

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.04.004

形状记忆材料研究综述

李敏, 黎厚斌

(武汉大学 印刷与包装系, 湖北 武汉 430079)

摘要: 综述了镍钛、铜基、铁基形状记忆合金, 热致型、光致型、电致型、磁致型、化学感应型形状记忆高分子, 以及形状记忆陶瓷的形状记忆机理、特性及其应用现状, 并提出形状记忆材料的研究方向为: 加强形状记忆合金的抗疲劳性能研究, 建立一套统一的研究方法和合理的评价体系; 加强形状记忆高分子材料的结构设计研究; 改善陶瓷的形状记忆性能, 以拓展形状记忆陶瓷的应用领域。

关键词: 形状记忆; 合金; 高分子; 陶瓷

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2014)04-0017-07

Review of Shape Memory Materials

Li Min, Li Houbin

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: The shape memory mechanism, features and the application status of shape memory materials, which can be classified into shape memory alloys, shape memory polymers and shape memory ceramics are reviewed. Shape memory alloys include Ni-Ti, Cu-based and Fe-based shape memory alloy. Thermally induced, light-induced, electro-induced, magnetic-induced and Chemosensory shape memory polymer belong to the main types of shape memory polymer materials. In addition, the direction of research on shape memory materials is also put forward. It is required to strengthen fatigue properties research on shape memory alloys and structure design research on shape memory polymers, to establish a unified research method and reasonable evaluation system, and to improve the properties of shape memory ceramics to expand its application field.

Key words: shape memory; alloys; polymers; ceramics

0 引言

材料、信息和能源被称为现代社会发展的三大支柱产业, 材料对当代社会的进步和发展起着十分重要的作用^[1]。科技的不断发展与进步对材料各方面的性能提出了愈来愈高的要求, 而材料的智能化发展也已成为不可阻挡的趋势, 智能材料的研发引起了国内外相关人士的高度重视。

形状记忆材料 (shape memory materials, SMM)

是一种具有良好发展前景的智能材料。形状记忆材料是指能够感知并响应环境变化 (如温度、力、电磁、溶剂、湿度等) 的刺激, 对其力学参数 (如形状、位置、应变等) 进行调整, 从而恢复到初始状态的一种智能材料^[2]。简单地说, 就是有一定初始形状的材料经过形变并固定为另外一种形状后, 通过物理或化学刺激又能恢复到初始形状的材料。SMM的形状记忆效应 (shape memory effect, SME) 与马氏体相变或玻璃态转变等有关, 其一般借助于其他

收稿日期: 2014-05-05

作者简介: 李敏 (1989-), 女, 河北廊坊人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为智能材料, E-mail: liliminhappy@126.com

物理条件的刺激呈现出来。常见的SMM包括形状记忆合金、形状记忆高分子和形状记忆陶瓷等。


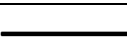







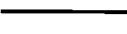


1 形状记忆合金

形状记忆合金(shape memory alloy, SMA)是指具有一定初始形状的金属合金在高温下处理,形成一种形状并急冷下来,在低温下,经塑性变形并固定成此形状后,通过加热到某一临界温度以上,又可恢复成初始形状的一类合金^[3]。随着温度和应力的改变,SMA会出现两种相,即奥氏体相(A)和马氏体相(M)。在马氏体相变中,高温相即为奥氏体相或称为母相,低温相则被称为马氏体相,从奥氏体相到马氏体相的转变称为马氏体相变,从马氏体相到奥氏体相的转变称为马氏体逆相变。诱发马氏体相变的形式分为3种,即热诱发马氏体相变、应力诱发马氏体相变和应变诱发马氏体相变。当只受温度影响时,SMA具有4个临界相变温度,即马氏体相变开始温度 T_{Ms} ,马氏体相变完成温度 T_{Mf} ,奥氏体相变开始温度 T_{As} 和奥氏体相变完成温度 T_{Af} ,他们之间的大小关系为 $T_{Mf} < T_{Ms} < T_{As} < T_{Af}$ ^[4]。

按照加热时变形特征的不同,SMA可以分为:1)单程记忆合金,指在较低的温度下变形,经过加热后可恢复变形之前形状的合金;2)双程记忆合金,指在加热时恢复高温相形状,冷却时又能恢复低温相形状的合金;3)全程记忆合金,指在加热时恢复高温相形状,冷却时会变成形状与加热时相同而取向相反的低温相形状的合金。上述3类形状记忆合金的变形特征如表1所示。

