

Research update on electroactive shape memory polymer composites and their applications

张风华, 董心宇, 刘彦菊 and 冷劲松

Citation: 中国科学: 技术科学; doi: 10.1360/SST-2019-0249

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/SST-2019-0249>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[A macro-mechanical constitutive model for shape memory polymer](#)

SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy **53**, 2266 (2010);

[4D printed shape memory polymers and their structures for biomedical applications](#)

SCIENCE CHINA Technological Sciences **63**, 545 (2020);

[Biomedical applications of shape-memory polymers: how practically useful are they?](#)

SCIENCE CHINA Chemistry **57**, 476 (2014);

[4D printing of personalized shape memory polymer vascular stents with negative Poisson's ratio structure: A preliminary study](#)

SCIENCE CHINA Technological Sciences **63**, 578 (2020);

[Recent progress in studies of biodegradable shape memory polymer alloys](#)

Chinese Science Bulletin **56**, 1497 (2011);



电驱动形状记忆聚合物复合材料及其应用进展

张风华¹, 董心宇¹, 刘彦菊², 冷劲松^{1*}

1. 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080;

2. 哈尔滨工业大学航天科学与力学系, 哈尔滨 150001

* E-mail: lengjs@hit.edu.cn

收稿日期: 2019-07-17; 接受日期: 2019-10-11; 网络版发表日期: 2020-05-11

国家自然科学基金(批准号: 11632005, 11672086, 11802075)和中国博士后科学基金资助项目

摘要 形状记忆聚合物是一类能对外界刺激做出响应, 实现自主形状回复的智能材料. 将这类材料作为基体与其他功能材料复合可制成形状记忆聚合物复合材料, 赋予其在多种外界刺激下实现智能变形的能力. 形状记忆聚合物本身不具有导电性, 但与导电材料复合后形成连续的内部导电网络, 使其具有导电特性; 导电形状记忆聚合物复合材料的特点是在通电条件下, 利用焦耳热效应实现形状记忆聚合物复合材料的电驱动变形. 电驱动形状记忆聚合物复合材料具有可远程驱动、驱动电压可调、复合形式和结构可设计等优点, 在航空航天、微电子、生物医疗等领域显示出了巨大的应用潜力, 并可用于4D打印这种新兴的智能材料成型技术, 打印制品在电驱动下展现出优异的形状记忆性能. 本文综述了不同结构的电驱动形状记忆聚合物复合材料的研究进展, 对比了不同种类导电填料及不同材料结构的性能差异, 并介绍了电驱动形状记忆聚合物复合材料在各领域的潜在应用, 最终指出这类材料的优缺点及未来的发展方向.

关键词 形状记忆聚合物, 复合材料, 电驱动行为, 智能变形

1 引言

形状记忆聚合物(shape memory polymer, SMP)是一种刺激响应型材料^[1], 可在改变外界激励条件下从临时形状回复到初始形状^[2]. SMP材料在加热至高于其玻璃化转变温度(glass transition temperature, T_g)后变软, 此时在外力作用下将其变形成临时形状, 保持外力的条件下冷却使临时形状固定; 以热刺激为例, 再次将材料加热至 T_g 以上, 可自发回复至初始形状, 完成一次形状记忆循环^[3]. SMP材料的激励方法包括温

度^[4,5]、光照^[6,7]、溶液^[8,9]、磁场^[10,11]、电场^[12,13]、pH^[14,15]等, 其中热驱动是目前研究最深入、应用最广泛的激励方法. 通常在SMP基体中添加功能填料制备形状记忆聚合物复合材料(shape memory polymer composite, SMPC)^[16]来实现驱动方法的多样性.

与形状记忆合金和形状记忆陶瓷相比, SMP具有诸多优异性能, 包括价格低、质量轻、加工性好、变形能力强、疲劳性能好、 T_g 可调等特点^[16]. 目前, SMP材料已在航空航天^[17]、电子器件^[18]、智能结构^[18]、生物医疗^[19]、服装设计^[20]等众多领域展现出

引用格式: 张风华, 董心宇, 刘彦菊, 等. 电驱动形状记忆聚合物复合材料及其应用进展. 中国科学: 技术科学, Zhang F H, Dong X Y, Liu Y J, et al. Research update on electroactive shape memory polymer composites and their applications (in Chinese). Sci Sin Tech, doi: 10.1360/SST-2019-0249

了巨大的应用价值. SMP自身也存在一些缺点, 如低热传导率、低变形刚度、低形状回复应力等^[21], 但SMPC弥补了SMP的不足并赋予其新的功能^[22], 因此在实际应用中SMPC具有更强的实用性. 图1为使用电驱动SMPC制作的可变形机翼, 在电驱动条件下, 可发生自主变形.

近年来, 对于SMPC的有关研究已逐渐深入, 各种新型的SMPC层出不穷, 包括向SMP基体中添加各种不同结构和不同种类的功能材料以实现驱动方法的多样性, 或设计制造不同结构的SMPC以满足不同使用要求^[23]. 通过在SMP基体中添加功能材料可实现SMPC的光、电、磁场等驱动变形, 扩展了SMP材料的应用领域. 其中, 电驱动SMPC具有可远程驱动控制、响应速度快等特点^[24], 在航空航天、生物医疗、机器人等领域具有潜在应用价值^[17].

2 形状记忆聚合物复合材料

SMP材料作为基体与其他功能材料复合可制成具有优良性能的SMPC, 电驱动SMPC是其中的一个重要分支. 2004年, Koerner等人^[25]实现了SMPC的电驱动变形, 通过在Morthane的热塑性聚氨酯(thermoplastic polyurethanes, TPU)中加入碳纳米管(carbon nanotube, CNT)提高了SMP的机械性能和形状记忆性能. 与纯Morthane相比, CNT含量为5 wt%的SMPC相对固定率从0.56增加到0.70, 回复应力从0.6 MPa增加到1.4 MPa; CNT含量为15 wt%的SMPC模量达到了纯材料的25倍. 添加纳米功能颗粒到SMP基体中可改变SMP的驱动方法, 消除了SMP必须在外部热源加热下工作的限制, 为激励响应聚合物的设计和制造提供了新的思路. 为实现SMPC的电驱动, 可将SMP基体与具有导电功能的填料均匀复合, 在基体内部形成连续导电网络, 使得SMPC具有导电性^[26]. 电驱动SMPC的形状回复过程是利用材料通电时内部电流产生的焦耳热实现的.

电驱动SMPC常用的基体材料有环氧树脂(epoxy, EP)^[26]、氰酸酯(cyanate ester, CE)^[27]、聚苯乙烯(polystyrene, PS)^[28]、聚氨酯(polyurethane, PU)^[29]、聚乳酸(polylactic acid, PLA)^[30]等. 导电填料根据形态不同可分为零维(颗粒)、一维(纤维)和二维(层或薄膜); 根据填料种类不同主要可分为碳质以及金属两大类, 常用

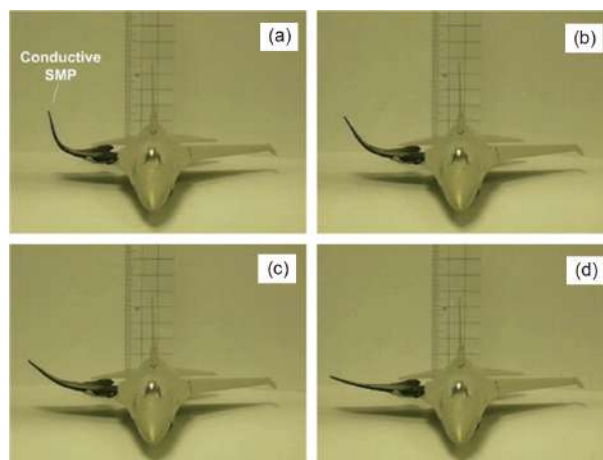


图1 (网络版彩图)电驱动SMPC可变形机翼^[16]

Figure 1 (Color online) Deformable wing made of electro-active SMPC [16].

碳质填料有CNT、碳纳米纤维(carbon nanofiber, CNF)、石墨烯(graphene)、碳黑(carbon black, CB)、聚吡咯(polypyrrole, PPy)等, 常用金属填料包括金、银、铜、镍等^[31]. 除这两类填料外, 近年来研究人员使用氧化锡锑(antimony-doped tin oxide, ATO)^[32]导电纳米材料作为填料成功实现了SMPC的电驱动. 金属填料对SMPC的导电性增强作用更大, 但由于价格高、某些种类易氧化, 且难以在SMP基体中均匀分布等问题导致应用受限, 因此碳质填料在实际应用中更为广泛^[24].

电驱动SMPC无需外加热源, 通过材料内部导电生热即可完成形状回复. 填料分散性好的电驱动SMPC通电时热量分布均匀, 且加热效率比热传导效率高. 图2是一种石墨烯填充型电驱动SMPC试样在通电条件下的形状回复过程及温度分布, 试样回复时间为60 s, 且内部温度分布均匀^[33].

由于实际应用对材料和结构提出了不同要求, 限制了基体材料与导电填料的复合方法, 因此研究人员研发了多种不同结构的电驱动SMPC. 目前已报道的电驱动SMPC结构如表1所示.

3 电驱动形状记忆聚合物复合材料的分类

3.1 颗粒填充型形状记忆聚合物复合材料

与功能颗粒复合是赋予SMP材料多功能和提升性能的一个重要手段. 根据功能填料的形态不同可将

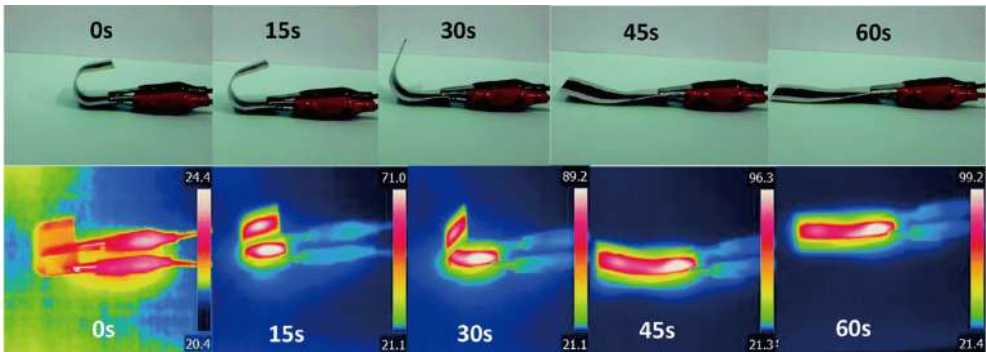


图 2 (网络版彩图)电驱动SMPC形状回复过程及温度分布^[33]
Figure 2 (Color online) Shape recovery process and temperature distribution of electro-active SMPC [33].

表 1 电驱动SMPC分类
Table 1 Classification of electro-active SMPC

电驱动SMPC结构	现有导电填料	驱动电压 (V)	应用领域
颗粒填充型	碳质填料: 碳黑、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯等; 金属填料: 银纳米线、镍颗粒、金	碳黑填充: 30~100 碳纳米管填充: 25~160 碳纳米纤维填充: 10~60 石墨烯填充: 8~70 金属填料: 3~10	航空航天、传感器、驱动器、医疗设计、电子设备等
短切纤维填充型	短切碳纤维	24~60	航空航天、驱动器
连续纤维填充型	连续碳纤维	14~20	驱动器、传感器、空间展开装置
纳米纸填充型	碳纳米纸、石墨烯纸	6~15	传感器、可控设备、自适应及自展开设备
混合填充型	上述各种填料混合使用	40~100	航空航天、驱动器、传感器
其他结构	银纳米线涂料、碳纤维毡、碳纳米管/石墨烯气凝胶等	10~70	航空航天、驱动器、传感器、电磁屏蔽

SMPC分为颗粒填充型、纤维填充型(包括短切纤维和连续纤维两种)、纳米纸填充型、混合填充型等^[31]. 颗粒填充型SMPC的导电机制是将导电颗粒均匀分散到基体中, 使SMP内部形成渗透导电网络, 从而使复合材料在通电后均匀受热, 完成形状回复过程^[34]. 随着研究深入, 电驱动SMPC的应用对其性能提出了更高要求, 在实现SMPC电驱动的基础上改进基体种类或复合材料结构以提高材料形状记忆性能或实现多功能. 此外, 开发新型填料, 将SMPC的形状记忆特性与其他功能结合起来, 可满足更多的应用需求.

