

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.003

线性单体对热致形状记忆环氧树脂的改性

苏钊阳, 李文晓

(同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092)

摘要: 针对航天用纤维增强形状记忆复合材料对基体韧性、耐热性和成型工艺性等方面的要求, 采用癸二酸(SA), 超支化聚酯(HBP)和聚醚多元醇缩水甘油醚(PPGE)等线性单体对形状记忆环氧树脂(SME)进行了改性研究。研究表明, 使用SA将长脂肪链引入SME的改性效果最佳。相对于空白对照组, 树脂的形状记忆回复时间缩短48.1%; 赋形温度下的储能模量降低98.76%; 室温下拉伸强度提高24.1%, 拉伸弹性模量仅降低13.7%, 断裂伸长率提高121.3%。少量添加HBP可以改善分子的网状结构, 但HBP过量时, 分子链段则重新向线性转变。加入HBP虽可改善树脂室温下的力学性能, 但也导致赋形温度下的较高刚度。PPGE虽可加长柔性链段, 但会降低体系的反应速率, 改性效果较差。此外, SA改性可以有效延长体系的工艺窗口时间, HBP反之, PPGE则对工艺性影响较小。

关键词: 形状记忆环氧树脂; 增韧改性; 热性能; 拉伸性能; 工艺性

中图分类号: TQ322.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0014-08

Thermo-responsive shape memory epoxy modified by linear monomers

SU Zhaoyang, LI Wenxiao

(School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to meet the requirements of fiber-reinforced shape memory composites for aerospace applications in terms of matrix toughness, heat resistance and molding processability, the shape memory epoxy resin (SME) was modified by linear monomers such as sebacic acid (SA), hyperbranched polyester (HBP) and polyether polyol glycidyl ether (PPGE). It is shown that the best modification effect is achieved by introducing long aliphatic chains into SME using SA. Compared with the control group, the shape memory recovery time of the resin is shortened by 48.1%; the storage modulus at the deformation temperature is reduced by 98.76%. The tensile strength at room temperature is increased by 24.1%. The tensile modulus is reduced by only 13.7%. The elongation at break is increased by 121.3%. A small amount of HBP can improve the molecular network structure. But the molecular chain segments revert to linear when HBP is in excess. The addition of HBP improves the mechanical properties of the resin at room temperature, but it also leads to higher stiffness at the deformation temperature. PPGE lengthens the flexible chain segments, but it reduces the reaction rate of the system. The modification effect is poor. In addition, the modification of SA can effectively extend the process time of the system, while HBP has the opposite effect. PPGE has less impact on the processability.

Keywords: shape memory epoxy resin; toughening modification; thermal property; tensile property; processability

热致形状记忆聚合物(SMPs)已在空间可展开机构、可变形飞行器等航空航天机构和结构件上得到了重要应用^[1-3]。在环氧树脂^[4-6]、聚氨酯^[7-8]、聚酰亚胺^[9-10]、聚醚醚酮等典型形状记忆体系中, 形状记忆环氧树脂(SME)具有强度高、模量高、与纤维粘接性强、热稳定性好、服役温度较高等优点, 是此类形

状记忆复合材料中最常用的基体材料。作为基体树脂, SME需要有较低的高温弹性模量与优良的韧性^[11-13], 以减少折叠赋形时的阻力, 提高机构折叠时的可操作性, 并避免在反复折叠赋形过程中出现基体开裂损伤^[14-16], 从而保证功能性构件的可靠性, 提高机构收纳比。

基金项目: 上海市自然科学基金项目(19ZR1462400)

通信作者: 李文晓, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为聚合物基复合材料成型工艺、复合材料泡沫夹层结构的设计、成型和性能

收稿日期: 2024-03-01

引用格式: 苏钊阳, 李文晓. 线性单体对热致形状记忆环氧树脂的改性[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 14-21.

SU Zhaoyang, LI Wenxiao. Thermo-responsive shape memory epoxy modified by linear monomers[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 14-21.

环氧树脂体系具有很强的可设计性,可以通过调整固化剂、稀释剂、催化剂等组分的种类和用量来进行力学性能优化。而对SME体系的设计,必须优先考虑诸如形状记忆固定率、形状记忆回复率、形状记忆回复时间等形状记忆性能的实现。常规的环氧树脂增韧方法有调整分子网络结构^[17]、加入橡胶^[18]、热塑性高弹体^[19]等弹性粒子和加入无机纳米粒子等非弹性体增韧^[20-21]等。与其他方法相比,通过加入线性单体,优化环氧树脂分子网络结构,降低交联密度,可有效提高树脂的断裂伸长率。

笔者系统研究了缩水甘油醚、超支化聚酯(HBP)^[22]、含柔性长链的固化剂等线性单体的加入对典型SME体系的形状记忆性能、热、力学性能及工艺性的影响。通过以上方法控制形状记忆材料变形温度,变形刚度与成型工艺性将有利于形状记忆材料在航空航天领域的进一步应用。

