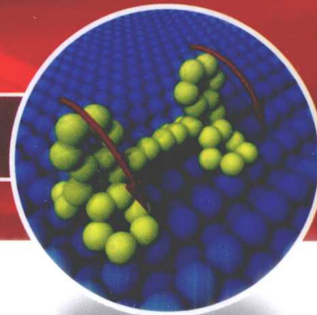
科爱传播
KE'AI COMMUNICATIONS

·导读版·

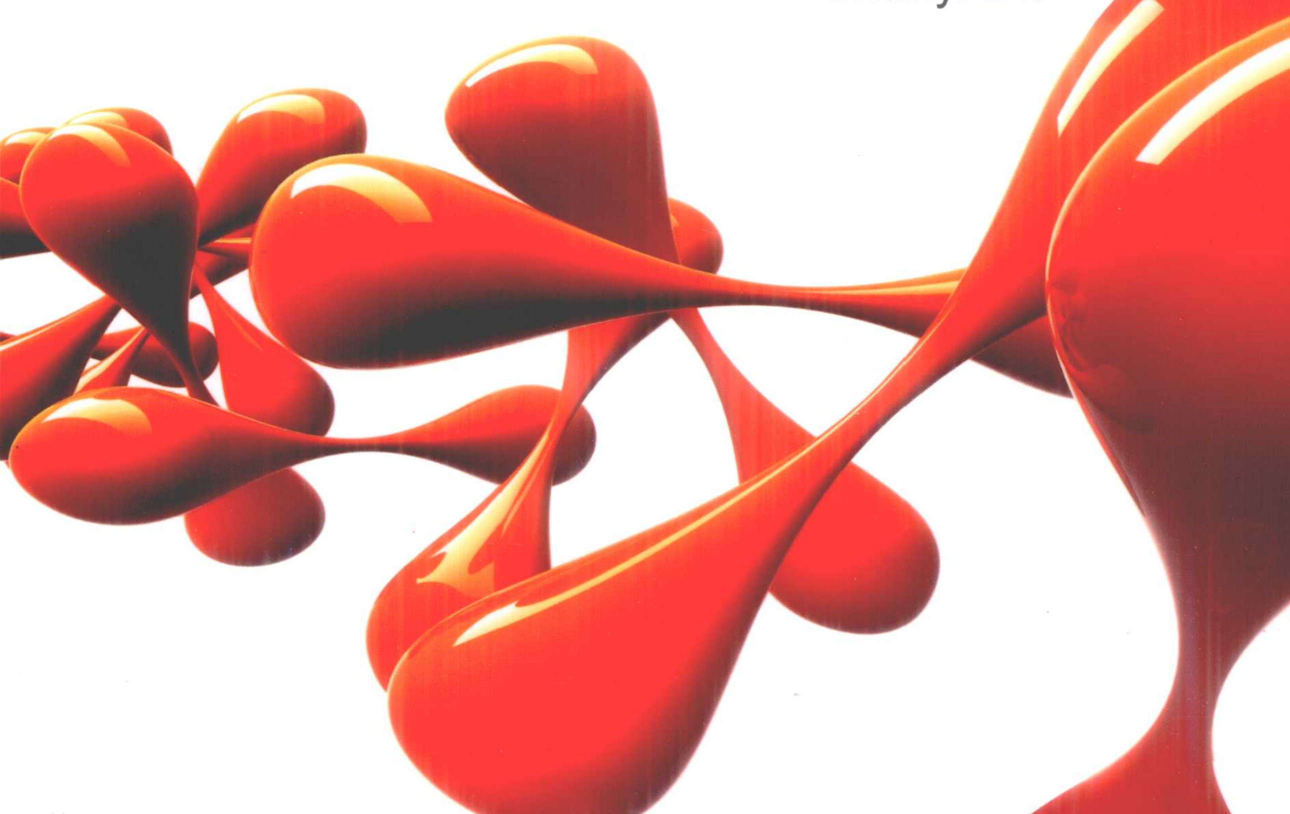
材料科学与应用进展



Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites

形状记忆聚合物及其多功能复合材料

Jinsong Leng
Shanyi Du



CRC Press
Taylor & Francis Group
原版引进

科学出版社

图字:01-2011-5015 号
This is an annotated version of
Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites
by Jinsong Leng, Shanyi Du
ISBN:978-1-4200-9019-2

