

形状记忆聚合物复合材料研究进展

王恩亮,董余兵

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘 要:形状记忆聚合物(Shape memory polymer, SMP)具有超高的形状回复率、形状记忆转变温度易调节、易赋形、密度小和成本低等优点,近年来受到广泛关注。但因力学性能较差、响应方式单一等不足,严重制约了它的应用。通过复合功能性填料可有效改善 SMP 的力学性能、形状记忆性能、导电和导热性能、丰富 SMP 响应方式,以满足应用需要。介绍形状记忆聚合物复合材料(Shape memory polymer composite, SMPC)近些年的研究进展,从填料对 SMP 力学性能及响应方式的影响角度分别对力学增强型 SMPC、电致型 SMPC、磁致型 SMPC 和生物功能型 SMPC 进行论述,分析 SMPC 的应用前景及面临的挑战。

关键词:形状记忆聚合物;功能填料;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 (2018) 01-0031-06

0 引 言

形状记忆材料(Shape memory material, SMM)是一种非常重要的智能材料,能感知外界环境变化(如温度、电、光、磁、溶剂和 pH 等)的刺激,并对刺激作出响应,使得自身的状态参数(如形状、应力和应变等)发生变化,回复到起初设定的状态^[1]。形状记忆聚合物(Shape memory polymer, SMP)与其他的 SMM 相比(如形状记忆合金、形状记忆陶瓷等)具有形状回复率大、响应温度低、成本低、加工成型性能优异和易于改性等优点,在汽车、电子、化工、包装、日用品、航空航天和医疗器械等领域具有非常广泛的应用前景^[1-2]。但 SMP 仍然存在许多不足之处,例如:力学性能较差、形状回复应力小和响应方式单一(目前多数 SMP 的响应方式为热致型),这些不足极大地限制它的应用。SMP 通过复合改性得到的形状记忆高分子复合材料(Shape memory polymer composites, SMPC)通常具有优异的形状记忆性能、力学性能和电学性能,且可实现 SMP 响应方式的多元化,如电、磁和光响应^[3]。

本文从填料对 SMP 力学性能、形状记忆性能及响应方式的影响角度分别对力学增强型 SMPC、电致型 SMPC、磁致型 SMPC 和生物功能型 SMPC 的研究进展、应用前景和面临的问题进行论述。

1 力学增强型 SMPC

SMP 力学性能普遍较差,研究发现添加石墨烯、氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)、碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)、气相生长碳纤维(Vapour-grown carbon fiber, VGCF)、碳化硅、二氧化硅和氧化铝等功能填料可有效改善 SMP 的力学性能^[4]。石墨烯因其具有超高的强度、导电与导热系数等诸多优异的物理性能,是一种优良的功能填料。GO 作为一种石墨烯的衍生物,其表面具有很多极性基团,易于分散在水相和极性溶剂中,为制备结构均一、性能优异 SMPC 创造良好的材料环境。研究发现通过添加 GO 制备得到的石墨烯 SMPC,其力学性能得到显著的提高^[5]。Wan 等^[6]将环氧树脂(Epoxy, EP)接枝到经双酚 A 处理后的 GO 上制备一种以 EP 为基体的 SMPC,与纯的 EP 相比,当 GO 的质量分数

收稿日期:2017-06-19 网络出版日期:2017-12-11

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:王恩亮(1993-),男,河南信阳人,硕士研究生,主要从事形状记忆聚合物复合材料方面研究。

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

为 0.25% 时, GO/EP SMPC 的拉伸模量和强度分别提高 13% 和 75%。Tan 等^[7]把 GO 掺杂到形状记忆聚氨酯(Shape memory polyurethane, SMPU)后, SMPU 的力学性能、表面润湿性和热稳定性都得到改善, 当 GO 质量分数为 4% 时, 热收缩率低至 $4.7\% \pm 0.3\%$, 形状固定率和形状回复率分别达到 92.1% 和 95.6%。Zhang 等^[8]用水合肼还原经硅烷偶联剂 KH-550 处理后的 GO, 得到功能化的还原氧化石墨烯(Funtional graphene, FG), 并采用原位聚合的方法制备 FG/PU/EP SMPC, 有效提高 SMPC 的力学性能, 其热分解温度提高 50 °C; 而且该 SMPC 具有电响应性能, 在 85 V 的外接电压下 5 s 内形状回复率可达 96%, 随着 FG 质量分数的增加, 形状回复率有所降低, 这可能是由于过量的 FG 阻碍 PU-EP 高分子链段的运动。石墨烯由于层间范德华力, 极易出现团聚的现象^[5], 为解决石墨烯不易分散的问题, Yoonessi 等^[9]合成易溶于 N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidone, NMP)的胺化石墨烯, 并通过溶液混合的方法制备改性石墨烯/聚酰亚胺 SMPC, 其储能模量随改性石墨烯的增加而增大, 且同比例掺杂时, 掺杂胺化石墨烯的 SMPC 比掺杂石墨烯的 SMPC 高出 25% 左右。

