

# 具有形状记忆功能的负泊松比结构材料的研究进展

李思明, 胡雨洁, 方镁淇, 贺燕, 贺录祥, 赵晨, 肖学良\*

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

**摘要:**负泊松比结构材料具有独特的应力应变、高切变模量、断裂韧性以及冲击回弹性等性能,在航空航天、航海运输、医疗卫生和建筑等领域有着潜在的应用,成为功能材料研究的热点。综述了具有形状记忆功能的负泊松比材料的制备方式及应用,分别对二维和三维负泊松比结构与记忆材料的结合进行归纳,分析各种结构的作用机理。根据负泊松比结构与形状记忆聚合物结合的使用案例,提出形状记忆负泊松比材料面临的问题和未来发展方向。

**关键词:**作用机理;负泊松比结构;形状记忆聚合物

**中图分类号:**TB 381 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-1928(2020)04-0290-10

## Research Progress of Negative Poisson's Ratio Structures and Materials with Memory Function

LI Siming, HU Yujie, FANG Meiqi, HE Yan, HE Luxiang,  
ZHAO Chen, XIAO Xueliang\*

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Negative Poisson's ratio structural materials have unique properties such as stress and strain, high shear modulus, fracture toughness, and impact resilience, which have potential applications in the fields of aerospace, navigation, transportation, medical and health, and construction, and this becomes a research focus recently. In this study, we summarized the research history, the principle and application of negative Poisson's ratio materials with shape memory function. Through the combination of 2D and 3D negative Poisson's ratio structures and memory materials, the mechanical principles and action mechanisms of various structures were analyzed. Finally, based on the combined use of negative Poisson's ratio structure and shape memory polymers, the challenges and future development directions of shape memory negative Poisson's ratio materials are proposed.

**Key words:** mechanism of action, negative Poisson's ratio structure, shape memory polymers

负泊松比结构材料,在弹性范围内,受拉伸时横向发生膨胀,被压缩时横向发生收缩<sup>[1]</sup>。这种特殊的形变效应,使得负泊松比结构材料在众多领域中具有巨大的潜在应用(如用于航空航天、医疗卫生、建筑等领域的某些特殊零部件<sup>[1-2]</sup>)。这种变形效应具有良好的能量吸收作用,可有效保护被其覆

盖的器件或结构。因此,具有防护性能的负泊松比结构材料得到学者的广泛关注,目前已有少量的负泊松比结构材料投入到安全防护产品的研制和生产中。

负泊松比结构材料及产品,具有独特的应力应变、高切变模量、断裂韧性以及冲击回弹性等性能,

收稿日期:2019-09-28; 修订日期:2019-12-30。

基金项目:国家自然科学基金项目(51703083);江南大学大学生创新训练项目(1065210232184080,1066010242150460/022);江苏省研究生科研创新计划项目(KYCY20\_1944)。

作者简介:李思明(1995—),男,硕士研究生。

\*通信作者:肖学良(1984—),男,副教授,硕士生导师。主要研究方向为智能纤维材料及其复合结构。

Email:xiao\_xueliang@jiangnan.edu.cn

受到外力拉伸时横向膨胀(压缩时横向收缩),产生与外力相反的作用力,可减缓外力作用,起到更好的抗冲击、抗断裂防护效果,由此制成的紧固件或安全带等防护材料具有高效防护性能。然而,自然界中负泊松比结构材料极其有限,绝大多数负泊松比结构材料为人工研制。近年来,许多学者致力于探求负泊松比材料的结构规律,设计负泊松比结构与智能材料复合工艺,拓展负泊松比结构材料的界限,扩大其使用范围。

形状记忆聚合物具有可设定初始状态,通过改变外界条件,刺激材料回复到初始形状的特点,因此形状记忆聚合物具有受刺激主动变形的特征。将形状记忆聚合物与负泊松比结构材料结合,可以研发出具有智能性的负泊松比结构材料<sup>[3]</sup>。文中分别从微观和宏观两方面综述了负泊松比结构材料的研究进展,并对二维和三维负泊松比结构与记忆材料的结合加以归纳;分析各种负泊松比结构的作用机理,总结具有形状记忆属性的负泊松比结构材料特征、应用及研究进展,展望其未来发展方向。

## 1 负泊松比结构材料制备方式的研究状况

### 1.1 化学方法

从微观角度制备负泊松比结构材料,可通过化学合成的方式实现,如由不同原子或分子之间的相互作用产生微观的负泊松比效应。KOU Liangzhi等<sup>[4]</sup>利用第一性原理(即根据原子核和电子相互作用的原理及其基本运动规律,运用量子力学原理,从具体要求出发,经过一些近似处理后直接求解薛定谔方程的算法)合成的氢化硼苯酚(硼烷)显示出强大的 Dirac 传输物理性能。实验表明,由于具有独特的折叠三角铰链结构以及铰链二面体角在扶手椅方向上拉伸应变的变化,硼烷表现出令人意外的负泊松比性能,故在微电机和纳米电子器件中具有巨大的潜在应用。QIN Huasong等<sup>[5]</sup>通过分子动力学模拟发现,波纹石墨烯的泊松比随纵横比(波长上的振幅)的增加而降低,波纹状石墨烯具有较大的断裂强度,同时表现出强大的韧性。MORTAZAVI B等<sup>[6]</sup>探讨单层和独立式  $\text{Mo}_2\text{C}$  的力学和光学响应,发现合成的  $\text{Mo}_2\text{C}$  薄片具有负泊松比效应。实验表明,当弹性特性在不同加载方向接近时,应力-应变曲线的非线性区域有很大的不同。模拟结果显示,  $\text{Mo}_2\text{C}$  薄膜在单轴加载下仍保持金属电子特性,其介电函数在平面内和平面外都呈现

各向异性,这为  $\text{Mo}_2\text{C}$  薄膜在纳米器件中的实际应用奠定了基础。QIN Rui等<sup>[7]</sup>在研究负泊松比材料过程中,用第一性原理证实了新合成的半氟化石墨烯二维凸结构中平面内负泊松比的存在性,这种非传统的负泊松比不能用传统的刚性力学模型解释,而是因为键角应变大于键应变。然而,目前已知的微观结构负泊松比材料的种类较少,并且制备负泊松比材料的条件相对苛刻,实验条件复杂,加工工艺精度要求高,所以通过化学合成方式制备的负泊松比结构材料,负泊松比效应不明显,成本也较高。