表1 3种SMA变形特征示意图

Table 1 Schematic of deformation characteristics of three kinds of SMA

| SMA | 原始形状 | 低温变形 | 加热变形 | 冷却变形 |
|-----|---|---|---|---|
| 单程 |  |  |  |  |
| 双程 |  |  |  |  |
| 全程 |  |  |  |  |

按照组成成分的不同,SMA可分为镍钛形状记忆合金、铜基形状记忆合金和铁基形状记忆合金。

20世纪30年代,Olander^[5]在Au-Cd合金中发现了SME。20世纪50年代,SME再一次被Chang等^[6]在Au-Cd和Ni-Ti合金中发现,但是均未受到足够的重视。直至20世纪60年代,SME才被正式提出,而我国对于SMA的研究则始于20世纪70年代末80年代初。SMA具有优良的延展性能和抗疲劳性能,并

且在高温条件下,该记忆合金仍有较大的刚度。这些优于普通材料的特殊性能使得SMA具有广阔的发展前景。目前,SMA已在航空航天、生物医学、工业、军事以及建筑等领域得到了广泛应用。

1.1 镍钛形状记忆合金

在所有SMA当中,Ni-Ti合金是发展最早、研究最全面的合金。Ni-Ti合金具有形状记忆特性好、金属耐疲劳特性强、金属强度高、生物相容性优异等优点。作为一种具有代表性的SMA,Ni-Ti合金在工业、医学、航天、建筑等许多领域均已获得广泛应用。陈东等^[7]利用Ni-Ti形状记忆合金制造的散热器感温感压活门,既实现了散热功能,又提高了空气滑油散热器的寿命及可靠性。在医学器械方面,利用Ni-Ti形状记忆合金,可制造出食管、气管、血管、胆道、尿道等支架以及环抱器、骨卡环、髓内钉、哈伦顿棒等骨科内固定器械。我国在镍钛记忆合金医疗器械应用方面发展较快,现已走在世界前列。在航天领域,由Ni-Ti合金制成的天线能够卷入卫星体内,且当卫星进入轨道后,在利用太阳能或其他能源的基础上,合金能在太空中自动展开。

Ni-Ti形状记忆合金虽具有以上诸多优点,但也存在成本高、不易加工和相变温度敏感等不足。因此,考虑到Ni-Ti形状记忆合金的实际应用,可以通过添加第三元素来改善其性能,还可降低成本。

1.2 铜基形状记忆合金

铜基形状记忆合金又被称为 β 相合金,因为其母相为体心立方结构。铜基形状记忆合金主要包括Cu-Zn-Al系和Cu-Al-Ni系。作为目前形状记忆合金的一个主要系列,铜基形状记忆合金的记忆性能仅次于Ni-Ti合金,同时还具有超弹性、高阻尼、良好的导电性、生产工艺简单、成本低廉等优良性能。相比之下,在条件不太苛刻的情况下,具备较大优势。例如铜基形状记忆合金可以作为制作调节器、热水控温阀、玩具、装饰品等物品的材料。

1.3 铁基形状记忆合金

1971年,Fe的贵金属系合金SME首次被Wayman发现,从而开创了铁基形状记忆合金的研究先河。根据马氏体相变类型的不同,可将铁基形状记忆合金分为Fe-Mn-Si系形状记忆合金、Fe-Ni-Co系形状记忆合金、Fe-Pt/Fe-Pd系形状记忆合金。Fe-Mn-Si形状记忆合金的相变温度适中,力学性能和加工性能优良,且相对于镍钛记忆合金和铜基形状记忆合金而言,其原材料价格较为低廉。Fe-Mn-Si形状记忆合金的马氏体相变机理与Ni-Ti合金、铜基合金的热弹性马氏体相变机理有所不同。由于容易进行焊接、