1 实验

1.1 主要原材料

双酚A型环氧树脂E-51:工业纯,环氧值0.48~0.54 eq/100 g,杭州五会港胶黏剂有限公司;

甲基那迪克酸酐(MNA)、*N,N*-二甲基苄胺(BDMA):分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

正丁基缩水甘油醚(BGE):分析纯,环氧值 ≥ 0.55 eq/100 g,上海麦克林生化科技股份有限公司;

癸二酸(SA):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司,相对分子量202 g/mol,结构式如图1a所示;

芳香族端羟基超支化聚酯H202(HBP):武汉超支化树脂科技有限公司,相对分子量1 200 g/mol,羟值520 mg/g,结构式如图1b所示;

聚醚多元醇缩水甘油醚(PPEG),武汉那拉白医药化工有限公司,环氧值0.25~36 eq/100 g每个分子含有两个环氧基团,结构式如图1c所示。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS 10,美国 Thermo Fisher Scientific, Inc公司;

旋转流变仪:HAAKE Mars40,美国 Thermo Fisher Scientific, Inc公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,沃特世科技有限公司;

电子万能试验机:ETM504C,深圳万测试验设备有限公司;

台式鼓风烘箱:2 kW,上海索谱仪器有限公司。

1.3 形状记忆环氧树脂聚合物制备

基础配方(CG):在100份环氧树脂中加入60份的MNA固化剂,BDMA作为促进剂。采用BGE作为稀释剂。

SA在线性结构两端分别具有一个羧基,与MNA混合作为固化剂使用可以将长链结构嵌入环氧树脂网络,使网络更具柔性且易变形。HBP为支状线性单体,末端羟基可以与环氧基团反应,使聚合物网络向网状转变。PPGE与SA的改性原理相同,在分子两端分别具有环氧基团,可以与固化剂发生反应,接入主链。

分别在不同的实验组中加入不同份数的SA, HBP与PPGE。固化制度为130 °C, 6 h。实验件编号与配比见表1,编号中改性剂后数字表示各组相对于E-51的质量百分数。

1.4 表征方法

FTIR分析:采用KBr压片的方式进行测试,扫描范围500~4 000 cm^{-1} ,测试模式为吸光度。对不同实验组聚合物的化学结构进行分析。

工艺性测试:获取树脂体系的等温黏温曲线,设置转子间隙1 mm,在90 °C, 100 °C和110 °C分别进行60 min的等温测试,得到树脂体系在该温度下的最低黏度和工艺窗口期,工艺窗口期取体系黏度上升至1 000 mPa·s的时间。

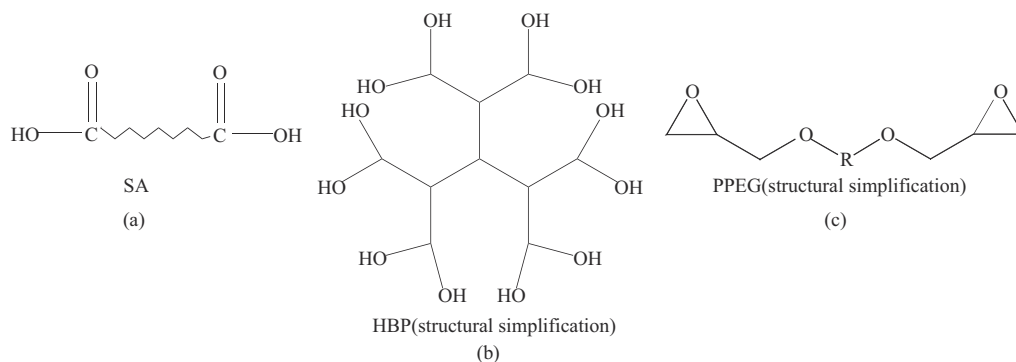


图1 线性单体结构式

Fig. 1 Structural formula of linear monomers

表1 线性单体改性SME各组分质量份数

Tab. 1 Mass formulation of each component of SME modified by linear monomers

Samples	E-51	MNA	BGE	BDMA	HBP	SA	PPGE
CG	100	60	10	1	0	0	0
HBP-2.5	100	60	10	1	2.5	0	0
HBP-5	100	60	10	1	5	0	0
HBP-10	100	60	10	1	10	0	0
SA-5	100	55	10	1	0	5	0
SA-10	100	50	10	1	0	10	0
SA-20	100	40	10	1	0	20	0
PPGE-5	100	60	7	1	0	0	5
PPGE-10	100	60	3.5	1	0	0	10
PPGE-15	100	60	0	1	0	0	15



图2 SME变形与回复

Fig. 2 Deformation and recover of SME

测试期间记录形状记忆固定率,形状记忆回复率与形状记忆回复时间。形状记忆固定率与回复率的计算方法为:形状固定率为固定的形变与赋形的总形变的比值;形状回复率为回复形变与固定形变的比值。

