



无应力条件下双向形状记忆聚合物及其复合材料的研究进展

齐晓明,王恩亮,董余兵,傅雅琴

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘要: 双向形状记忆聚合物(Two-way shape memory polymer, 2W-SMP)具有很高的使用价值和开发前景,近年来受到了国内外研究者广泛关注。按照特定的复合结构、化学交联结晶和物理交联结晶聚合物的分类,分别介绍无应力条件下2W-SMP的制备方法和双向形状记忆效应(Two-way shape memory effect, 2W-SME)的机理。重点讨论材料选择与制备方法对无应力条件下2W-SME的影响,并对2W-SMP应用前景进行了展望。

关键词: 双向形状记忆聚合物;无应力;双向形状记忆效应;复合材料;研究进展

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)05-0300-08

Research progress of two-way shape memory polymer and its composites under stress-free condition

QI Xiaoming, WANG Enliang, DONG Yubing, FU yaqin

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Two-way shape memory polymer (2W-SMP) has received extensive attention in recent years because of its high application value and development prospect. In this review, the preparation of 2W-SMP and the mechanism of two-way shape memory effect (2W-SME) under stress-free condition were introduced respectively according to the specific composite structures, chemically crosslinked and physically crosslinked crystalline polymers. The influence of material selection and preparation methods on 2W-SME under stress-free condition was mainly discussed, and the application prospects were prospected.

Key words: two-way shape memory polymer; stress-free; two-way shape memory effect; composites; research progress

0 引言

形状记忆聚合物(Shape memory polymers, SMP)是一种能够在一定的温度和外力作用下被赋予临时形状,再次接受外界刺激(例如温度、光、电、磁和溶剂等)时能从临时形状恢复至起始形状的智能材料^[1-6]。SMP具有质轻、价廉、易于赋形和较大的形状记忆应变等优点,在纺织服饰^[7]、生物医

学^[8-9]和航空航天^[10-11]等领域具有巨大的应用潜力。根据形状记忆循环中临时形状与起始形状间的转换是否需要外力再次赋形,可以将SMP分为单向形状记忆聚合物(One-way shape memory polymers, 1W-SMP)和双向形状记忆聚合物(Two-way shape memory polymers, 2W-SMP)^[1-2]。1W-SMP在一定的应力和温度时赋予形状,升高温度使其临时形状恢复至起始形状,没有应力再次赋形时1W-SMP

收稿日期: 2018-09-09 网络出版日期: 2018-12-01

基金项目:国家重点研发计划政府间科技创新合作重点专项(2016YFE0125900);国家自然科学基金项目(51473147;51703204)

作者简介:齐晓明(1993—),男,河南新乡人,硕士研究生,主要从事形状记忆聚合物复合材料方面的研究。

通信作者:董余兵, E-mail: dyb19831120@zstu.edu.cn

无法实现临时与起始两个不同形状的主动变换,此过程表现为一种单向形状记忆效应(One-way shape memory effect, 1W-SME)。而 2W-SMP 可以在一次应力赋形后,仅通过温度的变化就可以实现临时形状和起始形状的主动变换,表现出可逆的形状记忆效应(Reversible shape memory effect, RSME),即双向形状记忆效应(Two-way shape memory effect, 2W-SME)^[12]。上述特性使得 2W-SMP 在 4D 打印^[13-14]、人工肌肉^[15]、表面微结构控制^[16-17]、动态光学器材^[18]、柔性驱动器和传感器^[19-20]等领域的应用优势更加突出。

研究表明,2W-SMP 在形状变化过程中需要保持一定的应力:一种方式是液晶弹性体在外力作用时,通过温度变化使液晶基元呈现出各向异性而实现 2W-SME^[21-22];另一种方式是交联半结晶弹性体在外力作用时,利用结晶诱导伸长(Crystallization induced elongation, CIE)和熔融诱导收缩(Melting induced contraction, MIC)实现 2W-SME^[23-24]。以上两种方式虽然都通过温度的变化实现了 2W-SME,但在去除外力作用后就无法实现 2W-SME。因此,为了实现无应力下的 2W-SME,制备无应力下的 2W-SMP 具有很高的理论研究价值和广阔的应用前景。本文按照特定的复合结构、化学交联结晶和物理交联结晶聚合物的分类分别对无应力条件下 2W-SMP 的研究进展、应用和面临问题进行论述。