### 1.2 物理方法

从宏观角度构筑负泊松比结构的研究较多,报道负泊松比结构的种类也日益增多。例如,六边形蜂窝结构、内凹六边形结构、双箭头型胞元结构、星型胞元结构、旋转刚体结构、手性结构等<sup>[8]</sup>。纺织加工技术(如经编间隔织物或编织织物)具有灵活构筑负泊松比结构的优势,将负泊松比纺织结构材料应用于服装领域,特别是功能服装的局部,负泊松比效应的吸能作用可对穿戴者起到良好的防护作用;利用负泊松比纺织面料的适形性可以制作更多款式和花样的服装,为服装的时尚性、功能性和智能性提供更多的材料选择。例如,SAMUEL C U等<sup>[9-10]</sup>和 ALDERSON K等<sup>[11]</sup>设计了六角形经编织物,这种织物以链状结构为底面结构,由2~6把梳栉编织而成,织物衬纬纱模量和刚度较大。当织物受到经向拉伸时,其弹性伸长率较普通织物降低,在拉伸过程中纱线伸直导致线圈纵向膨胀,产生负泊松比效应。LIU Yanping等<sup>[12]</sup>和 HU Hong等<sup>[13]</sup>利用内旋折叠矩形衔接结构、内旋折叠结构和内凹六边形结构,织出具有较大尺度的拉胀性针织物,在电脑横机上设计织造了不同结构参数的负泊松比效应纬编针织物,并建立负泊松比效应与结构参数的关系。实验结果表明,通过选择合适的几何结构和针织图案,在横机上生产具有负泊松比效应的针织物是可行的。对于给定的织物结构,通过改变结构参数可以得到不同的负泊松比值,并且折叠越紧密的织物负泊松比效应越好。

基于纺织加工技术的负泊松比结构有一定规律但种类仍相对单一。六韧带手性蜂窝结构和星型负泊松比结构分别如图1和图2所示。图1中具有六韧带手性蜂窝结构材料的负泊松比性能优于蜂窝形和星型(见图2)等其他负泊松比结构材料,而且六韧带手性蜂窝结构材料在受到均匀平压时耐屈曲强度更好。此外,手性结构材料承受大挠度时变形能力出色,隔振与隔声性能好<sup>[14]</sup>。

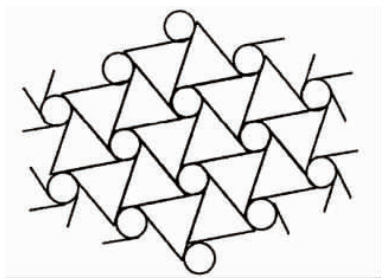


图 1 六韧带手性蜂窝结构

Fig. 1 Chiral honeycomb structure of the six ligaments

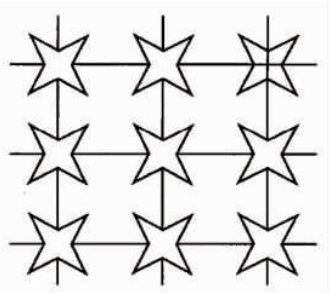


图 2 星型负泊松比结构

Fig. 2 Star negative Poisson's ratio structure

目前,获得具有负泊松比效应的纺织材料主要有以下 3 种方法:

1) 材料的改良。通过设计和制备特殊的高分子材料可以实现纤维和织物的负泊松比效应<sup>[15]</sup>。WEBBER R S 等<sup>[16]</sup>详细介绍了一种制备负泊松比聚合物的热处理方法,所制纤维材料负泊松比可低至  $-4$ 。ALDERSON K L 等<sup>[17]</sup>等改进了传统的聚合物纤维加工技术(熔融纺丝),生产出一种高性能的负泊松比聚合物纤维材料,得到负泊松比为  $-0.6 \pm 0.05$ 。ALDERSON K L 等<sup>[18]</sup>提出一种类似于陶瓷烧结技术的新型工艺路线,省去聚合物粉末制备过程中的挤压环节,制备的纤维泊松比可达到  $-0.32$ 。因此,现有的纺丝技术要实现良好负泊松比纤维材料仍存在一定的难度,且工序繁琐,普通材料制得负泊松比纤维的负泊松比效应较差。为了设计出具有良好负泊松比效应的材料,在制备过程中加入形状记忆聚合物,可达到更强的吸能效果和抗冲击防护性能。ZHANG Dongxing 等<sup>[19]</sup>采用集成 3D 打印技术(I3DP)制备可伸缩的金属/聚合物材料,可以实现负泊松比效应,且具备高强度、超低密度、高压缩性和良好的弹性。具体方法是:将原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂与紫外光固化树脂结合,再把表面引发的 ATRP 进行聚电解质刷(PMETAC)接枝,最后利用化学镀技术形成金属镀层,从而实现 I3DP。与聚合物结构材料相比,在沉积 190 nm 铜层时,金属-聚合物结构材料的压缩应力可以加倍。中空金属材料具有可调节的泊松比,

并且具有更好的可恢复性,在压缩 30% 后,它几乎可以完全恢复到其原始形状。因此,这种 I3DP 方法从分层设计和制造灵活性两方面为元结构提供了可行性方案。

2) 结构的改变。通过设计负泊松比结构或改变正泊松比结构,使其获得更优异的负泊松比效应。杨杰等<sup>[20]</sup>和 DONG Erbao 等<sup>[21]</sup>设计了负泊松比柔性蜂窝芯结构、可变面积蒙皮结构、零泊松比柔性蜂窝芯复合蒙皮结构以及超弹性蜂窝芯复合蒙皮结构。其中,超弹性蜂窝芯复合蒙皮结构是将蜂窝结构和记忆合金材料结合,可方便且精确地调节蜂窝结构的形状、尺寸等结构参数。通过选用合适的形状记忆聚合物,使该结构在强度、承载刚度、质量和驱动力等方面实现大范围的灵活调节,所制成品既能大幅度连续光滑变形,又有足够刚度承受气动载荷,最大限度地满足产品的实际需求<sup>[22]</sup>。姚永涛等<sup>[23]</sup>发明了一种可展开反射镜镜体,将负泊松比结构和双曲率结合,反射镜镜体具有结构简单、轻量化、展开体积和收缩体积大的特点。除此之外,该产品在反复折叠与展开后仍能够一次张开成型,可靠性高、稳定性强。

