

新材料技术

形状记忆聚合物的研究与发展

范国超, 王格格, 陈姿含, 孙晴晴, 杨会歌, 刘旭影, 陈金周
(郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: **目的** 分析并总结近年来关于形状记忆聚合物(SMP)的研究及其在高科技领域的应用进展, 并提出今后的发展趋势。**方法** 在分析 SMP 形状记忆机理的基础上, 较为系统地介绍 SMP 的制备方法和工艺, 总结改性方法对 SMP 材料主要性能的影响, 指出其在一些高科技领域的应用潜能和形状记忆生物基聚合物复合材料的发展前途。**结论** 制备工艺是影响 SMP 的力学性能和记忆性能等的主要因素; 采用适当的改性方法可以有效改善 SMP 材料的延伸性和多功能性, 能够拓宽其在智能包装、航空航天、医疗器械和机器人等高科技领域的应用。

关键词: 形状记忆聚合物; 制备; 改性

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)13-0124-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.13.017

Research and Development of Shape Memory Polymers

FAN Guo-chao, WANG Ge-ge, CHEN Zi-han, SUN Qing-Qing,
YANG Hui-ge, LIU Xu-ying, CHEN Jin-zhou

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze and summarize the recent research on shape memory polymers (SMP) and their application in high-tech fields, and propose their development trends in the future. Based on the analysis of SMP's mechanism, the preparation methods and processes of SMP were analyzed systematically. Influences of modification methods on the main properties of SMP materials were summarized. Its potential application in many high-tech fields and the development prospect of shape memory bio-based polymer composites were pointed out. In conclusion, the preparation process is a main factor that affects the mechanical and memory properties of SMP; proper modification method can improve the ductility and versatility of SMP materials, broaden their applications in intelligent packaging, aerospace, medical devices, robotics and other high-tech fields.

KEY WORDS: shape memory polymer; preparation; modification

1941年Vernon首次从甲基丙烯酸酯中发现其“弹性记忆”效应, 这种材料在受到合适的外部刺激时, 可以从永久形状可逆转换为临时形状。这种独特性能发现, 促使形状记忆聚合物(SMP)得到科学界的高度关注。随之而来, SMP越来越多的优点被

相继发掘, 如记忆的易控性、质量轻、价格低廉和易加工性等^[1]。大多数SMP的不均匀性使其延展性较低, 导致获得的力学性能无法满足实际需求, 从而缩小了此材料的应用领域^[2]。通过后续的研究发现, SMP的应力和应变等力学性能可通过化学或物理改

收稿日期: 2020-05-25

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFD0400702); 国家自然科学基金(61704155, 31900951)

作者简介: 范国超(1993—), 男, 硕士, 主要研究方向为生物基形状记忆材料。

通信作者: 陈金周(1959—), 男, 博士, 郑州大学教授, 主要研究方向为生物基功能材料。

性的方式来实现^[3]。随着商业化的发展和各领域的更高要求表明,具有多重功能的 SMP 将是今后的发展方向之一,如同时具有自修复和记忆性能、可调的表面润湿性和记忆性能等,并在智能电子器件、生物医药、航空航天等高科技领域展现出了巨大的应用前景。另一方面,随着人们对环境资源问题认识的深入,具有形状记忆特性的生物基聚合物材料的研究与开发越来越受到重视。文中在总结形状记忆聚合物的发展历程和最新的研究基础上,从理论背景、材料制备方法及其在高科技领域的应用进行分析,旨在为新型形状记忆聚合物的研发提供参考。

1 SMP 的发展背景

1.1 SMP 概述

形状记忆聚合物 (SMP) 作为一类可控的刺激响应型形状变化聚合物,无论从基础研究还是技术创新的角度,都受到人们的关注。形状记忆聚合物由固定相和可逆相组成^[4],见图 1,在保持初始形状和贡献变形能力方面,这两相有着密不可分的协同作用。其中,固定相在固定和恢复聚合物的最初形状和流动形变方面发挥着至关重要的作用,且具有相对较高的相变温度;可逆相则需要较低的相变温度。SMP 可以在这一阶段通过改变外部条件(例如温度或光强等)经历可逆的软化和硬化变化,这有助于聚合物的变形能力。总而言之,SMP 的获得须满足两相要求:一是永久形状的“网点”;二是固定临时形状的“开关段”。

目前,许多关于 SMP 的热机械性质的研究均相对较为成熟。在压缩、单轴拉伸和三点弯曲这些试验方法的研究中,相变理论和粘弹性理论常用于分析材料的记忆行为^[5]。早年,Liu 等^[6]利用相变理论研究出了一种具有独立速率的热-机械本构模型,并结合动态机械分析 (DMA) 对环氧树脂 (Epoxy, EP) 的弹性模量和相关记忆行为进行了解释。该模型不仅定义了材料内部的相关变量,而且认为 EP 是由可逆相和固定相二相组成。