1 特定复合结构聚合物

受单向形状记忆的启发,早期无应力条件下实现 2W-SME 的方法包括层合结构和核-壳结构。Chen 等^[25]将预赋形的形状记忆聚氨酯(Shape memory polyurethane, SMPU)粘合到未赋形弹性体聚氨酯(Polyurethane, PU)基质上,如图 1(a)为层合结构制备过程示意。在升温过程中,其双向形状记忆的驱动力由预拉伸的 SMPU 转化到基质层,进而达到应力平衡状态而得以储存。降温过程中,释放储存在基质层中的应力,使其弯曲的形状恢复。温度在 25~60 °C 之间循环,经过两次以上的循环测试,形状回复趋于稳定。Tamagawa 等^[26]利用碳纤维增强环氧树脂和纯组分环氧树脂的热膨胀系数的较大差异而实现。升温过程中热膨胀系数大的一侧体积变化的速率较快,从而使其偏转至膨胀系数小的一侧。由于这种层压体的形状变化不是由于其热收缩引起的,而是由层压体的组分之一的热膨胀引

起,这与第一种方法中所提到的预先赋形的 SMP 的变形行为不同。两者的 2W-SME 机理虽截然不同,但都实现了热响应 2W-SME。

使用核-壳结构制备无应力下 2W-SMP 由 Westbrook 等^[27]提出,核-壳结构是将预拉伸的 SMP 通过包埋的方式置于弹性体基质内部,如图 1(b)为核-壳结构制备过程示意。他们用过氧化二异丙苯引发聚环辛烯交联形成凝胶后拉伸赋形,并固定至特定模具中,使用安息香双甲醚在紫外光下引发丙烯酸叔丁酯与聚乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚形成外部弹性体。双向形状记忆性能测试表明,随着热循环次数的增加,其横向弯曲 2W-SME 逐渐趋于稳定值约为 4.95 mm,此复合结构可以实现试样长度 10% 的横向可逆驱动。Kang 等^[28]使用同样的结构制备无应力 2W-SMP,通过改变内部 SMP 的形态进而调控其双向形状记忆性能。他们利用 SMPU 和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(Styrene-butadiene-styrene, SBS)构建了核-壳结构的复合材料,SMPU 分别以薄膜和纤维的形式通过浸渍涂覆的方法引入到紫外光引发交联的 SBS 中。薄膜状 SMPU 层厚度设定为 1.30 mm, SBS 弹性体层厚度设定为 0.33 mm。纤维状 SMPU, SBS 层厚度设定为 0.16 mm 和 0.30 mm。两种形式的核-壳复合结构均表现出了良好的 2W-SME,其中薄膜状 SMPU 的 2W-SME 趋于 10%;而纤维状 SMPU,由于 SBS 厚度的降低表现出了更加快速的回复速率和更大的 2W-SME 趋于 20%。此种核-壳结构通过改变“核”-SMP 的形态和“壳”-弹性体厚度,调控了 2W-SME,为制备无应力下性能良好的 2W-SMP 提供了简便的途径和新的策略。

层合结构和核-壳结构都能实现 2W-SME,但两者的局限性在于单一组分的聚合物力学强度低和响应方式单一。为了改善这种不足,研究者通过复合改性的方式得到了双向形状记忆聚合物复合材料(Two-way shape memory polymer composites, 2W-SMPC)。Chen 等^[29]将纳米炭黑(Carbon black, CB)引入到 SMPU 中,采用层合的方式制备出了兼有电热双响应的 2W-SMPC。当 CB 质量分数为 5% 时,其体积电阻率从纯组分的 $1.1 \times 10^9 \Omega/\text{cm}$ 降至 $2.3 \times 10^4 \Omega/\text{cm}$, 2W-SMPC 表现出良好的导电性。将 CB/SMPU 复合膜拉长并粘合到 PU 基材上,得到的聚合物层压体表现出良好的电致 2W-SME。通过施加一定电压弯曲,且在没有电压和外力的情况下冷却反向弯曲。

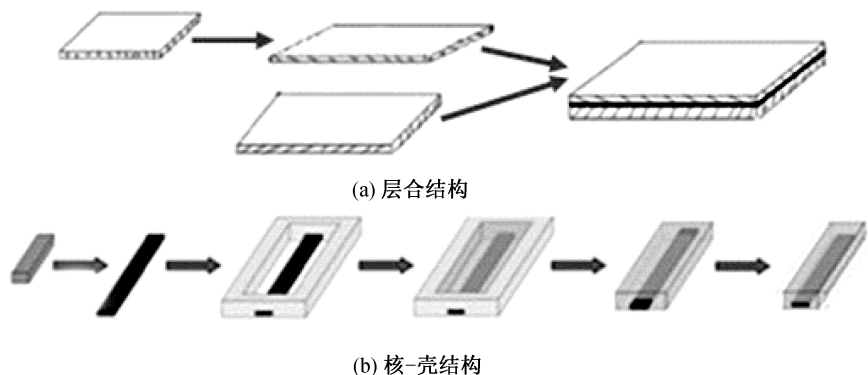


图1 层合结构与核-壳结构制造过程示意^[25-27]