目前已有多种颗粒型导电材料与SMP复合以制备导电SMPC, 主要有CB、石墨烯、CNT、CNF、金属颗粒等. CB由于其优异的导电性、大的表面积以及良好的化学稳定性等特点, 通常被选作为电驱动SMPC的功能填料^[35]. 但由于具有高的范德瓦尔斯力, CB在

基体内容易聚集成团, 因此形成导电网络的渗流阈值高(15%~20%), 同时大的聚集体导致较差的界面相互作用并在基体中形成缺陷, 降低SMPC的机械性能^[36]. 因此, 提高CB在SMP基体中的分散均匀性受到了学者的广泛关注. 传统的改善CB分布的物理或化学改性方法在CB填充型导电SMPC中不能使渗透阈值显著降低, 反而会降低SMPC的导电性^[37]. 目前改善CB分布的方法有两种, 一种是“双渗透法”, 另一种是在基体中形成隔离结构, 即“隔离结构法”. “双渗透法”指将CB选择性地固定在两种及以上不混溶的聚合物组成的共混物中, 具体是先在一中聚合物中加入CB, 使其分散和渗透, 再将含CB的混合物分散在另一种聚合物中, 构成连续的双渗透结构^[38]. 这种方法中两种聚合物的质量比是一个重要的参数, 它影响共混物的形态结构. PS^[39]、TPU^[40]、聚酰胺-6(polyamide-6, PA6)^[41]

等与CB界面作用良好, 可采用“双渗透法”进行复合。Gong等人^[39]在聚丙烯(polypropylene, PP)/CB电驱动SMPC中引入PS, CB分散在PP和PS的交界处, 导致渗透减少即导电性和机械性能增加, 成功将渗流阈值从2.75%降低到0.37%。

“隔离结构法”是向基体中加入其他物质或形成某种结构来阻止CB团聚^[31]。Phua等人^[42]在EP基体中加入聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate, PMMA)以隔离CB颗粒, 从而提升了SMPC的导电性和机械性能。Liu等人^[43]在左旋PLA基体中加入右旋PLA, 通过两种组分间共结晶形成立构复合物晶粒来构造隔离的导电网络。该方法不仅可以降低CB填充导电SMPC的渗流阈值, 而且提高了SMPC的力学性能。

Arun等人^[44]使用CB填充形状记忆PU制备出一种耐紫外辐射的电驱动SMPC, 均匀分散在基体内部的CB填料不仅赋予材料高导电性, 同时可吸收紫外线将其转变为热能消散, 从而增强材料对紫外辐射的耐受性。CB使基体中增加了大量分子尺度的硬区, 减小了分子链的活动性, 因此较高含量的CB可提高材料的 T_g 。CB质量分数25%的试样在热驱动下形状回复率为94%, 在电驱动下形状回复率为98%, 这是由于均匀分散的CB使得复合材料具有较高的通电加热效率和热分散均匀性。25%填充试样的微观形貌及电驱动回复过程如图3(a)和(b)所示。

CNT具有良好的导热性和导电性, 是另一种被广泛应用的电驱动SMPC填料^[45]。根据制造方法不同, 可将CNT分为单壁碳纳米管(single-walled CNT, SWCNT)和多壁碳纳米管(multi-walled CNT, MWCNT)。由于其高导电性和高纵横比, 当SMPC中

CNT含量超过渗流阈值时, 材料电导率可以增强最多10个数量级^[31]。此外, CNT具有较好的机械性能, 理论上使用CNT填充SMP可显著提高SMPC的机械性能。然而与CB类似, CNT具有较强的范德瓦尔斯力与高纵横比, 在基体中容易聚集成团, 从而降低SMPC的导电性和机械性能, 导致CNT填充型电驱动SMPC的实际模量和强度比理论值低2个数量级^[46]。针对这些问题, 自1994年首次报道CNT/EP纳米SMPC^[47]以来, 相关学者为提高CNT填充SMPC的电学和机械性能展开了深入研究。目前改善CNT分布的方法可分为物理方法和化学方法, 物理方法主要包括搅拌^[48]、超声波振荡^[49]、球磨^[50]、热压^[51]及组合使用以上方法等; 化学方法主要是将共价或非共价基团引入到CNT上, 能同时改善CNT分布以及增强CNT与SMP基体的界面结合力^[52]。

Wang等人^[53]使用数控喷雾-蒸发沉积成型工艺在形状记忆PU薄膜上沉积CNT层, 制成了一种CNT规则分布的SMP/CNT复合材料。这种成型工艺可在SMP膜上的预设位置形成任意形状和厚度的CNT层, 以此控制SMPC的导电性及形状记忆性能, 制成的“L”形试样及试样的电驱动形状回复过程如图4(a)和(b)所示。实验结果表明, 喷涂50层CNT的SMPC具有最低的电阻, 图4(c)中两条曲线分别为涂有50层和30层CNT的“L”形试样通电后形状回复率与时间的关系; 图4(d)为试样通电后温度分布随时间的变化图像。

Wang等人^[54]报道了一种化学交联聚环辛烯(poly-cyclooctene, PCO)-MWCNT/聚乙烯纳米SMPC。这种材料具有双连续结构, MWCNT颗粒选择性地分布在PCO相中, 可显著改善MWCNT分布的均匀性, 提高

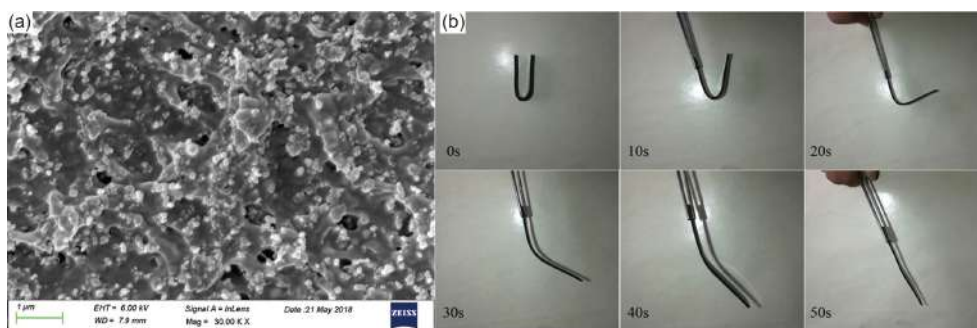


图3 (网络版彩图)CB/PU电驱动SMPC. (a) 填充25%质量分数CB试样的SEM; (b) 电驱动回复过程^[44]

Figure 3 (Color online) CB/PU electro-active SMPC. (a) SEM image of SMPC sample containing 25 wt% CB; (b) electro-active shape recover process of SMPC sample containing 25 wt% CB [44].

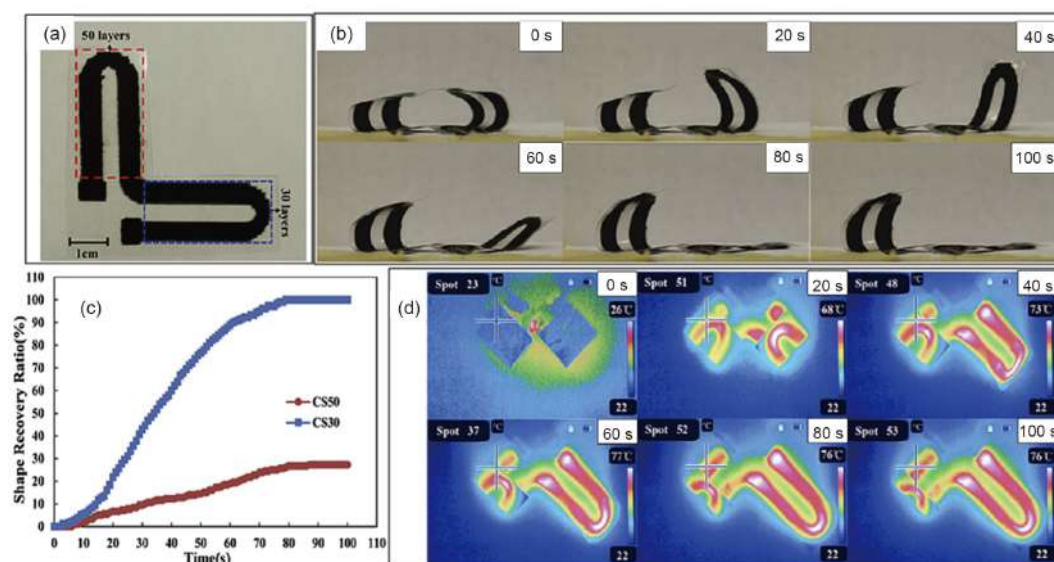


图 4 (网络版彩图)CNT/PU电驱动SMPC. (a) 由喷雾-蒸发沉积成型工艺制备的“L”形CNT填充电驱动SMPC试样; (b) “L”形试样电驱动形状回复过程; (c) 涂有50层与30层CNT的试样通电后形状回复率随时间变化曲线; (d) “L”形试样通电后温度分布随时间变化过程^[53]

Figure 4 (Color online) CNT/PU electro-active SMPC. (a) Picture of the “L”-shaped CNT/SMP composite; (b) snapshots of shape recovery process; (c) shape recovery ratio over time; (d) snapshots of temperature distribution ^[53].

SMPC的导电能力和机械性能, 试样在150 V电压下可于2 min内完成形变回复. Sahoo等人^[55]报道了一种MWCNT/PU导电SMPC, 其中MWCNT外涂有一层导电PPy以进一步提高导电能力, 由2.5% PPy-MWCNT填充的SMPC在25 V电压下可于20 s内完成90%~96%形状回复.

除上述两种材料外, CNF也是一种导电SMPC中常用的碳质颗粒填充物. 与CNT的管状结构不同, CNF由一系列沿着纵向排列、角度约为25°的石墨基底构成^[56]. 由于这种独特的结构, CNF的直径(50~200 nm)通常大于CNT(10 nm), 并且CNF的活性碳原子暴露在其外表面, 有效增加了其化学反应性^[57]. 尽管CNF的机械性能、电学和热学性能略低于CNT, 但低生产成本及其良好的材料性能仍使其成为SMPC的常用导电填料. 与CNT类似, 在制备CNF填充的导电SMPC过程中, 能否使填料均匀分散仍是获得优异导电性能的关键. 很多应用于CNT的改善方法也可用于制备CNF填充的SMPC, 如机械搅拌^[58]、超声波^[59]等. 此外, 如硅烷化^[60]、表面活性剂^[61]等化学改性方法和等离子体^[62]、高温热处理^[56]等物理方法可用于处理CNF来提高分散的均匀性, 然而这些方法并不理想. Nie和Hübner^[60]使用APTES对CNF硅烷化改性可以有

效增强SMPC的拉伸和剪切强度, 但是其导电能力比处理前降低16倍以上. 这种现象可能是由于CNF的表面处理降低了它与基体的界面结合力造成. 目前研究人员将上述各种方法混合使用, 能有效提高SMPC的导电性能.

Qian等人^[63]使用气相生长碳纳米纤维(vapor-grown carbon nanofiber, VGCNF)填充乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(poly(ethylene-co-vinyl acetate), EVA), 制成了具有双向形状记忆行为的电驱动SMPC. 双向形状记忆效应是指聚合物经循环加热和冷却能在两个临时形状之间完成可逆转变, 这种现象已在PU、环辛烯均聚物、聚己内酯(polycaprolactone, PCL)和EVA等半晶聚合物中发现过. SMPC制备方法是先将EVA颗粒与质量分数为3%的过氧化二枯基溶解在二甲苯中形成SMP溶液体系, 再通过超声处理使一定质量分数的VGCNF均匀分散在溶液中; 干燥处理溶液后将未交联的样品经造粒、热压成0.6 mm的薄膜以确保完全交联. 向EVA中添加VGCNF可降低SMPC的结晶活化能, 但可能破坏取向结晶的规律性并导致不利于双向形状记忆效应的低结晶度; 由于碳纤维优异的机械性能, SMPC具有更高的杨氏模量; 此外, VGCNF导电性良好且在基体中分散均匀, 因此较高的填充率可保证更

好的电热性能。实验证明, VGCNF质量分数为15%的SMPC具有最佳的电驱动双向形状记忆性能。

石墨烯是一种优秀的二维导电填料, 它具有高的导热、导电性及力学性能^[64]。热还原氧化石墨烯(thermally reduced graphene oxide, TRG)具有巨大的表面积、高表面极性和优异的导电性, 并带有一些可用于化学改性的含氧基团, 使用修饰过的TRG与SMP复合可保证填料的均匀分散并提高材料的导电能力^[65]。Kim等人^[66]使用异氰酸烯丙酯改性的TRG(iTRG)填充PU, 制备出电驱动SMPC。该材料 T_g 随iTRG含量增加而升高; 电驱动形状记忆性能在一定含量范围内也随iTRG含量增加而上升, 25% iTRG含量的试样表现出了97%的形状回复率。然而当iTRG含量超过20%时, 材料内部开始出现填料的聚集。Sabzi等人^[67]使用两种不同的石墨烯纳米片填充PLA, 并对这两种石墨烯(型号分别为xGn和N02)填充型电驱动SMPC进行了对比。透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射结果表明N02纳米片在PLA基体中分散十分均匀, 而xGn分散较差且未完全分层; 在动态流变试验和理论建模中N02由于其更大的纵横比和更好的分散性表现出更低的渗流阈值; 高填充率下N02颗粒直接连接, 形成了高弹性和高强度的导电网络, 而高填充率下的xGn网络由聚合物桥接, 弹性较差; 在实际测试中, 由电导率确定的石墨烯填充型电驱动SMPC的渗流阈值大于流变测试中的结果, 这是因为高电导率需要更小的粒子间距。

除碳质填料外, 金属也常用于填充SMP基体以赋予材料导电性, 目前报道较多的主要有镍和银等导电

能力较强的金属材料。Wang等人^[68]使用银纳米线(AgNW)构建导电网络, 制备出在超低电压下快速形状回复的电驱动SMPC。AgNW作为一种导电性能优异、合成方法简单的一维导电填料, 是构建高效导电网络的合适材料。在商用三聚氰胺泡沫骨架上附着AgNW以形成连续导电网络, 通过真空灌注把EP灌注其中, 实现材料复合。0.8% AgNW含量的试样能在3 V超低电压下于25 s内回复, 回复过程如图5所示, 该材料驱动电压低于目前报道的绝大多数电驱动SMPC。

Luo等人^[69]以EP作为基体、AgNW网络作为填料, 与EP良好相容的PCL作为愈合反应物, 合成了一种可在热刺激和电刺激下实现形状回复并完成自修复的多刺激自修复聚合物复合材料。材料制备流程如图6(a)所示, 主要包括AgNW薄膜的浸涂、环氧聚合物的热压缩以及复合材料的剥离。PCL在EP基体中被静电纺丝成片状的网络层, 以优化它们的相互作用并增强EP基体的形状记忆性能。当该种材料断裂或出现微米级裂纹后, 85℃加热几分钟或直接对材料通电即可完成自修复: 自修复聚合物基体包括形状固定的结晶PCL以及具有弹性的EP网络, 当结晶PCL受热熔化时, 基体网络的熵弹性会驱动形状回复; 由于材料内部有连续而均匀的导电AgNW网络, 对材料通电也能起到与直接加热相同的效果, 完成材料自修复。

除了碳质及金属两大类颗粒填料外, Liu等人^[32]以ATO包裹TiO₂晶须作为导电填料, 在PU中构建三维导电网络, 制备出了无颜色限制的电驱动SMPC。电驱动SMPC常用的碳材料大多为黑色, 制备出的复合材料



图5 (网络版彩图)3D AgNW填充SMPC在3 V超低电压下的形状回复过程^[68]

Figure 5 (Color online) Shape recovery process of SMPC with 3D AgNWs network under 3 V ultralow voltage [68].

