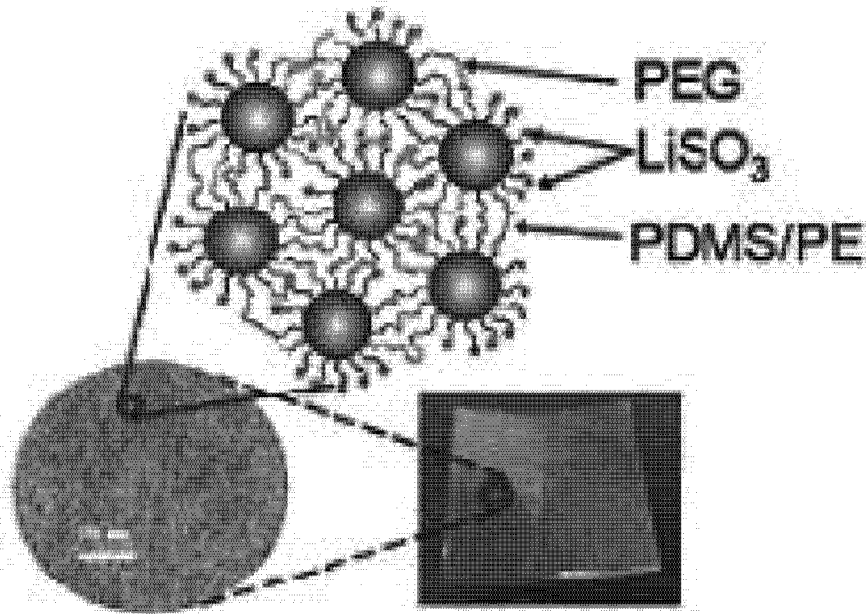


图 5