图书在版编目(CIP)数据

形状记忆聚合物及其多功能复合材料=Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites:英文/冷劲松,杜善义编著. —北京:科学出版社,2012
(材料科学与应用进展)
ISBN 978-7-03-032744-4

Ⅰ.①形… Ⅱ.①冷…②杜… Ⅲ.①智能材料-高分子材料-研究-英文 Ⅳ.①TB381

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 229510 号

责任编辑:霍志国/责任印制:钱玉芬
封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717
http://www.sciencep.com

北京佳信达欣艺术印刷有限公司 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)
2012 年 1 月第一次印刷 印张:26 1/2
字数:521 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

导　　读

随着现代航天、航空、电子、机械等高科技领域的飞速发展，人们对所使用的材料提出了越来越高的要求，材料科学的发展由传统的、单一的仅具有承载能力的结构材料或功能材料，向多功能、智能化的结构材料发展。20 世纪 80 年代末期，受自然界生物具备的某些能力的启发，人们开发出了形状记忆聚合物（SMPs）材料。由于其崭新的性能及其应用，迅速引起了世界上广泛研究者的关注。《形状记忆聚合物及其多功能复合材料》这本书正是在这种情况下及时出版的，它对形状记忆聚合物及其多功能复合材料的结构、性能及应用进行了系统的阐述和总结，为形状记忆材料的应用指明了方向。

本书全面综述了形状记忆聚合物及其复合材料的基本概念、类型、结构。此外，进一步着重介绍了形状记忆聚合物在航天、织物、生物医药等相关领域的应用。通过特征鲜明的科学或工业事例，阐述了形状记忆聚合物及其复合材料中的科学、加工和技术问题。该体系具有两个优点：一是不同功能的材料在合成和表征过程中存在各自的特殊性，不便合并为单独的一章进行笼统的概述；二是每一章节都是由各领域内的专家供稿。

通过阅读本书目录，读者可以发现各章节之间的内在联系。本书共包括 12 章，可以划分为三部分。第一部分包括第 1 章，主要对形状记忆聚合物的基本概念、结构及应用给出了概述。第二部分包括中间 6 章，主要介绍了形状记忆聚合物及其复合材料的结构分类、电学及热力学特性及其形状记忆效应等。第三部分包括最后 5 章，主要阐述了形状记忆聚合物及其复合材料的潜在应用。

形状记忆材料（Shape-Memory Materials，SMMs）是指能够感知环境变化（如温度、力、电磁及溶剂等）的刺激，并响应这种变化，对其力学参数（如形状、位置、应变等）进行调整，从而恢复到预定状态的材料。形状记忆聚合物作为形状记忆材料之一，第 1 章针对其进行了系统的论述，着重讨论了不同类型材料的形变记忆效应及相关的基本概念。此外，进一步涉及不同功能的 SMPs 的定义、结构及基本原理，并给出相关实例，如 SMPs 的直接或间接触发、光诱导双形变效应及三段形变聚合物。

聚合物中形状记忆效应的基本原理不是基于化学反应而是基于冻结结构有序化的物理概念。因此，第 2 章针对 SMPs 的结构要求，综述其化学组成的分类，重点讨论了共价键交联的 SMPs 和热塑性 SMPs 的合成、加工和特殊性质及其化学键交联弹性体和母体材料分类。

为了使用 SMPs 来实现合理工程设计，第 3 章基于粘弹性和相变分别阐述了

不同的 SMPs 热力学本构模型，并对比形变-记忆循环中不同聚合物的热力学响应解释其能力。第 4 章通过循环热力学拉伸试验着重讨论了热诱导双段和三段形变效应的特性，并给出了模拟聚合物的热诱导形状记忆效应（SME）的不同模型的适用性的应用前景。

第 5 章系统研究了添加纳米碳粉（炭黑）的热-湿响应聚氨酯形状记忆聚合物的电学和热力学性能。结果证实，很少碳粉存在不仅可以保持聚合物良好的形状记忆性能，还可以增加其强度和电导率。另一方面，也研究了湿度对这种聚氨酯 SMPs 的热力学性能影响，并进一步表征了水-诱导水-驱动形状还原。本章主要目标是为工程师提供这种材料在工程应用的必要知识。

第 6 章着重探讨了 SMPs 的激发方式，如热、电、光、磁及湿度。这些新颖激发方式对不仅展现形变记忆效果，而且展现特殊功能的多功能材料的发展起到至关重要的作用。