在改善 SMP 力学性能方面, CNT 也是一种优良的填料, Dong 等^[10]以 EP 为基体, CNT 为填料采用热压成型法制备 CNT/EP SMPC, CNT 有效改善了 EP 的强度和模量。但由于 CNT 极难分散于水和多数有机溶剂中, 因此 CNT/SMP 制备的关键在于能否将 CNT 均匀地分散到聚合物基质中。Liang 等^[11]发现 CNT 在石墨烯纳米片(Graphene nanoplatelets, GNP)的作用下可均匀分散在四氢呋喃中, 认为 GNP 在体系内作为两亲性表面活性剂有助于 CNT 的分散。Guo 等^[12]用短切碳纤维与氧化铝来增强塑性聚酰亚胺, 经硝酸处理后的短切碳纤维表面生成了大量可与聚酰亚胺链接的功能基团, 少量的纳米氧化铝粒子在碳纤维和聚酰亚胺链接处形成“纳米桥”进一步增强两者间的结合力, 当短切碳纤维质量分数为 7wt% 时, 氧化铝质量分数为 1% 时, 该 SMPC 的力学性能增强效果最为显著。通常, 添加碳素填料(如 CNT、石墨烯)改善 SMP 力学性能的同时可以有效改善它的导热性能, 从而提高 SMP 的热响应速度^[13]。Hyungu 等^[14]利用 GO 极好的表面润湿性将 EP 浸润至 GO/CNT 膜中制备 GO/CNT/EP SMPC, 一维 CNT 与二维 GO 形成三维导热通路, 从而显著地提高 EP 的导热性能, 使 GO/

CNT/EP SMPC 能够快速地响应热刺激。Ding 等^[15]将硅烷偶联剂处理后的 VGCF 复合 EP 制备 VGCF/EP SMPC, 与纯的 EP 相比, 硅烷偶联剂质量分数为 0.2% 时 VGCF/EP SMPC 的玻璃化转变温度(T_g)提高了 70.8%, 且 SMPC 热响应速度也得到明显提高。

研究发现经硅烷偶联剂(如 KH-550)处理后的硅质填料表面会形成较多的活性基团(如羟基), 有利于硅粒子与聚合物的表面结合^[16]。Dong 等^[17]以 KH-550 为二氧化硅的表面处理剂, 复合 EP 以提高 EP 的力学性能和形状记忆性能, 但由于二氧化硅的团聚的问题, 当质量分数超过 1.5% 时, 材料的力学性能开始降低。Li 等^[18]通过控制纳米二氧化硅含量使二氧化硅/EP SMPC 具备不同的 T_g , 复合双层不同 T_g 的 SMPC 具有三重形状记忆效应。Yang 等^[19]等采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅/聚酰亚胺 SMPC, 在聚酰亚胺合成的过程中将二氧化硅接枝到聚酰亚胺分子链中形成稳定的二氧化硅/聚酰亚胺网络结构, 与纯的聚酰亚胺相比, 该 SMPC 的拉伸强度提高了 20% 左右, 形状固定率从 92% 升至 98%。硅藻土的成分主要为二氧化硅、三氧化二铝以及其它氧化物, 因为其表面存在大量羟基, 可以很好的与聚合物结合, Park 等^[20]以 PU 为基体制备的硅藻土/PU SMPC 具有优异的力学性能。Ko 等^[21]在聚己内酯(Polycaprolactone, PCL)纳米纤维束表面涂覆一层硅酮树脂, 然后进行退火处理提高材料的结晶度, 其力学性能得到显著提高, 提升该材料在航空工业、生物医药和智能材料方面的应用潜力。