3) 智能材料的应用。在传统的负泊松比结构基础上,应用形状记忆聚合物纤维材料,提高负泊松比的应变能力 and 智能可控性,提升负泊松比效应。杜昀桐<sup>[24]</sup>针对双箭头蜂窝和六边形蜂窝两种结构,研究了基于形状记忆聚合物的可变形蜂窝结构材料力学性能。实验结果表明,形状记忆聚合物的应用可以优化蜂窝结构的负泊松比性能。利用形状记忆聚合物的记忆属性和蜂窝结构的负泊松比性能,使负泊松比材料具有更强的能量吸收性能,以及突出的大挠度变形能力和防护性能。

## 2 负泊松比材料的结构设计研究进展

### 2.1 二维结构

负泊松比二维结构材料是通过负泊松比单胞(元)结构在  $X, Y$  轴方向周期性重复排列而成<sup>[25]</sup>。具有二维负泊松比效应的材料包括天然材料、聚合物膜、织物和复合材料 4 大类<sup>[26]</sup>。

蒙皮材料是一种用黏接剂和铆钉固定在骨架上、包围在机翼骨架外的锥形构件。蒙皮材料是现代飞行器的重要组成部分,是飞行器飞行过程中承载的重要部件。提高飞行器承载时的结构变形能力,可从材料选择和结构设计两个方面入手。研究人员利用负泊松比结构材料实现蒙皮结构变形能力的提升,或者使用智能材料设计出可变形蒙皮结

构。其中,常见的是使用形状记忆聚合物的蒙皮结构,包括形状记忆合金刚度蒙皮和形状记忆聚合物柔性蒙皮,这种蒙皮在机翼内部呈现出蜂窝结构,具有增强机翼冲击回弹性的能力。杨杰等<sup>[20]</sup>和 DONG Erbao 等<sup>[21]</sup>将负泊松比柔性蜂窝结构应用于面积可变的蒙皮结构设计,在此基础上提出了零泊松比柔性蜂窝芯复合蒙皮结构,引入了“柔性机构”设计思想,将蜂窝结构和形状记忆聚合物结合,夹层内芯采用经特别设计的柔性蜂窝结构,在蜂窝芯结构的表面覆盖硅胶等柔性材料或形状记忆聚合物等功能性材料,从而形成了“超弹性蜂窝芯复合蒙皮结构”,具体如图 3 和图 4 所示。这种内层蜂窝芯结构在变形方向具有超弹回复性,且在不变形的方向上具有较强的承载能力。同时,他们还改进了加工工艺,将狭长六边形蜂窝单元肋壁作圆弧化过渡和连接点改进,优化后的结构解决了连接拐点存在的应力集中等问题,在此基础上研制出了新型“类蛇形环构型”超弹性蜂窝芯复合蒙皮结构,具体如图 5 所示。

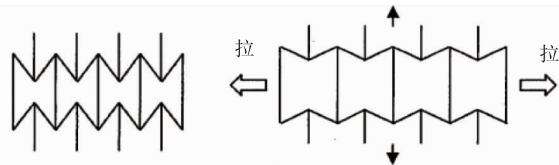


图 3 蜂窝内凹型负泊松比结构

Fig. 3 Concave type negative Poisson's ratio structure in honeycomb

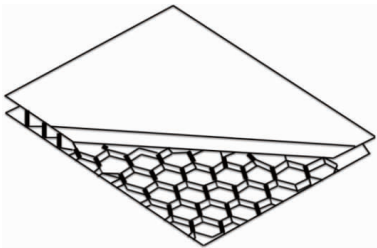


图 4 超弹性蜂窝芯复合蒙皮结构原理示意

Fig. 4 Schematic diagram of composite skin structure with super elastic honeycomb core

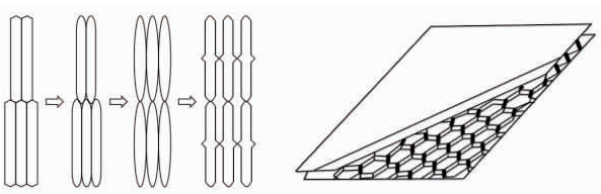


图 5 单轴向伸缩大变形蜂窝复合柔性蒙皮结构的优化结果示意

Fig. 5 Schematic diagram of optimization results of uniaxial telescopic large deformation honeycomb composite flexible skin structure

姚永涛等<sup>[23]</sup>发明的一种可展开反射镜镜体,基于双曲率的负泊松比蜂窝结构是由铺设层和具有双曲率的负泊松比蜂窝结构层组合而成,具体如图 6 所示。图 6 中结构层的形状为抛物面形,由形状记忆聚合物材料制成;内表面为铺设层,以金属材料及碳化硅或碳化硅基的复合材料组成。该反射镜镜体以手型蜂窝结构作为展开部件和刚性支撑装置,使整个镜体结构简单、轻量,减少了机械传递过程中的冲击,整个系统稳定、可靠。在此基础上,姚永涛等<sup>[27]</sup>又发明了一种应用于显示器的柔性背板,由负泊松比蜂窝结构和形状记忆聚合物结合而成,具体如图 7 所示。图 7 中,结构层选择了形状记忆聚合物和复合材料,铺设层选用碳纤维及其复合材料、碳化硅纤维及其复合材料、铜丝、镍丝或碳基纳米纸。铺设层位于结构层的中央平面,均匀平铺,配有两个电极的引出端。通电时,铺设层开始发热,结构层的温度随之上升,当结构层材料达到玻璃化转变温度时,再对蜂窝结构施加外力,以实现柔性背板变形。另外,GRIMA J N 等<sup>[28]</sup>发现石墨烯可以通过引入空位缺陷的方法制造出迄今为止最薄的负泊松比材料,其负泊松比效应可通过纳米级技术实现。