与形状记忆合金或形状记忆陶瓷相比，纯 SMPs 通常显现出较低的模量和恢复力，因此未增强的 SMPs 不能适用于需要具体性能的应用（高强度和高复原力）。为了改善其力学性能，人们在 SMPs 中掺杂不同增强填料方面做了很多相关研究。第 7 章主要阐述了如何通过掺杂颗粒或纤维来实现 SMPs 的高强度、高的杨氏模量及不同的应用。

第 8～12 章介绍了形状记忆聚合物及其复合材料的一些典型的潜在应用。作为一类新型智能材料，目前形状记忆聚合物的应用十分广泛，特别是胜任于航空、航天的部署组件和结构。第 8 章着重讨论了其在部署器件，如铰链、桁架、杆、天线、光学反射镜及变形结构等中的基础应用。第 9 章描述了 CHEM 泡沫技术，提供了一些基础性能数据，讨论了不同于其他可部署结构的优点，证明其在太空、商业、生物医药领域的应用，通过实验和分析研究获得了积极的结果，CHEM 材料的设计、制备和加工的现在和未来的改进将有助于其拓宽潜在应用。第 10 章讲述了基于 SMPs 的形状记忆纤维应用于发展热激发的“smart”织物或未来智能衣服。第 11 章着重描述了 SMPs 材料及其在医药领域现在和潜在应用。最后，第 12 章涉及了 SMPs 的一些新颖的应用，并指出了 SMPs 在未来研究和发展中的潜在方向和应用。

本书是由冷劲松教授、杜善义教授共同主编的。冷劲松教授目前担任中国哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所长江学者特聘教授，其研究领域主要涉及智能材料与结构、传感器与激发器、光纤传感器、形状记忆聚合物材料、电活性聚合物、结构健康监测、可变形飞行器及多功能纳米复合材料。杜善义教授是中国哈尔滨工业大学教授、结构力学和复合材料领域杰出的专家和教育家及中国工程院院士，现担任中国复合材料学会主席，是哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所创始人之一。此外，本手册各章节的作者大多是各自领域全球知名的专家。尤其值得注意的是，各章节的作者如 Marc Behl、Martin L. Dunn、Matthias

Heuchel、Andreas Lendlein、Witold M. Sokolowski 及 Annette M. Schmidt 等分别来自全球知名的形状记忆聚合物及其纳米复合材料领域的大学或公司，可以为读者提供更好的工业化的指导。

本书注重基础和前沿的结合，强调科研与实践，各章节都基本遵循由浅入深的写作思路，先从基本理论或概念出发，循序渐进地过渡到学科的前沿进展。因此，本书受众是广泛的。对于初涉形状记忆聚合物及其纳米复合材料的读者而言，可以了解其科学中的基本概念和基本思路，而且通过阅读可以对形状记忆聚合物及其纳米复合材料科学有一个感性的认识。此外，本书尤其着重于形状记忆聚合物及其纳米复合材料工业化过程中存在的问题，对其进行有针对性的解决。对于从事形状记忆聚合物及其纳米复合材料研究的读者而言，通过阅读该书可以准确把握相关领域的研究热点，发现重要的问题。相信读者会从本书中得到帮助和启示。

陈爱华
北京航空航天大学材料科学与工程学院
赵永彬
北京低碳清洁能源研究所

前　言

形状记忆聚合物（SMPs）通过施加外部刺激（如热、电、磁、光及湿度等）可以实现有意义的宏观范围形变。自从 20 世纪 80 年代发现 SMPs 以来，针对形状记忆效应引起的国际研究兴趣在不同领域内迅速增长，并取得了一系列的进步及成果。毫不夸张地讲，聚合物的形状记忆效应的出现是对活化物质研究取得至关重要的一步。SMPs 的应对外部刺激的基本行为、结构及应用迅速引起了研究者的关注。由于它们崭新的性能，SMPs 可以被应用在广泛的领域，如从外太空到自动车，可以应对先进的航空航天、机械、仿生及医药技术的挑战。

