

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.02.009

硫磺对TPI/EVAC复合材料三重形状记忆性能的影响

薛彩红^{1,2}, 梁玉蓉^{1,2,3}, 马瑞泽¹, 温康伊¹, 李瑞江¹, 梁思¹, 张培金¹

(1.中北大学材料科学与工程学院,太原 030051; 2.太原工业学院材料工程系,太原 030008;

3.浙江科普特新材料股份有限公司,浙江宁波 315700)

摘要:为了开发一种低成本、易调控的交联方案以同时提高形状记忆材料的力学和形状记忆性能,本文采用反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)和乙烯-乙酸乙酯共聚物(EVAC)作为基体,通过加入不同含量的硫磺,制备了硫磺交联TPI/EVAC复合材料,探究硫磺含量对复合材料硫化特性及力学、结晶和形状记忆性能的影响。结果表明,随着硫磺含量的增加,复合材料的交联密度和硫化速率指数均得到提高,正硫化时间缩短,而焦化时间在硫磺含量为0.5份时达到最大,表明在该含量下,复合材料可以得到较高的交联密度、生产效率和加工安全性。力学性能、结晶度和形状记忆性能均随硫磺含量增加先升高后降低,在硫磺含量为0.5份时,拉伸强度和断裂伸长率均达到最高,分别为20.7 MPa和482%,结晶度在此时也达到最高,同时展现出最佳的三重形状记忆性能和重复循环稳定性,TPI和EVAC各自对应的形状固定率分别达到97.9%和82.5%,形状恢复率分别达到92.4%和84.2%,经三次循环后,形状恢复率均有所提升。研究表明,硫磺的加入可以通过调控交联网络的形成,解决形状记忆材料难以同时兼顾力学和形状记忆性能的难题,还可以选择性调控复合材料某一组分的熔融温度,为设计具有可调响应温度的多重形状记忆材料提供了新的理论依据。

关键词:反式-1,4-异戊二烯;乙烯-乙酸乙酯共聚物;硫磺;力学性能;结晶性能;三重形状记忆性能

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)02-0062-09

Effects of sulfur on triple shape memory properties of TPI/EVAC composites

XUE Caihong^{1,2}, LIANG Yurong^{1,2,3}, MA Ruize¹, WEN Kangyi¹, LI Ruijiang¹, LIANG Si¹, ZHANG Peijin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, North China University of Technology, Taiyuan 030051, China; 2. Department of Materials Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030008, China; 3. Zhejiang Copter New Materials Co., Ltd., Ningbo 315700, China)

Abstract: To develop a low-cost and easily controllable crosslinking scheme to simultaneously improve the mechanical and shape memory properties of shape memory materials, trans-1,4-polyisoprene (TPI) and ethylene vinyl acetate copolymer (EVAC) were used as the matrix to prepare sulfur crosslinked TPI/EVAC composites by adding different contents of sulfur, and the effects of sulfur contents on the vulcanization characteristics, mechanical properties, crystalline, and shape memory properties of the composites were investigated. The results show that with the increase of sulfur content, the crosslinking density and curing rate index of the composites are improved, and the optimum vulcanization time is shortened, while the scorching time reaches its maximum when the sulfur content is 0.5 phr, indicating that at this content, the composite can achieve higher crosslinking density, production efficiency, and processing safety. The mechanical properties, crystallinity and shape memory properties are firstly increased and then decreased with the increase of sulfur content, and the tensile strength and elongation at break reach the maximum of 20.7 MPa and 482% when the sulfur content is 0.5 phr, the crystallinity also reaches the maximum at this content, and the optimal triple shape memory properties and repeated cycle stability are also demonstrated. The shape fixed rates corresponding to TPI and EVAC reach 97.9% and 82.5% respectively, while the shape recovery rates reach 92.4% and 84.2% respectively. After three cycles, both shape recovery rates show improvement. The research indicates that the incorporation of sulfur can address the challenge of simultaneously achieving both mechanical and shape memory properties in shape memory materials by regulating the formation of crosslinking networks. It can also selectively regulate the melting temperatures of a specific component in composites, providing the new theoretical foundations for designing multi-shape memory materials with tunable response temperatures.

Keywords: trans-1,4-isoprene rubber; ethylene vinyl acetate copolymer; sulfur; mechanical property; crystallinity; triple shape memory property

基金项目: 太原工业学院引进人才科研资助项目(2023KJ019), 宁波工程学院象山研究院科技项目(212412016)

通信作者: 梁玉蓉, 博士, 教授, 从事高分子基纳米复合材料研究

收稿日期: 2025-11-17

引用格式: 薛彩红, 梁玉蓉, 马瑞泽, 等. 硫磺对TPI/EVAC复合材料三重形状记忆性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(2): 62-70.

XUE Caihong, LIANG Yurong, MA Ruize, et al. Effects of sulfur on triple shape memory properties of TPI/EVAC composites[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(2): 62-70.

形状记忆聚合物(SMPs)作为一种热门的智能材料,可以通过外部刺激(如温度、光、电、磁、溶剂等)来记忆永久形状,并且在再刺激后会逐渐恢复原始形状^[1],在生物医学、航空航天工业、智能机器人、智能纺织等领域被广泛应用^[2-5]。其中,热致性SMPs是研究最为广泛的材料^[6],其固定相是通过化学交联或物理结晶形成的稳定网络,用于记忆原始形状,而恢复相是在相同外界刺激(如温度)下可逆变化的相,允许材料变形并锁定临时形状。