由于形状记忆接近完全回复时速率降低,故形状记忆回复时间取试样由0°回复至170°所用时间。

2 结果与讨论

2.1 不同线性单体对SME网络结构的影响

热致形状记忆聚合物中包含硬段和软段,通过将材料加热至 T_g 以上的赋形温度进行赋形,过程中硬段保持物理性能基本稳定,用以维持材料的基本形态^[16,23-24]。软段则变得柔软,宏观上表现为材料的弹性模量降低,便于赋形。图3为形状记忆机理图,黑色点表示硬段的分子交联,黄色点表示软段在施加外力时冷却产生的二次交联,绿色与红色线条分别表示处于冻结和激励状态的分子链段。

形状记忆功能的实现基于树脂的非完全固化,游离的环氧基团在赋形降温后形成二次交联,三种不同的线性单体嵌入主链,分别起到延长主链或交联主链的作用,从而对SME的形状记忆性能、热、力性能产生影响。

拉伸性能测试:形状记忆拉伸试验件制备与测试参考ASTM D3039-2017,拉伸速率为2 mm/min。

DMA分析:测试温度范围为30~180 °C,预载荷1 N,升温速率为3 °C/min。试样加载模式为三点弯曲,振幅为15 μm,频率为1 Hz。通过测试可得SME的动态储能模量与损耗角正切曲线,进而得到其玻璃化转变温度(T_g)。

形状记忆性能测试:对SME试验件进行形状记忆变形与回复测试,试验件尺寸80 mm×10 mm×4 mm。将试验件加热至 T_g+20 °C,以10 mm曲率半径弯曲180°,随后冷却、去除外力,最后将变形后的试验件重新加热至 T_g+20 °C,见图2所示。

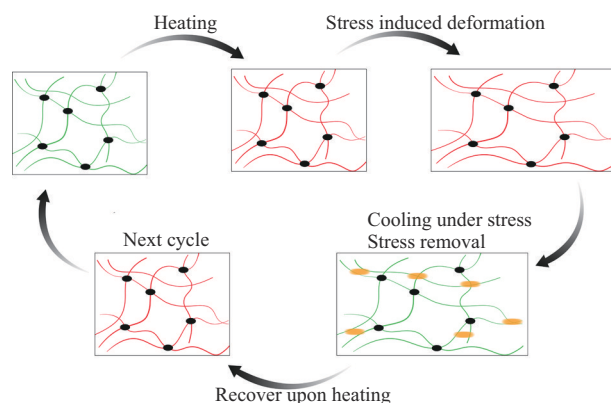


图3 形状记忆过程分子结构的变化

Fig. 3 Transformation of molecular structure during shape memory

为剖析加入不同线性单体对SME网络结构的影响,对固化反应产物进行FTIR分析,结果如图4所示。

首先,在所有反应产物的图谱中,羧酸与酸酐的特征吸收峰消失,且在1750 cm^{-1} 处存在酯键的特征吸收峰,说明酸酐类固化剂已与环氧基团完全反应,生成了酯键;1300~1100 cm^{-1} 处为醚键的吸收峰,醚键来自于双酚A环氧树脂与稀释剂、固化剂反应;最重要的是,在915 cm^{-1} 处存在环氧基团的特征吸收峰,说明环氧基团在反应后仍有剩余。这就验证了此类SME的形状记忆机理为发生在未完

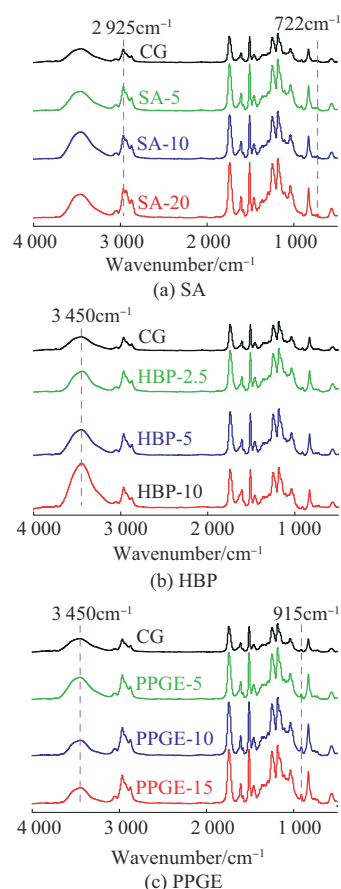


图4 SME的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of SME

全固化的环氧体系中的相变过程,该过程中二次交联的产生与解除是形状记忆功能实现的原因。

加入SA后,在图4a的 2925 cm^{-1} 和 722 cm^{-1} 处出现了亚甲基的两个明显吸收峰,并且随着SA的加入量增加,峰的强度上升。这说明主链上亚甲基的数量增加,SA的长链结构成功引入到聚合物中。

由图4b可知,当HBP加入量增加时,在 $3450\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基吸收峰强度上升,证明当HBP加入2.5%时,几乎所有末端羟基都可以参与反应;随HBP加入量上升至5%,HBP上少数羟基参与反应,分子网络结构中长支链比例增加;当加入量为10%时,HBP存在过量情况,部分未参与反应的HBP游离于分子网络结构之间。