除上述填料之外, 还有许多可用来改善 SMP 力学性能的填料, 如碳化硅、黏土、笼型聚倍半硅氧烷^[22-24]等。SMPC 不仅继承传统 SMP 优良形状记忆效应, 而且克服传统 SMP 力学性能差、刚度低、形状回复应力小的不足^[25]。但填料的添加在一定程度上会降低形状回复率和形状回复速率, 因此, 仍需对填料与 SMP 的匹配性及界面性能进行系统研究, 深入探索填料对 SMPC 的力学性能和形状记忆性能的影响^[26]。

2 电致型 SMPC

电致 SMPC 是由于电阻生热从而触发形状记忆过程, 属于间接热响应, 与直接热响应相比具有使用方便、受热均匀和远程可控等诸多优点, 同时多数导电填料也能提高 SMPC 的导热系数, 使其能够更快速地响应外界刺激^[22]。常规的导电填料也适用

于 SMPC,如炭黑(Carbon black,CB)、CNT、镍粉、石墨烯以及短切碳纤维等。Dong 等^[27]以叔丁醇为发泡剂制备 CNT/EP 导电泡沫,该泡沫的电导率 ν 相比 EP 泡沫提高了十个数量级(如图 1 所示),且具有良好的形状记忆效应。Qi 等^[28]以 CNT 为导电填料,通过熔融混合方法将聚丙烯碳酸酯(Polypropylene carbonate,PPC)和聚乳酸(Polylacticacid,PLA)混合均匀制备 CNT/PCL/PLA SMPC,CNT 的添加不但提高 CNT/PCL/PLA SMPC 的形状回复应力,降低材料的导电渗滤阈值,且赋予该 SMPC 优异的电致形状回复性能:施加 30 V 的电压,材料在 30 s 内的形状回复率可达 97%。Zhou 等^[29]分别以 EP 为基体,多孔 PU 为骨架,石墨烯和 CNT 为导电填料制备一种三维形状记忆泡沫。Wang 等^[30]在 EP 表面涂覆一层还原氧化石墨烯薄膜(Reduced graphene oxide paper, RGOP)制备 RGOP/EP SMPC,其电致形状记忆过程是通过 RGOP 发热实现的:在形状回复过程中,具有优异导热性能的 RGOP 能够快速传递热量使材料可以迅速响应电刺激,并回复至初始形状:施加 6 V 的电压该 SMPC 在 5 s 内的形状回复率可接近 100%,且可通过改变 RGOP 的质量分数和外加电压的大小来调节形状回复过程,实现了形状记忆材料的智能调控。Luo 等^[31]将银纳米线(Argentum nanowire, AgNW)嵌入到 SMPU 得到具有导电网络的 AgNW/SMPU 复合材料,AgNW 在 SMPU 表面形成一层导电夹层,嵌入 SMPU 中的 AgNW 为电子的移动提供路径,且此 SMPC 有较好的韧性,在柔性电极和传感器材料方面有极大的应用潜力。CB 是一种无定形碳,具有超高的表面积,容易形成网络空间通道,有利于在聚合物中形成链式导电结构,是种比较常见的导电填料^[32-33]。Wang 等^[34]与 Wang 等^[35]分别以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和低密度聚乙烯(Polyethylene, PE)、交联 PE 为 SMP 基体,与 CB 复合制备 SMPC,两种 SMPC 均具有良好的电致形状记忆效应。再者,CB 粒子活性表面可与聚合物分子链结合形成交联网状结构,有效提高 CB/PE SMPC 力学性能,但是,过量 CB 的添加形成了过多的交联点,阻碍分子链段的运动,导致形状回复率的下降^[33]。

虽然电致型 SMPC 近些年得到飞速发展,但依然存在不足之处,如:电致型 SMPC 一般属于间接热驱动型,过量的导电填料会对 SMP 的形状记忆性能造成不可忽视的影响;碳纤维(Carbon fiber, CF)填充 SMPC 具有优异的力学性能和电学性能,

但其形变回复率较低,并且在大形变过程中,由于受到 CF 微观弯曲的影响,CF 和 SMP 基体间可能会发生剥离,影响材料的实际应用^[26]。因此,还有待进一步研究电致型 SMPC 的材料结构与导电性能、形状记忆性能之间的相互关系。