SMPs包括交联聚烯烃、聚酯、聚氨酯等类别^[7-9]。反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)是交联聚烯烃材料中被广泛应用的一种,主要被广泛用于制备热致性SMPs^[10],其在室温下为结晶状态,在熔点以上则转变为橡胶形态,其分子结构的规整性高。而TPI只能实现二重形状记忆(即材料能够记忆两个不同的形状,并在特定的温度刺激下实现形状的恢复),其利用材料的可逆相(如结晶)来固定临时形状,同时利用材料中的交联网络来进行形状的恢复,故而TPI常与其他高分子材料混合以达到多重形状记忆效果(指材料能够在多个不同的温度或外部刺激条件下恢复其原始形状的能力,能够记忆两个以上的形状)^[11]。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)是由强极性且非结晶性乙酸乙烯酯单体以及非极性且结晶性乙烯单体在引发剂作用下聚合而形成的一种无规共聚物^[12],其中结晶性乙烯段与TPI链段极性相似,兼容性好^[13]。故将TPI与EVAC共混具有良好的应用前景。

目前,关于TPI/EVAC共混体系的研究多集中于基本力学性能^[14-16],而对交联网络调控及其对形状记忆性能的影响尚不系统。传统研究常采用过氧化二异丙苯(DCP)作为交联剂,但其易生成副产物,且存在工艺可控性差等局限^[17-18]。近年来,虽有研究探索硫磺交联对单一TPI体系结晶与形状记忆性能的调控,但尚未延伸至TPI/EVAC复合体系,更未揭示硫磺交联网络对双相结晶行为的协同作用机制^[19-20]。因此,开发一种低成本、易调控的交联策略,在避免添加增强填料的前提下实现复合材料力学性能与形状记忆性能的平衡,成为该领域需要解决的关键问题。

本研究将硫磺交联体系(含促进剂)引入TPI/EVAC复合材料,通过调控硫磺含量构建可设计的交联网络,系统研究硫磺含量对复合材料硫化特

性、力学性能、结晶行为及形状记忆性能的影响。与单一TPI体系的硫磺交联研究相比,本文重点关注交联网络对TPI与EVAC双相结晶的协同调控机制,探索通过结晶温度区响应实现多重形状记忆功能的潜力。该方法避免了外加填料对形状记忆性能的损害,致力于在力学性能与形状恢复性能之间取得最优平衡。该研究不仅为TPI/EVAC复合材料提供了一种低成本、工艺友好的交联优化方案,更通过阐明硫磺交联网络-双相结晶行为-形状记忆性能之间的构效关系,为设计具有可调响应温度的多重形状记忆材料提供了新的理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TPI:反式结构质量分数不低于97%,青岛第派新材有限公司;

EVAC:乙酸乙烯酯质量分数为18%,熔点(T_m)为80~90 °C,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

硫磺(S):纯度≥99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

氧化锌(ZnO):纯度≥99.7%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

硬脂酸(SA)、促进剂CZ(*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)、防老剂4010NA(*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺):纯度≥99.0%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;

无转子硫化仪:M-3000A,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

平板硫化仪:BP-8170-A,东莞市宝品精密仪器有限公司;

万能拉伸试验机:TCS-2000,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9030A,上海一恒科学仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20,美国TA公司;

X射线衍射(XRD)仪:TD-3700,丹东通达仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA公司。

1.3 TPI/EVAC复合材料的制备

复合材料制备配方为:TPI 65份(质量,下同),EVAC 35份,ZnO 5份,SA 3份,促进剂CZ 1份,防老剂4010NA 2份,硫磺变量(0.25、0.5、0.75、1、1.25份)。首先将转矩流变仪预热至70℃,将TPI和EVAC塑炼均匀,然后依次加入ZnO、SA、促进剂CZ、防老剂4010NA、硫磺,得到混炼胶;静置2h后使用无转子硫化仪测定正硫化时间(t_{90}),然后在平板硫化仪上压制成2mm的片,硫化温度为150℃,硫化压力为15MPa,硫化时间为 t_{90} ;将硫化后的样品在室温下静置16h后备用。在本研究中,将得到的TPI/EVAC交联复合材料命名为T/E-S x ,其中 x 代表硫磺在100份TPI/EVAC中的质量份。

1.4 测试与表征

1.4.1 硫化特性测试

采用无转子硫化仪按照GB/T 16584-1996测试不同硫磺含量的TPI/EVAC复合材料的硫化特性曲线,试验温度为150℃,压力为10MPa,时间为 t_{90} ,根据式(1)计算硫化速率指数 I_{CR} 。

$$I_{CR} = 100/(t_{90} - t_{10}) \quad (1)$$

式中: t_{90} 为复合材料内部交联程度达到90%所需的时间; t_{10} 为复合材料内部交联程度达到10%所需的时间。

此外,利用溶胀试验确定交联密度,取尺寸大约为10mm×3.5mm×2mm的复合材料样品,在常温下,称量样品原来的质量为 M_1 ,并且将样品放到甲苯溶液中静置48h。等48h后取出样品用滤纸吸干样品表面附着的甲苯,立即称量其质量为 M_2 ,重复3次操作,取其平均值。

平衡溶胀度 R_{ES} 按式(2)计算。

$$R_{ES} = \frac{M_2}{M_1} \quad (2)$$

交联密度 μ 按照Flory-Rehner方程[式(3)]计算。

$$\mu = -\frac{\ln(1-V) + V + xV^2}{V_0(V^{1/3} - \frac{V}{2})} \quad (3)$$

式中: V 为交联聚合物溶胀平衡时的体积分数; V_0 为甲苯溶液的摩尔体积(取106.3cm³/mol); x 为橡胶与甲苯的溶剂相互作用参数(取0.393)。

V 按式(4)计算。

$$V = \frac{1}{1 + [(M_2 - M_1)/M_1] \cdot 2.667} \quad (4)$$

1.4.2 力学性能测试

采用万能拉伸试验机在室温下按照GB/T 529-2008测定复合材料的力学性能,拉伸速率为500mm/min。

1.4.3 SEM表征

对复合材料拉伸断面进行喷金处理,用SEM观察试样拉伸断面的微观形貌,记录样品的形貌。

1.4.4 DSC测试

采用DSC仪在氮气氛围下测试,氮气输出压力控制在0.1MPa左右。测试条件为:首先快速升温到110℃,在此平衡3min,然后以15℃/min下降到-20℃,平衡3min,最后以15℃/min升温到110℃,得到复合材料的结晶熔融曲线。复合材料中结晶度 X_c 按照式(5)计算。