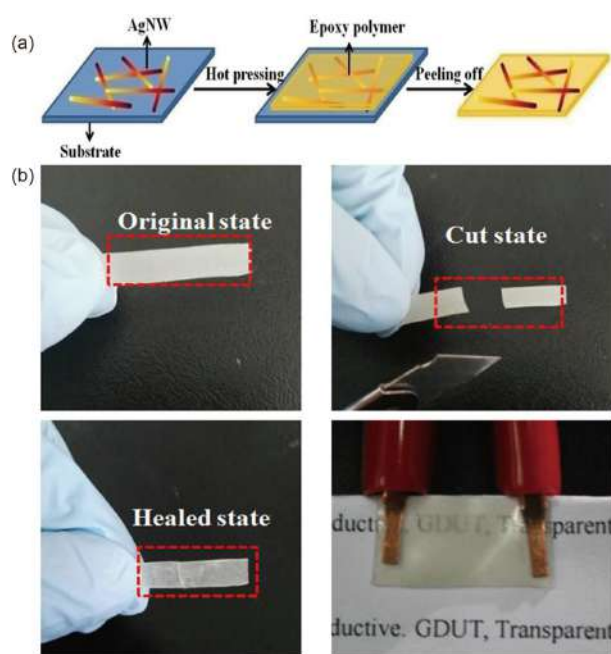


图6 (网络版彩图)多刺激响应型自修复SMPC. (a) 自修复SMPC制备流程示意图; (b) 试样自修复过程中的各个状态^[69]

Figure 6 (Color online) Multi-stimuli triggered self-healing SMPC. (a) Schematic illustration of the fabrication process of self-healing SMPC; (b) SMPC sample in different states in the self-healing process^[69].

颜色较深. 用TiO₂晶须作为增白剂, 并在不导电的晶须外包装一层ATO壳, 可使其具有导电性, 且不会对产品颜色产生限制. 实验结果证明, SMPC试样在第一次通电时回复效果不理想, 但回复率随循环次数增加逐渐增大, 到第三次通电时可达95%. 这一现象是由晶须导致的分子链滑移引起的. 对这种晶须填充电驱动SMPC薄膜的应用进行了探究, 制作出了一种如图7所示的接触器. 将薄膜试样接入一个简单的照明电路, 接通电源后灯泡可点亮, 但随时间增加接触器升温产生形状回复, 变形后电路断开, 从而起到接触器的作用. 这种接触器使用的是经过10次通电形状记忆循环的试样, 回复率已十分稳定, 在70 V电压下可保持通路30 s左右.

3.2 短切纤维填充型形状记忆聚合物复合材料

短切纤维是另一类常用于构建电驱动SMPC导电网络的离散填料. 短切纤维填充型SMPC的制备方法与颗粒填充型类似, 需要解决填料在基体内的分散问题. 常用的短切纤维是碳纤维, 它的导电性不如CNT

或石墨烯, 但由于它比颗粒更容易在基体内形成连续的网络, 复合材料的导电能力反而会更强. 在电驱动SMPC中, 较高的填料含量才能保证材料导电性可观, 基体和填料间存在强烈的界面相互作用, 导致复合材料黏度较高, 阻碍了填料性能向基体的转移. Lu和Huang^[70]在制备短切碳纤维填充型电驱动SMPC时, 发现了一种改善纤维与基体间界面性能的方法. 这种方法将短切碳纤维与CNT组合起来以提高SMPC的导电和导热能力, 具体是将羧酸官能化的CNT接枝到碳纤维上实现沉积自组装, 通过范德瓦尔斯力和共价交联显著增强碳纤维和基体间的黏合可靠性, 进而改善了SMPC的导电性, 使材料能在更低电压下驱动. 图8为羧酸官能化CNT接枝的碳纤维填充型SMPC的电驱动形状回复过程.

Wang等人^[71]使用短切碳纤维填充聚丁二烯制出了一种短切纤维填充型电驱动SMPC. 他们以双酚A型氰酸酯/聚丁二烯环氧树脂作为基体, 具有优异导电性和高模量的短切碳纤维作为填料, 通过机械搅拌及分阶段固化使SMPC成型. 短切碳纤维在树脂基质中作为物理交联点增强了材料弯曲强度. 此外碳纤维具有较高的纵横比, 超过渗流阈值时在基体中产生接触极佳的导电网络, 显著降低了材料的电阻率. 在电驱动形状回复测试中, 试样在40 V电压下约5 s产生响应, 143 s完成形变回复, 具有应用于电敏驱动器的潜力.

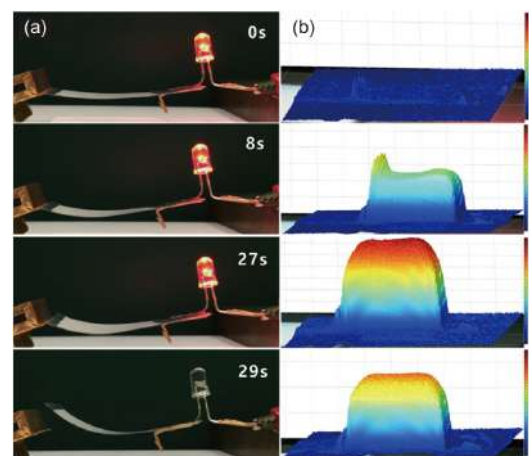


图7 (网络版彩图)晶须填充型电驱动SMPC. (a) 晶须填充电驱动SMPC薄膜制作的接触器工作过程; (b) 接触器工作时的温度分布^[32]

Figure 7 (Color online) Electro-active SMPC filled with TiO₂ whiskers. (a) Switching process of electric circuit using SMPC film; (b) temperature distribution of electric circuit^[32].

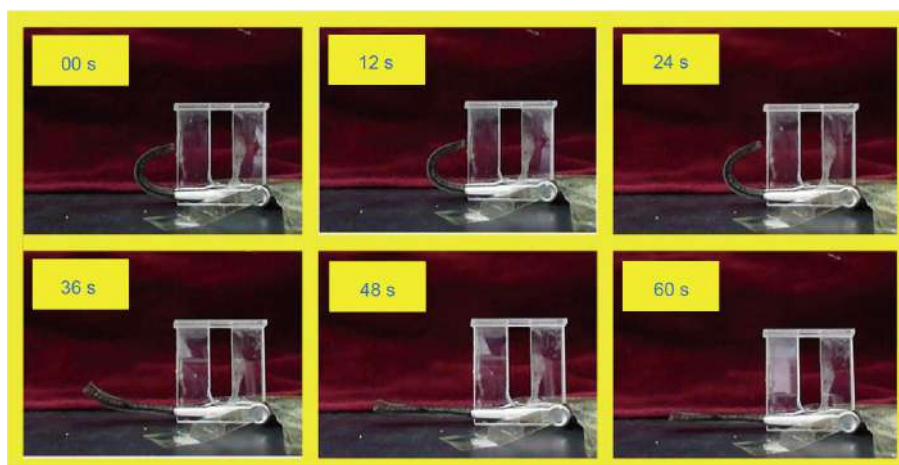


图8 (网络版彩图) 羧酸官能化CNT接枝的碳纤维填充型SMPC的电驱动形状回复过程^[70]

Figure 8 (Color online) Electro-active shape recovery process of SMPC filled with carbon fiber grafted with carboxylic acid-functionalized CNTs [70].

3.3 连续纤维填充型形状记忆聚合物复合材料

由颗粒或短切纤维填充的导电SMPC虽然制造方法简单,但由于这些填料在SMP基体中离散分布,形成的渗透导电网络导电效率较低,SMPC的形状回复较慢^[72]。此外,颗粒填充型SMPC需要解决填料在基体内部的分布以及渗透导电时的黏度问题^[31]。为了解决上述问题,Luo和Mather^[72]使用连续的无纺CNF与EP基体复合,制成了具有高导电性和导热性的连续纤维增强型导电SMPC。无纺CNF由聚丙烯腈(poly(acrylonitrile), PAN)前驱体制成,首先将PAN静电纺丝成无纺纤维,再经过稳定化及碳化过程制备出CNF。将无纺CNF放置在未固化的树脂混合物中浸泡10 min,去表面树脂后将浸润的CNF膜固化,得到表面形貌及纤维分布较好的SMPC,所有CNF均匀分布在无空隙的SMP基体中。CNF的填充对EP的 T_g 影响较小,但显著提高了材料的橡胶态模量(从10 MPa提高到了200 MPa以上)。该SMPC具有较高的电导率,这与CNF网络的连续性有关。试样的通电回复时间随电压增加显著减少,在20 V下形变回复时间仅需2 s。而比较不同电压下诱导时间(通电到形状回复发生前的时间)与回复时间(形状回复所用时间)发现该种材料加热效率比添加了导热材料的SMPC高,这意味着使用连续CNF填充SMP基体形成导电网络,相比颗粒填充型SMPC在电导率和热导率方面都有提高。

Nafion是一种具有形状记忆效应的热塑性聚合物,

具有优异的化学性质、热稳定性、机械性能、离子选择性等^[73],在电化学中具有广泛的应用前景。Zhang等人^[73]利用超薄静电纺丝PAN基CNF膜与Nafion复合,制备出一种新型的纳米SMPC体系。电纺CNF膜电导率随直径的减小而增加,Nafion和CNF膜之间的相互作用对SMPC的导热、导电性能有巨大影响;SMPC试样在较低电压下即可快速响应,回复时间仅需5 s,然而连续纤维可能对材料的形状记忆性能有一定的影响^[74]。Nafion/电纺CNF膜复合材料的制备过程、电驱动形状回复过程及回复过程中的热分布变化情况如图9所示。

3.4 纳米纸填充型形状记忆聚合物复合材料

电驱动SMPC中常用的导电纳米纸填料主要是CNT纳米纸和石墨烯纳米纸,这两种材料具有连续且牢固的二维网络结构,应用于SMPC中可形成高效的导电网络^[75]。Lu和Gou^[75]利用MWCNT纳米纸构建导电网络,与形状记忆PS复合成了纳米纸填充型电驱动SMPC。MWCNT纳米纸由三步制成:MWCNT在溶剂中充分分散、悬浮液在100~120 psi压力下通过0.4 μm 亲水性聚碳酸酯膜过滤、纳米纸烘干处理。干燥后的CNT纳米纸显示出74.2%的尺寸收缩率,将纳米纸与PS混合、固化后制出成型的电驱动SMPC。纳米纸通过分子间作用及CNT的机械缠绕形成充分接触、缠绕的导电网络,赋予了材料高导电性和导热性,且基体形状记忆性能没有受损,SMPC试样的电驱动形状回复

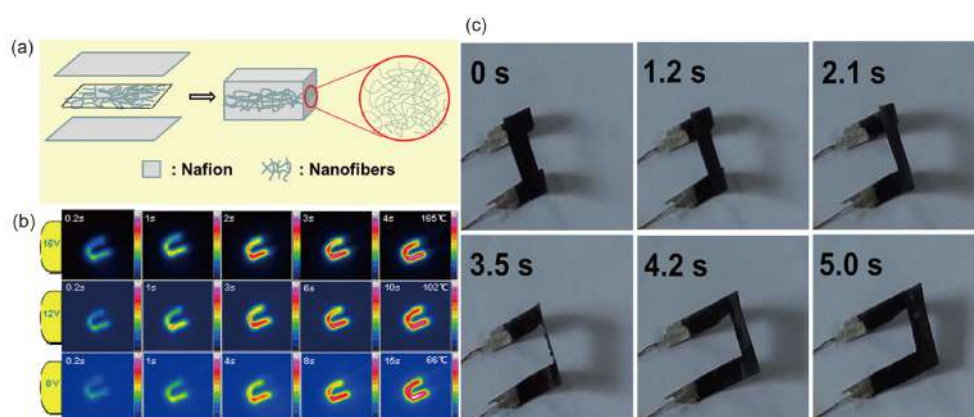


图9 (网络版彩图)CNF膜填充Nafion制成的电驱动SMPC. (a) Nafion与碳化纳米纤维复合成电驱动SMPC的示意图; (b) 不同电压下试样的温度分布随时间变化图; (c) “U”形件通电形状回复过程^[73]

Figure 9 (Color online) CNF film/Nafion electro-active SMPC. (a) Schematic illustrations of the fabrication process of CNF film/Nafion SMPC; (b) temperature distribution of SMPC sample under different voltages; (c) electro-active shape recovery process of “U”-shaped sample ^[73].