切削等加工, Fe-Mn-Si 系形状记忆合金已被应用到管道或机械连接件、零件加工、航空液压管连接、安装夹具和安全装置感温部件等方面。

2 形状记忆高分子

形状记忆高分子 (shape memory polymer, SMP) 是指在外界刺激 (如热、光、电、磁等) 条件下能对其自身的状态参数 (如形状、位置、应变等) 进行调整, 从而回复到初始设定状态的一类高分子材料^[8]。SMP 的形状记忆机理与 SMA 不同。根据作用机理的不同, SMP 可以分为热致型、光致型、电致型、磁致型和化学感应型形状记忆高分子。目前, 研究较多的 SMP 主要有聚氨酯、聚降冰片烯、交联聚乙烯、交联聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚酰胺、聚醚酯、聚乙烯-醋酸乙烯共聚物等。

与 SMA 相比, SMP 具有密度较小、质量较轻、可回复形变量大、生产成本低、易加工成型、印刷适性好、耐腐蚀等特点, 因此, 自被发现以来受到研究者的高度重视。近年来, 国内外关于 SMP 的研究成果较多, 进步较大, 未来 SMP 仍具有较大的发展前景。

2.1 热致型形状记忆高分子

目前, 研究最为广泛和深入的 SMP 材料是热致型形状记忆高分子材料^[9]。热致型形状记忆高分子材料是指由于热源的刺激使温度改变而发生形状记忆和恢复过程的形状记忆材料。加热方式既可以是直接热源加热, 也可以是非接触式加热, 如红外光照射、施加电场或变化的磁场等^[10]。关于热致型形状记忆高分子的形状记忆机理, 普遍认为与玻璃化转变温度有关。在 SMP 结构中存在两种相, 分别是记忆起始形状的固定相和随温度变化能可逆地固化和软化的可逆相。当热致型形状记忆高分子处于玻璃化转变温度 T_g 以下时, 高分子链段被冻结, 固定相和可逆相也均处于冻结状态, 此时, 高分子聚合物处于玻璃态; 当温度高于 T_g 时, 链段开始运动, 高分子聚合物对应处于高弹态, 如果此时在外力的作用下, 材料发生形变, 之后温度下降, 材料被冷却, 但在冷却过程中保持外力的存在以维持材料形状, 则分子链段被冻结即可逆相处于被冻结状态。因此, 材料被赋予的形状被保留了下来。一旦温度再次达到 T_g 以上时, 材料的链段则被解冻且其运动逐渐恢复, 在固定相的作用下, 材料形状也恢复到初始形状。热致型形状记忆高分子形状记忆与恢复过程如图 1^[11]所示。

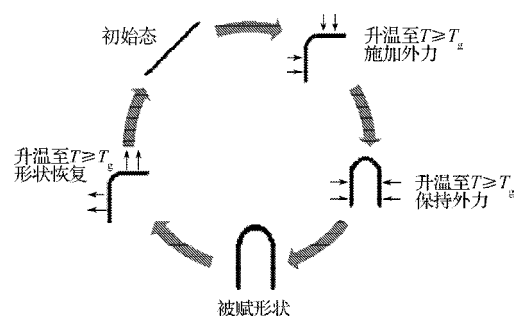


图 1 热致型形状记忆高分子形状记忆与恢复过程
Fig. 1 Shape memory and recovery process of thermally-induced shape memory polymers

目前, 国内外关于热致型形状记忆高分子材料的研究较多, 而且应用范围也较广泛。例如形状记忆聚氨酯, 由于其具有良好的透湿性^[12]和生物相容性^[13]等特点, 因此在许多领域都有广阔的应用前景。在临床医学上, 可应用于医疗器械的制备等, 如手术缝合线、矫形设备 (代替透气性较差的石膏)、血栓疏通器件等, 还可应用于药物缓释技术等方面^[14]。在纺织领域, 利用形状记忆聚氨酯, 可生产出能根据人体体温变化而自动调节透气性能和透湿性能的智能服装^[15]。除此之外, 形状记忆聚氨酯还可应用于工程材料领域 (如连接件、紧固件等) 和航空航天领域等。

2.2 光致型形状记忆高分子

光致型形状记忆高分子材料是指在光源刺激下能够实现形状记忆和恢复的形状记忆材料。与热致型形状记忆高分子材料相比, 光致型形状记忆高分子材料具有非接触式、定点性、瞬时性和清洁性等特点^[16]。根据作用机理的不同, 光致型形状记忆材料可分为光化学反应型和光热效应型两种。