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^*) \times 100\% \quad (5)$$

式中: ΔH_m 、 ΔH_m^* 分别为该复合材料的熔融焓和100%结晶熔融焓(其中TPI的100%结晶熔融焓为186.8J/g, EVAC的100%结晶熔融焓为239.0J/g^[12])。

1.4.5 XRD分析

采用XRD分析材料的微观结构及结晶性能。试验条件为室温,角度范围为5°~90°,扫描速度为5°/min。

1.4.6 三重形状记忆表征

采用DMA仪的DMA controlled force模式表征复合材料样品的三重形状记忆行为,预紧力为0.0001N,频率为1Hz。测试样品的长度为30.0mm,宽度为5.0mm,厚度为2.0mm。具体测试步骤如下。

1)在105℃下加热5min使内部结晶完全熔融,应变记为 S_0 ;

2)固定第一个临时形状:在0.08MPa的应力下拉伸样品,并将温度降至EVAC的结晶温度(T_c)以下,但高于TPI的熔融温度(T_m),此时的应变记为 $S_{1,load}$;

3)等温15min后,去除应力,应变记为 S_1 ;

4)固定第二个临时形状:在55℃下拉伸样品,应力为0.25MPa,将样品的温度降至TPI的 T_c 以下,并在此温度下平衡10min,此时的应变记为 $S_{2,load}$;

5)去除应力,应变记为 S_2 ;

6)恢复第二个临时形状:将样品加热至55℃,然后平衡15min,此时的应变记为 $S_{1,rec}$;

7)恢复第一个临时形状:将样品加热至105℃,

保温 15 min,此时的应变记为 $S_{0,rec}$ 。

复合材料的形状记忆性能用形状固定率(R_f)和形状恢复率(R_r)来表征。其中 R_f 、 R_r 分别按照式(6)、式(7)计算。

$$R_{f(X-Y)} = [(S_Y - S_X)/(S_{Y,load} - S_X)] \times 100\% \quad (6)$$

$$R_{r(Y-X)} = [(S_Y - S_{X,rec})/(S_Y - S_X)] \times 100\% \quad (7)$$

2 结果与讨论

2.1 硫化特性参数分析

硫磺含量对复合材料硫化性能的影响见表1。从表1可以看出,随着硫磺含量的增加,最小转矩

(M_L)先下降后趋于稳定。 M_L 反映材料的流动性,故在动态硫化初始熔融过程中,随着硫磺含量的增加,复合材料的流动性趋于稳定。焦烧时间(t_{c10})呈现先增大后减小的趋势,当硫磺含量为0.5份时, t_{c10} 最高。 t_{c10} 反映了动态硫化过程中,材料的加工安全性。故而,在焦烧阶段,随着硫磺含量由0.25份增加到0.5份,材料动态硫化工艺的加工安全性显著提高,当硫磺含量超过0.5份后,加工安全性有所降低。因此,过量硫磺的添加不利于动态硫化工艺的安全加工。

表1 不同硫磺含量的TPI/EVAC复合材料的硫化特性

Tab. 1 Curing characteristics of TPI/EVAC composites with different sulfur contents

Properties	T/E-S 0.25	T/E-S 0.50	T/E-S 0.75	T/E-S 1.00	T/E-S 1.25
$M_H/(dN \cdot m)$	1.85	3.27	3.74	4.00	4.38
$M_L/(dN \cdot m)$	0.62	0.60	0.60	0.60	0.60
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	1.23	2.67	3.14	3.40	3.78
t_{c10}/min	2.26	8.07	7.66	7.20	6.89
t_{c90}/min	15.04	14.83	14.32	13.45	13.13
Curing rate index/ min^{-1}	7.82	14.79	15.01	16.00	16.02
Crosslinking density/ $(\times 10^{-5} mol \cdot cm^{-3})$	3.2	4.3	4.6	5.2	5.4

Notes: M_H is maximum torque during vulcanization, reflecting the crosslinking degree of the vulcanized rubber; M_L is minimum torque during vulcanization, reflecting the viscosity of the unvulcanized compound; $M_H - M_L$ is torque difference, serving as the core indicator for characterizing the degree of vulcanization; t_{c10} is scorching time, i.e., the time required to achieve 10% crosslinking; t_{c90} is optimum vulcanization time, i.e., the time required to achieve 90% crosslinking.

在热硫化阶段,通过转矩表征的交联密度(即 $M_H - M_L$,其中 M_H 为最大转矩)随硫磺含量的增加逐渐增大,且通过溶胀试验测试的交联密度也与其规律一致,这表明硫磺的加入促进了交联,随着交联度的不断增加,形成的三维网络结构逐渐致密,使得复合材料的硫化速率指数不断提高。同时 t_{c90} 呈现逐渐降低的趋势, t_{c90} 作为关键参数,主要用于测量橡胶胶料在特定条件下达到最佳交联程度所需的时间长度。如果 t_{c90} 的值太大,则直接反映了硫化速度太慢,这种情况会导致橡胶的生产效率大幅下降。因此,适量硫磺的加入会缩短 t_{c90} 并提高交联密度,同时提高了材料的加工安全性,这对于提高TPI/EVAC复合材料的综合性能和生产效率具有重要意义。