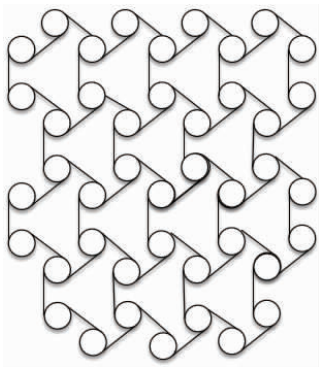


图 6 基于双曲率的负泊松比蜂窝结构

Fig. 6 Negative Poisson's ratio honeycomb structure based on double curvature

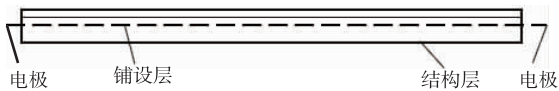


图 7 柔性背板结构示意图

Fig. 7 Schematic diagram of flexible backplane structure

大量研究表明,在受力作用时,二维负泊松比结构材料只在两个维度上产生变形,吸能作用不理想。为了增强二维负泊松比结构材料吸能作用,研究者主要采用改变其结构或与其他材料结合两种方法,如上述提到的超弹性蜂窝芯结构以及显示器



柔性背板都是将二维负泊松比结构和形状记忆聚合物相结合,达到提高材料强度、韧性、变性能力等物理机械性能的目的<sup>[29]</sup>。

2.2 三维结构

由于二维负泊松比结构材料在受到外力作用时,只在长度和宽度两个维度上变形,而在高度方向上并无改变,故应用受限。因此,人们根据工业发展需要,在一些二维负泊松比结构的基础上逐渐开发出具有三维负泊松比结构的材料。与二维负泊松比结构材料相比,三维负泊松比结构材料在长、宽、高 3 个方向上均有一定的变形能力和吸能作用,因此在航空航天、工程制造、医疗卫生等领域具有显著的优势和广泛的应用前景<sup>[30]</sup>。

FU Minghui 等<sup>[31]</sup>基于手性蜂窝的旋转机理,提出了一种新的三维辅助材料设计方法。用三手性、六边形手性蜂窝结构取代四手性蜂窝层,可以得到负泊松比的三维手性结构材料。此外,在小形变条件下,三维材料的形变以结构中韧带和杆的变形为主,说明三维辅助材料的弹性性能几乎与材料的弹性无关,而与结构相关。因此,对连接处的环进行形状设计,可使材料在大形变条件下获得更好的力学性能。

张伟等<sup>[32]</sup>将一种新型负泊松比三维多胞结构应用于汽车吸能内芯,图 8 为这种负泊松比结构的单胞有限元模型,图 9 为由单胞有限元模型组成的吸能内芯,图 10 为新型负泊松比效应的吸能盒。图 11 为采用薄壁梁结构的普通汽车吸能盒。与普通汽车吸能盒(见图 11)相比,改进后的吸能盒(见图 10)等效负泊松比可达到 -11.97。由图 8 可以看出,两个二维元胞结构相互垂直交叉,再在空间 3 个方向重复排列,从而形成具有各向异性、呈双内凹三角形的三维元胞。这种各向异性的结构虽然能扩大三维元胞负泊松比值的变化范围,但会使三维结构的应用受到方向性限制,即负泊松比效应只能发生在对称轴方向上<sup>[33]</sup>。

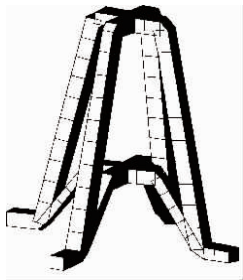


图 8 负泊松比效应的单胞有限元模型  
Fig. 8 Single cell finite element model

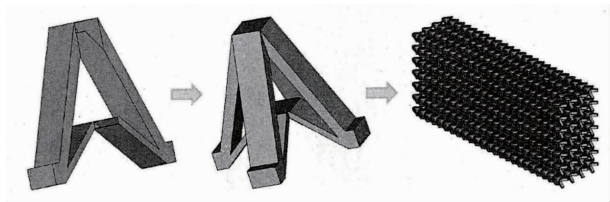


图 9 双箭头型的负泊松比吸能内芯  
Fig. 9 Double arrow type of negative Poisson's ratio specific energy absorbing inner core

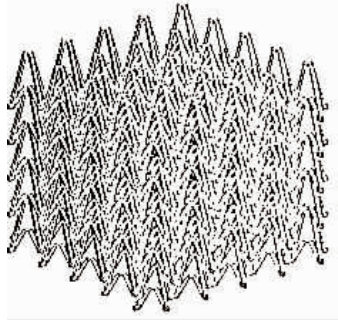


图 10 新型负泊松比效应的吸能盒  
Fig. 10 A new type of negative Poisson's ratio specific energy absorption box

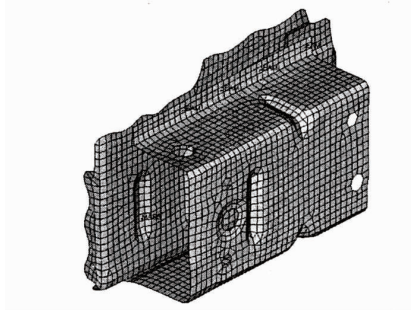


图 11 传统吸能盒的有限元结构模型  
Fig. 11 Traditional finite element model of energy absorption box

于是,杨星等<sup>[34]</sup>对基于这种三维多胞结构设计出的汽车吸能盒进行优化,使其在低速碰撞情况下也能发挥出优异的吸能作用,实现减振、隔振效果。但实验使用的是轻质、大刚度铝合金,存在加载易变形的缺陷。以形状记忆合金替换铝合金后,由于形状记忆合金具有伪弹性(又称超弹性),可以促使吸能盒形状在大应力作用时随着卸载的进行逐渐恢复。因此,在负泊松比结构材料中利用形状记忆材料强大的变形恢复能力,可使吸能盒防护效果更好。

三维负泊松比结构的材料具有较高剪切模量、断裂韧性、能量吸收性能和较好的耐高压性能,许多研究者致力于将记忆材料与其相结合,这也成为了近年来形状记忆功能产品研究中一个具有代表性的分支。这种方法不仅能有效增加材料的变形能力,提高其机械性能,而且赋予传统的负泊松比

结构材料感知、驱动、控制(主动变形)的功能<sup>[35]</sup>。这种具有智能特性的负泊松比结构材料的应用前景广泛,特别是在生物医学、航空航天、体育用品等领域展现出了广阔的前景。