1.2 SMP 的形状记忆机理

形状记忆材料按照不同的分类依据可以分为不同的类型。根据形状记忆效果,SMP 可分为双重、三重与多重;根据功能性,SMP 可分为单向和双向;按照作用机理,SMP 又可划分为热致动 SMP、电致动 SMP、溶剂 SMP、光致动 SMP、磁致动 SMP 等^[7]。SMP 通常填充有纳米线、石墨烯、碳化硅、镍粉以及氧化铁纳米颗粒等,在机械、电学和磁性的刺激下提供形状变化动因^[8-9],在 SMP 中加入不同材料可以实现不同驱动方式,以满足不同的要求,丰富了 SMP 在具体应用中的应用范围和途径。

热驱动是最常见、最基本、最直接的驱动方式之一,它依赖于热能从外部环境通过传导、对流或热辐射以直接接触的方式传递给热敏聚合物。热致动 SMP 可在热刺激作用下实现变形且能够自我恢复^[10],其中加热激活了大分子的运动能力,从而驱动分子链回到与永久形状相对应较高的熵态。Zhao 等^[11]通过将金纳米颗粒加入化学交联的聚己内酯 (PCL) 网络中,

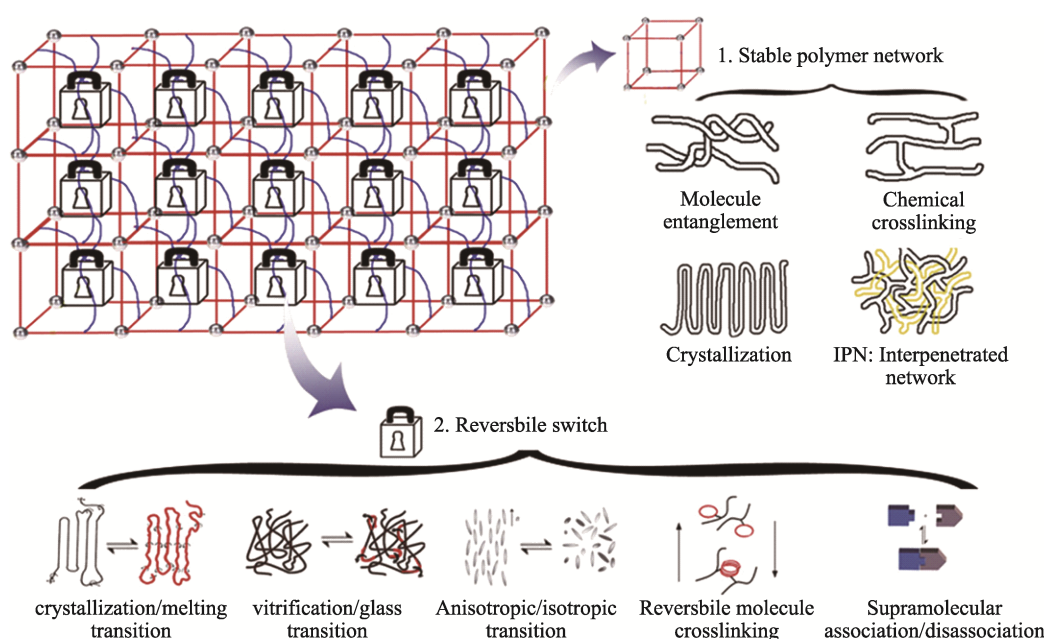


图 1 固定相和可逆相的分子结构

Fig.1 Molecular structures of stable phase and reversible phase

制备了一种 SMP 纳米复合材料。通过使用掩膜, 激光(波长为 532 nm)照射到样品的指定区域, 触发相应的恢复。光触发的空间选择特性允许以高度可控的方式进行多阶段形状恢复。

通过研究, 普遍认为热致动型形状记忆材料的作用机理与聚合物的熔融温度或玻璃转化温度有着密切联系, 见图 2^[12]。外力保持恒定, 将温度降至聚合物的玻璃转化温度以下, 聚合物在此刻因处于玻璃态而使其宏观的临时形状发生固定; 当再次升温时, 因温度超过其玻璃转化温度, 聚合物内冻结的分子链能够自由运动, 使得体系的熵增加, 最终导致聚合物的宏观形状从临时形状向永久形状转变。