2.2 力学性能分析

研究了不同硫磺含量对复合材料拉伸性能的影响,结果见表2和图1。由表2和图1可以观察到,硫磺含量的增加对复合材料的拉伸性能有显著的影响,其趋势是先增加后逐渐降低,在硫磺含量为0.5份时,材料拉伸强度和断裂伸长率均达到最高,分别为20.7 MPa和482%。其原因是硫磺的加入可以促进交联的形成,当硫磺含量不足时,并不足以使橡胶内部产生规则的交联网络,分子链排列不规整,故而力学性能较低;在硫磺含量为0.5份时,橡胶内部的分子排列变得有序,因此力学性能提升;而随着硫磺含量继续增加,橡胶的交联密度逐渐增大,使得大部分的结晶转化为交联结构,这种过量的分子交联使得橡胶内部的分子排列变得紊乱,破

表2 不同硫磺含量TPI/EVAC复合材料的拉伸性能数据

Tab. 2 Tensile properties data of TPI/EVAC composites with different sulfur contents

Samples	Maximum force/N	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Modulus at 100% strain/MPa	Modulus at 300% strain/MPa
T/E-S 0.25	214	19.8	479	5.2	11.1
T/E-S 0.50	218	20.7	482	5.3	11.2
T/E-S 0.75	215	18.9	473	4.3	10.0
T/E-S 1.00	197	18.5	456	4.2	10.2
T/E-S 1.25	169	15.7	426	3.8	9.7

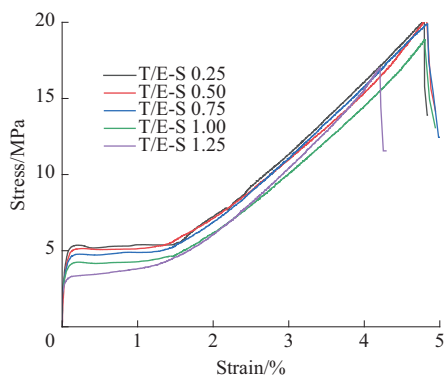


图1 不同硫磺含量TPI/EVAC复合材料的拉伸应力-应变曲线

Fig. 1 Tensile stress-strain curves of TPI/EVAC composites with different sulfur contents

坏了材料的结晶,因此力学性能又开始下降。

2.3 微观形貌分析

图2为不同硫磺含量的TPI/EVAC复合材料拉伸断面微观形貌。从图2可以看出硫磺加入后复合材料断面变得光滑,在硫磺含量为0.5份时,表面平整度最高,其原因是硫磺作为复合材料的活化剂,可以促进分子内和分子间聚合物链相互作用,提高了两相相容性;而当硫磺含量逐渐增加到1.25份时,发现复合材料断面变得逐渐粗糙,这是因为过量的硫磺加入,使得分子链交联发生团聚,此时的

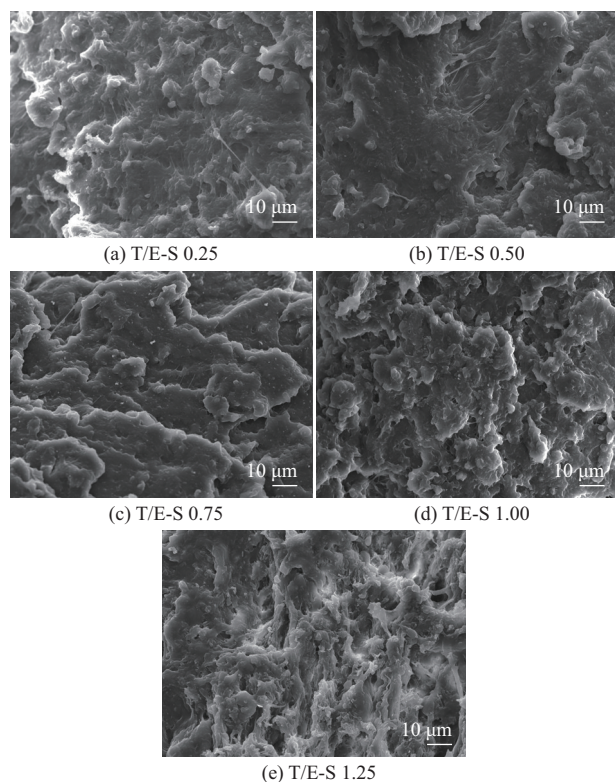


图2 不同硫磺含量TPI/EVAC复合材料的SEM图像

Fig. 2 SEM images of TPI/EVAC composites with different sulfur contents

链段开始影响分子链的规整性,使得应力集中点增多,因此力学性能下降。但整体上来说,适当调整硫磺的含量,对增强复合材料界面相容性是一种有效的策略。

2.4 DSC分析

使用DSC对不同硫磺含量的TPI/EVAC复合材料的结晶和熔融行为进行测试,获得的结晶和熔融曲线如图3所示,结晶和熔融特性参数见表3。

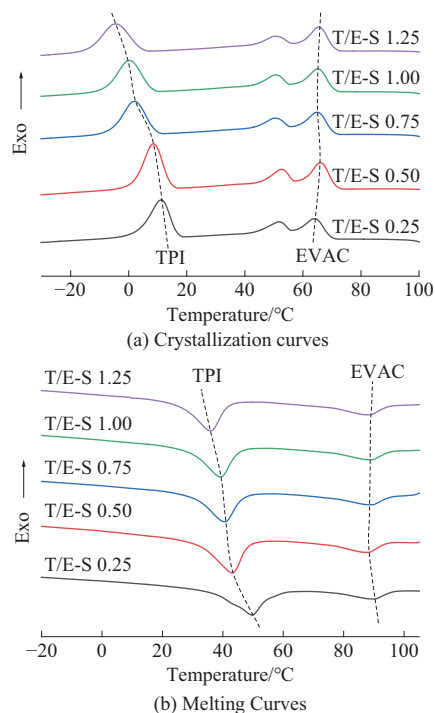


图3 不同硫磺含量TPI/EVAC复合材料的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of TPI/EVAC composites with different sulfur contents