由图4c可知, $3450\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基的吸收峰随PPGE加入量增加出现强度降低,且在 915 cm^{-1} 处的环氧基团吸收峰强度出现明显升高,证明PPGE的加入使体系中的环氧树脂体系中的环氧基团未能充分反应,存在剩余。与SA改性相比,PPGE分子同样可以嵌入主链中,但由于PPGE分子

缺少连续三个以上亚甲基,因此 722 cm^{-1} 处没有出现明显的亚甲基吸收峰变化。

2.2 线性单体改性对SME形状记忆性能的影响

对线性单体改性SME树脂的形状记忆回复时间与形状记忆回复率的测试结果如图5所示,除PPGE改性外,SA与HBP改性后的SME形状记忆回复率均可以到达100%,PPGE改性的最高为94.5%。

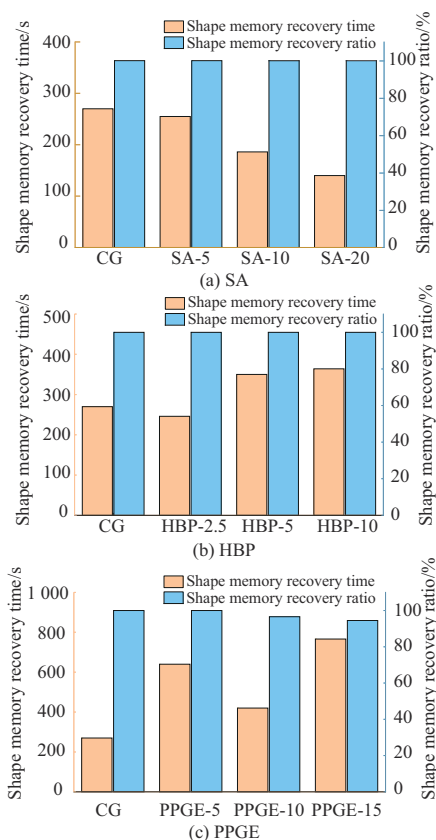
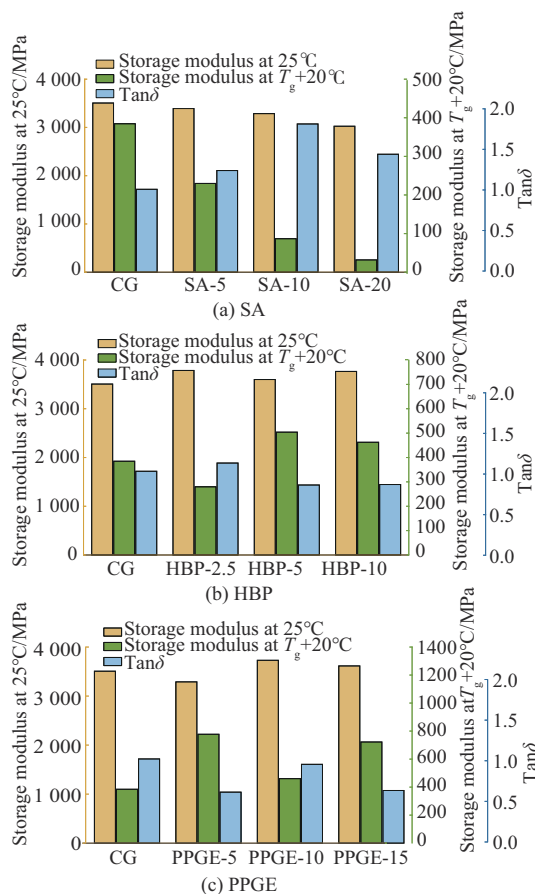


图5 线性单体改性后的SME形状记忆性能

Fig. 5 Shape memory property of SME after linear monomer modification

SME的形状记忆回复速率与赋形温度下的储能模量与损耗角正切密切相关。用DMA法分析室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)和赋形温度($T_g+20\text{ }^{\circ}\text{C}$)下聚合物的储能模量与损耗角正切值变化,结果见图6所示。

对于热固性树脂体系,链段越长,网络越疏松,玻璃态(室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)以及橡胶态(T_g 以上)范围的储能模量也规律性地下降,即容易变形,SME向柔软方向变化,同时损耗角正切也规律性上升。损耗角正切与SME所具有的作为热逸散的力学性能有关,即随着这种变化SME趋于软化。赋形温度下的储能模量虽然受网络结构影响,但不同组分改性导致的储能模量下降或相变速率才是主要的影响因素。

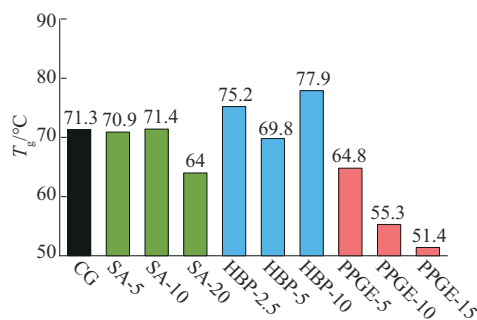
图6 SME在25 °C与 $T_g + 20$ °C下动态力学性能Fig. 6 Dynamic mechanical properties of SME at 25 °C and $T_g + 20$ °C