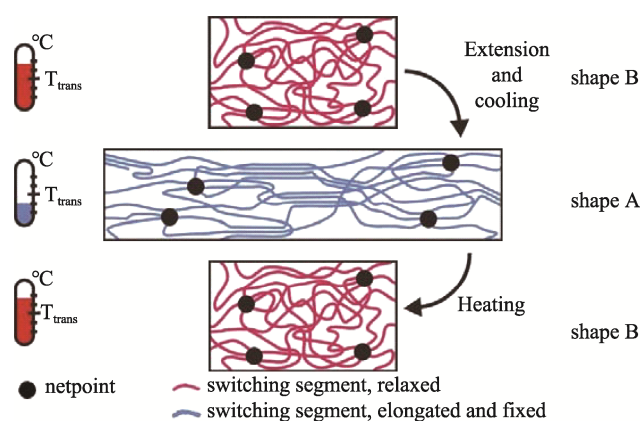


图 2 热致动型聚合物的记忆机理示意

Fig.2 Shape memory mechanism of heat-induced SMP

电致动形状记忆材料是由热致动 SMP 与具有导电的物质(如导电的炭黑), 经过复合制备形成电敏感结构。Lan 等^[13]分别研究了掺杂导电的纤维和纳米粉末的 SMP 的电阻率和电导率的相关变化。发现微米级镍粉在较弱的外电场下形成链条, 可以显著增强其在链条方向的电导率。电致动记忆机理与热致动 SMP 极其相似, 即导电物质可通过电流的焦耳效应来控制聚合物的温度, 最终实现聚合物材料的形状记忆功能^[14]。

光致动形状记忆材料是以光作为刺激条件, 与热致型 SMP 相比, 光致动型 SMP 具有可以实现远程操作、不依赖于温度控制等优点^[15]。根据反应原理不同, 其可分为光化学反应型和利用粒子将光转化为热型等。光化学反应型 SMP 是依据聚合物中特殊基团或分子的光化学特性, 经受特定的光刺激, 发生交联等化学反应, 从而造成“形状记忆”。光热效应型 SMP 则通过聚合物内部的光致热分子(金纳米棒、石墨烯或碳纳米管)把光能转变为热能, 进而导致材料的形状在宏观上改变。Hribar 等^[16]将生物相容性的金纳米棒融入聚合物内部, 利用金纳米棒进行光驱动, 并可通过调节纳米棒的负载量来促进相变温度的变化^[17]。

磁致动 SMP 是将聚合物中加入磁性粒子, 磁感应恢复过程是由交变磁场中的感应加热触发的, 其重要特征是热在聚合物内部产生之后, 导致快速升温, 其中热量的产生是因分子与磁性颗粒发生碰撞和摩擦所导致的, 将材料加热到高于相变温度, 从而引起记忆效应^[18]。最常用的磁性颗粒有 Fe_3O_4 、磁铁矿和 Ni 等纳米粒子, 且它们具有无毒、磁性强、易操控等特点。

溶剂致动的 SMP 则是一类在溶剂刺激下, 使聚合物的形状发生反复变形的聚合物^[19]。Wang 等^[1]首次发现并证实了水或水分可以促进某些聚氨酯的形状恢复, 他们制备出了一种新型可水驱动的记忆十二烷基硫酸钠/热固性环氧树脂^[21]。溶剂响应型 SMP 一般是将 SMP 放入溶剂中, SMP 吸水膨胀或因水温产生刺激变化^[22]。Huang 等^[23]发现, 当水分的质量分数达到约 4.5% 时, 聚氨酯 SMP 的玻璃化转变温度大约从 36 °C 变化到 0 °C。Lu 等^[24]在分析了 SMP 在溶剂中的化学机械行为之后提出, 在水中弹性模量的急剧下降是由于水与纤维素纳米晶须之间的氢键相互竞争, 进而弱化了纤维素纳米晶须网络。

2 SMP 的制备及改性

2.1 SMP 的制备

目前, 常见的 SMP 制备方法主要有交联法、共聚法、分子自组合法等^[25]。

交联法是分子通过外部能量如温度、光照等产生相应的自由基, 之后自由基进行偶合从而使聚合物发生交联作用。在交联过程中, 聚合物内部的线性分子则以化学键连接, 进而形成了交联网络。其中高能射线辐射又常用作辐射交联的有效方法来制备热塑性记忆聚合物。辐射交联可以改善其强度和热稳定性能, 而且不会引起化学污染^[13], 其也有一些的缺点, 如辐射剂量较高会加剧聚合物的降解(即辐射裂解), 降低最终的制备产量。化学交联法则通过两步或者多步法来制备热固性记忆聚合物, 化学交联可以在温和的条件下进行, 且易获得高产量产物。

共聚法^[26]是一种将具有不同转化温度的单体混合, 再利用聚合来获得嵌段聚合物的方法, 利用单体的种类与配比的不同, 可实现具有不同相变温度、记忆行为的一系列 SMP。Kim 等^[27]以二元醇和柠檬酸为原料, 先后采用溶液法、二异氰酸酯(HDI)后处理法获得了一种二次交联的高性能聚合物(吸水率可达 2500%), 但该方法使用的溶剂易对环境产生影响, 如环己烷、甲醇等^[28]。