表3 不同硫磺含量TPI/EVAC复合材料的结晶和熔融特性参数

Tab. 3 Crystallization and melting characteristic parameters of TPI/EVAC composites with different sulfur contents

Parameters	T/E-S 0.25	T/E-S 0.50	T/E-S 0.75	T/E-S 1.00	T/E-S 1.25
$X_c(TPI)/\%$	7.0	8.5	8.3	8.2	8.1
$\Delta H_m(TPI)/(J \cdot g^{-1})$	13.11	15.86	15.43	15.31	15.22
$T_m(TPI)/^{\circ}C$	49.8	43.2	40.6	39.1	35.8
$X_c(EVAC)/\%$	2.2	2.6	2.5	2.4	2.3
$\Delta H_m(EVAC)/(J \cdot g^{-1})$	5.2	6.3	6.1	5.8	5.5
$T_m(EVAC)/^{\circ}C$	90.6	88.5	88.7	88.8	89.9

Notes: X_c denotes crystallinity, calculated from DSC test data; ΔH_m denotes melting enthalpy; T_m denotes melting temperature.

从图3看出,随着硫磺含量的增加,低温处TPI的结晶峰明显左移,高温处EVAC的结晶峰位置变化很小,且结晶峰和熔融峰的面积均先增大后减小。由表3看出,在硫磺含量为0.5份时,TPI和

EVAC的结晶度均达到最高,与硫磺含量为0.25份时相比,TPI结晶度从7.0%提高到8.5%,EVAC结晶度从2.2%提高到2.6%。这是因为当硫磺含量不足时,不足以使复合材料基体内部产生规则的网络;当硫磺含量为0.5份时,基体内部才足以形成足够的交联网络,此时交联点间的分子链足够长,形成了更加有序的结构,促进了结晶点的生成;而随着硫磺含量的进一步增加,交联密度过大,交联点过于密集,分子链段太短,无法形成足够长的有序区域,分子链无法规则排列,导致结晶度下降。此外,TPI的熔点也随硫磺含量的增加呈下降趋势,从初始的49.8 °C线性下降到35.8 °C,EVAC的熔点则基本不受到影响。可以看出,硫磺主要对TPI起作用,随着硫磺含量的增加,复合材料的分子链交联网络逐渐致密,交联点间的链段长度缩短,这会限制TPI晶区的生长,可能会导致晶粒尺寸减小,从而使得TPI在较低的温度下就可以熔融,同时也使TPI在较低的温度下才能结晶,故TPI的结晶温度和熔融温度均降低,但在此过程中EVAC结晶和熔融温度基本保持稳定。也就是说,硫磺的用量可以调控复合材料中TPI的熔融温度,且几乎不会对EVAC造成影响,这为制备具有可调响应温度的多重形状记忆材料提供了新的工艺优化方案。

2.5 XRD分析

为了进一步探究材料的结晶性能,采用XRD对复合材料进行表征,结果如图4所示。从图4可以看出,随硫磺含量增加,复合材料的主要衍射峰先

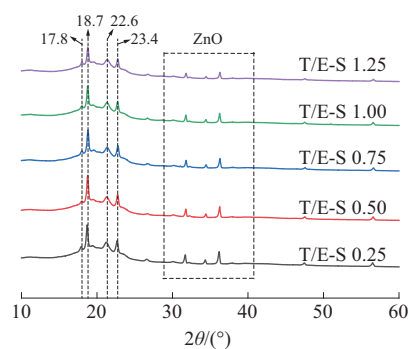


图4 不同硫磺含量TPI/EVAC复合材料的XRD谱图
Fig. 4 XRD patterns of TPI/EVAC composites with different sulfur contents

增高后降低,在硫磺含量为0.5份时衍射峰最高。其中属于TPI衍射峰对应的衍射角(2θ)分别为17.8°、18.7°和23.4°,属于EVAC衍射峰对应的 2θ 分别为22.6°和24.6°,ZnO衍射峰对应的 2θ 在30°至40°之间。结果表明,适量硫磺的添加会提高TPI和EVAC的结晶衍射峰强度,当硫磺含量为0.5份时,峰强度最高,说明此时复合材料内部的晶型最完整,这与先前的硫化性能、力学性能及DSC测试结果相一致。此外,TPI和EVAC始终各自独立结晶,不会因硫磺的引入而改变,这意味着复合材料在结晶固定临时形状时,两者的结晶不会受到彼此的影响,这满足了三重形状记忆性能所必要的条件。

2.6 形状记忆机理

在室温时,复合材料的结晶区域控制着复合材料形状的固定,而交联网络则负责复合材料形状的恢复。图5是硫磺交联TPI/EVAC复合材料形状记忆示意图。

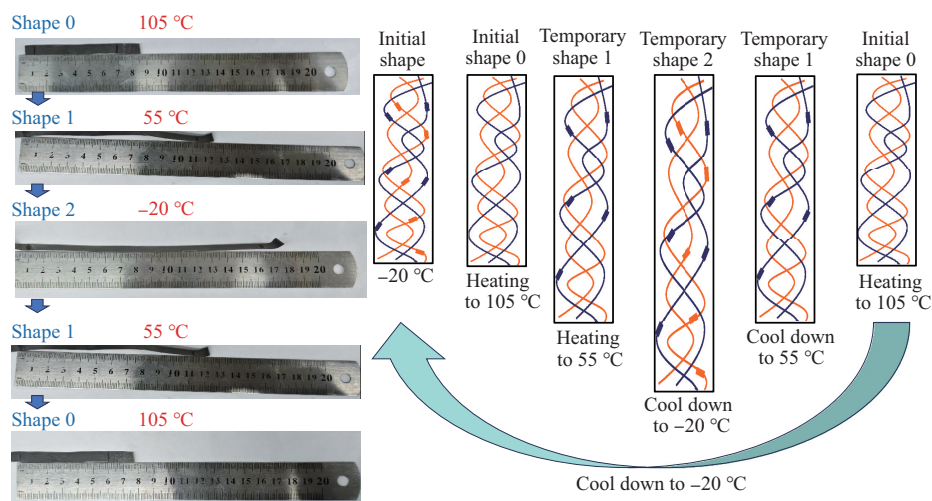


图5 硫磺交联TPI/EVAC复合材料的形状记忆示意图

Fig. 5 Schematic diagram of shape memory of sulfur crosslinked TPI/EVAC composites