由图6a可知,SA改性SME 赋形温度下的储能模量明显低于其他两组,SA-20的储能模量最低为31.88 MPa,低于其他两组一个数量级以上,相对于自身室温降低98.76%,损耗角正切值为1.222。由图6b可知,HBP改性实验组在加入2.5%时,相变速率最高,储能模量降低90.84%。由图6c可知,加入PPGE的实验组赋形温度下平均储能模量最高,PPGE-5 储能模量仅降低73.82%。该体系相对于其他两种改性方法,储能模量随温度的下降更慢,具有更宽的玻璃态向橡胶态的转变区间。

加入SA的实验组在赋形温度下具有最低的储能模量,SA-20的储能模量最低,对应的形状记忆回复时间也最短为140 s。SA-15次之,虽然其储能模量高于SA-20,但损耗角正切值最高为1.536,因此形状记忆回复时间为186 s,仍远低于其他实验组。加入HBP的实验组,由于树形支链结构的存在,在赋形温度下其储能模量高于对照组,因此回复时间也上升。加入PPGE的实验组形状记忆性能最差,PPGE-15 的形状记忆回复率仅为94.5%,并且形状

记忆回复时间也最长为766 s,相对于对照组上升183.7%。

SME的赋形温度与 T_g 密切相关, T_g 是SME软段的二次交联开始产生与解除的温度,也决定了SME作为基体所对应的SME的使用温度。在该温度下SME发生从弹性向黏弹性的转变。 T_g 与分子链段的长度、柔性及其中的化学键种类相关。一般来说,柔软且网状链接少的分子链结构具有更低的 T_g 。用DMA分析改性SME,在动态储能模量曲线上采用切线相交法,可得到各组改性SME的 T_g 如图7所示。

图7 各组分改性对SME的 T_g 的影响Fig. 7 Effect of each component modification on T_g of SME

由图7可知,对于SA实验组,当加入量为5%与10%时,SME的 T_g 变化很小,当加入量为20%时,交联点间的链段长度明显增加, T_g 相对于对照组下降7.3 °C。HBP加入量为2.5%时,羟基末端参与反应,生成网状结构, T_g 上升3.9 °C。随HBP加入量上升至5%, T_g 降低1.5 °C。当加入量为10%时,使 T_g 再次上升,高于对照组6.6 °C,原因是游离的HBP分子形成了氢键^[22],增加了分子链间的分子间作用力。PPGE的加入对反应产物的耐热性影响明显,增加PPGE后,SME的 T_g 持续下降,当加入量为15%时, T_g 相对于对照组下降19.9 °C。

2.3 线性单体改性对SME拉伸性能的影响

通过测试,得到形状记忆聚合物在室温的拉伸应力-应变曲线,通过计算得到树脂在室温下的拉伸弹性模量 E ,拉伸强度 σ_t 和断裂伸长率 ε_t ,如图8所示。CG作为对照组,拉伸弹性模量为3.51 GPa,拉伸强度48.9 MPa,断裂伸长率为1.55%。

由图8a可知,随SA用量增加,聚合物拉伸弹性模量逐渐下降,拉伸强度与断裂伸长率均逐渐上升。原因是固化剂中,SA与MNA虽然分子量相近,但SA为线性结构,MNA为环状结构,因此随SA/MNA比例增加,分子链延长,聚合物表现为更

具有延展性,同时拉伸弹性模量下降。当SA/MNA比例为1:2时,断裂伸长率提升121.3%,拉伸弹性模量下降13.7%。

由图8b可知,在体系中加入HBP进行改性可以提高聚合物的拉伸弹性模量,并且随加入量增大呈现先下降后上升的趋势。断裂伸长率相比于对照组下降明显,HBP-10相比于对照组下降42.3%,而HBP-5下降幅度最低。拉伸强度与断裂伸长率趋势一致,相比于对照组均有下降。HBP末端的羟基可以与酸酐发生反应,嵌入到环氧树脂体系中^[25-26]。HBP添加量为2.5%时,酸酐用量为过量,因此HBP的各个羟基末端都可以与酸酐的酸性中心反应,生成网状结构,导致拉伸弹性模量上升,断裂伸长率下降。随着HBP用量上升,单个分子中参与反应的羟基末端数量减少,交联点减少,网状结构变得更稀疏,带有大量线性支链。聚合物拉伸弹性模量降

低,断裂伸长率略有上升。当HBP过量添加时,由于缺少与分子链的化学链接,未参与反应的HBP分子均匀地物理分散于聚合物中,所起的作用类似于热塑性弹性粒子的加入,导致断裂伸长率降低。