吴文征等<sup>[36]</sup>研究了一种可降解负泊松比形状记忆聚合物材料制造的血管支架,具体如图 12 所示。此血管支架以具有三维负泊松比效应的旋转刚体结构为基本重复单元<sup>[37]</sup>,具体如图 13 所示。当这种旋转刚体结构受到横向压缩时,通过连接处的铰链旋转、内部空隙闭合可以实现纵向收缩。该旋转刚体使用的记忆材料为聚左旋乳酸、乳酸和己内酯共聚物、多嵌段聚(酯-氨酯)、聚氨酯/聚己内酯混合物、外消旋聚乳酸与羟基磷灰石混合物或可降解聚氨酯,具有天然可降解性;植入前通过高温高压、降温固定的方式进行压缩,再进行微创植入;经热、电磁刺激或超声刺激可自主全方位同时扩张,起到固定血管位置的作用。同理,也可将具有形状记忆功能的形状记忆合金应用于人造骨骼、牙科正畸器、栓塞器、血栓过滤器和手术缝合线等生物医疗器械中。通过将形状记忆材料赋予负泊松比效应,使其同时具有可控性、防护性,可提高患者的安全保障<sup>[38]</sup>。



图 12 可降解负泊松比形状记忆聚合物的血管支架

Fig. 12 Application of negative Poisson's ratio and shape memory polymers in the manufacture of biodegradable vascular stent

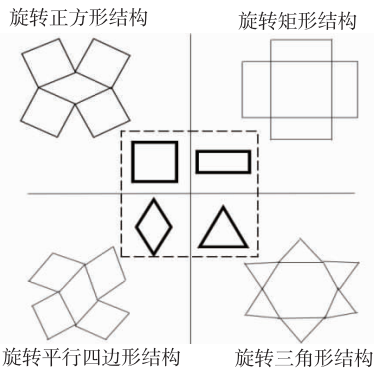


图 13 负泊松比结构单元的旋转刚体结构

Fig. 13 Rotation of rigid body structure in negative Poisson's ratio materials

周一一等<sup>[39]</sup>研究了一种三维负泊松比结构的周期性多孔材料,它是由基本模块压缩的两种旋转模块交替拼接而成,基本模块包括第一正交部、第二正交部以及连接部。两种旋转模块最大的差别为两正交部是向外凸出或者向内凹陷,向内凹陷时,连接部向外凸出,产生负泊松比效应。此外,常玉萍等<sup>[40]</sup>采用经编间隔编织技术构建具有较好负泊松比效应的三维结构,分析负泊松比经编间隔六角网眼织物的几何模型,同时在拉舍尔双针床经编机上完成试样织造。实验结果表明,初始状态下织物在 3 个轴向发生变形,其中 Y 轴的收缩变形对其负泊松比效应影响最大;另外,织造过程中的一些因素对织物负泊松比效应也会产生影响,如纱线支数、织物上机密度、机号、间隔纱倒伏性、间隔纱组织是否连续同向垫纱等。

对二维负泊松比结构进行简单循环排列可以得到三维负泊松比结构,也可直接通过三维交织结构实现制品的负泊松比,如三维机织结构<sup>[41]</sup>。研究发现,三维编织复合材料的泊松比效应优于各向同性的均质材料或复合材料叠层板,在某些情况下其负泊松比甚至达到 0.6 以上<sup>[42]</sup>。此外,可以对三维的负泊松比结构进行选择性改造,在三维织物的经纱、纬纱、接结纱中使用形状记忆聚合物,将这类具有形状记忆性能的三维负泊松比结构材料应用于航空航天、工业建筑领域,提高材料的形状可控性和防护性。

### 3 形状记忆聚合物在负泊松比结构材料中的应用

形状记忆聚合物是指具有初始形状的制品在一定的条件下改变其初始条件并固定后,通过外界(如热、电、光、化学感应等)的刺激又可恢复其初始形状的高分子材料<sup>[43-44]</sup>。根据外界刺激源的不同,形状记忆聚合物包括热致型、电致型、光致型、磁致型和化学感应型形状记忆聚合物。目前,研究最为广泛的为热致型、光致型以及电致型形状记忆聚合物<sup>[45]</sup>。其中,光致型形状记忆聚合物又可分为光热效应型和光化学反应型形状记忆聚合物;电致型形状记忆聚合物细分为碳质填料填充类和金属填料填充类形状记忆聚合物<sup>[46-47]</sup>。在形状记忆聚合物的基础上制备的形状记忆纤维和板材因其独特的形状记忆性能,已经应用于医用器材<sup>[48-49]</sup>、微创手术<sup>[50-51]</sup>以及生物医学领域<sup>[52-53]</sup>。如利用形状记忆聚合物制成手术缝合线,经过预拉伸后,这种手术缝合线可以随着人体温度的变化实现形状回复收



缩,促进伤口闭合<sup>[54]</sup>。因此,基于形状记忆聚合物的负泊松比结构材料不仅具有形状记忆功能,而且具有拉胀等独特的力学性能,在多个领域中有着广泛的应用。

### 3.1 航空航天领域

利用形状记忆纤维和负泊松比结构复合制备智能性负泊松比材料受到越来越多的关注。陶伟灏<sup>[35]</sup>采用重复单元为六边形结构的负泊松比蜂窝结构制备了一种主动变形的变体机翼,其原理如图 14 所示。制备过程中,在六边形结构单元内应用热致型形状记忆聚合物,实现机翼的主动变形能力,提高了负泊松比材料的智能性。这种机翼还可根据不同飞行环境主动改变厚度,以获得更好的飞行状态。刘立武等<sup>[55]</sup>以碳纤维为增强材料,结合形状记忆聚合物制成桁架结构,该结构可以在电加热膜的作用下展开。杜昀桐<sup>[24]</sup>设计了一种负泊松比蜂窝结构,使用热致型形状记忆聚合物制得可主动变形的负泊松比蜂窝结构材料。实验证明,该结构材料随着温度的变化可以自动回复,且回复率高达 91%。此外,还针对六边形蜂窝结构和双箭头蜂窝结构建立了有限元模型。实验证明,将蜂窝型结构和形状记忆聚合物相结合,材料受到外力冲击时所产生的变形更大,响应更快。因此,形状记忆聚合物及其纤维材料在主动负泊松比变形材料中具有更广泛的应用前景。