当温度在 105 °C 时,复合材料内部结晶处于全熔融状态,试样可以很容易被拉伸,此时复合材料形状记为初始形状 0;而后在施加外力的同时,将温度降低至 55 °C,再撤去应力,此时对于 EVAC,由于温度降低至其结晶温度以下,结晶形成,而 TPI 仍处于熔融状态,施加的力会有一部分存储在 EVAC 的结晶区域中,因此材料会固定这一临时形状,记为临时形状 1;此时再次施加外力,复合材料在 55 °C 下发生二次形变,后迅速降温至 -20 °C 撤去应力, TPI 会由于温度降低而结晶,此时施加的力同样会有一部分存储到 TPI 的结晶区域,材料会固定这一

临时形状,记为临时形状 2。

在恢复阶段,当温度上升至 55 °C, TPI 的结晶区域熔融,其内部交联网络的熵增大,故而复合材料会恢复到临时形状 1;接着继续升温,当温度上升至 105 °C 时, EVAC 的结晶区域熔融,复合材料逐渐恢复为初始形状 0。

2.7 形状记忆性能分析

通过 DMA 来表征材料的形状记忆性能,图 6 为不同硫磺含量下的 TPI/EVAC 复合材料的形状记忆曲线,表 4 为计算所得的不同硫磺含量下复合材料的形状固定率和形状恢复率。

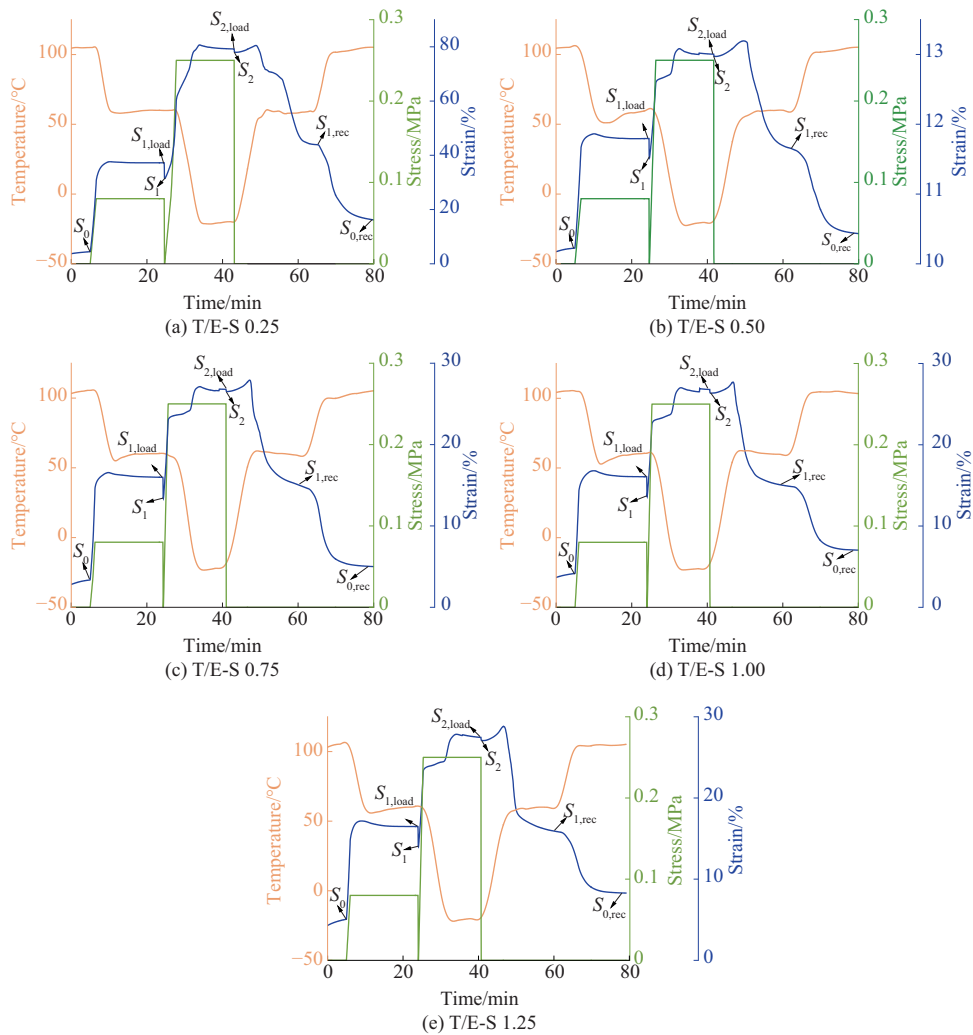


图 6 不同硫磺含量下 TPI/EVAC 复合材料的形状记忆曲线

Fig. 6 Shape memory curves of TPI/EVAC composites with different sulfur contents

由图 6 和表 4 看出,在固定阶段,硫磺的加入,复合材料由初始形状 0 变为临时形状 1 的形状固定率 $R_{f(0-1)}$ (对应于 EVAC) 和由临时形状 1 变为临时形状 2 的形状固定率 $R_{f(1-2)}$ (对应于 TPI) 呈现先增高后降低的趋势,在加入 0.5 份的硫磺时,形状固定率最