分子自组合法^[29-30]则依靠分子间的内部能量进行自发聚集, 从而形成超分子结构。基于此, Jiang

等^[31]往海藻酸钠构建的水凝胶中引入了具有 pH 响应的环糊精和二乙烯三胺包合物（碱性、酸性或中性条件下解包合）作为可逆相，通过调节 pH 的变化来控制可逆相的交联程度对水凝胶的变形进行记忆。该研究首次实现了基于两种超分子作用作为独立分子开关的非热刺激型多重形状记忆。大部分 SMP 以内部的静电作用或氢键为驱动力，而该驱动力的实现需要反应物中带有某些特定的基团或者原子（团），这就使记忆聚合物的种类受到了限制。然而，分子自组合法与其他方法相比，具有制备过程较为简单，节能环保，对环境的污染较小的优势。

2.2 SMP 材料的改性

目前，SMP 的制备方法相对成熟，且展现出优异的形状记忆性、形状的多样性和复杂性，但其自身的力学性能仍有一些问题需进一步改善，如较低的延展性和应力等，可通过化学或物理改性的方法来解决。

物理改性通常采用混合一种或几种高延展性的弹性体或填充官能化的纳米填料（例如石墨烯、二氧化硅和碳纳米管等）获得高延展性的记忆聚合物，如 Ni 等^[32]将体积分数 3.3% 的碳纳米管掺入 SMP 基底，来获得一种强韧型的纳米复合材料，最终可将复合材

料的恢复应力提高到 2 倍。

化学改性是利用嵌段或接枝的方式来提高记忆聚合物应变的一种方法。目前，大部分研究常以长链胺或直链型的多元醇（十四烷二醇、1,10-癸二醇和辛二醇等）为接枝物或者嵌段单体，利用它们柔性结构的高延展性来使改性聚合物的应变得以提高。近期笔者^[27,33]以柠檬酸、癸二醇和丁二醇为原料，通过调节单体间的配比，制备的聚（柠檬酸-癸二醇/丁二醇）酯的断裂伸长率可高达 700% 以上，并展现出 99% 以上的形状记忆效应。这些工作，为具有良好形状记忆性能的生物基聚合物材料的开发和应用奠定了技术基础。

3 SMP 的应用

自 SMP 开发以来，其最初被应用于薄膜和热收缩套管领域，见图 3a，如先加热微交联的聚乙烯材料（PE）对套管进行管径尺寸的扩张，再利用其记忆性能对管径形状进行恢复，从而对动力和通讯电缆的接头起到较好的保护^[34]。在此基础上，Wang 等^[35]将微型电路通过印刷的方式构建在碳纳米管/PS 薄膜表面，利用电路中的焦耳效应来实现该材料的形状记忆行为，该方法也为后来柔性传感器、机器人