尽管使用层合结构和核-壳结构制备无应力下的2W-SMP较为简便,但仍存在以下不足:a)形状记忆特性需要材料满足任意一种形状的赋形和回复,而这种从宏观结构出发设计的无应力下的只能满足弯曲和反向弯曲的形状改变,双向形状变化过程比较单一;b)复合结构的几何尺寸直接影响到无应力2W-SMP的形状固定和回复过程,通过改变几何尺寸进而调控无应力2W-SME是一种简单高效的方法,但是关于可逆弯曲过程的形状固定和回复过程的力学模型目前研究较少;c)刺激响应方法比较单一,力学性能仍需要提高,这就需要开发性能优良兼具多种刺激响应的无应力2W-SMP复合结构。另外从形状记忆的角度出发,对于拉伸赋形的材料,其一维方向的热收缩和冷伸长并没有满足。因此,制备出无应力下性能可调的2W-SMP具有非常重要的意义。

2 化学交联结晶聚合物

严格意义上的2W-SMP多为结晶聚合物,交联半结晶聚合物网络的CIE和MIC是实现2W-SME的必要条件。早期的研究表明^[23],应力使聚合物的分子链结晶沿着力的方向优先排列,表现出宏观上的热收缩和冷膨胀。无外应力势必要求2W-SMP内部存在某种形式的驱动力,使其在没有外力的作用下,内部结晶行为表现出各向异性。为了使无应力下的2W-SMP分子链表现出各向异性的结晶行为,研究者采取两种方式构建无应力2W-SMP,根据其不同的机理可大致分为两类:一种是包含“结晶模板骨架”的一步交联结晶聚合物^[31-35],另一种是包含“弹性力”的分步交联结晶聚合物^[36-41]。

2.1 一步交联结晶聚合物

一步交联结晶聚合物的2W-SME机理:在一定温度范围内交联结晶聚合物网络中结晶区和无定形

区共存,利用结晶区的分子链为无定形区的分子链提供取向重结晶的“模板骨架”,使其结晶沿某一方向优先排列。Behl等^[30]使用结晶性的聚己内酯(Poly(ϵ -caprolactone), PCL)和聚十五内酯(Poly(ω -pentadecalactone), PPD)合成了多相聚氨酯网络。此双结晶聚合物网络中PPD熔融温度($T_{m, high} = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$)高于PCL的熔融温度($T_{m, low} = 34\text{ }^{\circ}\text{C}$),在合适的转变温度 T_{reset} ($T_{reset} > T_{m, high}$)对其进行拉伸赋形,降温至 T_{low} ($T_{low} < T_{m, low}$)固定形状。研究表明,当PPD-PCL中PCL组分质量分数为75%时,其呈现出约21%的2W-SME,当PPD的质量分数为15%时就可以满足“模板骨架”的作用,当PPD超过40%时PCL结晶区就失去了2W-SME。多相交联网络需要合适的组分比例来充当固定相和可逆相,通过调整组分的比例可以改变其2W-SME。而Zhou等^[31]报道的双向可逆弹性体,其2W-SME仅利用聚己二酸辛二醇酯(Poly(octylene adipate), POA)结晶相的部分熔融与结晶就可以实现。当处于低温时,小晶体的熔融负责形状切换,加热至 $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并冷却至 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不同形状的2W-SME如图2(a)—(c)。其弹性体的2W-SME随着交联密度增加而增加,在较高的交联密度时(70%),增加交联密度使2W-SME降低。另外,他们还利用自由基引发和硫醇-烯加成两种不同方式制备了一系列POA网络无规和网络规整的聚合物。研究表明,材料的交联密度是影响其2W-SME的主要因素,而交联网络的规整性对其2W-SME影响较小。相比于多相交联网络,单组分聚合物的部分结晶与熔融行为需要考量交联密度对结晶行为的影响。Saatchi等^[32]利用甲基丙烯酸异氰基乙酯对不同分子量分布的聚己内酯二醇进行端基改性,通过紫外光引发与丙烯酸丁酯交联得到了较宽熔融转变的共聚材料,实现了人体体温下的2W-SME。当体系结晶单元比例增加时,2W-