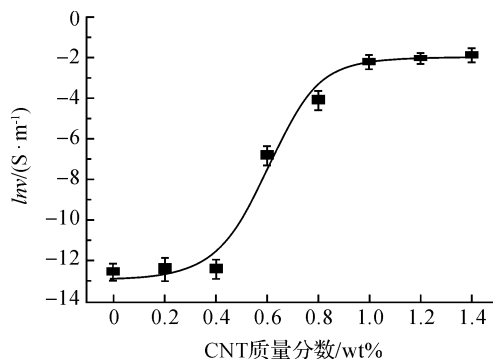


图 1 CNT 质量分数对 CNT/EP SMPC 导电性能的影响^[27]

3 磁致型 SMPC

热致型 SMPC 最具有代表性,研究最为广泛。然而,在一些不方便直接加热的情况下,如人体内部,是很难直接加热达到形状回复功能,另外,还可能对人体造成伤害^[36]。因此,科学家开发一种间接加热(非接触式的磁场诱导加热^[37])的方式达到形状回复的目的。 Fe_3O_4 具有良好的生物相容性、无毒、易大规模合成、磁性强、容易控制,是最常采用的磁性粒子材料^[38]。有大量研究报道,磁性粒子与 SMP 共混制备的磁致 SMPC,有望在生物医学工程等领域得到应用^[39]。Zhang 等^[40]合成的 Fe_3O_4 /全氟磺酸树脂薄膜具备磁致形状记忆性能,可以通过改变外加磁场调节形状记忆过程,但随着 Fe_3O_4 质量分数的增加,薄膜的拉伸强度增加,而断裂伸长率骤减,可能是由于 Fe_3O_4 的添加降低聚合物基体的连续性。PLA 改性 Fe_3O_4 可有效改善 Fe_3O_4 与聚合物间的结合,克服 Fe_3O_4 的添加给 PLA 力学性能造成的负面影响^[38]。由于 PCL 分子链中含有非极性亚甲基和极性酯基,具有良好的柔韧性,交联处理后的 PCL 的形状回复率达到 95%,它在导管支架、手术缝合线、药物输送等方面拥有极大的应用潜力。Yu 等^[41]先制得均匀分散的 Fe_3O_4 /BPO/PCL 混合物,然后通过热压成型制备磁致 Fe_3O_4 /PCL SMPC,磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的添加使该 SMPC 具有很好的磁致形状记忆效应,通过交流磁场诱导磁性粒子发生磁滞损耗产热完成形状回复,并可通过调整磁场强度控制形状记忆过程。Lee 等^[42]以氰化甲烷为溶剂将 Fe_3O_4 纳米颗粒分散到 RGO 表面,

在微波辐射的作用下形成一种 3D 网状的 RGO- Fe_3O_4 结构,再与 SMPU 混合制备 RGO/ Fe_3O_4 /SMPU SMPC 具备优异的磁响应形状记忆性能,同时力学性能也得到改善(如图 2 所示),拓宽 PU 在纺织工业、能量收集和生物医药装置方面的应用。

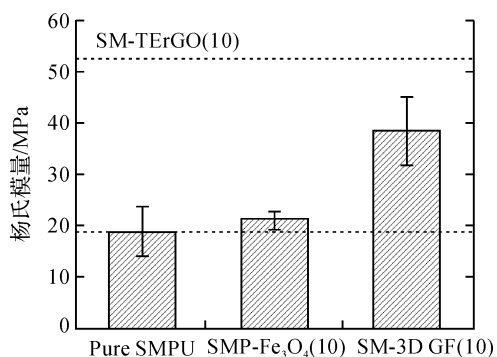


图2 纯 SMPU、SMPU- Fe_3O_4 (10 wt%)与 SMPU-3D G-F(10 wt%)的力学性能^[42]

但磁致 SMPC 可控性低、产热效率差、形状回复速率小等^[25]。因此,如何提高 SMPC 调控性、产热效率和形状回复速率,实现降低磁场强度和频率的同时不降低响应速度将是今后研究的重点问题^[43]。