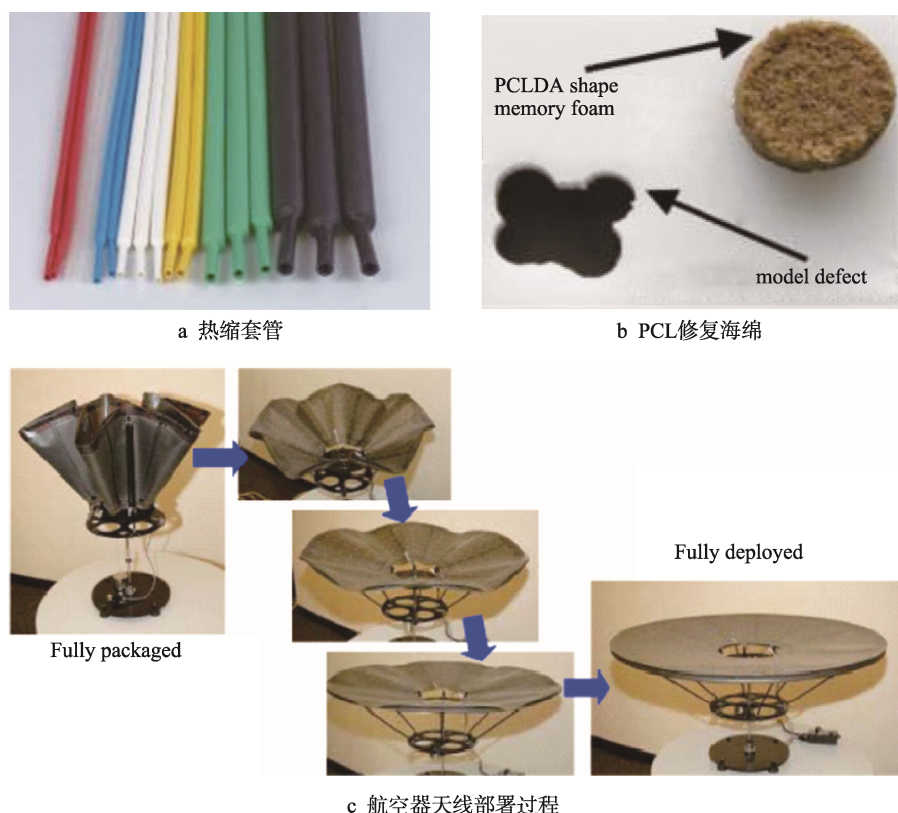


图 3 形状记忆聚合物的应用

Fig.3 Application of shape memory polymers

的开发提供了参考。随着商业化的发展和人们需求多样化的增加, SMP 在自动座椅、人工皮肤等领域都有了广泛的应用。

目前, SMP 在外科缝合、骨修复(图 3b)等医学领域也有着较大的应用需求。尤其聚氨酯类 SMP, 因其具有优异的抗血栓能力和生物相容性, 现已成为人造血管和隐形眼镜等领域的热门材料, 如使用聚氨酯材料制备的耳蜗装置可实现 100% 的恢复和 83% 的形状压缩^[36]。传统的外科缝合需要医生具备熟练的打结技术, 如果打结力比较大, 会造成周围组织坏死; 若用较小的力量则会留下伤疤, 因此, 传统的缝合方式可能会导致伤口感染。最近的研究表明, 基于可生物降解的 SMP 的外科缝合线可以提供稳定、均匀的恢复力^[37]。除此之外, 2002 年 Lendlein 等利用聚氨酯的记忆性能制备出一种生物基外科缝合线。他们在其松弛状态对伤口进行单丝缝合, 利用温度的变化诱导恢复力, 从而实现伤口缝隙的自然闭合^[38]。Morrison 等^[39]的研究是针对 1 岁以下婴儿患者的 SMP 器官支架, 这种支架结构可以随着患者年龄长大而扩展, 以适应气道的变化, 直至婴儿成熟的气道能够独立工作。

形状记忆聚合物在航空航天领域也有着许多深入的研究, 如空间部署过程(图 3c), 其驱动设备常采用铰链, 而其形状记忆能力可依据其形状的恢复精度和冲击效应来评价; 铰链的使用也需克服一些困难, 如高冲击效应的消除或减缓、集成系统的复杂性等^[40]。为解决空间部署中的部分问题, Lan 等^[41]在加热与外力并施的情况下, 对其太阳能电池阵列进行弯曲变形, 利用自身的记忆行为使其在短暂的 80 s 内完成形状恢复。除此之外, SMP 还应用于美国的

Alcon Sat-3 微型卫星的部分装置^[42]等。

由于复杂形状制品制作的快速性、便捷性, 3D 打印广泛应用于航空航天、汽车、医学等领域。最近几年, 3D 打印也用于 SMP 材料与产品, 可提高记忆聚合物的形状变化的多样性, 也促进了 4D 打印技术的产生, 并成为目前科学家的研究焦点^[43—44]。如 Tolley 等^[45—46]在一系列研究中, 根据 4D 打印技术设计了自执行系统。该系统是将硬质平面材料和 SMP 相结合, 在外界激励下可以实现顺序折叠、角度控制、插槽等动作, 制造的蠕虫机器人, 在足够电流的作用下, 可以折叠成能够移动的功能形式。使用 SMP 制造的产品虽然在硬度方面不如形状记忆陶瓷、形状记忆合金和硬质塑料等传统材料, 但是却非常适合软体机械手。如图 4a 所示, Ge 等^[47]通过 4D 打印多重 SM 制备了埃菲尔铁塔, 在热驱动下埃菲尔铁塔可以实现弯曲回弹的形状记忆功能。为了呈现非线性大变形 SM 行为的复杂 3D 结构的能力, Ge 等用 SMP 制造了弹簧(见图 4b)。通过在 60 °C 下将弹簧拉伸到直链来演示弹簧的 SM 效应。在 20 °C 移除外部载荷后, 直链构型是固定的(如图 4b II)。在加热回 60 °C 后, 它恢复了原始的弹簧形状(见图 4b II~V), 展示了弹簧的形状记忆行为。之后通过打印具有不同玻璃转化温度的内外花瓣材料, 来演示顺序形状恢复(见图 4c), 首先在 70 °C 关闭所有的花瓣, 然后将温度降低到 20 °C。解除外部约束后, 花朵固定在临时的花蕾状态, 此时内外花瓣都保持关闭。顺序恢复是先将温度提高到 50 °C 触发的, 在 50 °C 时只有外层花瓣打开; 玻璃转化温度为 56 °C 的内部花瓣在温度升至 70 °C 后较晚开放, 使花完全恢复到其原始开花状态。