由图8c可知,当PPGE加入量为5%时,聚合物具有最优的力学性能,当加入量为10%时,聚合物的力学性能最弱。该结果与树脂的固化度有关,通过FTIR结果可知,随着PPGE的加入量增加,未参与反应的环氧树脂增加,PPGE分子中含有两个对称的环氧基团,相比于单基团的BGE更易形成线性网络,其原理与SA改性相似,但PPGE与环氧树脂的反应活性更差。因此产物的拉伸弹性模量相对于对照组出现先降低后增加的结果,断裂伸长率的变化趋势则相反。

2.4 线性单体改性对SME基体工艺性的影响

作为复合材料的基体使用时,SME需要具备低黏度和足够宽的固化工艺窗口,以满足纤维浸润需要,所以重点研究了这两个参数的变化。通过测试,分别得到形状记忆环氧树脂体系在90,100,110℃的等温黏度曲线,如图9~图10所示。

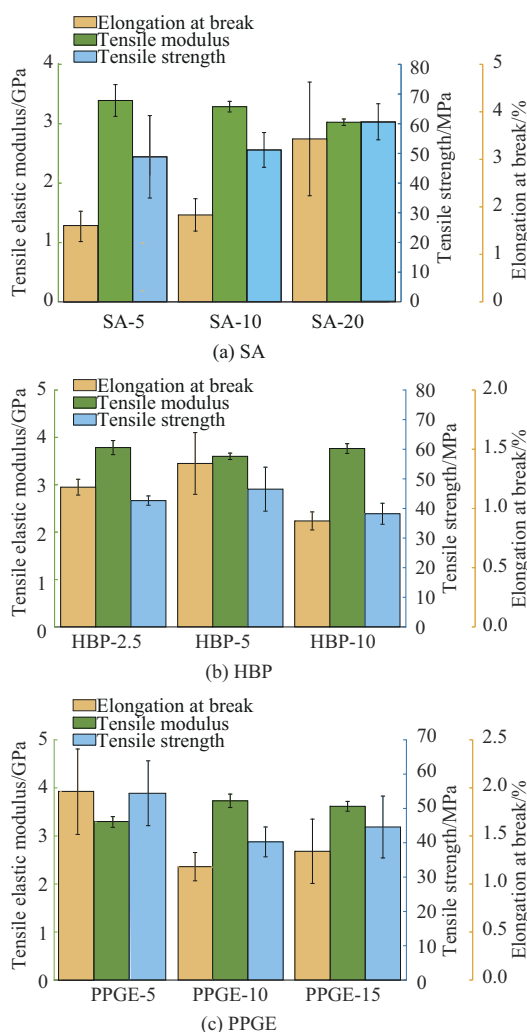


图8 改性SME的拉伸性能

Fig. 8 Tensile properties of modified SME

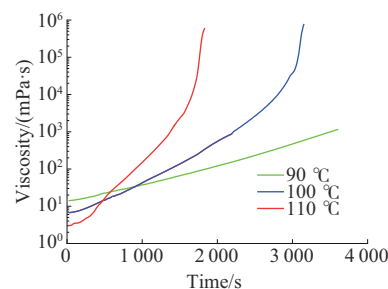


图9 CG等温黏度曲线

Fig.9 Isothermal viscosity curve of CG

由图10a~图10c可知,SA可以有效延长树脂体系的工艺窗口时间,SA-5与SA-10在90℃固化60 min,体系黏度依然低于1 000 mPa·s,且随加入量增加,黏度上升速率在各温度下降低明显,SA改性后初始黏度高于CG,原因是成型时SA需要提前与环氧树脂共混,导致黏度上升。

由图10d~图10f可知,随HBP加入量增加,90℃下体系黏度上升速率加快,工艺窗口时间缩短,当加入量从2.5%至10%,体系黏度低于1 000 mPa·s的工艺窗口时间由3 081 s降低至2 053 s,降低33.4%;在100℃下工艺窗口时间基本不变,100℃时体系的工艺窗口时间随HBP加入量增加而略有提升。并且体系最低黏度随HBP加入量上升。