4 生物功能型 SMPC

SMPC 因其独特的形状记忆性能在生物医学领域,如外科手术、泌尿系统、心血管支架、神经电极、韧带固定和骨组织工程等方面具有十分重要的应用前景^[43-44]。SMPC 拥有其它生物医用材料不能实现的功能,如形状展开、形状回复、形状自适应等,通过对 SMP 原料的合理选择及适当改性,在保持原有形状记忆性能的前提下,获得生物亲和性良好的 SMPC,可以满足新型外科手术、新型医疗器械对材料特殊功能的要求^[35]。同时 SMPC 可以根据需要通过结构设计灵活调整其形状记忆性能、力学性能,同时具有良好的生物相容性和生物降解性能^[45]。Bai 等^[46]通过两步法合成以乙基纤维素(Ethyl cellulose, EC)为骨架的 EC/SMP 复合材料,EC 出色的力学强度有效改善 EC/SMP 复合材料的力学性能,其拉伸模量从 104.9 MPa 提高至 373.4 MPa,拉伸强度从 155.4 MPa 提高至 323.6 MPa,且断裂伸长率在 621%以上,该 SMPC 在植入手术器件方面表现出巨大的应用前景。Zheng 等^[47]通过熔融共混的方法将生物相容性良好的 PPC 与 PCL 均匀混合,制备具有形状记忆功能的 PPC/PCL SMPC,当 PCL 体积分数为 25%时,材料的形状回复率和固定率均得到有效提高,尤其是形状回复率同纯的

PPC、PCL 相比分别提升 24.1%和 50%,在 37 °C 左右可实现形状回复,PPC/PCL SMPC 在人造器官方面有较大的应用潜力。基于生物功能型 SMPC 兼有良好的生物相容性和形状记忆性能,科研工作者构建一种普遍用于药物缓释的模型^[39]:将材料加工成一端呈花瓣状的胶囊,将药物放入胶囊内,加热材料至 T_g 以上施加外力使花瓣状胶囊合闭密封,在低温下固定形状。通过手术将载有药物的胶囊植入到人体特定的部位,在体温的驱动下发生形状回复(胶囊起初呈花瓣状的一端打开)完成药物的释放。针对某些皮肤不能承受较大压力的患者,普通医用压力服饰与一种间歇压力治疗设备结合使用可有效减轻患者因压力带来的不适感,但这种间歇性压力治疗设备只能在静态下使用。由 SMP 纤维制成的医用压力绷带同时拥有普通医用压力服饰和间歇性压力治疗设备的两种压力模式,病人穿戴时可以自由活动^[41]。

生物功能型 SMPC 在生物医药领域有重要的应用价值,但目前关于这方面的研究仍处于初级阶段,许多问题亟待解决。例如,如何使 SMPC 具有良好的生物相容性的同时仍拥有稳定的形状记忆性能?如何使材料在人体内复杂的环境下仍然保持良好的稳定性?如何精准地调控形状回复过程?

5 展望

SMPC 的种类、响应方式、加工工艺、应用领域都更为丰富、更为先进、更为广阔,但在实际应用中仍然存在诸多不足,如 SMPC 的可控性较差、形变回复精准度不高、力学或电学性能提升同时往往会导致形状记忆性能的变差、对外界刺激的响应不够敏感、大多数的 SMPC 都是直接或间接热响应。因此,在 SMP 分子设计、SMPC 的改性与应用等方面仍有许多重要工作可做。笔者相信,随着研究的继续深入,开发出力学性能优良、响应方式多元的 SMPC,用于电子器件、航空航天和生物医药等领域,以满足人类社会发展的需要指日可待。

参考文献:

- [1] Li X, Serpe M J. Understanding the shape memory behavior of self-bending materials and their use as sensors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26 (19): 3282-3290.
- [2] 赵伟,刘立武,等.形状记忆聚合物复合材料在空间可展结构中的应用研究[J]. *载人航天*, 2016, (5): 594-601.
- [3] Zhao Q, Qi H, Xie T. Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and