SME 从 12.5% 增加到 17.1%。Yang 等^[33]利用甲基丙烯酸酯封端的聚乙二醇 (Poly (ethylene glycol), PEG) 和丙烯酸正丁酯 (*n*-Butyl acrylate, BA) 制备交联聚合物网络, 其兼具了热响应 2W-SME 和水响应 1W-SME。通过改变 PEG 分子量及其分布和 BA 的含量, 改善了结晶性、熔融温度范围和机械性能。升温至 37 °C 并冷却至 0 °C, PEG-2, 4, 10 k 的 2W-SME 为 8.2%, 而 PEG-2, 6, 10 k 的 2W-SME 仅为 6.2%。这种差异是由于两者熔融温度不同引起的, PEG-2, 4, 10 k 和 PEG-2, 6, 10 k 的完全熔融温度分别为 49.3 °C 和 51.1 °C。本课题组 Qian 等^[34]利用化学交联的聚乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (Poly (ethylene-co-vinyl acetate), EVA) 的熔融温度范围较宽的特点, 在熔融温度为 70 °C 时 *c*-PEVA 的 2W-SME 为 13.62%。Fan 等^[35]合成了化学交联 EVA 双向形状记忆纤维作为人工肌肉。为了使 EVA 固化过程中保持纤维形态, 挤出熔体用聚四氟乙烯包裹, 将铝箔包裹在最外层以保持固化期间的纤维状。研究发现纤维在加热时收缩并在冷却时膨胀, 当温度从 20 °C 增加到 67 °C 时, *c*-PEVA 纤维收缩约 18%, 在人工肌肉中表现出高达 68% 的致动应变。无论是单组分或是多组分的交联聚合物网络, 其结晶行为的各向异性均是在无应力下实现的, 所不同的是单组分网络需要交联聚合物网络具有较宽的熔融温度范围, 而多组分交联聚合物网络需要明显分离的熔融温度, 熔融温度的选择对实现无应力的 2W-SME 至关重要。

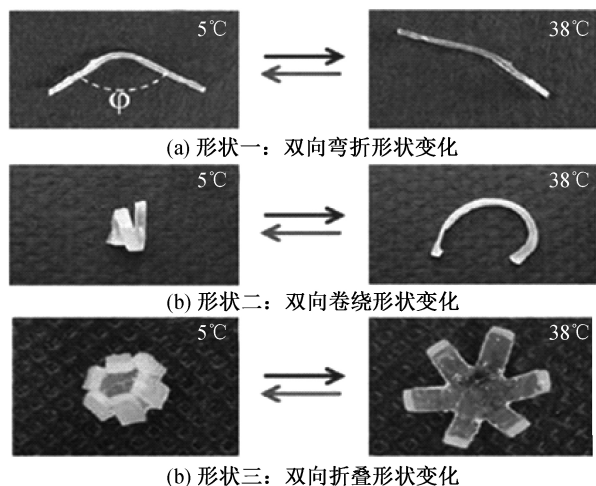


图 2 化学交联 POA 在加热到 38 °C 并冷却到 5 °C 时的三种不同形状的 2W-SME^[31]

一步交联结晶聚合物的 2W-SME 关键在于利用结晶-熔融温度的差异来实现。单组分的交联结晶网络势必要选择合适的转变温度 (即熔融温度),

在熔融温度以上时, 利用晶体结构的完全熔融赋予一定形状, 之后在熔融范围内选择某个中间温度使晶体部分熔融利用结晶的各向异性实现无应力的 2W-SME, 此时未熔融的结晶区为完全熔融的分子链的提供取向结晶的“模版骨架”。双结晶组分的交联网络中熔融温度较高的组分为完全熔融的另一组分提供“模版骨架”。两种策略都能实现无应力 2W-SME, 单一组分需要关注的是交联密度和可逆转变温度对 2W-SME 的影响, 双组分交联结晶体系的 2W-SME 受组分含量和交联密度的综合影响。