高,虽然相对硫磺含量为 0.25 份时的上升幅度并不明显,但仍保持较高的形状固定率。这是因为适量硫磺的加入使得复合材料结晶度提高,而材料的结晶又决定着材料的形状固定率,结合前面 DSC 和 XRD 分析结果,故而材料形状固定率在硫磺含量为

表4 不同硫磺含量下TPI/EVAC复合材料的形状固定率和形状恢复率

Properties	T/E-S 0.25	T/E-S 0.50	T/E-S 0.75	T/E-S 1.00	T/E-S 1.25
$R_{f(0-1)}/\%$	82.4	82.5	80.0	79.4	78.2
$R_{f(1-2)}/\%$	97.6	97.9	97.8	96.5	96.1
$R_{r(2-1)}/\%$	73.4	92.4	91.6	90.0	86.2
$R_{r(1-0)}/\%$	58.3	84.2	83.8	70.2	63.9

Notes: $R_{f(0-1)}$ is shape fixed rate corresponding to EVAC; $R_{f(1-2)}$ is shape fixed rate corresponding to TPI; $R_{r(2-1)}$ is shape recovery rate corresponding to TPI; $R_{r(1-0)}$ is shape recovery rate corresponding to EVAC.

0.5份时达到最好,然而当硫磺含量过多时,交联度的增加,使得结晶度降低,故材料形状固定率又开始降低。在恢复阶段,复合材料由临时形状2变为临时形状1的形状恢复率 $R_{r(2-1)}$ (对应于TPI)和由临时形状1变为初始形状0的形状恢复率 $R_{r(1-0)}$ (对应于EVAC)也呈现先增高后降低的趋势,在加入0.5份的硫磺时,形状恢复率最高。这是因为硫磺可以促进交联,适量的交联网络使复合材料内部分子链排列更加规整,恢复更加容易,故而形状恢复率提高,但过多的交联网络会使得分子链排列开始紊乱,阻碍了交联网络的恢复,故形状恢复率又开始下降。

2.8 形状记忆循环稳定性分析

在实际应用中形状记忆材料需具备重复使用能力,形状记忆循环稳定性是评价其可靠性的核心指标,所以,本研究对硫磺含量为0.5份的TPI/EVAC复合材料进行了热力学循环测试以评估形状记忆循环稳定性。由图7重复循环形状记忆曲线按照式(6)和式(7)计算三次循环的形状固定率和形状恢复率,计算结果记录在表5。从表5可以看出,形

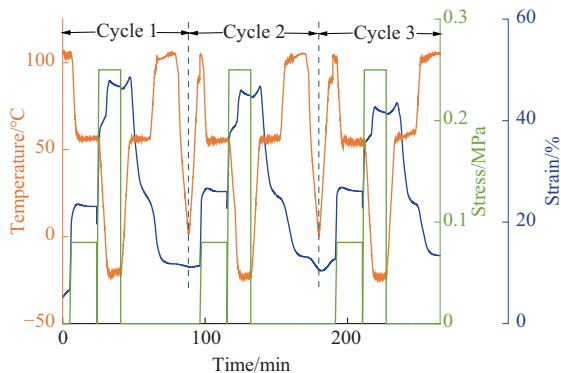


图7 0.5份硫磺含量下TPI/EVAC复合材料的重复循环形状记忆曲线

Fig. 7 Repeated cyclic shape memory curves of TPI/EVAC composite at 0.5 phr sulfur content

表5 0.5份硫磺含量下TPI/EVAC复合材料的重复循环形状记忆性能数据

Properties	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
$R_{f(0-1)}/\%$	82.3	82.1	81.8
$R_{f(1-2)}/\%$	97.0	98.3	98.5
$R_{r(2-1)}/\%$	92.1	93.6	99.3
$R_{r(1-0)}/\%$	84.5	85.3	92.7

状恢复率在后续循环中不断提升, $R_{r(2-1)}$ (对应于TPI)从92.1%上升到99.3%, $R_{r(1-0)}$ (对应于EVAC)从84.5%上升到92.7%,这是因为当样品在第一个循环中被拉伸时,聚合物链具有特定的取向。即使在循环结束时负载被移除,这种材料记忆中的特定方向依然存在,并使材料在后续周期中恢复得更好^[21]。另外,硫磺含量为0.5份的TPI/EVAC复合材料的形状固定率几乎保持不变。

3 结论

(1)随着硫磺含量的增加,TPI/EVAC复合材料的交联密度呈现上升的趋势, t_{c90} 则逐渐缩短,同时随着交联密度的不断增加,形成的三维网络结构逐渐致密,使得复合材料的硫化速率指数不断提高。但 t_{c10} 随硫磺含量的增加呈现先上升后下降的趋势,在硫磺含量为0.5份时最高。以上表明,加入0.5份的硫磺,复合材料的交联密度、生产效率和加工安全性均得到提升,说明适量硫磺的加入对提高复合材料的综合性能和生产效率具有重要意义。

(2)随着硫磺含量的增加,TPI/EVAC复合材料的力学性能和主要组分的结晶度均先升高后降低,当硫磺含量为0.5份时,复合材料的力学性能最高,拉伸强度为20.7 MPa,断裂伸长率为482%,且此时TPI和EVAC的结晶度也均达到最高,表明硫磺通过促进交联网络的形成,可调控复合材料的力学及结晶性能。硫磺在TPI/EVAC双相体系中具有选择性调控TPI相熔融温度而保持EVAC相结晶稳定性的特性。

(3)当硫磺含量为0.5份时,复合材料的形状记忆性能达到最佳,此时在不添加任何增强填料的前提下,实现力学性能与三重形状记忆性能的同步提升。此时TPI的形状固定率达到97.9%,形状恢复率达到92.4%,同时EVAC的形状固定率达到82.5%,形状恢复率达到84.2%。且通过对0.5份硫磺含量下复合材料的重复循环形状记忆性能测试,发现TPI/EVAC复合材料的形状记忆性能逐渐变