过程如图10所示.

Murugan等人^[76]用单向石墨碳带填充热固型EP, 采用70:30的基体:织物比, 通过手糊工艺制成了层合的电驱动SMPC. 不同层数SMPC试样的形状固定率按1层、2层、3层的顺序增加, 回复速度依次减弱, 这是由于随SMPC层数增加, 试样刚度随之增加从而形状容易固定、难以回复; 形变回复率的变化趋势及原因同回复速度. 综合考虑各项指标, 两层试样具有最好的相对性能. 在研究中还发现这种电驱动SMPC在通电再加热开始即产生形状回复而不是当试样温度达到 T_g 附近时, 这是由于在回复初始阶段由碳层产生的弹

性力促进形状回复, 而之后SMP基体才出现形状记忆效应.

Wang等人^[26]使用还原氧化石墨烯纸(reduced graphene oxide paper, RGOP)填充EP, 制备出一种高效、节能的电驱动SMPC. 基体与RGOP通过树脂传递模塑工艺实现复合, 得到的SMPC具有良好的界面性能, 无气泡产生. 作为导电填料的RGOP具有良好的机械和导热性能, RGOP/EP复合材料表现出了优异的电驱动形状记忆性能. 实验表明试样的形状回复速度随着电压增加而增加, 在6 V电压下仅需5 s即可完成形变回复, 验证了这种材料的高电驱动效率, 如图11所示.



图10 (网络版彩图)MWCNT纳米纸填充SMPC的电驱动形状回复过程^[75]

Figure 10 (Color online) Electro-active shape recovery process of SMPC filled with MWCNT nanopaper ^[75].

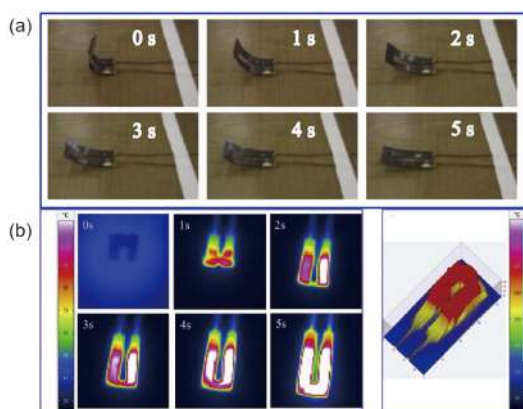


图 11 (网络版彩图)RGOP填充型电驱动SMPC. (a) 试样形状记忆回复过程; (b) 试样回复过程中热分布^[26]

Figure 11 (Color online) Electro-active SMPC filled with RGOP. (a) Shape recovery process of SMPC sample; (b) temperature distribution of SMPC sample during recovery [26].

3.5 混合填充型形状记忆聚合物复合材料

使用单一导电填料填充SMP基体时, 填料本身特性可能对SMPC的电学性能产生不良影响, 如氧化石墨烯(graphene oxide, GO)填充型SMPC中, 由官能团所致的高层间电阻限制了复合材料的导电能力, 必须改变材料结构以提高填料和基体的相容性. 研究人员发现, 使用多种填料共同构建导电网络可以有效解决这一问题; 此外, 多种填料组合使用还可提高SMPC的热学、机械性能, 因此混合填充型也逐渐成为了一种重要的电驱动SMPC种类^[77].

Zhou等人^[78]使用形状记忆EP为基体, 泡沫石墨烯和CNT为填料, 制备出一种混合填充型电驱动SMPC. 泡沫石墨烯是由PU海绵在掺有处理剂的GO溶液中浸泡、加热、压缩制成, GO在水热处理和还原剂作用下还原成石墨烯并实现原位自组装, 最终石墨烯分散在PU海绵中形成了可导电的泡沫结构; CNT在该材料体系中以纳米线的形式连接石墨烯层间的缺陷, 可提高SMPC的导电能力. 石墨烯泡沫综合了石墨烯和聚合物泡沫的优点, 复合成的SMPC具有良好导电性的同时还有优异的机械性能和循环压缩载荷抗力; 而CNT的加入减少了石墨烯层间缺陷对导电性的不良影响, 进一步提高了SMPC的导电能力, 最终材料可在1.43 V/mm的电场强度下于150 s内完成形变回复, 试样通电形状回复过程如图12所示.

Lu等人^[77]使用自组装MWCNT纳米纸和磁性CNT

填充PS, 制成了一种具有快速电驱动能力的SMPC. 在这种材料体系中, 自组装MWCNT纳米纸被涂覆在基体表面使材料具有高导电性; 磁性CNT不参与导电, 在外加磁场作用下垂直排列在基体中, 可将纳米纸导电网络产生的焦耳热快速分散至基体, 在不影响形状记忆性能的前提下加快SMPC的响应速度. 含有8%垂直排列CNT的SMPC试样在36 V电压下能于70 s内完成100%的形变回复, 回复过程如图13所示, 而同样含量随机排列CNT的形变回复时间在120 s左右, 充分体现了这种混合填充型SMPC的快速电驱动能力.

Raja等人^[79]使用金属纳米粒子修饰的MWCNT填充到PU基体, 制备出一种混合填充型电驱动SMPC. 通过将金属离子接枝到CNT表面再还原成纳米粒子, 实现了Ag和Cu对MWCNT的修饰, 进而改善了填料的性能. 金属粒子通过范德瓦尔斯作用沉积在CNT外壁上, Ag和Cu修饰CNT的TEM图如图14(a)和(b)所示. 采用这种金属纳米粒子修饰的CNT作为导电填料, 比单纯的MWCNT填料分散效果更好(由于MWCNT与PU界面性能的改善), SMPC的机械性能如杨氏模量和屈服应力显著提升、导电导热性增强, 形状记忆性能如驱动电压更低, 在经过几个循环的训练后具有更高应变回复能力.

Lu等人^[80]用石墨烯和CNF制成了一种导电纳米纸, 填充到PS基体制备出具有高导电性的混合填充型电驱动SMPC. CNF和石墨烯在SMPC中呈现出良好的协同作用: 混合纳米纸没有纳米纤维的大颗粒或聚集

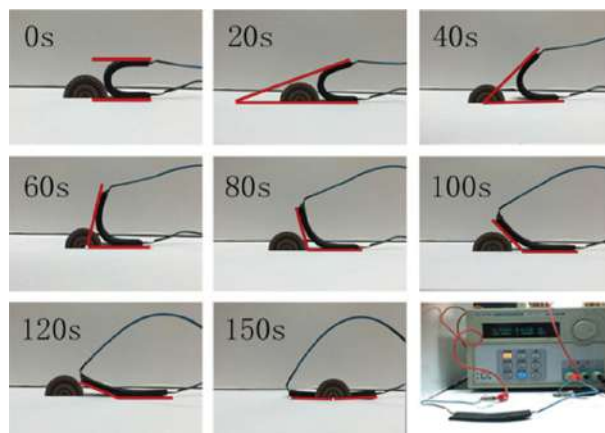


图 12 (网络版彩图)泡沫石墨烯与CNT混合填充的电驱动SMPC形状回复过程^[78]

Figure 12 (Color online) Shape recovery process of electro-active SMPC filled with graphene foams/CNT [78].

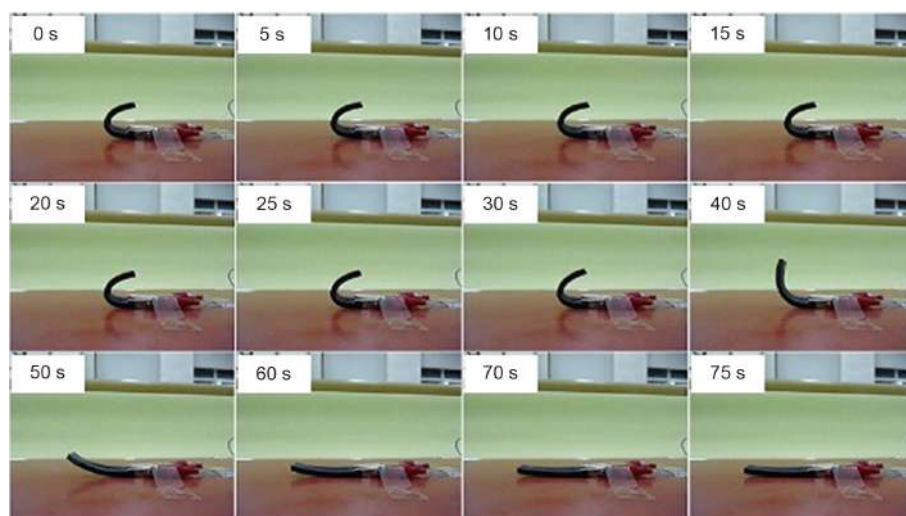


图 13 (网络版彩图)自组装MWCNT纳米纸/磁性CNT填充型SMPC的电驱动形状回复过程^[77]

Figure 13 (Color online) Electro-active shape recovery process of SMPC filled with self-assembled MWCNT nanopaper/magnetic CNT [77].

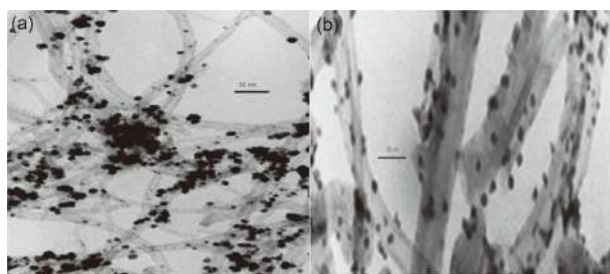


图 14 由金属纳米粒子修饰的MWCNT. (a) Ag修饰CNT的TEM图; (b) Cu修饰CNT的TEM图^[79]

Figure 14 MWCNT decorated by metal particles. (a) TEM image of CNT decorated by Ag; (b) TEM image of CNT decorated by Cu [79].

体, 表面形貌平坦, 呈现为多孔结构——CNF分散均匀且彼此高度缠结, 连接了石墨烯之间的间隙. 连续的导电网络通过两种填料的分子相互作用以及机械连接形成, 可改善材料的导电性能: 纳米纸中石墨烯含量从0 g增加到0.6 g, 材料电阻率从 $2.554 \Omega \text{ cm}$ 降低到 $1.141 \Omega \text{ cm}$.

3.6 其他类型

以上5类是目前较为常见的电驱动SMPC结构, 但一些研究人员为使电驱动SMPC具有更好的导电性和形状记忆性能, 对材料结构进行设计优化. 如Liu等人^[81]将CNT和GO化合成的导电凝胶分散在SMP基体中, 制成电导率高达 5.2 S/m 的气凝胶/SMP型电驱动SMPC, 拓宽了电驱动SMPC的应用领域; 或者在电驱

动SMPC中引入其他功能材料并复合为特殊的结构, 以实现某些特定功能, 如Xie等人^[82]在两侧涂有AgNW涂层的SMP基体内引入 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 核壳结构纳米颗粒, 制成通电可重复书写的“纸张”.

Xie等人^[82]将双向SMP与核壳结构纳米颗粒基光子晶体复合成薄膜, 制成了不需要墨水的复写纸张, 复写纸书写和擦去的形态如图15所示. 这种纸张的双向SMP基体为光固化共聚物, 由质量比为40:60~80:20的丙烯酸十八酯和氨基甲酸酯二丙烯酸酯组成, 共聚物的相变温度 T_m 根据组成在 30°C ~ 45°C 内变化. 复写纸的工作原理基于SMPC的电驱动形状记忆效应, 当通电加热到 T_m 以上时, 这种光电薄膜能对外部电场做出响应, 材料的每个表面都有对应的柔性电极. 在电场下, 沿同一表面相同电极的电荷相互排斥, 相对电极表面的电荷相互吸引, 因此薄膜在平面上扩展, 但在Z

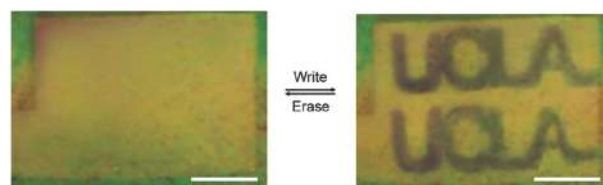


图 15 (网络版彩图)基于电驱动SMPC的复写纸: 在通电作用下, 复写纸书写和擦除过程图^[82]

Figure 15 (Color online) Rewritable paper based on electro-active SMPC: Writing and erasing stages of rewritable paper under electricity [82].