光化学反应型形状记忆材料中引入了具有光化学反应特性的官能团或分子做为“分子开关”, 在外界光源的刺激下, 通过这些“分子开关”的交联与解交联作用, 来实现形状的记忆与恢复^[17]。最早在这方面进行相关研究的 Lendlein 等^[18]用两种方法将肉桂酸基团引入高分子当中, 制备出两种类型的光致型形状记忆高分子。当用波长大于 260 nm 的光照射该材料时, 材料中的肉桂酸基团“分子开关”会发生交联而产生形变; 当用小于 260 nm 的光照射时, “分子开关”会发生解交联, 从而使材料的形状恢复到初始状态。Jiang 等^[19]对以上材料在实验过程中的温度因素进行了探究, 发现在材料发生形状记忆和恢复的过程中, 材料本身的温度几乎没有出现任何变化, 说明引入肉桂酸基团的形状记忆材料的形状记忆行为是由光源控制的, 而与温度无关。Kumpfer

等^[20]研制出具有明显光控定点记忆效应的光化学反应型形状记忆材料,可以通过定点照射来实现有选择性地打开被赋形后的立方体盒子的各个面,如图2^[20]所示。

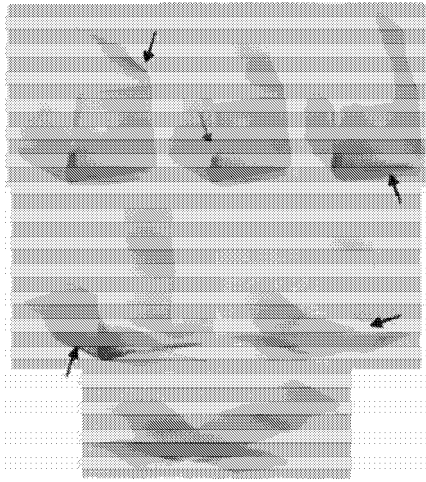


图2 光控定点形状记忆效应示意图
Fig. 2 Schematic of light control point shape memory effect

光热效应型形状记忆高分子材料是向基体中引入光热转化材料,增加其对光的吸收和热的传导,将吸收的光能转化为热能,再诱导高分子材料发生形变,间接实现光致型形状记忆特性,因此,其本质上也可以说是属于热致型形状记忆材料^[17]。最早利用具有光热性的碳纳米管制备出光致型形状记忆高分子材料的是 Koerner 等^[21]。之后, Hribar 等^[22]向聚丙烯酸叔丁酯和聚氨基酸酯体系中引入 Au 纳米棒,制备出在医学领域具有良好应用前景的光致型形状记忆高分子材料。近年来, Zhang 等^[23]将 Au 纳米粒子引入聚氨酯体系中,制备了光致型形状记忆高分子材料,并对其光控定点变形特性进行了研究。对于光控定点变形特性进行研究的还有 Liu 等^[24],他们将油墨涂布到已被赋形的聚苯乙烯材料表面,当用红外光照射时,油墨吸收红外光并转化为热能,当温度达到聚苯乙烯的 T_g 时,聚苯乙烯便会发生形状恢复,从而实现从二维到三维的自动折叠,其自折叠效果如图3所示。