- mechanistic understanding [J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 49(50): 79-120.
- [4] Wang W, Liu Y, Leng J. Recent developments in shape memory polymer nanocomposites: Actuation methods and mechanisms[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 320(23): 38-52.
- [5] Qi X, Yao X, Deng S, et al. Water-induced shape memory effect of graphene oxide reinforced polyvinyl alcohol nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(7): 2240-2249.
- [6] Wany J, Tang L C, Gong L X, et al. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties[J]. *Carbon*, 2014, 69(50): 467-480.
- [7] Tan L, Gan L, Hu J, et al. Functional shape memory composite nanofibers with graphene oxide filler [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 76(23): 115-123.
- [8] Zhang L, Jiao H, Jiu H, et al. Thermal, mechanical and electrical properties of polyurethane/(3-aminopropyl) triethoxysilane functionalized graphene/epoxy resin interpenetrating shape memory polymer composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 90(7): 286-295.
- [9] Yoonessi M, Shi Y, Scheiman D A, et al. Graphene polyimide nanocomposites; thermal, mechanical, and high temperature shape memory effects[J]. *Acs Nano*, 2012, 6(9): 7644-7655.
- [10] Dong Y, Ni Q Q, Li L, et al. Novel vapor-grown carbon nanofiber/epoxy shape memory nanocomposites prepared via latex technology[J]. *Materials Letters*, 2014, 132(25): 206-209.
- [11] Yue L, Pircheraghi G, Monemains A, et al. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets dispersion and synergy effects [J]. *Carbon*, 2014, 78(21): 268-278.
- [12] Guo J, Wang Z, Tong L, et al. Effects of short carbon fibres and nanoparticles on mechanical, thermal and shape memory properties of SMP hybrid nanocomposites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 90(18): 152-159.
- [13] Yue L, Pircheraghi G, Monemain S A, et al. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets dispersion and synergy effects [J]. *Carbon*, 2014, 78(21): 268-278.
- [14] Im H, Kim J. Thermal conductivity of a graphene oxide-carbon nanotube hybrid/epoxy composite [J]. *Carbon*, 2012, 50(15): 5429-5440.
- [15] Ding J, Zhu Y, Fu Y. Preparation and properties of silanized vapor-grown carbon nanofibers/epoxy shape memory nanocomposites [J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(2): 412-417.
- [16] Lin H, Yan H, Liu B, et al. The influence of KH-550 on properties of ammonium polyphosphate and polypropylene flame retardant composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(7): 1382-1388.
- [17] Dong Y, Ni Q Q, Fu Y. 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.
- [18] Li X, Zhu Y, Dong Y, et al. Epoxy resin composite bilayers with tripleshape memory effect [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2(19): 475316-475323.
- [19] Yang Z, Wang Q, Bai Y, et al. AO-resistant shape memory polyimide/silica composites with excellent thermal stability and mechanical properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(89): 72971-72980.
- [20] Park J S, Chuang Y C, Lee S D, et al. Shape memory effects of polyurethane block copolymers cross-linked by celite [J]. *Fibers and Polymers*, 2008, 9(6): 661-666.
- [21] Ko Y I, Lee Y, Devarayan K, et al. Annealing effects on mechanical properties and shape memory behaviors of silicone coated elastomeric polycaprolactone nanofiber filaments [J]. *Materials Letters*, 2014, 131(13): 128-131.
- [22] Feng X, Zhang G, Zhuo S, et al. Dual responsive shape memory polymer/clay nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 129(16): 53-60.
- [23] Likitaporn C, Mora P, Tiptipakorn S, et al. Recovery stress enhancement in shape memory composites from silicon carbide whisker-filled benzoxazine-epoxy polymer alloy [J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2017, doi.org/10.1177/1045389X17708041.
- [24] Cao Y, Xu S, Li L, et al. Physically cross-linked networks of POSS-capped poly (acrylate amide) s: Synthesis, morphologies, and shape memory behavior [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2017, 55(7): 587-600.
- [25] 冷劲松, 兰鑫, 刘彦菊, 等. 形状记忆聚合物复合材料及其在空间可展开结构中的应用 [J]. *宇航学报*, 2010, 11(4): 950-956.
- [26] Liu T, Zhou T, Yao Y, et al. Stimulus methods of multi-functional shape memory polymer nanocomposites: A review [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 100(13): 20-30.
- [27] Dong Y, Ding J, Wang J, et al. Synthesis and properties of the vapour-grown carbon nanofiber/epoxy shape memory and conductive foams prepared via latex technology [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 76(28): 8-13.
- [28] Qi X, Dong P, Liu Z, et al. Selective localization of multi-walled carbon nanotubes in bicomponent biodegradable polyester blend for rapid electroactive shape memory performance [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 125(24): 38-46.
- [29] Zhou J, Li H, Liu W, et al. A facile method to fabricate polyurethane based graphene foams/epoxy/