本书对 SMPs 进行了全面的讨论，主要覆盖了各种类型的 SMPs 及其复合材料的基础和应用。第 1 章给出了 SMPs 的综述，着重讨论了不同类型材料的形变记忆效应及相关的基本概念。此外，进一步涉及不同功能的 SMPs 的定义、结构及基本原理，并给出相关实例，如 SMPs 的直接或间接触发、光诱导双维形变效应及三维形变聚合物。第 2 章综述了 SMPs 的结构的要求和不同的化学组成，重点讨论了共价键交联的 SMPs 和热塑性 SMPs 的合成、加工及特殊的性质。此外，提到许多实际应用需要本构模型来描述三维有限变形。因此，第 3 章基于粘弹性和相变阐述了 SMPs 的热力学本构模型。在过去的十年里，SMPs 已经被广泛研究，尤其是其热力学和电学的表征。第 4～5 章详细阐述了 SMPs 的本质性能。第 6 章着重探讨了 SMPs 的激发方式，如热、电、光、磁及湿度。这些新颖激发方式对不仅展现形变记忆效果而且展现特殊功能的多功能材料的发展起到至关重要的作用。第 7 章涉及了 SMP 复合材料中如何通过添加粒子或纤维来克服纯 SMP 材料的较差机械性能。然后，第 8～12 章讲述了 SMPs 的一些典型的潜在应用。近年来，SMPs 和 SMP 复合材料已经被发展，特别胜任于航空航天的部署组件和结构。第 8 章描述了其应用，如铰链、桁架、杆、天线、光学反射镜及变形皮肤等。第 9 章探讨了 SMP 泡沫技术及其在太空、商业及生物医药上的潜在应用。第 10 章讲述了基于 SMPs 的形状记忆纤维被应用于发展热激发的“smart”织物或未来智能衣服。近来，由于 SMPs 材料已经被发现具有生物相容性、无毒及非诱变性，第 11 章着重描述了 SMP 材料及其在医药领域现在和潜在应用。最后，第 12 章提到了 SMPs 的一些新颖的应用并指出了 SMPs 在未来研究和发展中的潜在方向和应用。

在此，我们向在本书的编写和修正过程中所有贡献者表示衷心感谢。我们还

编　　辑

冷劲松（Jinsong Leng），中国哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所长江学者特聘教授。研究领域主要涉及智能材料与结构、传感器与激发器、光纤传感器、形状记忆聚合物材料、电活性聚合物、结构健康监测、可变形飞行器及多功能纳米复合材料。目前已经发表或合作发表 180 篇科学论文、2 本著作、12 项专利并 18 次被邀请做大会报告。此外，还担任国际学术交流工作委员会主任、《智能和纳米复合材料国际杂志》（International Journal of Smart and Nanocomoposites）（Taylor & Francis Group）的主编、《智能材料与结构》（Smart Materials and Structure）（IOP Publishing Ltd）杂志副主编以及亚太智能和纳米材料委员会主席。2010 年当选为美国国际光学工程学会会员（SPIE Fellow）。

杜善义（Shanyi Du），中国哈尔滨工业大学教授、结构力学和复合材料领域杰出的专家和教育家及中国工程院院士。现担任中国复合材料学会主席，是哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所创始人之一。此外，杜院士曾担任中国理论及应用力学学会副主席及国际复合材料委员会执行委员会委员。目前为止，已经在国内外杂志上发表或合作发表 200 篇以上科学论文及 10 部著作。此外，杜院士是国际杂志，如《复合材料科学与技术》（Compotes Science and Technology）和《计算方法国际杂志》（International Journal of Computational Method）的编委并曾担任《智能和纳米复合材料国际杂志》（International Journal of Smart and Nanocomoposites）（Taylor & Francis Group）的名誉主编。

Preface

Shape-memory polymers (SMPs) undergo significant macroscopic deformation upon the application of external stimuli (e.g., heat, electricity, magnetism, light, and moisture). Since the discovery of SMPs in the 1980s, international research interest in the shape-memory effect of polymers has grown rapidly in different fields. There has been a rapid development of SMPs and a number of achievements have been reported. It will not be an exaggeration to say that the appearance of the shape-memory effect in polymers is one of the revolutionary steps in the field of active materials research. Recently, the underlying behavior in response to an external stimulus, structures and applications of SMPs has increasingly drawn the attention of researchers. Due to their novel properties, SMPs can be used in a broad range of applications from outer space to automobiles, and to address challenges in advanced aerospace, and mechanical, bionic, and medical technologies.