2.2 分步交联结晶聚合物

分步交联与一步交联不同之处在于: 交联反应分步进行可以将第一步交联制备的 SMP 进行拉伸赋形, 第二步交联反应的目的是将赋形的 SMP 产生的应力储存到聚合物网络中, 2W-SMP 的形状固定和形状回复的驱动力由材料内部储存的应力提供。Wu^[36]等采用了一种新型的分子策略来制造无应力下 2W-SMP, 互穿网络中晶体组分和弹性体的组合提供了“开关-弹簧”功能。他们利用丙烯酸-2-羟乙基酯封端的 PCL 和环氧封端的聚四氢呋喃 (Poly (tetra-methylene ether) glycol, PTMEG) 在紫外光辐照下固化形成凝胶, 将凝胶拉伸至 100% 的应变后在 80 °C 热交联固定。互穿网络中 PCL 晶体作为“开关”负责形状变换, 压缩的 PTMEG 交联网络作为“弹簧”提供形状恢复的推力。经过多次双向形状记忆测试, 其 2W-SME 均大于 5.5%。Meng 等^[37]同样采用紫外光引发交联作为第二步交联, 他们首先采用 4-二甲氨基吡啶催化三羟甲基丙烷三 (3-巯基丙酸) 酯与丙烯酸酯改性的 PCL 进行硫醇-烯交联, 通过将凝胶单轴拉伸至预设的比例 ($\lambda = 0, 3.5, 5.5, 6.5, 7.5$), 随后用紫外光引发丙烯酸酯交联固化, 其 2W-SME 均大于 15%。Wang 等^[38]仅通过控制紫外光辐照时间就完成了聚 (3-巯基丙基甲基硅氧烷) 和乙烯基封端的介晶基元的分步交联反应, 他们利用紫外光引发硫醇-烯加成反应, 控制辐照时间调整体系交联程度, 使液晶基元在合适的交联密度下沿着拉伸方向排列。相比于传统液晶弹性体 2W-SMP, 他们提供了一种简易, 快速并且稳定的制备无应力下 2W-SMP 的方法。硫醇-烯交联反应的应用使分步交联过程易于控制, Wang 等^[38]首先以脂肪酶 B 为催化剂合成了 ϵ -己内酯 ((ϵ -Caprolactone), CL) 和 ω -十五内酯 ((ω -Pentadecalactone), PDL) 的均聚物和无规共聚物, 同样采用硫醇-烯交联反应制备了一系列规整和无

规的共聚物网络,通过调整 CL 和 PDL 的比例,研究了聚合物网络有应力和无应力下的 2W-SME。[PCL-P(CL-co-PDL)_{1:2}]_{2:1} (数字代表两单体的摩尔比,例如 P(CL-co-PDL)_{1:2} 表示 CL 和 PDL 单体摩尔比例为 1:2)体系在 65 °C 时无应力下的收缩应变和伸长应变达到最大值,分别为 21.6% 和 11.5%。值得注意的是,此项工作是首次采用无规共聚结晶单元制备 2W-SMP,而且其无应力下的可逆转变温度可在较大的范围(52~92 °C)内调节,使用生物酶作催化剂有利于扩大 2W-SMP 在生物医药领域的应用。Fan 等^[40]利用单一交联剂三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)和两步交联方法将 SBS 与聚己内酯基聚氨酯(Polyurethane, PU)共混交联,共混体系具有紧密连接的微相分离的海-岛结构,SBS 为分散相,PU 为连续相。PU 中的 PCL 结晶相提供可逆转变,SBS 提供形状回复的内部驱动力。第一步交联过程 PU 网络在 60 °C 拉伸至 500% 应变,降温至 25 °C 固定预拉伸应变并利用紫外光引发第二步交联。温度在 -20~60 °C 之间经历 7 个循环后,其 2W-SME 趋于稳定,2W-SME 为 8.7%。使用共混的方法和单一交联剂将两相不相容体系进行分步交联,可以为制备无应力下的 2W-SMP 提供更多的可选材料和更加简便的制备方法。

在上面提到的体系中,最常用的网点是基于化学交联的共价键构建的,尽管共价交联的聚合物网络表现出优异的 2W-SME,但因它们通常不可重构、不可回收和再处理困难限制了其应用。使用动态共价键设计聚合物分子结构,则允许共价键在施加一定的外部刺激时被破坏或重新形成。Jin 等^[41]利用 CL 和季戊四醇合成了四臂 PCL,通过硝基肉桂酸的部分末端改性制备了含有光敏基团的 PU,体系中的肉桂酸酯可以在一定波长的紫外光辐照下发生可逆二聚反应形成动态的化学交联。薄膜在 80 °C 拉伸,此时的温度不足以激活热可逆键,维持相同温度和预拉伸力的同时,薄膜暴露于波长为 312 nm 的紫外光下引发肉桂酸酯二聚反应,将预拉伸的分子链固定在新形成的网络中。可逆应变随着硝基肉桂酸酯基团与起始末端羟基基团之间的比例的(R_c)增加而提高,当 R_c 为 0.47 时,2W-SME 到达最大约 40%;预拉伸应变的增大使得可逆应变提高,预拉伸应变超过 400% 时,2W-SME 趋于平衡为 40%。不同于一般的化学交联结晶聚合物体系,光可逆化学键的引入在保持交联密度的同时,一定程度上提高了分子链的结晶能力,增加了可逆应变量。