轴上收缩, 导致纳米粒子间距离缩短, 使材料的禁带蓝移, 从而改变了材料反射的颜色。当薄膜在保持电场下冷却至 T_m 以下时, 变形和蓝移后的颜色变为永久保持, 不再需要电场来显示颜色, 而再次通电加热即可恢复原始形状和颜色。

碳纤维毡(carbon fiber felt, CFF)是一种性能优异的导电材料, 在SMP基体中容易均匀分散, 构成连续且紧凑的导电网络, 从而使复合材料能快速而均匀地完成电驱动形状回复。此外由于CFF具有极佳的力学性能, 它的加入能显著增强SMP基体的模量和强度, 且不会对基体形状记忆性能产生影响。Gong等人^[83]用CFF作为填料, 与EP基体复合成了一种结构独特的电驱动SMPC。基体材料与CFF的复合通过树脂传递模塑工艺完成, 成型后SMP均匀地灌注在CFF中, 没有出现填料分布问题, SMPC的SEM图如图16(a)所示。实验证明CFF作为填充物比离散的导电填料具有更好的导电能力, CFF质量分数为3.6%的SMPC电阻率低至 $0.776 \Omega \cdot m$, 通电后15 s内完成形状记忆回复过程, 如图16(b)所示。CFF/SMP复合材料不仅可以通电均匀加热, 还可以通过在材料内部不同区域设置不同层数的CFF来设计材料温度分布。

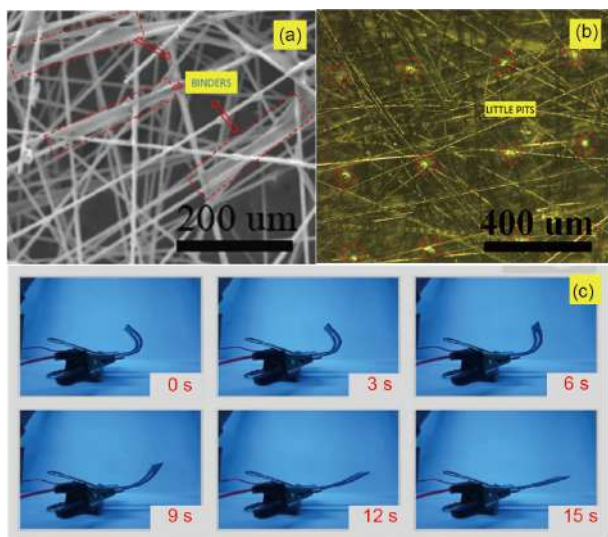


图16 (网络版彩图)CFF/SMP电驱动SMPC。(a) CFF/SMP复合材料的SEM图; (b) CFF/SMP复合材料的光学显微镜图; (c) CFF/SMP复合材料的形状回复过程^[83]

Figure 16 (Color online) CFF/SMP electro-active SMPC. (a) SEM image of CFF/SMP composite; (b) optical microscope image of CFF/SMP composite; (c) shape recovery process of CFF/SMP composite^[83].

Liu等人^[81]制备出了一种气凝胶/SMP结构的电驱动SMPC。这种导电气凝胶由还原CNT和GO的化合物组成, 分散在EP中以构建导电网络。气凝胶通过冷冻干燥结合退火制备, 具有高度可压缩性和导电性; SMPC通过真空灌注法成型, 可有效避免材料中出现孔隙导致材料强度降低。这种气凝胶/SMP结构具有较高的导电性和良好的形状记忆性能, 电导率可高达 $5.2 S/m$, 在60 V电压下可于120 s内完成形状回复, 回复过程如图17(a)所示。材料形状回复前后表面形貌的变化结果如图17(b)所示, 在形状回复前, SMPC表面有许多微小的裂纹, 且裂纹的轮廓与气凝胶网络的形状相似; 形状回复后, 表面特征消失, 裂纹关闭, 说明在形状回复过程中没有破坏材料的结构。在聚合物注入的导电网络中观察到了电驱动形状记忆行为。这种材料在电磁屏蔽、执行器和传感器等方面具有广阔的应用前景。

除了填充型形状记忆聚合物复合材料外, 外包覆涂层实现导电功能的复合材料引起了关注。Zhang等人^[84]以导电涂层涂覆SMP基体, 制成了具有核壳结构的电驱动SMPC微纳米纤维膜。SMPC纤维具有核壳结构, “核芯”是PLA, “壳体”是通过化学气相沉积在电纺PLA纤维上的PPy, 具体制备过程如图18(a)所示。电纺PLA纤维及导电SMPC纤维的SEM图如图18(b)所示,

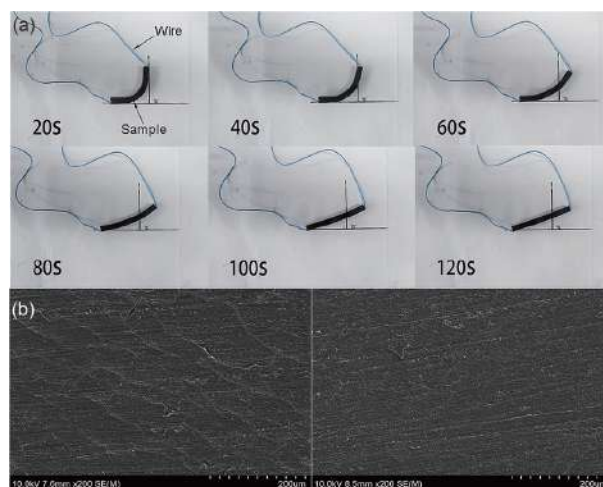


图17 (网络版彩图)导电气凝胶/EP电驱动SMPC。(a) 电驱动气凝胶/EP复合材料的通电形状回复过程; (b) 试样在形状记忆前后的表面形貌^[81]

Figure 17 (Color online) Conductive aerogels/EP electro-active SMPC. (a) Electro-active shape memory process of aerogels/EP composite; (b) surface morphology of SMPC sample before and after shape recovery^[81].

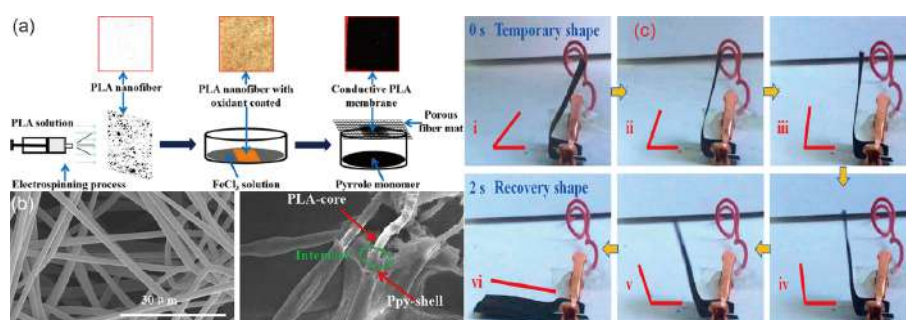


图 18 (网络版彩图) (a) SMPC导电微纤维膜的制备流程示意图; (b) 电纺PLA微纤维膜(左)和核壳结构SMPC(右)的SEM图; (c) SMPC导电微纤维膜试样的通电形状回复随时间变化过程^[84]

Figure 18 (Color online) (a) Schematic illustration of the preparation of conductive SMPC membranes; (b) SEM images of PLA microfibers (left) and conductive microfibers coated with PPy (right); (c) electro-active shape recovery process of the conductive microfiber membrane sample ^[84].

电纺PLA纤维具有均匀的直径分布以及光滑的表面形貌,同时可清晰地看到PLA纤维与导电PPy组成的核壳结构.导电纤维膜的导电性与很多因素有关,首先更薄的PLA纤维膜导致更密集的纤维网络,产生了更多导电路径,因而膜的导电性随PLA溶液浓度降低而升高.其次,在薄膜制备过程中浸泡 FeCl_3 溶液是由于 FeCl_3 能催化吡咯单体的聚合反应, FeCl_3 溶液浓度以及膜浸入溶液时长能影响吸附于纤维表面的 FeCl_3 的量,从而影响导电PPy“壳体”的含量,即影响膜的电导率.此外聚合反应温度也会对纤维膜导电性产生影响,高温能加速聚合反应,但也会导致其他有害的副反应,因此需要在 0°C 以下的环境来保证形成具有光滑表面的均匀壳体,过高的反应温度会导致不均匀的微观结构.导电SMPC纤维膜的通电形状记忆行为如图18(c)所示,通电后试样能快速升温至其相变温度,使薄膜在短时间内完全回复.

4 电驱动形状记忆聚合物复合材料的应用

由于电驱动SMPC具有可远程驱动、响应速度快等特点,这类材料在很多应用领域特别是无法直接加热材料的环境具有广阔的应用前景,目前有报道的应用包括航空航天、机器人、生物医药、微电子等领域.

4.1 航空航天

在航空航天领域中,传统材料具有重量大、占用空间多、成本高等缺点^[17],使用SMP或SMPC制作空间构件可显著减轻飞行器重量并减少空间占用.使用

电驱动SMPC可提高构件对各种环境条件的适应性,降低构件对外部环境的依赖.

哈尔滨工业大学冷劲松课题组^[85]研究了一种基于电驱动SMPC的空间可展开天线结构.这种天线结构由碳纤维布填充EP制备的电驱动SMPC制作,在模拟空间热环境温度范围内热-力学性能稳定, T_g 合适(120°C),实物外形如图19所示.他们基于这种材料设计出用于可展开结构的SMPC片层结构,制出了可展开天线的样机,在20 V电压下120 s内完成展开.该结构经过多次形状记忆循环后仍能保持较高的形状回复率,具有一定的实用价值.

除直接部署于空间的构件外,电驱动SMPC还可用于制造与空间构件配套使用的地面可展开部件.Arzberger等人^[86]在SMP表面涂覆导电层,制备出如

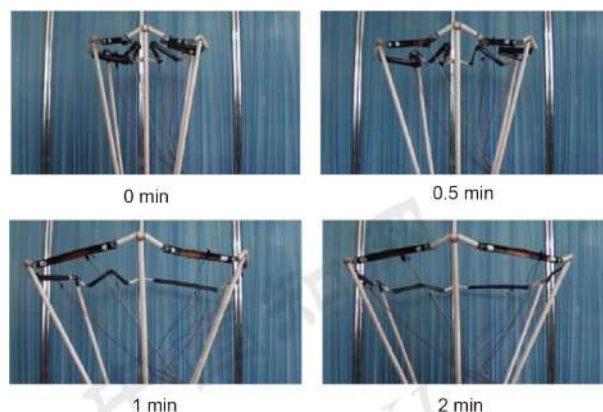


图 19 (网络版彩图)基于电驱动SMPC的可展开天线结构自展开过程^[85]

Figure 19 (Color online) Self-unfolding process of deployable antenna based on electro-active SMPC ^[85].

图20所示的一种可展开地面反射镜。这种反射镜由碳纤维/SMP复合材料基体与反射涂层组成, 反射层主要为电镀Ni。厚度小于30 μm 的Ni涂层既能提供高质量的反射能力, 还使构件具有了导电性。反射镜具有软化变形以进行封装的能力, 在与外部电源连接后, 又能利用焦耳热实现形状回复, 展开成工作状态。

Goo等人^[87]利用电驱动SMPC制作了一种可在微型飞行器等领域替代伺服电机的智能驱动器。电驱动SMPC由CB或CNT填充形状记忆PU制成, 具有两重形状记忆效应。以可变形机翼为例设计了三种可行的驱动器作用形式, 分别如图21(a)~(c)所示。第一种形式直接以电驱动SMPC制作机翼及控制面, 向控制面通电可完成弯曲及回复动作; 第二种形式将电驱动SMPC插入到机翼和控制面的关节部分, 向关节通电可实现控制面的上下运动; 第三种形式是在机翼和控制面连接处两侧分别用电驱动SMPC和弹簧连接, 电驱动SMPC使控制面变形而弹簧提供回复力。这种基于电驱动SMPC的智能驱动器结构及驱动方式简单、质量

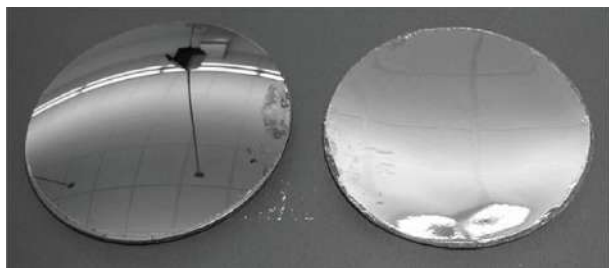


图20 由SMP与导电反射涂层组成的地面反射镜^[86]

Figure 20 Ground-based deployable mirrors using SMP and reflective surface ^[86].

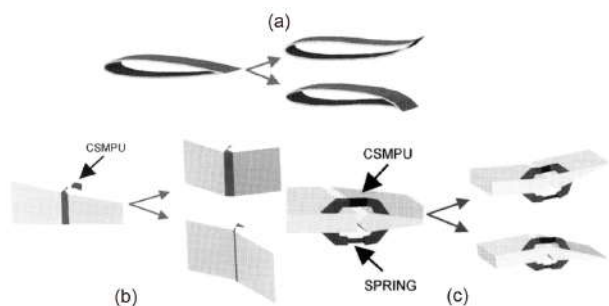


图21 智能驱动器应用于可变形机翼的三种不同作用方式。(a) 整体可变形的控制面; (b) 铰链型控制面; (c) 弹簧型控制面^[87]

Figure 21 Three conceptual designs of smart actuators using in deformable wings. (a) All movable control surface; (b) hinge type control surface; (c) spring type control surface ^[87].