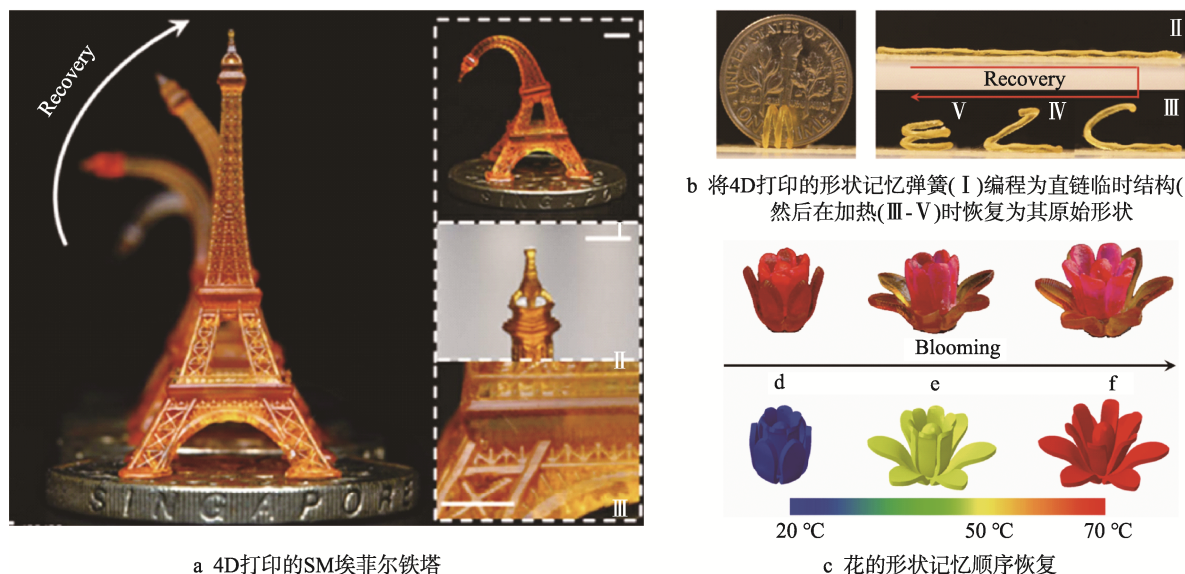


图 4 记忆材料在 4D 打印上的应用

Fig.4 Application of memory materials in 4D printing

4 结语

近年来,高性能 SMP 的制备已取得显著的进展,一系列新材料和制品相继开发。如考虑到生态环境保护和生物资源的有效利用,生物基和生物可降解的聚乳酸(PLA)的嵌段聚合物,生物基聚酯(PET)等的 SMP 已经开始研发。为提高材料的延展性和多功能性,记忆类聚合物的改性方法主要是在混合不同功能聚合物、填充官能化的纳米填料、接枝或者嵌段共聚等方面,并已经取得了一系列的技术突破。

目前,对于基于生物基材料的多功能型 SMP 的研究相对较少。从技术发展趋势来看,这类 SMP 是一个重要的发展方向。此外, SMP 制备过程中,加入的纳米填料的协同作用,尤其是多组分材料间的分散问题也会对 SMP 的记忆功能、力学性能等方面有较大的影响。总之,新型的 SMP 在许多领域,尤其在高科技领域的应用方面有良好的发展前景,但实际应用仍有许多关键技术需要攻克。

参考文献:

- [1] WANG W X, LIU Y J, LENG J S. Recent Developments in Shape Memory Polymer Nano-composites: Actuation Methods and Mechanisms[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 320/321: 38—52.
- [2] BILICI C, CAN V, NÖCHEL U, et al. Melt-processable Shape-memory Hydrogels with Self-healing Ability of High Mechanical Strength[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(19): 7442—7449.
- [3] 李泽天, 张欣华, 韩释剑, 等. 聚丁二酸丁二醇酯的改性研究进展[J]. *石油化工高等学校学报*, 2016, 29(6): 1—5.
LI Ze-tian, ZHANG Xin-hua, HAN Shi-jian, et al. Research Progress in Modification of Polybutylene Succinate[J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2016, 29(6): 1—5.
- [4] MENG H, LI G Q. A Review of Stimuli-responsive Shape Memory Polymer Composites[J]. *Polymer*, 2013, 54(9): 2199—2221.
- [5] ZHANG Q, YANG Q S. Recent Advance on Constitutive Models of Thermal-sensitive Shape Memory Polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(3): 1502—1508.
- [6] LIU Y, GALL K, DUNN M L, et al. Thermomechanics of shape memory polymer nano-composites[J]. *Mechanics of Materials*, 2004, 36 (10): 929—940.
- [7] IVAN D, NAMITA R C, NABA K D, et al. Poly[octanediol-co-(citric acid)-co-(sebacic acid)] elastomers: Novel Bio-elastomers for Tissue Engineering[J]. *Polymer International*, 2011, 60(3): 333—343.
- [8] BELOSHENKO V A, BEYGELZIMER Y E, BORZENKO A P, et al. Shape Memory Effect in the Epoxy Polymer-thermo Expanded Graphite System[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33(7): 1001—1006.
- [9] GALL K, KREINER P, et al. Shape-memory Polymers for Microelectromechanical Systems[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2004, 13(3): 472—483.
- [10] TOBUSHI H, HASHIMOTO T, HAYASHI S, et al. Thermo Mechanical Constitutive Modeling in Shape Memory Polymer of Polyurethane Series[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 1997, 8(8): 711—718.
- [11] ZHANG H, XIA H, ZHAO Y. Optically Triggered and Spatially Controllable Shape-memory Polymer-gold Nanoparticle Composite Materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3): 845—849.
- [12] BEHL M, LENDLEIN A. Shape-memory polymers[J]. *Materials Today*, 2007, 10(4): 20—28.
- [13] LAN X, LENG J S, LIU Y J, et al. Investigate of Electrical Conductivity of Shape-memory Polymer Filled with Carbon Black[J]. *Advanced Materials Research*, 2008, 47/48/49/50: 714—717.
- [14] 李敏, 黎厚斌. 形状记忆材料研究综述[J]. *包装学报*, 2014, 4(6): 17—23.
LI Min, LI Hou-bin. Review of Research on Shape Memory Materials[J]. *Journal of Packaging*, 2014, 4(6): 17—23.
- [15] HABAUIT D, ZHANG H J, ZHAO Y. Light-triggered Self-healing and Shape-memory Polymers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42: 7244—7256.
- [16] DICKERSON E B, DREADEN E C, HUANG X, et al. Gold Nanorod Assisted Near-Infrared Plasmonic Photothermal Therapy (PPTT) of Squamous Cell Carcinoma in Mice[J]. *Cancer letters*, 2008, 269(1): 57—66.
- [17] HRIBAR K C, METTER R B, IFKOVITS J L, et al. Light Induced Temperature Transitions in Biodegradable Polymer and Nanorod Composites[J]. *Small*, 2009, 5(16): 1830—1834.
- [18] 张志杰. 基于共混物的形状记忆材料制备及其结构性能关系[D]. 成都: 西南交通大学, 2017: 28—34.
ZHANG Zhi-jie. Preparation of Blend-based Shape Memory Materials and Their Relationship between Structure And Properties[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2017: 28—34.
- [19] SALVEKAR A V, HUANG W M, XIAO R, et al. Water-responsive Shape Recovery Induced Buckling in Biodegradable Photo-cross-linked Poly(ethylene glycol) (PEG) Hydrogel[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(2): 141—150.
- [20] HUANG W M, YANG B, AN L, et al. Water-driven Programmable Polyurethane Shape Memory Polymer: Demonstration and Mechanism[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(11): 114105.
- [21] WANG W, LU H, LIU Y, et al. Sodium Dodecyl Sulfate/Epoxy Composite: Water-Induced Shape Memory Effect and Its Mechanism[J]. *Journal of Materials*