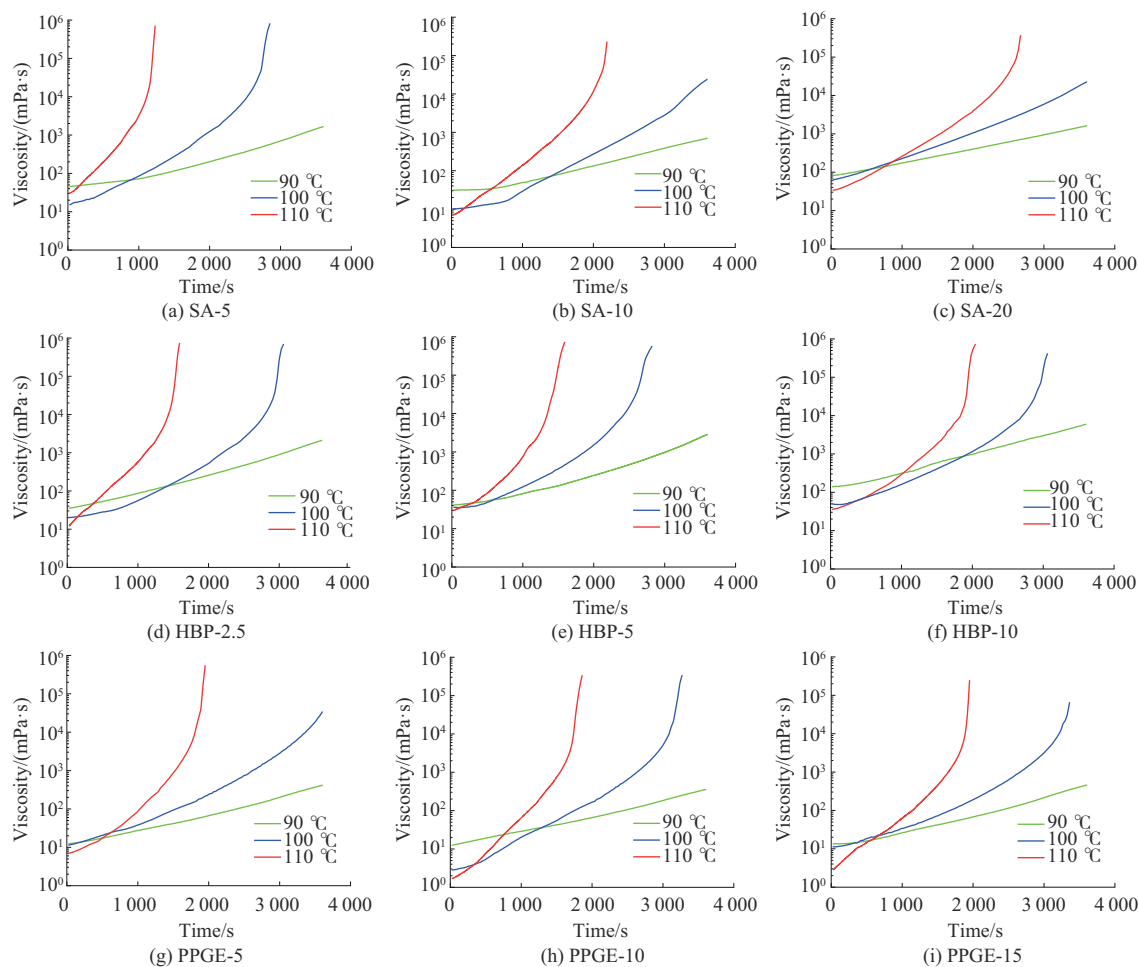


图10 SME改性体系等温黏度曲线

Fig.10 Isothermal viscosity curve of SME modified system

由图10g~图10i可知,PPGE对各温度下体系黏度变化影响不明显,但可以明显降低体系反应初始的最低黏度,当加入量为10%以上,反应温度110 °C时,体系的最低黏度接近1 mPa·s。

综上可知,HBP的加入使树脂体系的工艺性变差,原因是HBP末端大量的羟基提升了体系中参与反应基团的浓度,增加了黏度和反应速率。SA可明显改善树脂体系的工艺性,工艺窗口时间延长,初始黏度下降,原因是相比于酸酐固化剂,羧酸与环氧基团的反应活性更低。PPGE的加入仅影响反应体系的最初黏度,而对于树脂体系的反应速度影响很小。

3 结论

为提高SME在赋形温度下的柔性并改善其工艺性,在保证形状记忆实现与常温下力学性能满足使用需求的前提下,采用不同的线性单体增韧方法进行SME改性,并结合不同的增韧机理研究了增韧

剂用量的影响。研究表明:

(1) 三种改性方法均能不同程度改变SME分子链段结构。SA可以将碳链加入分子结构使分子链延长。HBP少量添加时可以使分子内产生网状结构,当过量时HBP交联作用下降。PPGE虽然理论上可以延长分子链段,但实际应用中降低了环氧基团与酸酐固化剂的反应活性。

(2) 综合比较下,添加SA的SME具有最好的形状记忆性能,形状记忆回复时间缩短48.1%,在赋形温度下,储能模量降低98.76%,相变最为迅速。常温下拉伸强度提高了24.1%,拉伸弹性模量仅降低13.7%,断裂伸长率提高了121.3%。HBP虽然提高了拉伸弹性模量,但其力学性能与形状记忆性能均下降。PPGE则因未完全反应,改性效果较差。