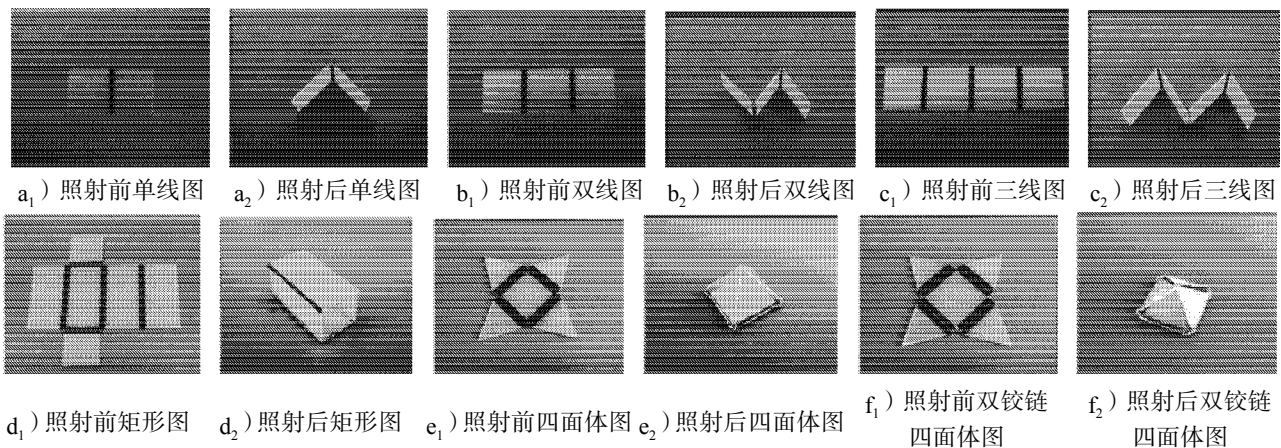


图3 红外光照射下的自折叠现象

Fig. 3 Automatic folding phenomenon under infrared light irradiation

2.3 电致型形状记忆高分子

电致型形状记忆高分子是一种向热致型形状记忆高分子基体中加入适量导电物质,经物理或化学方法使其均匀分散,导电填料间相互接触形成导电网络,当通过电流产生的热量使温度升高至 T_g 以上时,致使其形状记忆或恢复的形状记忆材料^[25]。由于电致型形状记忆高分子具有导电性、产热方便、易于远程驱动、热传导快等优点,因此在较多领域有着广阔的应用前景。

按照添加导电物质种类的不同,电致型形状记忆高分子可以分为碳质填料填充形状记忆高分子材料和金属填料填充形状记忆高分子材料。常用的金属填料有 Au, Ag, Cu 等。金属填料的添加可提高

电致型形状记忆高分子的导电性,但同时也使其具有价格贵、易氧化、分布不均以及对材料力学性能有不利影响等缺点。相对于金属填充物而言,碳质填料则显示出较大的优势。常见的碳质填料包括碳黑、碳纳米管、碳纤维等^[26]。目前,制备电致型形状记忆高分子材料时大多以碳黑作为填充剂,其具有生产成本低、导电性好、化学性质稳定、易于加工等优势。而碳纳米管由于具有优异的力学性能和导电性能,也受到越来越多的关注。此外,以碳纤维作为填充剂的 SMP 也具有优良的力学性能。

2.4 磁致型形状记忆高分子

磁致型形状记忆高分子就是加入磁性颗粒的聚合物,在外加磁场或电磁场的作用下,磁性颗粒随

着磁场场强的周期变化而发生往复运动,磁性颗粒与分子之间发生摩擦和碰撞而产生热量,这些热量使材料温度上升,达到SMP的形状转变温度时,SME被激发^[27]。目前,最常采用的磁性颗粒是 Fe_3O_4 ,其具有生物兼容性好、无毒、易大规模合成、磁性强、容易控制等特点。由于磁致型形状记忆高分子主要用于生物医学领域,因此研究较多的材料基体大都具有可降解性,如磁致型形状记忆聚乳酸、磁致型形状记忆聚己内酯、磁致型形状记忆聚氨酯等。在应用上,Xiao等^[28]利用聚己内酯研制出一种具有可生物降解性的药物载体。同时,磁致型形状记忆高分子在人体中风治疗方面,对于血液凝块的取出有很大的发展潜力。

磁致型形状记忆高分子虽然能够解决传统热致型形状记忆高分子材料不方便直接加热的问题,但同时磁致型形状记忆高分子也存在可控性低、产热效率差、回复时间长等不足之处,因此这将成为以后研究的重点。

2.5 化学感应型形状记忆高分子

化学感应型形状记忆高分子的形状记忆效应是通过周围环境化学介质的改变来激发呈现的。化学感应方式有很多,比较常见的就是pH值改变、平衡离子置换、氧化还原反应、相转变反应、螯合反应等^[29]。酸碱感应型形状记忆高分子在酸性溶液体系中,氢离子之间的相互排斥作用会使分子链扩张,从而引起材料尺寸和体积发生变化,当向体系中加入碱发生酸碱中和后,溶液中的氢离子浓度发生变化,分子链的状态就会复原,材料形状恢复。

3 形状记忆陶瓷

在我国,制陶工艺的产生可以追溯到纪元前4500年至前2500年的时代,陶瓷的发展史是中华民族发展史中的一个重要组成部分。中华民族在科学技术上的成果以及对美的追求与塑造,在许多方面都是通过陶瓷制作体现出来的,并形成各时代非典型的技术与艺术特征。陶瓷具有耐高温的优点,这是金属和其他材料所不具备的,但是陶瓷质硬易碎的特点也成为其被广泛应用的瓶颈,因此,增加陶瓷材料的韧性是该领域研究的主要方向。