好,形状恢复率在后续循环中不断提升,经三次循环后,TPI的形状恢复率从92.1%上升到99.3%,EVAC的形状恢复率从84.5%上升到92.7%。

参考文献

- [1] LI F F, LI G L. Rational molecular design: Advances in stimuli-responsive shape memory polymers and composites[J]. *European Polymer Journal*, 2025, 223. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113642.
- [2] ZHENG Y F, DU Y D, CHEN L, et al. Recent advances in shape memory polymeric nanocomposites for biomedical applications and beyond[J]. *Biomaterials Science*, 2024, 12(8):2 033–2 040.
- [3] LIU Q S, RUAN Y F, LING Z, et al. Photo-thermal dual responsive shape memory MOF derived carbon/EVA composites with radar wave stealth[J]. *Carbon*, 2025, 234. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119976.
- [4] LINGHU C H, LIU Y C Y, YANG X D, et al. Versatile adhesive skin enhances robotic interactions with the environment[J]. *Science Advances*, 2025, 11(3). DOI:10.1126/sciadv.adt4765.
- [5] LIU Z D, WU J C, WANG M, et al. A light-driven ionogel fabric synapse with strain-insensitivity and broadband response for textile photoperception[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(2). DOI:10.1002/adfm.202510021.
- [6] HUANG J R, ZHANG J H, WANG X, et al. Dual cross-linked epoxidized natural rubber with photothermal, shape memory capabilities and tunable mechanical properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515. DOI:10.1016/j.ccej.2025.163369.
- [7] QU W C, BI Z X, ZOU C, et al. Light, heat, and force-responsive polyolefins[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(11). DOI: 10.1002/advs.202307568.
- [8] 孟志英,陈力,钟海艺,等.同时添加碳纳米管及石墨烯对热致液晶聚酯形状记忆行为及拉伸性能的影响[J]. *高分子学报*, 2016, 47(12):1 758–1 762.
MENG Zhiying, CHEN Li, ZHONG Haiyi, et al. The effect of carbon nanotube plus graphene on the shape memory behavior and tensile properties of a liquid crystalline polyester[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016, 47(12):1 758–1 762.
- [9] FAN W J, ZHANG Y, LI W H, et al. Multi-level self-healing ability of shape memory polyurethane coating with microcapsules by induction heating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 1 033–1 044.
- [10] ZHANG W Z, ZOU C L, PAN Q Z, et al. A triple shape memory material of trans-polyisoprene/polycaprolactone with customizable response temperature controlled by crosslinking density[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(33). DOI: 10.1002/adfm.202400245.
- [11] ZHANG T, MA R Z, XU H H, et al. Research on shape memory performance of TPI/PE composite materials[J]. *Polymer Bulletin*, 2025, 82(10):4 649–4 665.
- [12] XIN H, LI Y F, PENG Q, et al. Trans-polyisoprene/poly (ethylene-co-vinyl acetate) polymer composites as high-performance triple shape memory materials[J]. *Polymers*, 2022, 14(24). DOI:10.3390/polym14245344.
- [13] 李世文,程键,安亚非,等.乙烯-醋酸乙烯共聚物改性研究进展[J]. *高分子通报*, 2024, 37(5):593–602.
LI Shiwen, CHENG Jian, AN Yafei, et al. Research progress on modification of ethylene vinyl acetate copolymers[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2024, 37(5):593–602.
- [14] ZHANG T, JIA Y H, SHEN R B, et al. The shape memory performance of the dynamically vulcanized TPV nanocomposites of trans-isoprene/low-density polyethylene and organoclay[J]. *Journal of Polymer Research*, 2024, 31(2). DOI: 10.1007/s10965-024-03893-w.
- [15] ZHANG T, LIANG Y R, JIA Y H, et al. The effect of organic clay on the properties of TPI/NR composite materials[J]. *Physica Scripta*, 2024, 99(2). DOI:10.1088/1402-4896/ad0fc5.
- [16] ZHAO H X, LAN X, LIU Y J, et al. Flexural and shape memory properties of unidirectional glass and carbon fibers reinforced hybrid shape memory polymer composites[J]. *Smart Materials and Structures*, 2022, 31(11). DOI:10.1088/1361-665X/ac9565.
- [17] XIA L, WU H, QIU G X. Shape memory behavior of carbon nanotube-reinforced trans-1, 4-polyisoprene and low-density polyethylene composites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(1):107–113.
- [18] 张文琪,范雯雯,张若涵,等.高强度二硫键/氢键双动态交联丁苯橡胶的设计及可回收、形状记忆性能研究[J]. *高分子学报*, 2025, 56(5):845–860.
ZHANG Wenqi, FAN Wenwen, ZHANG Ruohan, et al. Mechanical robust dynamic disulfide and hydrogen bonded double cross-linking styrene butadiene rubbers with recyclability and shape memory capability[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(5): 845–860.
- [19] ZHANG T, ZHAO W L, CAO Z R, et al. Modulation of shape memory properties of trans-polyisoprene by sulfur[J]. *Physica Scripta*, 2024, 99(12). DOI:10.1088/1402-4896/ad88b6.
- [20] LAI S M, GUO G L. Two-way shape memory effects of sulfur vulcanized natural rubber (NR) and NR/paraffin wax (PW)/carbon nanotube (CNT) nanocomposites[J]. *Polymer Testing*, 2019, 77. DOI:10.1016/j.polymertesting.2019.05.008.
- [21] ARASH S, AKBARI B, GHALEB S, et al. Preparation of PLA-TPU-Nanoclay composites and characterization of their morphological, mechanical, and shape memory properties[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2023, 139. DOI:10.1016/j.jmbbm.2022.105642.