(3) HBP的加入使树脂体系反应交联速率加快,工艺窗口时间变短。SA则可以延长工艺窗口时间,提高工艺性。PPGE则几乎不影响反应速度。

参考文献

- [1] PERVAIZ S, SHAKER K, ZUBAIR Z, et al. Development and characterization of thermal and electro-active shape memory polymer composites using polyester fabric to obtain a large bending effect[J]. *Materials Letters*, 2024, 354. DOI: 10.1016/j.matlet.2023.135379.
- [2] 李丰丰. 环氧形状记忆聚合物复合材料的本构模型及空间应用验证[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
LI Fengfeng. Constitutive model and space application verification of epoxy-based shape memory polymer composite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [3] 张芳芳. 可变形机翼形状记忆聚合物复合材料力学特性研究[D]. 天津: 中国民航大学, 2022.
ZHANG Fangfang. Research on the mechanical properties of shape memory polymer composites for deformable wings[D]. Tianjin: Civil Aviation University of China, 2022.
- [4] 邓攀, 吴志, 孙纪烨, 等. 4D 打印磁响应形状记忆环氧树脂基复合材料制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(3): 1 226–1 234.
DENG Pan, WU Zhi, SUN Jiye, et al. Preparation and properties of 4D printed magneto responsive shape memory epoxy resin-based composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(3): 1 226–1 234.
- [5] HUANG Ying, REN Haipeng, DU Wenqing, et al. Effect of silane coupling agent modification on shape memory behavior and mechanical properties of knitting fabric reinforced composites[J]. *Textile Research Journal*, 2024. DOI: 10.1177/00405175231225411.
- [6] YADAV A, SINGH S K, DAS S, et al. Shape recovery and mechanical properties investigation of carbon fiber dispersed bisphenol-A based epoxy composite[J]. *Smart Materials and Structures*, 2023, 32(9). DOI: 10.1088/1361-665X/aceb27.
- [7] 王天娇, 汪东, 李丽英, 等. 光热双响应形状记忆聚氨酯/炭黑纳米复合材料的制备及性能研究[J/OL]. *化工新型材料*, 2024. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2024.05.021.
WANG Tianjiao, WANG Dong, LI Liying, et al. Preparation and properties of thermo-and photo-responsive shape memory polyurethane/carbon black nanocomposites[J/OL]. *New Chemical Materials*, 2024. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2024.05.021.
- [8] 丁昶. 形状记忆聚氨酯材料制备及其摩擦学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
DING Chang. Preparation of shape memory polyurethane materials and their tribological properties[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023.
- [9] GUO Minhao, ZHANG Yufan, HUANG Chun, et al. Shape memory polyimide aerogel composites with high programming temperatures and exceptional shape recovery capability[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 174. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107717.
- [10] WANG Xiaofei, HE Yang, LENG Jinsong. Shape memory polyimides and composites with tunable chain stiffness and ultrahigh transition temperature range[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 163. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107237.
- [11] 高冀峰, 房光强, 余兵, 等. 织物增强形状记忆复合材料大型空间可展桁架研究进展[J]. *机械工程学报*, 2020, 56(5): 80–92.
GAO Jifeng, FANG Guangqiang, YU Bing, et al. Recent progress on weave-reinforced-shape-memory-composite based space deployable truss[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2020, 56(5): 80–92.
- [12] 李丰丰, 刘彦菊, 冷劲松. 形状记忆聚合物及其复合材料在航天领域的应用进展[J]. *宇航学报*, 2020, 41(6): 697–706.
LI Fengfeng, LI Yanju, LENG Jinsong. Progress of shape memory polymers and their composites in aerospace applications[J]. *Journal of Astronautics*, 2020, 41(6): 697–706.
- [13] 刘政贤. 形状记忆聚合物复合材料变形行为及可展开结构研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
LIU Zhengxian. Study on deformation behavior and deployable structure of shape memory polymer composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [14] 兰鑫. 形状记忆聚合物复合材料及其力学基础研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
LAN Xin. Shape-memory polymer composite and its study of mechanical foundations[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [15] 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.
- [16] LI Fengfeng, LIU Yanju, LENG Jinsong. Progress of shape memory polymers and their composites in aerospace applications[J]. *Smart Materials & Structures*, 2019, 28(10). DOI: 10.1088/1361-665X/ab3d5f.
- [17] ZHOU Bo, WU Xuelian, LIU Yanju, et al. Glass transition behaviors of epoxy-based shape memory polymer containing linear monomer[J]. *Proc Spie*, 2010, 7645. DOI: 10.1117/12.847401.
- [18] 李芝华, 陈明, 马立, 等. 端羧基丁腈橡胶改性环氧形状记忆聚合物[J]. *宇航材料工艺*, 2015, 45(1): 28–32.
LI Zhihua, CHEN Ming, MA Li, et al. Modified shape memory epoxy by blending CTBN liquid rubber[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2015, 45(1): 28–32.
- [19] RAZQUIN I, IREGUI A, ORDUNA L, et al. Reprogrammable permanent shape memory materials based on reversibly cross-linked epoxy/PCL blends[J]. *Molecules*, 2020, 25(7). DOI: 10.3390/molecules25071568.
- [20] JIAN Wei, WANG Xiaodong, LU Haibao, et al. Molecular dynamics simulations of thermodynamics and shape memory effect in CNT-Epoxy nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 211(4). DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108849.
- [21] 刘婷婷, 朱光明, 魏堃, 等. 四脚氧化锌晶须/氢化环氧树脂形状记忆复合材料的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(11): 155–159, 164.
LIU Tingting, ZHU Guangming, WEI Kun, et al. Preparation and shape memory behaviors of zinc oxide whisker reinforced hydro-epoxy composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(11): 155–159, 164.