较轻, 在机器人和航空航天领域都有巨大的发展潜力。

4.2 机器人

在机器人领域中, 电驱动SMPC主要用于制作驱动装置。对比目前常用的舵机驱动, 由电驱动SMPC制作的驱动器具有质量轻、可变形程度大、能量转换效率高、噪声小等优势, 近年来研究人员使用不同电驱动SMPC进行了智能驱动器的试制。

McCoul等人^[88]使用电驱动SMPC制备了一种形状记忆电极, 用作介电弹性体的抓手结构驱动器。将CB/PU电驱动SMPC涂覆在抓手掩模表面大约300 nm, 在表面粘贴银导线以实现驱动器的电驱动。将抓手的每根手指分为三段, 在300 V及以下的寻址电压下可控制每段产生不同驱动形状、驱动力, 对不同段进行驱动产生的各个形态如图22(a)所示。未通电时夹具稳定性良好, 可夹持的重量远大于标准夹具; 通300 V电压后, SMPC产生形状回复, 夹持物体掉落, 夹持与掉落状态如图22(b)和(c)所示。使用电驱动SMPC制作介电弹性体驱动器电极, 冷却状态为刚性, 具有较大的保持力。在驱动过程中当构件达到预期的临时形状时, 无需继续供电即可锁定在驱动位置。

4.3 生物医疗

随着医疗技术的发展, 人们对于高性能生物材料的需求日益增加, 一系列适用于生物医疗的SMP材料应运而生。电驱动SMPC无需外加热源且能远程驱动, 在生物医疗领域具有潜在的应用。目前电驱动SMPC在医疗领域的应用多是体外辅助设备。

Xie等人^[89]使用星形PLA和苯胺三聚体(AT)的电驱动SMPC制成了可用于骨组织工程的生物可降解SMPC网络。以六亚甲基二异氰酸酯作为交联剂, 将链长不同的星形PLA经化学交联合成SMP材料, 再将可导电的AT加入到SMP中, 形成可降解的电驱动SMPC。这种材料呈现出优异的机械性能(模量高于1 GPa)和形状记忆性能: 形状回复时间短(仅需几秒钟)、形状回复率高(94%)以及形状固定率高(100%); 这种材料还具有导电性, 可实现电驱动; 此外它还有可调节的降解性和良好的生物相容性, 可用于生物医疗中的骨再生工程。

Zhao等人^[90]开发了一种基于CNT和甲基丙烯酸缩水甘油酯官能化季铵化壳聚糖的可注射抗菌电驱动

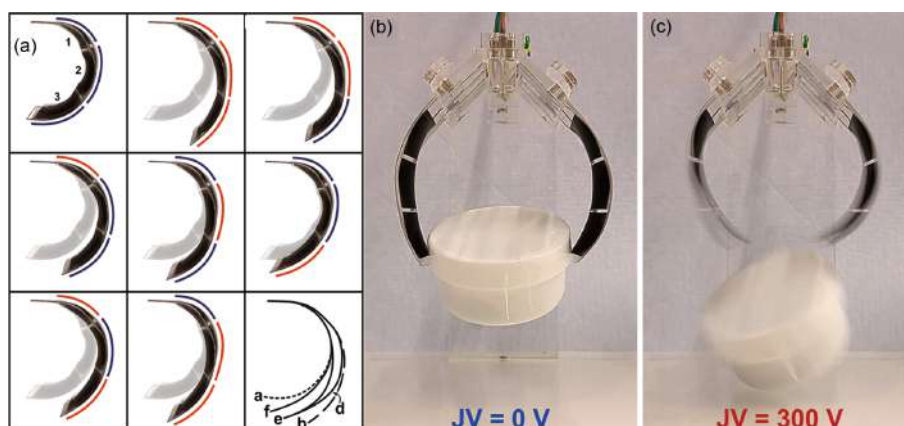


图 22 (网络版彩图)基于电驱动SMPC的介电弹性体驱动器。(a) 对不同段进行驱动产生的不同控制形态;(b) 抓手夹持状态;(c) 抓手松开状态^[88]

Figure 22 (Color online) Dielectric elastomer actuators based on electro-active SMPC. (a) Different conformations made possible through independently controllable segments; (b) Shape memory gripper in holding conformation; (c) Shape memory gripper in soften conformation [88].

形状记忆凝胶, 这种凝胶在回复过程中的各个状态如图23所示。这种形状记忆凝胶具有良好的机械性能, 在血液中能快速形状回复, 还具有高的血液吸收能力, 可用于体内非压缩性伤口止血和伤口愈合。他们根据小鼠肝脏损伤模型、小鼠尾截肢模型、新西兰兔肝缺陷致死性不可压缩出血模型等实验中形状记忆凝胶表现出的止血时间和失血量, 进一步评估了这种材料的止血作用。实验结果表明, 这种材料具有作为非压缩的止血敷料和应用于伤口愈合方面的巨大潜力。

Chen等人^[91]使用电驱动SMPC设计并制作出一种电动脚踝矫形器, 概念图和实物分别如图24(a)和(b)所示。使用SMP制作矫形器能轻松变形成新的形状, 或在形成不正确形状后回复初始形状, 简化了矫形器的成形过程且减少了成本和浪费。由于矫形器的赋形过程通常是在附着于患者身体的前提下进行的, 电驱动矫形器为病人提供了一种便捷且安全的方法。用于制作脚踝矫形器的聚合物主要包括PP和聚丙烯酸酯(PA)两

种, 其中PA具有更灵活的可设计性——丙烯酸共聚物的性能可通过丰富的活性基团来调节。丙烯酸SMP作为基体材料, 纯银和尼龙纱线以全米兰缝制工艺制成的稳定环状结构导电织物作为导电填料, 通过真空成型工艺复合成电驱动SMPC, 材料的结构如图24(c)所示。这种材料制成的脚踝矫形器可在10 V电压下驱动, 远低于人体能承受安全电压。形状记忆循环至少可重复20次, 具有较长的重复使用寿命。SMP与导电织物的结合为矫形器的设计提供了新思路。

4.4 微电子

在本领域中, 利用电驱动SMPC的导电性和形状记忆特性, 可将其应用于柔性电路中, 主要包括柔性电极和其他柔性电子元件等的制作, 在一些报道中研究人员还实现了构件的自修复等特殊功能。

Zhou等人^[92]基于电驱动SMPC制作了一种柔性、可自修复的超级电容器。这种电容器基于含有愈合试

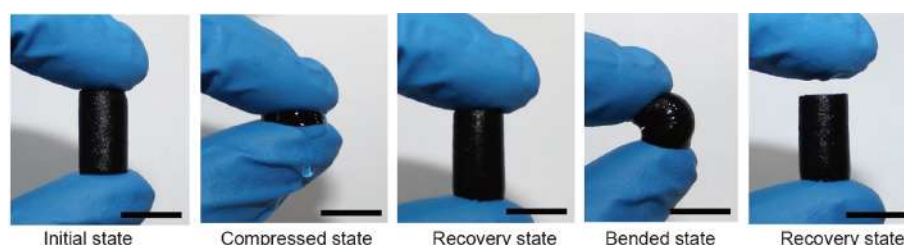


图 23 (网络版彩图)电驱动SMPC止血凝胶初始、压缩、回复、弯曲及回复的状态^[90]

Figure 23 (Color online) Cryogels based on electro-active SMPC in initial, compressed, recovery, bended and recovery states [90].

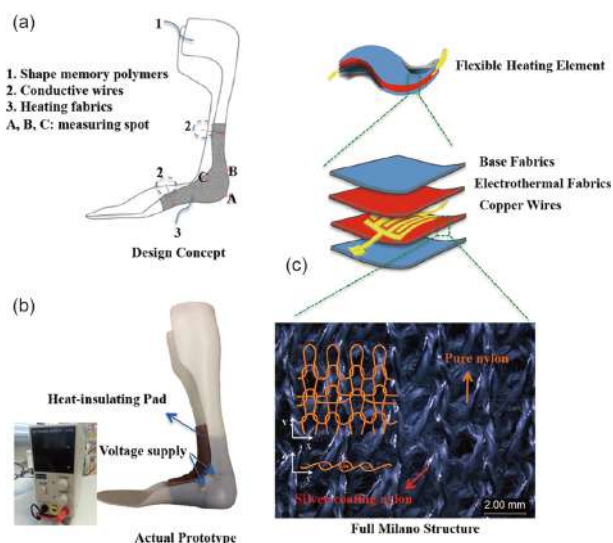


图 24 (网络版彩图)基于电驱动SMPC的脚踝矫形器。(a) 矫形器概念图; (b) 矫形器实物图; (c) 电驱动SMPC结构^[91]
Figure 24 (Color online) Ankle orthoses based on electro-active SMPC. (a) Schematic illustration of ankle orthoses; (b) prototype of orthoses; (c) structure of the electro-active SMPC ^[91].

剂的SMP基体与被赝电容材料修饰的纳米碳导电网络复合成的电驱动SMPC, 如图25所示。SMP基体由PCL与PU混合而成, 修饰有赝电容的导电网络是一种 MnO_2/CNT 薄膜。该SMPC具有柔性、超级电容和自修复能力, 在PCL/PU比例为40:60时柔性和自修复效率最高, 用该比例材料制作的超级电容器在 $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下电容为 $27.33 \text{ Mf}/\text{cm}^2$ 。此外电容器还表现出良好的循环稳定性(1500次循环只有4.08%电容损失)。这种超级电容器的发现对智能材料在多功能电气

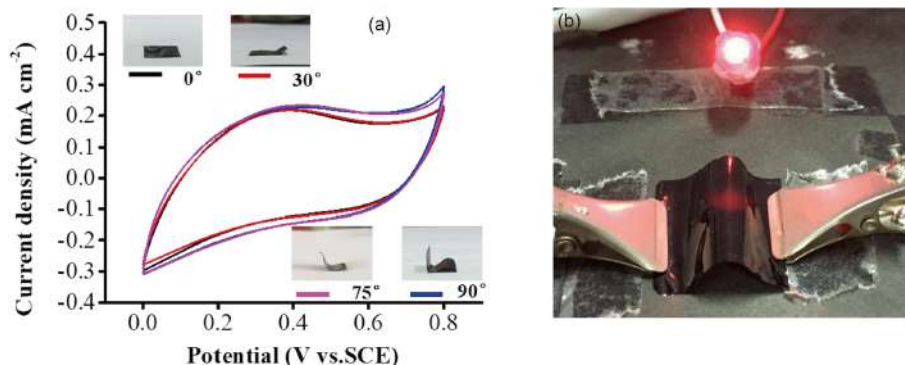


图 25 (网络版彩图)基于电驱动SMPC的柔性超级电容器。(a) 不同弯曲角度SMPC在 $5 \text{ MV}/\text{s}$ 下的CV曲线; (b) PCL/PU为40:60的SMPC试样作为柔性材料的展示^[92]

Figure 25 (Color online) Flexible supercapacitors based on electro-active SMPC. (a) CV curves of the composite at different bending angles at $5 \text{ MV}/\text{s}$; (b) photographic demonstration of the sample MCP40S60 as the flexible composite ^[92].

领域的应用有一定的推动作用。

4.5 4D打印

4D打印技术是在3D打印的基础上增加了时间维度, 实现了打印结构的智能变形, 突破智能结构一体化成型技术。目前已有多种SMP用于3D打印技术, 即4D打印。如Li等人^[93]和Yang等人^[94]采用4D打印SMP制作出了夹具部件, 通过变形及回复实现夹持动作; Zarek等人^[95]使用热驱动SMP通过4D打印制成了温度传感器, 在高温下形状回复, 关闭电路并打开LED光源。这些应用展示了SMP用于4D打印的功能性, 但对4D打印SMP的力学性能表征还比较欠缺。Garcia Rosales等人^[96]报道了一种将SMP/CB纳米复合材料用于4D打印的方法, 通过熔融沉积(FDM)技术实现电驱动SMPC的4D打印, 打印制品在电刺激下具有增强韧性的能力。这项作为电驱动SMPC与4D打印技术的结合提供了新方案, 通过溶剂浇注、单螺杆挤出及FDM打印实现了电驱动SMPC的4D打印成型, 为未来电驱动SMPC的相关工作以及4D打印技术提供了参考。

Wei等人^[97]采用溶液直书写打印技术成功将导电 $\text{Ag}@\text{CNFs}/\text{PLA}$ 复合材料成多种导电结构, 并验证了打印构件在电场驱动下的形状记忆行为。为了增加材料的导电性, 将CNFs表面包覆Ag纳米得到核壳结构导电颗粒, 具体制备过程如图26(a)所示。将导电填料与PLA溶液均匀混合后得到打印墨水, 将其注入到直书写针头进行打印, 打印过程中溶剂挥发获得三维打印构件(图26(b))。室温下打印构件在低电压下可实现快速响应的电驱动形状回复过程(图26(c))。将这种新

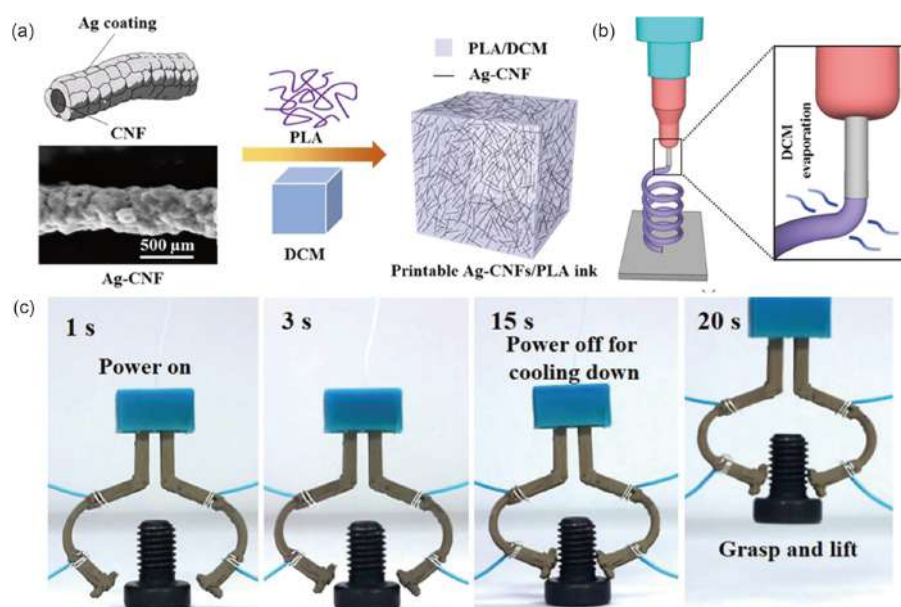


图 26 (网络版彩图)4D打印导电SMPC. (a) 导电Ag@CNFs/PLA复合材料的制备过程; (b) 导电Ag@CNFs/PLA复合材料的直书写打印过程示意图; (c) 4D打印导电Ag@CNFs/PLA复合材料的形状记忆行为^[97]

Figure 26 (Color online) 4D printing conductive SMPC. (a) Preparation process of Ag@CNFs/PLA conductive composites; (b) schematic illustration of the solvent-casting printing process; (c) shape recovery process of 4D printing Ag@CNFs/PLA conductive SMPC [97].