This book aims to provide a comprehensive discussion of SMPs, covering the foundations and applications of all aspects of SMPs and their composites. Chapter 1 provides an overview of SMPs, where the different types of materials showing the shape-memory effect are described and some basic concepts are discussed. The definitions, architectures, and fundamental principles of different functions of SMPs are explained. Some examples, including direct and indirect triggering of SMPs, the light-induced dual shape effect, and triple-shape polymers are also presented. Chapter 2 presents the structural requirements and provides an overview of the variety of chemical compositions of SMPs. The synthesis, processing, and particular features of covalently cross-linked SMPs and thermoplastic SMPs are discussed in detail. Many practical applications require constitutive models that describe the three-dimensional finite deformation. Chapter 3 therefore presents thermo-mechanical constitutive models of SMPs based on viscoelasticity and phase transition. SMPs have been extensively studied in the last decade, especially their thermo-mechanical and electrical characterizations. Chapters 4 and 5 elaborate on these essential properties. Chapter 6 is devoted to an investigation of some actuation methods of SMPs, such as heat, electricity, light, magnetism, and moisture. These novel actuation approaches play a critical role in the development of multifunctional materials that not only exhibit the shape-memory effect but also perform particular functions. Chapter 7 elaborates on how SMP composites filled with particles or fibers may overcome the poor mechanical properties of pure SMP materials. Then, Chapters 8 through 12 present some typical potential applications of SMPs. In recent years, SMPs and SMP composites have been developed and qualified especially for deployable components and structures in aerospace. Chapter 8 describes the applications, which include hinges, trusses, booms, antennas, optical reflectors, and morphing skins. Chapter 9 discusses SMP foam technologies and identifies their potential applications in space, as well as their commercial and biomedical applications. Chapter 10 presents shape-memory fibers based on SMPs that can also be implemented to develop smart textiles that respond to thermal stimulus and may be used in future smart clothing. In recent times, a number of medical applications have been considered and investigated. SMP materials have been found to be biocompatible, nontoxic, and nonmutagenic. Chapter 11 describes SMP materials and their potential and existing medical applications. Finally, Chapter 12 presents some novel applications of SMPs, and proposes potential directions and applications of SMPs for future research and development.

Last but not least, we would like to take this opportunity to express our sincere gratitude to all the contributors for their hard work in preparing and revising the chapters. We are indebted to all members of the team as well as to those who helped with the preparation of this book. Finally, we wish to thank our families and friends for all their patience and support.

In addition, we hope that this book will be a useful reference for engineering researchers, and for senior and graduate students in their relevant fields.

Editors

Jinsong Leng is a Cheung Kong Chair Professor at the Centre for Composite Materials and Structures of Harbin Institute of Technology, Harbin, China. His research interests include smart materials and structures, sensors and actuators, fiber-optic sensors, shape-memory polymers, electro-active polymers, structural health monitoring, morphing aircrafts, and multifunctional nanocomposites. He has authored or coauthored over 180 scientific papers, 2 books, 12 issued patents, and has delivered more than 18 invited talks around the world. He also serves as the chairman and as a member of the scientific committees of international conferences. He served as the editor in chief of the *International Journal of Smart and Nano Materials* (Taylor & Francis Group) and as the associate editor of *Smart Materials and Structures* (IOP Publishing Ltd). He is the chairman of the Asia-Pacific Committee on Smart and Nano Materials. Professor Jinsong Leng has been elected as an SPIE Fellow in 2010.

Shanyi Du is a professor at the Harbin Institute of Technology, Harbin, China. He is an academician at the Chinese Academy of Engineering, China, and is an outstanding expert and educator in the field of mechanics and composite materials. He serves as the president of the Chinese Society of Composite Materials. He is one of the founders of the Centre for Composite Materials and Structures of Harbin Institute of Technology, Harbin, China. Previously, he has been the vice president of The Chinese Society of Theoretical and Applied Mechanics as well as a member of the Executive Council of the International Committee on Composite Materials. He has authored or coauthored over 200 journals and national/international papers, and 10 monographs or textbooks. He is a member of the editorial boards of famous international journals, such as *Composites Science and Technology* and the *International Journal of Computational Methods*. He also serves as the honorary editor of the *International Journal of Smart and Nano Materials* (Taylor & Francis Group).