动态交联网络的引入和先成型后交联的策略,突破了传统先交联的限制,可以改善多数半结晶聚合物网络交联后难以加工的不足,为交联结晶聚合物制备 2W-SMP 提供了新的途径。

分步交联结晶聚合物首先需要制备交联结晶聚合物,然后在拉伸状态下对交联结晶聚合物进行赋形,之后进行第二步交联反应。分步交联反应可以是热引发和紫外光引发联合作用,或者只采用紫外光引发通过控制时间进行不同程度的交联反应,第二步交联反应通常采用紫外光引发以便于基体处于低温时维持拉伸赋形的稳定性。互穿网络、共混和共聚等常用的改性方法均可以用来制备分步交联结晶聚合物,不同于互穿网络结构,共混和共聚存在明显的相分离现象。化学交联将不同功能的两组分通过化学键的作用连接,拉伸赋形后的交联结晶组分在转变温度以上热收缩,压缩的弹性体网络提供回复力。动态化学键的引入,可赋予交联结构具有刺激响应的特性,这将使其同时具备热塑性和热固性材料的优势,不仅改善了成型和加工性能,而且可以赋予 2W-SMP 更加复杂的临时形状。需要关注的是,分步交联过程拉伸应变、交联密度和结晶组分含量对 2W-SME 的综合作用。

3 物理交联结晶聚合物

物理交联结晶聚合物是依靠结晶聚合物共聚体系中结晶尺寸和熔融结晶行为的差异实现 2W-SME。熔融温度较高的晶体作为物理交联点,而较低温度的结晶与熔融则作为可逆转变相。无永久性的化学交联,结晶聚合物可以多次成型加工,这将有利于拓宽无应力 2W-SMP 的应用。

Gao 等^[42]报道了无化学交联的热塑性乙烯/1-辛烯嵌段共聚物在无应力条件下的双向形状记忆效应。通过调整两共聚单元的比例,共聚物形成了不同尺寸的晶体,短序的乙烯链段(软链段)晶体尺寸较小,而具有较长结晶序列链段(硬链段)具有大的晶体尺寸,熔融转变在 5~95 °C。无应力条件下在 82 °C 赋形并在 5 °C 时固定临时形状,分别升温至 50、60 °C 和 70 °C,2W-SME 分别为 2.2%、2.8% 和 3.0%。上述研究表明,链状微结构的热塑性乙烯/1-辛烯二嵌段共聚物不仅具有传统的单向多重形记忆效应,而且在应力或无应力下具有 2W-SME。增加硬链段的含量,由于其高结晶度而在低温下提供高固定性;而高的软链段含量具有高弹性,为共聚物提供高回复性。因此,他们通过设计硬链段和软链

段的长度和比例来改变链状微结构,调节嵌段共聚物的形状记忆性能,并提出无化学交联的二嵌段共聚物的2W-SME是由其宽晶体尺寸分布和取向结晶诱导形成的。此种方法更明显的优势在于热塑性聚合物易于成型加工和赋形。Lu等^[43]系统地研究了商用离聚物聚(乙烯-共聚-甲基丙烯酸)单向多重形状记忆效应和可调节的2W-SME。无应力下的2W-SME温度范围为25~77℃,预赋形的应变分别为204%、150%和106%,经过多次循环测试后,可逆应变分别为6.7%、3.9%和3.4%。通过改变应力,应变和温度,系统的比较了三者对形状记忆性能的影响,结果表明经历过大的应力-应变历史后,在较小的应力条件下依然可以表现出2W-SME。结合热性能和晶体结构分析,提出了离聚物宽的熔融范围与多尺寸结晶是驱动其实现2W-SME的内在机制。但物理交联的结晶聚合物的2W-SME明显低于化学交联的结晶聚合物,并且需要两相结晶结构的结晶行为有很大的差异。虽然加工成型较为便捷,但材料的合成过程却相对繁琐,这也就限制了2W-SMP的制备与应用。