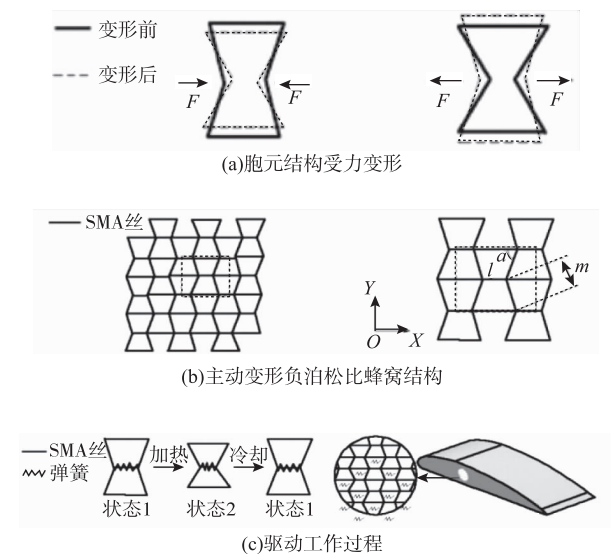


图 14 变体机翼驱动器原理

Fig. 14 Schematic diagram of variable wing driver

### 3.2 医学领域

近几年,在形状记忆聚合物和负泊松比结构的结合应用研究中,使用最多的形状记忆聚合物为聚乳酸<sup>[56-58]</sup>。洪伟<sup>[59]</sup>采用具有形状记忆功能的聚乳

酸材料,通过 3D 打印技术制备具有负泊松比效应的网格结构材料。成品的负泊松比值由原来的  $-0.3$  降到了  $-0.45$ ,说明形状记忆聚合物的使用可以在一定范围内降低负泊松比值。武子超<sup>[60]</sup>借助 3D 打印技术,利用形状记忆材料聚乳酸制备了箭型结构的具有负泊松比效应的血管支架。该支架具有较好的负泊松比效应,支撑效果良好;该支架放置在  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  的环境下,长度回复率可达 95%,直径回复率甚至高达 99%,负泊松比效应也得到了明显的增强。

### 3.3 其他领域

此外,具有形状记忆功能的负泊松比结构材料还可以应用于化工、智能纺织品等领域。许赞成<sup>[61]</sup>通过反应发泡法制备形状记忆环氧-聚氨酯复合泡沫,并利用二次固化工艺制得初始结构具有负泊松比效应的形状记忆泡沫,该泡沫具有优异的力学性能和形状记忆性能。这种材料在纺织品中也具有很多优点(如较好的能量吸收性、贴合性和耐压性等),适用于生产保护关节的运动防护品、内衣以及安全座椅等。

综上所述,将形状记忆聚合物与负泊松比结构结合,利用形状记忆聚合物的主动变形能力,使设计的产品可根据需要在一定范围内改变结构形状,充分发挥负泊松比结构的吸能作用,这是目前研究的主要方向。通常,单纯地将形状记忆聚合物做成防护材料的梁或杆,受到外力冲击时在长度方向上材料的变形小,防护作用较低。因此,从工业发展的角度出发,研究基于形状记忆聚合物的负泊松比结构材料很有必要,并且具有巨大的应用价值和市场前景。

## 4 结 语

1) 形状记忆材料与负泊松比结构相结合,改善了传统负泊松比材料的变形程度和机械性能。这种新型负泊松比结构材料具有感知、驱动、控制(主动变形)的功能,在一定范围内功能性和实用性都得到了较大的提高。材料物理机械性能的改善,有助于负泊松比结构材料(如针织物)的系统研究,进而提高其抗压缩、抗冲击以及成形性等性能,可推广该类材料在汽车、功能服、航空航天等领域的产业化应用。

2) 三维负泊松比管状结构材料在拉伸压缩时具有几乎相同的拉胀效应,将形状记忆材料与负泊松比结构合理搭配,可改造或研发可控性强、防护性强、安全性强的医护用品,有利于生物医学设备

的研发。如用形状记忆负泊松比材料制备的人造血管,不仅可实现微创植入,而且能精确定位,大幅度提升负泊松比结构材料的附加值。

3)传统负泊松比材料单纯地依靠结构提高材料的防护性能,成本较高,且稳定性差。合理地将形状记忆材料应用于负泊松比结构,可同时发挥形状记忆和负泊松比二者的特点,降低产品的制造成本,进一步扩大此类结构材料在生物医学、航空航天、工业建筑等领域的应用。

## 参考文献:

- [1] 周铭,杜赵群. 负泊松比结构纺织材料的研究进展[J]. 纺织学报, 2014, 35(2): 99-108.  
ZHOU Ming, DU Zhaoqun. Research advances in negative Poisson's ratio structured textile materials [J]. Journal of Textile Research, 2014, 35(2): 99-108. (in Chinese)
- [2] WANG Haidi, LI Xingxing, LI Pai, et al.  $\delta$ -phosphorene: a two dimensional material with a highly negative Poisson's ratio [J]. Nanoscale, 2017, 9(2): 850-855.
- [3] 孔凡臣,孙建伟,张邦成,等. 基于四杆曲柄滑块机构的可展机构设计[J]. 长春工业大学学报, 2018, 39(1): 7-13, 111.  
KONG Fanchen, SUN Jianwei, ZHANG Bangcheng, et al. Design of deployable mechanisms based on four-bar slider-crank mechanism [J]. Journal of Changchun University of Technology, 2018, 39(1): 7-13, 111. (in Chinese)
- [4] KOU Liangzhi, MA Yandong, TANG Chun, et al. Auxetic and ferroelastic borophane: a novel 2D material with negative Poisson's ratio and switchable dirac transport channels[J]. Nano Letters, 2016, 16(12): 7910-7914.
- [5] QIN Huasong, SUN Yu, MAKANEMI M, et al. Negative Poisson's ratio in rippled graphene[J]. Nanoscale, 2017, 9(12): 4135-4142.
- [6] MORTAZAVI B, SHAHROKHI M, MAKAREMI M, et al. Anisotropic mechanical and optical response and negative Poisson's ratio in  $\text{Mo}_2\text{C}$  nanomembranes revealed by first-principles simulations [J]. Nanotech-Nology, 2017, 28(11): 115705.
- [7] QIN Rui, ZHENG Jiabin, ZHU Wenjun. Sign-tunable Poisson's ratio in semi-fluorinated graphene [J]. Nanoscale, 2017, 9(1): 128-133.
- [8] WANG Yunche, SHEN Mengwei, LIAO Simin. Microstructural effects on the Poisson's ratio of star-shaped two-dimensional systems [J]. Physica Status Solidi, 2017, 254(12): 1770264.
- [9] SAMUEL C U, YONG K K, STEVEN B W, et al. The