型的导电复合材料与4D打印技术相结合,可制备多种高性能电子器件,在传感器、电磁屏蔽及软体机器人等领域展现出巨大的应用潜力。

Wan等人^[98]采用墨水直写技术,实现了CNT/丙交酯-三亚甲基碳酸酯共聚物(poly(*D,L*-lactide-co-trimethylene carbonate), PLMC)纳米复合材料的4D打印,并验证了用该材料制造液体传感器的可行性。为增加SMPC打印墨水的刚度和稳定性,可向CNT/PLMC体系中引入光引发剂,使PLMC基体在紫外光下形成交联网络。使用CNT含量10%的SMPC墨水可保证打印制品的导电性可观,由4D打印支架制作的电子元件如图27(a)所示,可用于启动LED灯,支架结构的SEM如图27(b)所示;支架横截面在SEM下的微观形貌如图27(c)所示,可见CNT在基体中分布均匀,在10%的填充比例下不团聚。为验证构件的电驱动行为,将SMPC打印成如图27(d)所示的“U”型构件。向弯曲后的“U”型构件通电,回复过程如图27(e)所示,构件在25 V电压下16 s完成回复,证明打印构件可实现电驱动形状回复。电驱动SMPC的聚合物网络中渗入液体时,导电填料间距由于溶胀作用变大,导致材料电阻变大,基于该原理可制作液体传感器。由电驱动SMPC制作的液体传感器可按需变形以适应不同高度的液位,三种

不同形状(初始、弯曲及回复态)传感器浸入丙酮产生的相对电阻变化(改变值与初始值之比, RRC)曲线如图27(f)~(h)所示。传感器在初始形状与回复后形状显示出高度重复性,表现为RRC峰值几乎完全相同;弯曲形状的传感器RRC峰值显著高于其他状态,这是由于弯曲后传感器与液体接触面积更大,导致灵敏度更高。将电驱动SMPC应用至液体传感器,具有检测多种溶剂在不同环境中泄露情况的巨大潜力;而与4D打印技术的结合进一步增加了电驱动SMPC在其他领域实现应用的可能性。

5 结论与展望

本文综述了形状记忆聚合物复合材料及其电驱动行为,从导电填料形态和种类入手,详细介绍了各种类型电驱动SMPC的研究现状及发展趋势,并总结了电驱动SMPC在航空航天、生物医药、机器人、微电子等领域的潜在应用。电驱动SMPC具有可远程驱动、快速响应等特点,大大拓宽了SMP材料的应用范围,同时也是推动器件智能化发展的重要材料。然而电驱动SMPC目前还存在着一些不足,如回复过程中强度不够、形状回复力小、导电性与形状记忆性能随填充

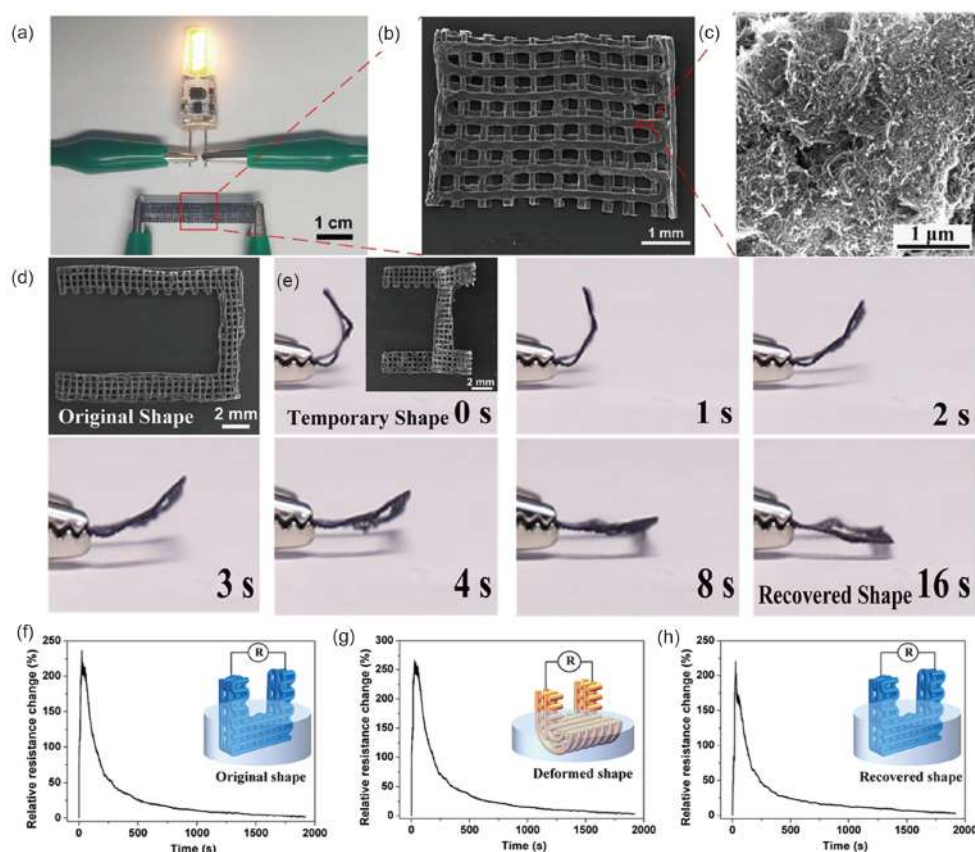


图 27 (网络版彩图)4D打印CNT/PLMC. (a) 由4D打印支架结构制作的电子元件; (b) 4D打印支架的SEM图; (c) CNT/PLMC横截面的SEM图; (d) 4D打印“U”型构件外观; (e) “U”型构件通电回复过程; (f) 初始形状液体传感器的RRC曲线; (g) 弯曲形状液体传感器的RRC曲线; (h) 回复后液体传感器的RRC曲线^[98]

Figure 27 (Color online) 4D printing CNT/PLMC composites. (a) The usage of 3D printed scaffolds as an electrical component; (b) SEM image of the cut electrical component; (c) SEM micrograph of the cross-section of the nanocomposites; (d) original shape of the printed scaffold; (e) electro-active shape recovery process of the folded scaffold; (f) RRC curve of liquid sensor in original shape; (g) RRC curve of liquid sensor in folded shape; (h) RRC curve of liquid sensor after recovery^[98].

比例变化的矛盾性等. 因此, 在今后电驱动SMPC的研究中, 还需要进一步探究基体材料与导电填料的组合、相互作用及材料结构对电学性能、力学性能和形

状记忆性能的影响, 设计并优化电驱动SMPC的材料性能. 电驱动SMPC这种性能优异、潜力巨大的功能材料将会在智能材料与结构领域大放异彩.

参考文献

- 1 Nelson A. Stimuli-responsive polymers: Engineering interactions. *Nat Mater*, 2008, 7: 523–525
- 2 Hu J L, Zhu Y, Huang H H, et al. Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 1720–1763
- 3 Leng J S, Lan X, Liu Y J, et al. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Prog Mater Sci*, 2011, 56: 1077–1135
- 4 Ji F L, Zhu Y, Hu J L, et al. Smart polymer fibers with shape memory effect. *Smart Mater Struct*, 2006, 15: 1547–1554
- 5 Liu Y P, Gall K, Dunn M L, et al. Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites. *Mech Mater*, 2004, 36: 929–940
- 6 Lendlein A, Jiang H Y, Jünger O, et al. Light-induced shape-memory polymers. *Nature*, 2005, 434: 879–882

- 7 Leng J S, Zhang D W, Liu Y J, et al. Study on the activation of styrene-based shape memory polymer by medium-infrared laser light. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 111905
- 8 Du H Y, Zhang J H. Solvent induced shape recovery of shape memory polymer based on chemically cross-linked poly(vinyl alcohol). *Soft Matter*, 2010, 6: 3370–3376
- 9 Lu H B. State diagram of phase transition temperatures and solvent-induced recovery behavior of shape-memory polymer. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127: 2896–2904
- 10 Yu K, Westbrook K K, Kao P H, et al. Design considerations for shape memory polymer composites with magnetic particles. *J Compos Mater*, 2013, 47: 51–63
- 11 Urban M, Strankowski M. Shape memory polyurethane materials containing ferromagnetic iron oxide and graphene nanoplatelets. *Materials*, 2017, 10: 1083
- 12 Liu Y J, Lu H B, Leng J S, et al. Shape-memory polymer composite and its application. *Mater Res Soc Symp P*, 2008, 1134, 1–6
- 13 Lu H B, Liu Y J, Gou J H, et al. Synergistic effect of carbon nanofiber and carbon nanopaper on shape memory polymer composite. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 084102
- 14 Lendlein A, Langer R. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. *Science*, 2002, 296: 1673–1676
- 15 Song Q J, Chen H M, Zhou S B, et al. Thermo- and pH-sensitive shape memory polyurethane containing carboxyl groups. *Polym Chem*, 2016, 7: 1739–1746
- 16 Sun L, Huang W M, Ding Z, et al. Stimulus-responsive shape memory materials: A review. *Mater Des*, 2012, 33: 577–640
- 17 Liu Y J, Du H Y, Liu L W, et al. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: A review. *Smart Mater Struct*, 2014, 23: 023001
- 18 Meng H, Li G Q. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *Polymer*, 2013, 54: 2199–2221
- 19 Zhao W, Liu L W, Zhang F H, et al. Shape memory polymers and their composites in biomedical applications. *Mater Sci Eng-C*, 2019, 97: 864–883
- 20 Hu J L, Zhu Y, Lu J, et al. Uniqueness of shape memory fibers in comparison with existing man-made fibers. In: The 9th Asian Textile Conference. Taiwan, 2007
- 21 Behl M, Lendlein A. Shape-memory polymers. *Mater Today*, 2007, 10: 20–28
- 22 Chen L, Li W B, Liu Y J, et al. Nanocomposites of epoxy-based shape memory polymer and thermally reduced graphite oxide: Mechanical, thermal and shape memory characterizations. *Compos Part B-Eng*, 2016, 91: 75–82
- 23 Mu T, Liu L W, Lan X, et al. Shape memory polymers for composites shape memory polymers for composites. *Compos Sci Technol*, 2018, 160: 169–198
- 24 Wei K, Zhu G G, Tang Y S. Research progress in electro-induced shape memory polymer composites (in Chinese). *Mater Rev*, 2011, 25: 9–12 [魏堃, 朱光明, 唐玉生. 电致型形状记忆聚合物复合材料的研究进展. *材料导报*, 2011, 25: 9–12]
- 25 Koerner H, Price G, Pearce N A, et al. Remotely actuated polymer nanocomposites—Stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers. *Nat Mater*, 2004, 3: 115–120
- 26 Wang W X, Liu D Y, Liu Y J, et al. Electrical actuation properties of reduced graphene oxide paper/epoxy-based shape memory composites. *Compos Sci Tech*, 2015, 106: 20–24
- 27 Wang Y K, Ma T R, Tian W C, et al. Electroactive shape memory properties of graphene/epoxy-cyanate ester nanocomposites. *Pigment Resin Tech*, 2018, 47: 72–78
- 28 Wang Y K, Ye J J, Tian W C. Shape memory polymer composites of poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) copolymer/liner low density polyethylene/Fe₃O₄ nanoparticles for remote activation. *Appl Sci*, 2016, 6: 333
- 29 Kuang W B, Mather P T. A latent crosslinkable PCL-based polyurethane: Synthesis, shape memory, and enzymatic degradation. *J Mater Res*, 2018, 33: 2463–2476
- 30 Raja M, Ryu S H, Shanmugaraj A M. Thermal, mechanical and electroactive shape memory properties of polyurethane (PU)/poly(lactic acid) (PLA)/CNT nanocomposites. *Eur Polym J*, 2013, 49: 3492–3500
- 31 Li Y C, Huang X R, Zeng L J, et al. A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites. *J Mater Sci*, 2019, 54: 1036–1076
- 32 Liu W, Chen H, Ge M, et al. Electroactive shape memory composites with TiO₂ whiskers for switching an electrical circuit. *Mater Des*, 2018,