4 展 望

尽管无应力条件下2W-SMP复合材料的制备拓宽了2W-SMP应用领域,但为满足不同领域的应用需求仍需要深入的研究。第一,从分子结构设计角度,开发可控2W-SME,包括热转变温度、可逆应变和可逆应变回复率的控制,构建与2W-SMP有关的可逆形状记忆的本构方程。第二,无应力2W-SMP功能改性方面仍存在很大的发展空间,引入功能性材料改善无应力2W-SMP的力学性能、双向形状记忆性能和磁场等响应特性。最后,选择更加精准高效的成型加工工艺制备出多种成型形态和结构的无应力2W-SMP。目前薄膜材料居多,开发满足更多的领域应用则需要完善分子结构设计和功能改性等方面的理论研究。例如:a)在生物医药领域的应用更加注重材料的生物相容性以及人体体温附近能够实现可逆形变,并且选择满足人体复杂生物环境的无应力2W-SMP,开发良好生物相容性的磁场响应2W-SMP;b)在航空航天领域的应用需要更加准确的形状固定和可逆回复过程,并满足一定的力学性能和严苛的空间外部环境;c)柔性传感器和驱动器需要2W-SMP能够实现多样和复杂的可逆形状变化、可调节转变温度和远程刺激响应等特点。笔者坚信,随着研究的不断深入,将开发出综合性能

优良和驱动方式多元的无应力2W-SMP,以拓宽其在生物医药、柔性传感器和航空航天等领域的应用。

参考文献:

- [1] Hu J L, Zhu Y, Huang H H, et al. Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(12): 1720-1763.
- [2] Zhao Q, Qi H J, Xie T. Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 49: 79-120.
- [3] Dong Y B, Ni Q Q, Fu Y Q. Preparation and characterization of water-borne epoxy shape memory composites containing silica[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 72(16): 1-10.
- [4] 王恩亮,董余兵. 形状记忆聚合物复合材料研究进展[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(1): 19-24.
- [5] Dong Y B, Qian C, Lu J, et al. Clay montmorillonite-poly(E-caprolactone) electrospun microfiber/epoxy composites with triple shape memory effect[J]. Pigment & Resin Technology, 2018, 47(1): 29-37.
- [6] Lu J, Arsalan A, Dong Y B, et al. Shape memory effect and recovery stress property of carbon nanotube/waterborne epoxy nanocomposites investigated via TMA[J]. Polymer Testing, 2017, 59: 462-469.
- [7] 全琼瑛,胡金莲,吕晶,等. 纺织用形状记忆材料的应用开发[J]. 纺织导报, 2012(4): 99-101.
- [8] Safranski D L, Smith K E, Gall K. Mechanical requirements of shape-memory polymers in biomedical devices[J]. Polymer Reviews, 2013, 53(1): 76-91.
- [9] 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.
- [10] Liu Y J, Du H Y, Liu L W, et al. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: A review [J]. Smart Materials and Structures, 2014, 23(2): 1-22.
- [11] 刘立武,赵伟,兰鑫,等. 智能软聚合物及其航空航天领域应用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(5): 1-17.
- [12] Li J J, Rodgers W R, Xie T. Semi-crystalline two-way shape memory elastomer[J]. Polymer, 2011, 52(23): 5320-5325.
- [13] Lee A Y, An J, Chua C K. Two-way 4D printing: A review on the reversibility of 3D-printed shape memory materials[J]. Engineering, 2017, 3(5): 663-674.
- [14] 魏洪秋,万雪,刘彦菊,等. 4D打印形状记忆聚合物