- formation and performance of auxetic textiles. Part I: theoretical and technical considerations [J]. Journal of the Textile Institute, 2010, 101(7): 660-667.
- [10] SAMUEL C U, YONG K K, STEVEN B W, et al. The formation and performance of auxetic textiles. Part II: geometry and structural properties [J]. Journal of the Textile Institute, 2011, 102(5): 424-433.
- [11] ALDERSON K, ALDERSON A, ANAND S, et al. Auxetic warp knit textile structures [J]. Physica Status Solidi, 2012, 249(7): 1322-1329.
- [12] LIU Yanping, HU Hong, JIMMY K C L, et al. Negative Poisson's ratio weft-knitted fabrics [J]. Textile Research Journal, 2010, 80(9): 856-863.
- [13] HU Hong, WANG Zhengyue, LIU Su. Development of auxetic fabrics using flat knitting technology [J]. Textile Research Journal, 2011, 81(14): 1493-1502.
- [14] 徐时吟,黄修长,华宏星. 六韧带手性结构的能带特性[J]. 上海交通大学学报, 2013, 47(2): 167-172.  
XU Shiyin, HUANG Xiuchang, HUA Hongxing. Study on the band structure of hexagonal chiral structures [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2013, 47(2): 167-172. (in Chinese)
- [15] 杨智春,邓庆田. 负泊松比材料与结构的力学性能研究及应用[J]. 力学进展, 2011, 41(3): 335-350.  
YANG Zhichun, DENG Qingtian. Mechanical property and application of materials and structures with negative Poisson's ratio [J]. Advances in Mechanics, 2011, 41(3): 335-350. (in Chinese)
- [16] WEBBER R S, ALDERSON K L, EVANS K E. Novel variations in the microstructure of the auxetic microporous ultra-high molecular weight polyethylene. Part I: processing and microstructure [J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(8): 1894-1905.
- [17] ALDERSON K L, ALDERSON A, SMART G, et al. Auxetic polypropylene fibres. Part I: manufacture and characterisation [J]. Plastics, Rubber and Composites, 2002, 31(8): 344-349.
- [18] ALDERSON K L, WEBBER R S, KETTLE A P, et al. Novel fabrication route for auxetic polyethylene. Part I: processing and microstructure [J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(4): 568-578.
- [19] ZHANG Dongxing, XIAO Junfeng, YU Wangli, et al. Hierarchical metal/polymer materials of tunable negative Poisson's ratio fabricated by initiator-integrated 3D printing (IBDP) [J]. Nanotechnology, 2018, 29(50): 505704.
- [20] 杨杰,董二宝,张世武,等. 智能飞行器可变形结构的构想与实现[C]//航空飞行器发展与空气动力学研讨会. 杭州:中国航空学会空气动力学专业委员会, 2006.



- [21] DONG Erbao, LI Y X, YANG Jie. Design and optimization of compliant cellular structures for morphing aircraft skins [C]//Proceedings of the 19th international conference on adaptive structures and technologies. Ascona: [s. n.], 2008.
- [22] 董二宝. 智能变形飞行器结构实现机制与若干关键技术研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2010.
- [23] 姚永涛, 赵显伟, 刘彦菊, 等. 基于双曲率的负泊松比蜂窝结构的可展开反射镜镜体:201210233717.1[P]. 2012-11-07.
- [24] 杜昀桐. 基于形状记忆聚合物的可变形蜂窝结构力学性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.
- [25] WAN Hui, HIDEYUKI O, SHINYA K, et al. A study of negative Poisson's ratio in auxetic honeycombs based on a large deflection model [J]. *European Journal of Mechanics(A:Solids)*, 2004, 23(1): 95-106.
- [26] BERTOLDI K, REIS P M, WILLSHAW S, et al. Negative Poisson's ratio behavior induced by an elastic instability[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(3): 361-366.
- [27] 姚永涛, 杨成, 黄建, 等. 一种柔性显示器的柔性背板:201310121957.7[P]. 2013-06-26.
- [28] GRIMA J N, WINCZEWSKI S, MIZZI L, et al. Tailoring graphene to achieve negative Poisson's ratio properties [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(8): 1455-1459.
- [29] HUANG X, BLACKBURN S. Developing a new processing route to manufacture honeycomb ceramics with negative Poisson's ratio [J]. *Key Engineering Materials*, 2001, 206: 201-204.
- [30] 王信涛. 三维有序负泊松比结构的设计、制备与力学性能表征[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018.
- [31] FU Minghui, LIU Fengming, HU Lingling. A novel category of 3D chiral material with negative Poisson's ratio [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 160: 111-118.
- [32] 张伟, 侯文彬, 胡平. 新型负泊松比多孔吸能盒平台区力学性能[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 534-541.
- ZHANG Wei, HOU Wenbin, HU Ping. Mechanical properties of new negative Poisson's ratio crush box with cellular structure in plateau stage [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2015, 32(2): 534-541. (in Chinese)
- [33] 王信涛, 马力, 杨金水, 等. 三维负泊松比结构压缩模量及泊松比性质研究[C]//2014年全国固体力学学术大会论文集. 哈尔滨:中国力学学会固体力学专业委员会, 2014.
- [34] 杨星, 于野, 张伟, 等. 基于三维多胞结构的汽车吸能盒优化设计[J]. *大连理工大学学报*, 2017, 57(4): 331-336.
- YANG Xing, YU Ye, ZHANG Wei, et al. Optimization design of automobile crash box based on 3D cellular structure [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2017, 57(4): 331-336. (in Chinese)
- [35] 陶伟灏. 主动变形负泊松比蜂窝结构用于变体机翼[J]. *设备管理与维修*, 2017(17): 86-88.
- TAO Weihao. Active Deformation negative Poisson ratio honeycomb structure for variant wings [J]. *Plant Maintenance Engineering*, 2017, 17: 86-88. (in Chinese)
- [36] 吴文征, 武子超, 耿鹏, 等. 负泊松比可降解形状记忆聚合物血管支架增材制造方法:106236338A[P]. 2016-12-21.
- [37] 于靖军, 谢岩, 裴旭. 负泊松比超材料研究进展[J]. *机械工程学报*, 2018, 54(13): 1-14.
- YU Jingjun, XIE Yan, PEI Xu. Research progress of negative Poisson's ratio metamaterials [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2018, 54(13): 1-14. (in Chinese)
- [38] 蒋建军, 胡毅, 陈星, 等. 形状记忆智能复合材料的发展与应用[J]. *材料工程*, 2018, 46(8): 1-13.
- JIANG Jianjun, HU Yi, CHEN Xing, et al. Development and application of shape memory intelligent composites [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(8): 1-13. (in Chinese)
- [39] 周一一, 蒋青洲. 一种三维负泊松比周期性多孔材料及其制作方法:201610928511.9[P]. 2017-03-29.
- [40] 常玉萍, 马丕波. 基于网眼结构的负泊松比经编间隔织物模型及其拉伸性能[J]. *纺织学报*, 2017, 38(9): 59-65.
- CHANG Yuping, MA Pibo. Model and tensile performance of negative Poisson's ratio warp-knitted spacer structures based on mesh structure [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(9): 59-65. (in Chinese)
- [41] 葛朝阳, 胡红. 一种新型三维负泊松比织物结构的压缩变形分析[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2014, 40(5): 543-548, 559.
- GE Zhaoyang, HU Hong. Compression deformation analysis of an innovative 3D fabric structure with negative Poisson's ratio [J]. *Journal of Donghua University(Natural Science Edition)*, 2014, 40(5): 543-548, 559. (in Chinese)
- [42] 王波, 矫桂琼, 张增光. 三维编织复合材料泊松比的探讨[C]//第十三届全国复合材料学术会议论文集. 成都:中国航空学会, 2004: 1320-1324.
- [43] LIU Tuo, LI Jing, PAN Yi, et al. A new approach to shape memory polymer: design and preparation of poly(methyl methacrylate) composites in the presence of star poly(ethylene glycol) [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(5): 1641-1643.
- [44] 李芝华, 陈明, 马立, 等. 聚氨酯改性环氧树脂形状记忆材料[J]. *宇航材料工艺*, 2015, 45(1): 24-27.