- carbon nanotubes composite for electro-active shape memory application[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 91(12):292-300.
- [30] Wang W, Liu D, Liu Y, et al. Electrical actuation properties of reduced graphene oxide paper/epoxy-based shape memory composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 106(17):20-24.
- [31] Luo H, Li Z, Yi G, et al. Temperature sensing of conductive shape memory polymer composites [J]. *Materials Letters*, 2015, 140(16):71-74.
- [32] Huang J C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2002, 21(4):299-313.
- [33] Qi X, Xiu H, Wei Y, et al. Enhanced shape memory property of polylactide/thermoplastic poly (ether) urethane composites via carbon black self-networking induced co-continuous structure[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 139(15):8-16.
- [34] Wang Y, Zhu G, Cui X, et al. Electroactive shape memory effect of radiation cross-linked SBS/LLDPE composites filled with carbon black[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292(9):2311-2317.
- [35] Wang X, Zhao J, Che M, et al. Improved self-healing of polyethylene/carbon black nanocomposites by their shape memory effect [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(5):1467-1474.
- [36] 周卿, 卢洋. 热致形状记忆聚合物研究进展[J]. *橡塑资源利用*, 2010, 23(4):24-29.
- [37] 孙玥, 罗恩, 纪焕中, 等. 形状记忆可吸收支架的制备及其在骨组织应用的体外研究[J]. *中华口腔医学研究杂志(电子版)*, 2016, 13(4):244-249.
- [38] Meng H, Li G. A review of stimuli responsive shape memory polymer composites [J]. *Polymer*, 2013, 54(9):2199-2221.
- [39] 郑曙光, 朱光明, 张磊. 磁致形状记忆聚合物的研究进展[J]. *中国塑料*, 2012, 18(1):12-17.
- [40] Zhang F H, Zhang Z C, Luo C J, et al. Remote, fast actuation of programmable multiple shape memory composites by magnetic fields[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(43):11290-11293.
- [41] Yu X, Zhou S, Zheng X, et al. A biodegradable shapememory nanocomposite with excellent magnetism sensitivity[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(23):235702-235710.
- [42] Lee S H, Jung J H, Oh I K. 3D networked graphene-ferromagnetic hybrids for fast shape memory polymers with enhanced mechanical stiffness and thermal conductivity [J]. *Small*, 2014, 10(19):3880-3886.
- [43] Li W, Liu Y, Leng J. Shape memory polymer nanocomposite with multi-stimuli response and two-way reversible shape memory behavior [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(106):61847-61854.
- [44] 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, 25(3):191-203.
- [45] Wang K, Strandman S, Zhu X X. A mini review: Shape memory polymers for biomedical applications [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2017, 8(46):1-11.
- [46] Bai Y, Jiang C, Wang Q, et al. A novel high mechanical strength shape memory polymer based on ethyl cellulose and polycaprolactone [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(2):522-527.
- [47] Zheng Y, Li Y, Hu X, et al. Biocompatible shape memory blend for self-expandable stents with potential biomedical applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(16):13988-13998.

Research progress of shape memory polymer composites

WANG Enliang, DONG Yubing

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

Abstract: Shape memory polymer(SMP) has attracted wide attention because of its ultrahigh shape recovery rate, easy adjustable shape memory transformation temperature, easy processibility, small density, and low cost. However, the weak mechanical property and single actuation method of the SMP have enormously restricted its various applications. Composite functional fillers can effectively improve the mechanical property, shape memory performance, thermal conductivity and electrical conductivity of SMP, and enrich the SMP's actuation method to meet the various application requirements. The research progress of shape memory polymer composites(SMPC) in recent years is introduced in this paper. The mechanical enhanced SMPC, electrical-active SMPC, magnetic-active SMPC and biofunctional SMPC are discussed respectively from the perspective of effects of the filler on mechanical property and actuation method of SMP. Besides, the application prospect and development challenge of the SMPC are introduced and expounded.

Key words: shape memory polymer; functional filler; composites; research progress

(责任编辑: 廖乾生)