- 材料的研究现状与应用前景[J]. 中国科学: 技术科学, 2018, 48(1): 2-16.
- [15] Yang Q X, Fan J Z, Li G Q. Artificial muscles made of chiral two-way shape memory polymer fibers [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(18): 3701-3705.
- [16] Zhang L D, Qiu X X, Yuan Y H, et al. Humidity- and sunlight-driven motion of a chemically bonded polymer bilayer with programmable surface patterns[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9 (47): 41599-41606.
- [17] Dong Y B, Zhu Y F, Chen S J, et al. Epoxy system with two-way shape memory effect under isostress condition[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(12): 3181-3185.
- [18] Tippets C A, Li Q X, Fu Y L, et al. Dynamic optical gratings accessed by reversible shape memory[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (26): 14288-14293.
- [19] 郑宁, 黄银, 赵骞, 等. 面向柔性电子的形状记忆聚合物[J]. 中国科学:物理学 力学 天文学, 2016, 46(4): 8-17
- [20] Qian C, Zhu Y F, Dong Y B, et al. Vapor-grown carbon nanofiber/poly (ethylene-Co-vinyl acetate) composites with electrical-active two-way shape memory behavior[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2017, 28(19): 2749-2756.
- [21] Brömmel F, Kramer D, Finkelmann H. Preparation of Liquid Crystalline Elastomers [M]. *Liquid Crystal Elastomers: Materials and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012: 1-48.
- [22] Ohm C, Brehmer M, Zentel R. Liquid crystalline elastomers as actuators and sensors [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(31): 3366-3387.
- [23] Chung T, Romo-Uribe A, Mather P T. Two-way reversible shape memory in a semicrystalline network [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(1): 184-192.
- [24] Pandini S, Passera S, Messori M, et al. Two-way reversible shape memory behaviour of crosslinked poly (ϵ -caprolactone) [J]. *Polymer*, 2012, 53 (9): 1915-1924.
- [25] Chen S J, Hu J L, Zhuo H T, et al. Two-way shape memory effect in polymer laminates [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(25): 4088-4090.
- [26] Tamagawa H. Thermo-responsive two-way shape changeable polymeric laminate[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(6): 749-751.
- [27] Westbrook K K, Mather P T, Parakh V, et al. Two-way reversible shape memory effects in a free-standing polymer composite [J]. *Smart Materials and Structures*, 2011, 20(6): 065010.
- [28] Kang T H, Lee J M, Yu W R, et al. Two-way actuation behavior of shape memory polymer/elastomer core/shell composites [J]. *Smart Materials and Structures*, 2012, 21(3): 035028.
- [29] Chen S J, Yang S X, Li Z Y, et al. Electroactive two-way shape memory polymer laminates [J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(3): 439-444.
- [30] Behl M, Kratz K, Zotzmann J, et al. Reversible bidirectional shape-memory polymers [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(32): 4466-4469.
- [31] Zhou J, Turner S A, Brosnan S M, et al. Shapeshifting: Reversible shape memory in semicrystalline elastomers[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(5): 1768-1776.
- [32] Saatchi M, Behl M, Nöchel U, et al. Copolymer networks from oligo (ϵ -caprolactone) and n-butyl acrylate enable a reversible bidirectional shape-memory effect at human body temperature[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(10): 880-884.
- [33] Yang G, Liu X Y, Tok A I Y, et al. Body temperature-responsive two-way and moisture-responsive one-way shape memory behaviors of poly (ethylene glycol)-based networks [J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(25): 3833-3840.
- [34] Qian C, Dong Y B, Zhu Y F, et al. Two-way shape memory behavior of semi-crystalline elastomer under stress-free condition [J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(8): 085023.
- [35] Fan J, Li G. High performance and tunable artificial muscle based on two-way shape memory polymer[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(2):1127-1136.
- [36] Wu Y, Hu J, Han J, et al. Two-way shape memory polymer with “ switch-spring ” composition by interpenetrating polymer network [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 18816-18822.
- [37] Meng Y, Jiang J S, Anthamatten M. Shape actuation via internal stress-induced crystallization of dual-cure networks[J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4 (1): 115-118.
- [38] Wang L, Liu W, Guo L X, et al. A room-temperature two-stage thiolene photoaddition approach towards monodomain liquid crystalline elastomers[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(8): 1364-1370.
- [39] Wang K J, Jia Y G, Zhu X X. Two-way reversible shape memory polymers made of cross-linked cocrystallizable random copolymers with tunable

actuation temperatures[J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (21): 8570-8579.

[40] Fan L F, Rong M Z, Zhang M Q, et al. A facile approach toward scalable fabrication of reversible shape-memory polymers with bonded elastomer microphases as internal stress provider [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, 38 (16): 1700124.

[41] Jin B J, Song H J, Jiang R Q, et al. Programming a crystalline shape memory polymer network with thermo- and photo-reversible bonds toward a single-component soft robot[J]. *Science Advances*, 2018, 4 (1): eaao3865.

[42] Gao Y, Liu W F, Zhu S P. Polyolefin thermoplastics for multiple shape and reversible shape memory[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (5): 4882-4889.

[43] Lu L, Li G Q. One-way multishape-memory effect and tunable two-way shape memory effect of ionomer poly (ethylene-Co-methacrylic acid) [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(23): 14812-14823.

(责任编辑:唐志荣)