Contributors

Marc Behl
Center for Biomaterial Development
Institute for Polymer Research
GKSS Research Center
Teltow, Germany

and

Berlin-Brandenburg Center for Regenerative Therapies
Berlin, Germany

Shanyi Du
Centre for Composite Materials and Structures
Harbin Institute of Technology
Harbin, P.R. China

Martin L. Dunn
Department of Mechanical Engineering
University of Colorado
Boulder, Colorado

Matthias Heuchel
Center for Biomaterial Development
Institute for Polymer Research
GKSS Research Center
Teltow, Germany

and

Berlin-Brandenburg Center for Regenerative Therapies
Berlin, Germany

Jinlian Hu
Institute of Textiles and Clothing
Hong Kong Polytechnic University
Hong Kong, China

Wei Min Huang
School of Mechanical and Aerospace Engineering
Nanyang Technological University
Singapore, Singapore

Hong-Yan Jiang
Mnemoscience GmbH
Übach-Palenberg, Germany

Karl Kratz
Center for Biomaterial Development
Institute for Polymer Research
GKSS Research Center
Teltow, Germany

and

Berlin-Brandenburg Center for Regenerative Therapies
Berlin, Germany

Xin Lan
Centre for Composite Materials and Structures
Harbin Institute of Technology
Harbin, P.R. China

Andreas Lendlein
Center for Biomaterial Development
Institute for Polymer Research
GKSS Research Center
Teltow, Germany

and

Berlin-Brandenburg Center for Regenerative Therapies
Berlin, Germany

Jinsong Leng
Centre for Composite Materials and Structures
Harbin Institute of Technology
Harbin, P.R. China

Yanju Liu
Department of Aerospace Science and Mechanics
Harbin Institute of Technology
Harbin, P.R. China

Haibao Lu
Centre for Composite Materials and Structures
Harbin Institute of Technology
Harbin, P.R. China

Hang Jerry Qi
Department of Mechanical Engineering
University of Colorado
Boulder, Colorado

Annette M. Schmidt
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Düsseldorf, Germany

Witold M. Sokolowski
Jet Propulsion Laboratory
California Institute of Technology
Pasadena, California

Wolfgang Wagermaier
Center for Biomaterial Development
Institute for Polymer Research
GKSS Research Center
Teltow, Germany

and

Berlin-Brandenburg Center for Regenerative Therapies
Berlin, Germany

Bin Yang
School of Mechanical and Aerospace Engineering
Nanyang Technological University
Singapore, Singapore

目　录

Contents

1　形状记忆聚合物的综述

Marc Behl and Andreas Lendlein

目录

1.1　引言

聚合物对外界刺激，如热或光的反应能力具有很高的科学与技术意义。当受到外界信号后，其刺激相应的行为能使这种材料发生某种宏观性能变化，如形状、颜色或折射率。特别是近年来，聚合物中活性迁移的能力的实施已经引起了研究者的兴趣并已被应用于聚合物和凝胶方面。对热、光、磁场以及离子强度或pH的敏感性也已经在凝胶中实现[1]。在非溶胀聚合物中，通过外界热或光的激发引起的活性迁移也可以被设计成一个二维形状以上的复杂迁移。

除具有科学意义之外，这类材料还具有很高创新性的潜在应用，如智能面料[2-4]、电力领域的热收缩管或包装的热收缩膜[5]、航天器上可自展开太阳帆[6]、自拆装移动电话[7]、智能化医疗设备[8]和植入微创手术[9-11]。这些只是实例，仅仅包括了很小潜在研究应用。活性迁移聚合物甚至可以重塑产品设计[12]。本章着重介绍了形状记忆聚合物的活性迁移聚合物的分类，进一步解释了不同功能的基本原理并给出了具体材料的实例。

1

Overview of Shape-Memory Polymers

Marc Behl and Andreas Lendlein*

Center for Biomaterial Development, Institute for Polymer Research, GKSS Research Center, Teltow, Germany

CONTENTS

1.1 Introduction

The ability of polymers to respond to external stimuli such as heat or light is of high scientific and technological significance. Their stimuli-sensitive behavior enables such materials to change certain of their macroscopic properties such as shape, color, or refractive index when controlled by an external signal. The implementation of the capability to actively move into polymers has attracted the interest of researchers, especially in the last few years, and has been achieved in polymers as well as in gels. Sensitivity to heat, light, magnetic fields, and ion strength or pH value was also realized in gels [1]. In nonswollen polymers, active movement is stimulated by exposure to heat or light and could also be designed as a complex movement with more than two shapes.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: andreas.lendlein@gkss.de