143: 196–203

- 33 Zhang Z, Dou J, He J, et al. Electrically/infrared actuated shape memory composites based on a bio-based polyester blend and graphene nanoplatelets and their excellent self-driven ability. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 4145–4158
- 34 Sabzi M, Babaahmadi M, Samadi N, et al. Graphene network enabled high speed electrical actuation of shape memory nanocomposite based on poly(vinyl acetate). *Polym Int*, 2017, 66: 665–671
- 35 Zhao W Y, Zhao W M, Wang Y J. Electrical Properties and Applications of Polymer Materials (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 62 [赵文元, 赵文明, 王亦军. 聚合物材料的电学性能及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2006. 62]
- 36 Alam M K, Islam M T, Mina M F, et al. Structural, mechanical, thermal, and electrical properties of carbon black reinforced polyester resin composites. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131: 40421
- 37 Manjaly Poulse A, Anis A, Shaikh H, et al. Effect of plasticizer on the electrical, thermal, and morphological properties of carbon black filled poly(propylene). *Polym Compos*, 2017, 38: 2472–2479
- 38 Chen J W, Cui X H, Sui K Y, et al. Balance the electrical properties and mechanical properties of carbon black filled immiscible polymer blends with a double percolation structure. *Compos Sci Tech*, 2017, 140: 99–105
- 39 Gong T, Peng S P, Bao R Y, et al. Low percolation threshold and balanced electrical and mechanical performances in polypropylene/carbon black composites with a continuous segregated structure. *Compos Part B-Eng*, 2016, 99: 348–357
- 40 Zhang Q Y, Wang J X, Yu J, et al. Improved electrical conductivity of TPU/carbon black composites by addition of COPA and selective localization of carbon black at the interface of sea-island structured polymer blends. *Soft Matter*, 2017, 13: 3431–3439
- 41 Zhang X W, Liu J, Wang Y, et al. Effect of polyamide 6 on the morphology and electrical conductivity of carbon black-filled polypropylene composites. *R Soc Open Sci*, 2017, 4: 170769
- 42 Phua J L, Teh P L, Ghani S A, et al. Influence of thermoplastic spacer on the mechanical, electrical, and thermal properties of carbon black filled epoxy adhesives. *Polym Adv Technol*, 2017, 28: 345–352
- 43 Liu H L, Bai D Y, Bai H W, et al. Manipulating the filler network structure and properties of polylactide/carbon black nanocomposites with the aid of stereocomplex crystallites. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 4232–4240
- 44 Arun D I, Santhosh Kumar K S, Satheesh Kumar B, et al. High glass-transition polyurethane-carbon black electro-active shape memory nanocomposite for aerospace systems. *Mater Sci Tech*, 2019, 35: 596–605
- 45 Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, et al. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 357–401
- 46 Girifalco L A, Hodak M, Lee R S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Phys Rev B*, 2000, 62: 13104–13110
- 47 Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. *Science*, 1994, 265: 1212–1214
- 48 Ayatollahi M R, Shadlou S, Shokrieh M M, et al. Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites. *Polym Test*, 2011, 30: 548–556
- 49 Kim Y J, Shin T S, Choi H D, et al. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*, 2005, 43: 23–30
- 50 Moiala A, Li Q, Kinloch I A, et al. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Compos Sci Tech*, 2006, 66: 1285–1288
- 51 Ervina J, Mariatti M, Hamdan S. Mechanical, electrical and thermal properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy composites: Effect of post-processing techniques and filler loading. *Polym Bull*, 2017, 74: 2513–2533
- 52 Zhu J, Kim J D, Peng H, et al. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Lett*, 2003, 3: 1107–1113
- 53 Wang X, Sparkman J, Gou J H. Electrical actuation and shape memory behavior of polyurethane composites incorporated with printed carbon nanotube layers. *Compos Sci Tech*, 2017, 141: 8–15
- 54 Wang Z W, Zhao J, Chen M, et al. Dually actuated triple shape memory polymers of cross-linked polycyclooctene-carbon nanotube/polyethylene nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 20051–20059
- 55 Sahoo N G, Jung Y C, Cho J W. Electroactive shape memory effect of polyurethane composites filled with carbon nanotubes and conducting polymer. *Mater Manuf Process*, 2007, 22: 419–423

- 56 Guadagno L, Raimondo M, Vittoria V, et al. The role of carbon nanofiber defects on the electrical and mechanical properties of CNF-based resins. [Nanotechnology](#), 2013, 24: 305704
- 57 Paleo A J, Sencadas V, van Hattum F W J, et al. Carbon nanofiber type and content dependence of the physical properties of carbon nanofiber reinforced polypropylene composites. [Polym Eng Sci](#), 2014, 54: 117–128
- 58 Chowdhury S, Olima M, Liu Y, et al. Poly dimethylsiloxane/carbon nanofiber nanocomposites: Fabrication and characterization of electrical and thermal properties. [Int J Smart Nano Mater](#), 2016, 7: 236–247
- 59 Gumel A M, Annur M S M, Ishak K A, et al. Carbon nanofibers-poly-3-hydroxyalkanoates nanocomposite: Ultrasound-assisted dispersion and thermostructural properties. [J Nanomater](#), 2014, 2014: 1–10
- 60 Nie Y, Hübert T. Effect of carbon nanofiber (CNF) silanization on the properties of CNF/epoxy nanocomposites. [Polym Int](#), 2011, 60: 1574–1580
- 61 Li Y C, Ji J Y, Wang Y, et al. Soy protein-treated nanofillers creating adaptive interfaces in nanocomposites with effectively improved conductivity. [J Mater Sci](#), 2018, 53: 8653–8665
- 62 Ajeesh G, Bhowmik S, Sivakumar V, et al. Influence of surface activated carbon nano fiber on thermo-mechanical properties of high performance polymeric nano composites. [J Compos Mater](#), 2017, 51: 1057–1072
- 63 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 Intell Mater Syst Struct](#), 2017, 28: 2749–2756
- 64 Gómez-Navarro C, Weitz R T, Bittner A M, et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. [Nano Lett](#), 2007, 7: 3499–3503
- 65 Kim H, Miura Y, Macosko C W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. [Chem Mater](#), 2010, 22: 3441–3450
- 66 Kim J T, Jeong H J, Park H C, et al. Electroactive shape memory performance of polyurethane/graphene nanocomposites. [Reactive Funct Polym](#), 2015, 88: 1–7
- 67 Sabzi M, Jiang L, Liu F, et al. Graphene nanoplatelets as poly(lactic acid) modifier: Linear rheological behavior and electrical conductivity. [J Mater Chem A](#), 2013, 1: 8253–8261
- 68 Wang P P, Liu S Q, Chen S, et al. Low voltage driven electro-active shape memory composites with 3D AgNWs conductive networks. [Mater Lett](#), 2018, 220: 297–300
- 69 Luo H S, Zhou X D, Xu Y C, et al. Multi-stimuli triggered self-healing of the conductive shape memory polymer composites. [Pigment Resin Tech](#), 2018, 47: 1–6
- 70 Lu H B, Huang W M. Synergistic effect of self-assembled carboxylic acid-functionalized carbon nanotubes and carbon fiber for improved electro-activated polymeric shape-memory nanocomposite. [Appl Phys Lett](#), 2013, 102: 231910
- 71 Wang K, Zhu G M, Ren F, et al. The effects of carbon fiber on electroactive shape memory behaviors of cyanate/polybutadiene epoxy/carbon black composites. [J Reinf Plastics Compos](#), 2016, 35: 556–565
- 72 Luo X F, Mather P T. Conductive shape memory nanocomposites for high speed electrical actuation. [Soft Matter](#), 2010, 6: 2146–2149
- 73 Zhang F H, Zhang Z C, Liu Y J, et al. Electrospun nanofiber membranes for electrically activated shape memory nanocomposites. [Smart Mater Struct](#), 2014, 23: 065020
- 74 Leng J S, Lv H B, Liu Y J, et al. Electroactivate shape-memory polymer filled with nanocarbon particles and short carbon fibers. [Appl Phys Lett](#), 2007, 91: 144105
- 75 Lu H B, Gou J H. Fabrication and electroactive responsive behavior of shape-memory nanocomposite incorporated with self-assembled multiwalled carbon nanotube nanopaper. [Polym Adv Technol](#), 2012, 23: 1529–1535
- 76 Murugan M S, Rao S, Chiranjeevi M, et al. Actuation of shape memory polymer composites triggered by electrical resistive heating. [J Intell Material Syst Struct](#), 2017, 28: 2363–2371
- 77 Lu H B, Gou J H, Leng J S, et al. Magnetically aligned carbon nanotube in nanopaper enabled shape-memory nanocomposite for high speed electrical actuation. [Appl Phys Lett](#), 2011, 98: 174105
- 78 Zhou J, Li H, Liu W W, et al. A facile method to fabricate polyurethane based graphene foams/epoxy/carbon nanotubes composite for electro-active shape memory application. [Compos Part A-Appl Sci Manuf](#), 2016, 91: 292–300
- 79 Raja M, Shanmugaraj A M, Ryu S H, et al. Influence of metal nanoparticle decorated CNTs on polyurethane based electro active shape memory nanocomposite actuators. [Mater Chem Phys](#), 2011, 129: 925–931

- 80 Lu H B, Zheng T, Wang J. Electro-mechanical performance of shape-memory nanocomposites with graphene/CNF nanopaper. In: Goulbourne N C, Naguib H E, eds. *Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2013*. San Diego: SPIE, 2013. 86890P
- 81 Liu X F, Li H, Zeng Q P, et al. Electro-active shape memory composites enhanced by flexible carbon nanotube/graphene aerogels. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 11641–11649
- 82 Xie Y, Meng Y, Wang W X, et al. Bistable and reconfigurable photonic crystals-electroactive shape memory polymer nanocomposite for ink-free rewritable paper. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1802430
- 83 Gong X B, Liu L W, Liu Y J, et al. An electrical-heating and self-sensing shape memory polymer composite incorporated with carbon fiber felt. *Smart Mater Struct*, 2016, 25: 035036
- 84 Zhang F H, Xia Y L, Wang L L, et al. Conductive shape memory microfiber membranes with core-shell structures and electroactive performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 35526–35532
- 85 Yang P. Research on the structure of space deployable antenna based on shape memory polymer composites (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011 [阳鹏. 形状记忆聚合物复合材料空间可展开天线结构的研究. 硕士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011]
- 86 Arzberger S C, Munshi N A, Lake M S, et al. Elastic memory composite technology for thin, lightweight space and ground-based deployable mirrors. In: Goodman W A, ed. *Optical Materials and Structures Technologies*. San Diego: SPIE, 2003. 143–154
- 87 Goo N S, Paik I Y, Yoon K J, et al. Actuation of MAV control surface using conducting shape memory polymer actuator. In: Flatau A B, ed. *Smart Structures and Materials 2004: Smart Structures and Integrated Systems*. San Diego: SPIE, 2004. 194–201
- 88 McCoul D, Rosset S, Besse N, et al. Multifunctional shape memory electrodes for dielectric elastomer actuators enabling high holding force and low-voltage multisegment addressing. *Smart Mater Struct*, 2016, 26: 025015
- 89 Xie M H, Wang L, Ge J, et al. Strong electroactive biodegradable shape memory polymer networks based on star-shaped polylactide and aniline trimer for bone tissue engineering. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 6772–6781
- 90 Zhao X, Guo B L, Wu H, et al. Injectable antibacterial conductive nanocomposite cryogels with rapid shape recovery for noncompressible hemorrhage and wound healing. *Nat Commun*, 2018, 9: 2784
- 91 Chen J M, Hu J L, Leung A K L, et al. Shape memory ankle-foot orthoses. *ACS Appl Mater Interf*, 2018, 10: 32935–32941
- 92 Zhou H K, Luo H S, Zhou X D, et al. Healable, flexible supercapacitors based on shape memory polymers. *Appl Sci*, 2018, 8: 1732
- 93 Li H Z, Gao X, Luo Y W. Multi-shape memory polymers achieved by the spatio-assembly of 3D printable thermoplastic building blocks. *Soft Matter*, 2016, 12: 3226–3233
- 94 Yang Y, Chen Y H, Wei Y, et al. 3D printing of shape memory polymer for functional part fabrication. *Int J Adv Manuf Technol*, 2016, 84: 2079–2095
- 95 Zarek M, Layani M, Cooperstein I, et al. 3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices. *Adv Mater*, 2016, 28: 4449–4454
- 96 Garcia Rosales C A G, Garcia Duarte M F, Kim H, et al. 3D printing of shape memory polymer (SMP)/carbon black (CB) nanocomposites with electro-responsive toughness enhancement. *Mater Res Express*, 2018, 5: 065704
- 97 Wei H Q, Cauchy X, Navas I O, et al. Direct 3D printing of hybrid nanofiber-based nanocomposites for highly conductive and shape memory applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 24523–24532
- 98 Wan X, Zhang F H, Liu Y J, et al. CNT-based electro-responsive shape memory functionalized 3D printed nanocomposites for liquid sensors. *Carbon*, 2019, 155: 77–87

Research update on electroactive shape memory polymer composites and their applications

ZHANG FengHua¹, DONG XinYu¹, LIU YanJu² & LENG JinSong¹

¹ Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology (HIT), Harbin 150080, China;

² Department of Astronautical Science and Mechanics, Harbin Institute of Technology (HIT), Harbin 150001, China

Shape memory polymers (SMPs) are a type of smart materials that can return to their original shape in response to external stimuli. Shape memory polymer composites (SMPCs) are created combining SMPs with other functional materials and can provide intelligent deformation with a variety of external stimuli. SMPs are not typically electrically conductive but can be combined with conductive materials to form a continuous internal network that can impart conductivity to the material. When electricity is applied, the current heats the material, resulting in electroactivation. Electroactive SMPCs afford advantages including remote activation, adjustable activation voltage, and insensitivity to environmental factors; they have great potential for application in aerospace, microelectronics, and biomedicine. They can also be used in 4D printing, a new intelligent material-forming technology whose printed products exhibit excellent shape memory performance. This paper reviews the current state of research into various types of electroactive SMPC, compares the relative performance of different types of conductive fillers and material structures, introduces the application of electroactive SMPCs to various fields, presents the advantages and disadvantages of SMPCs, and suggests directions for future development.

shape memory polymer, composite, electro-active behavior, smart morphing

doi: [10.1360/SST-2019-0249](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0249)