- LI Zhihua, CHEN Ming, MA Li, et al. Modified shape memory epoxy by blending polyurethane[J]. Aerospace Materials and Technology, 2015, 45(1): 24-27. (in Chinese)
- [45] 武元鹏, 丁强, 李晶, 等. 基于聚乳酸的可降解形状记忆高分子的研究进展[J]. 高分子通报, 2012(10): 33-39.
- WU Yuanpeng, DING Qiang, Li Jing, et al. Research progress of shape memory polymer materials based on poly (lactic acid)[J]. Polymer Bulletin, 2012(10): 33-39. (in Chinese)
- [46] YU Y L, IKEDA T. Photodeformable polymers: a new kind of promising smart material for micro- and nano-applications[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2010, 206(17): 1705-1708.
- [47] 武元鹏, 林元华, 周莹, 等. 光致型形状记忆高分子材料[J]. 化学进展, 2012, 24(10): 2004-2010.
- WU Yuanpeng, LIN Yuanhua, ZHOU Ying, et al. Light-induced shape memory polymer materials[J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(10): 2004-2010. (in Chinese)
- [48] LENG Jinsong, LAN Xin, LIU Yanju, et al. Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications [J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(7): 1077-1135.
- [49] MARTIN D H, STEFAN B, CHRISTINE W, et al. Shape memory polymers: past, present and future developments [J]. Progress in Polymer Science, 2015(49-50): 3-33.
- [50] SERRANO M C, AMEER G A. Recent insights into the biomedical applications of shape-memory polymers[J]. Macromolecular Bioscience, 2012, 12(9): 1156-1171.
- [51] HARDY J G, PALMA M, WIND S J, et al. Responsive biomaterials: advances in materials based on shape memory polymers [J]. Advanced Materials, 2016, 27(28): 5717-5724.
- [52] 张志明, 刘秀军, 赵高升, 等. 双酚 F 型环氧丙烯酸酯光敏树脂的制备[J]. 精细化工, 2018, 35(3): 383-387, 442.
- ZHANG Zhiming, LIU Xiujun, ZHAO Gaosheng, et al. Preparation and characterization of bisphenol F type epoxy acrylate photosensitive resin[J]. Fine Chemicals, 2018, 35(3): 383-387, 442. (in Chinese)
- [53] ZHANG Ruisui, GUO Xiaogang, LIU Yanju, et al. Theoretical analysis and experiments of a space deployable truss structure[J]. Composite Structures, 2014, 112: 226-230.
- [54] 胡金莲. 形状记忆聚合物在生物医学领域的研究进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(3): 191-203.
- HU Jinlian. Progress of shape memory polymers in biomedical applications[J]. Materials China, 2015, 34(3): 191-203. (in Chinese)
- [55] 刘立武, 兰鑫, 刘彦菊, 等. 基于形状记忆聚合物复合材料的空间展开结构[C]//2018 年全国固体力学学术会议摘要集(上). 哈尔滨: 中国力学学会固体力学专业委员会, 2018.
- [56] LIU Jianxing, ZHANG Yihui. Soft network materials with isotropic negative Poisson's ratios over large strains[J]. Soft Matter, 2018, 14(5): 693-703.
- [57] YU Kai, GE Qi, QI H J. Reduced time as a unified parameter determining fixity and free recovery of shape memory polymers[J]. Nature Communication, 2014, 5(2): 3066.
- [58] LIU Yanju, WEI Hongqiu, ZHANG Qiwei, et al. Direct-write fabrication of 4D active shape-changing structures based on a shape memory polymer and its nanocomposite[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017, 9(1): 876-883.
- [59] 洪伟. 3D 打印可编程形状记忆负泊松比结构的设计与研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [60] 武子超. 聚乳酸负泊松比血管支架 3D 打印及其性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [61] 许赞成. 形状记忆负泊松比泡沫的制备与力学性能分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

(责任编辑: 邢宝妹)