- Chemistry A, 2014, 2(15): 5441—5449.
- [22] MA M, GUO L, ANDERSON D G, et al. Bio-Inspired Polymer Composite Actuator and Generator Driven by Water Gradients[J]. *Science*, 2013, 339(6116): 186—189.
- [23] YANG B, HUANG W M, LI C, et al. On the Effects of Moisture in a Polyurethane Shape Memory Polymer[J]. *Smart Materials and Structures*, 2003, 13(1): 191.
- [24] LU H. A Simulation Method to Analyze Chemo-mechanical Behavior of Swelling-induced Shape-memory Polymer in Response to Solvent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(2): 1137—1146.
- [25] 温红梅, 修雪颖, 和晗, 等. 形状记忆高分子材料的发展及应用概况[J]. *特种橡胶制品*, 2018, 39(5): 64—68.
WEN Hong-mei, XIU Xue-ying, HE Han, et al. Development and Application of Shape Memory Polymer Materials[J]. *Special Rubber Products*, 2018, 39(5): 64—68.
- [26] RUKIYE A, METIN A K, MEHME K, et al. The effect of the Monomer Feed Ratio and Applied Potential on Copolymerization: Investigation of the Copolymer Formation of Ferrocene-function Nalized Metallopolymer and EDOT[J]. *Journal Designed Monomers and Polymers*, 2016, 19(6): 545—552.
- [27] KIMA H J, MOKOOA J, HUNKIM S, et al. Synthesis of Super Absorbent Polymer Using Citric Acid as a Bio-based Monomer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144: 128—136.
- [28] 陈金周, 范国超, 刘旭影, 等. 一种聚酯形状记忆材料及其制备方法: 中国, 108715634A[P]. 2018-10-30.
CHEN Jin-zhou, Fan Guo-chao, Liu Xu-ying, etc. A polyester shape memory material and its preparation method: China, 108715634A[P]. 2018-10-30.
- [29] WHITESIDES G M, MATHIAS J P, SETO C T. Molecular Self-assembly and Nanochemistry: a Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures[J]. *Science*, 1991, 254(5036): 1312—1319.
- [30] ZHANG S G. Fabrication of Novel Biomaterials through Molecular Self-assembly[J]. *Nature Biotechnology*, 2003, 21(10): 1171—1178.
- [31] 江智超. 基于环糊精自组装的形状记忆及自修复材料[C]// 中国化学会第十六届胶体与界面化学会议, 青岛, 2017: 167—169.
JIANG Zhi-chao. Shape Memory and Self-healing Materials Based on Cyclodextrin Self-assembly[C]// The 16th Colloid and Interface Chemistry Conference of the Chinese Chemical Society, Qingdao, 2017: 167—169.
- [32] NI Q Q, ZHANG C, FU Y, et al. Shape Memory Effect and Mechanical Properties of Carbon Nanotube/shape Memory Polymer Nanocomposites[J]. *Composite Structures*, 2007, 81(2): 176—184.
- [33] 范国超. 生物基形状记忆聚酯材料的制备及其表面微/纳结构的构建[D]. 郑州: 郑州大学, 2019: 13—17.
FAN Guo-chao. Preparation of Bio-based Shape Memory Polyester Material and Construction of Its Surface Micro/nano Structure[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019: 13—17.
- [34] 钱晨. 双向形状记忆聚合物及其复合材料的开发与应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016: 22—25.
QIAN Chen. Development and Application of Bidirectional Shape Memory Polymers and Their Composite Materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016: 22—25.
- [35] WANG H, WANG Y, TEE C K, et al. Shape-controlled, Self-wrapped Carbon Nanotube 3D Electronics[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(9): 1500103.
- [36] HUANG W M, YANG B, ZHAO Y, et al. Thermo-moisture Responsive Polyurethane Shape Memory Polymer and Composites: a Review[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 3367—3381.
- [37] YAKACKI C M. Shape-memory Polymers for Biomedical Applications[M]. Berlin Shape-memory Polymers. Springer, Heidelberg, 2009: 147—175.
- [38] LENDLEIN A, LANGER R. Biodegradable, Elastic Shape-memory Polymers for Potential Biomedical Applications[J]. *Science*, 2002, 296(5573): 1673—1676.
- [39] MORRISON R J, HOLLISTER S J, et al. Mitigation of Tracheobronchomalacia with 3D-printed Personalized Medical Devices in Pediatric Patients[J]. *Science Translational Medicine*, 2015, 7(285): 285—308.
- [40] 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 Structures*, 2014, 23(2): 023001.
- [41] LAN X, LIU Y J, LV H B, et al. Fiber Reinforced Shape Memory Polymer Composite and Its Application in a Deployable Hinge[J]. *Smart Materials Structures*, 2009, 18(2): 024002.
- [42] KELLER P, LAKE M, FRANCIS W, et al. Development of a Deployable Boom for Microsatellites Using Elastic Memory Composite Material[C]// Aiaa/asme/asce/ahs/asc Structures, Structural Dynamics & Materials Conference, 2013.
- [43] DING Z, YUAN C, PENG X R, et al. Direct 4D Printing Via Active Composite Materials[J]. *Science Advances*, 2017, 3(4): 1602890.
- [44] XU J W, SONG J. High Performance Shape Memory Polymer Networks Based on Rigid Nanoparticle Cores[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of American*, 2010, 107: 7652—7657.
- [45] TOLLEY M T, FELTON S M, MIYASHITA S, et al. Self-folding Shape Memory Laminates for Automated Fabrication[C]// IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems. IEEE, 2013: 4931—4936.
- [46] FELTON S M, TOLLEY M T, SHIN B H, et al. Self-folding with Shape Memory Composites[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(32): 7688—7694.
- [47] GE Q, SAKHAEI A H, LEE H, et al. Multimaterial 4D Printing with Tailor Able Shape Memory Polymers[J]. *Scientific reports*, 2016, 6: 31110.