1986年,Swain首先报道了陶瓷中存在形状记忆现象^[30]。形状记忆陶瓷按照形状记忆效应产生的机制不同,可以分为黏弹性形状记忆陶瓷、马氏体相变形状记忆陶瓷、铁电性形状记忆陶瓷和铁磁性形

状记忆陶瓷^[31-32]。陶瓷的形状记忆效应与合金和高分子相比有以下特点:首先是形状记忆陶瓷的形变量较小;其次是形状记忆陶瓷在每次形状记忆和恢复过程中都会产生不定程度的不可恢复形变,并且随着形状记忆和恢复循环次数的增加,累积的变形量会增加,最终导致裂纹的出现^[6]。

黏弹性形状记忆陶瓷有氧化锆、氧化铝、碳化硅、氮化硅、云母玻璃陶瓷等,当将材料加热到一定温度以后,对其进行加载变形处理,保持外力维持形变,再将其冷却,然后再加热至一定温度,陶瓷的形变就会恢复至初始状态。关于黏弹性形状记忆陶瓷的作用机理目前尚不明确,有关研究认为,黏弹性形状记忆陶瓷中包括结晶体和玻璃体两种结构,作为形状恢复驱动力的弹性能储存在其中一种结构当中,而在另外一种结构中则会发生形变^[31]。马氏体相变形状记忆陶瓷也是一种典型的形状记忆材料,这类材料有 ZrO_2 、 BaTiO_3 、 KNbO_3 、 PbTiO_3 等,这些形状记忆陶瓷主要用于能量储存执行元件和特殊功能材料^[33]。铁电性陶瓷是指材料可以在外接电场取向发生变化的情况下体现出形状记忆特性的陶瓷^[34]。铁电性形状记忆陶瓷的相区包括顺铁电体、铁电体和逆铁电体,而相转变类型则有顺铁-铁电转变和逆铁电-铁电转变。铁电性形状记忆陶瓷的相转变既可以由电场引起,也可以由极性磁畴的转变或再定向引起。与形状记忆合金相比,铁电性形状记忆陶瓷虽然形变量较小,但具有响应速度快的优点。而铁磁性形状记忆陶瓷可经受顺磁-铁磁、顺磁-逆铁磁或轨道有序-无序转变,这些可逆转变通常也伴随着可恢复的晶格形变^[32]。

近年来,由美国和新加坡科学家研制出的柔性陶瓷不仅弯曲后不会破碎,而且还具有形状记忆,即该陶瓷被弯曲或加热时,它们会回复到原来的形状,从而可以被广泛地应用在生物医学和燃料电池等诸多工业领域中^[35]。从原理上讲,陶瓷分子结构能够使其具有形状记忆能力,在透射式电子显微镜下观察发现,它的分子结构是“双层连续立方体结构”,这种结构与100 a来的数学假设是相吻合的。但陶瓷易碎是其障碍,而让陶瓷能弯曲并拥有形状记忆的关键在于让其变得很小^[35]。研究者首先制造出肉眼看不见的小陶瓷,进而再使单个晶粒跨越整个结构,并剔除了晶粒的边界,因为碎裂更有可能发生在这些边界上。同普通陶瓷只有1%弯曲的性能相比,这种直径仅为1 μm 的新型微陶瓷,已经具备7%~8%能被弯曲而不破碎的性能。

4 研究展望

形状记忆材料作为当今研究热点之一,引起了国内外研究者的重视。形状记忆材料的应用领域已涉及医学、工业、建筑业、航天、日常生活用品等方面。但相比于国外研究进展而言,我国在形状记忆材料方面的研究还相对较落后,形状记忆材料仍存在一些不足之处亟待解决。在形状记忆合金方面,有关其抗疲劳性能的研究报道较少,并且其研究方法还不够规范,因此应加强形状记忆合金的抗疲劳性能研究,同时有必要建立一套统一的研究方法和合理的评价体系,这样其使用的安全性和可靠性就有了依据。关于形状记忆高分子,我国研究起步相对较晚,虽然近年来也取得了较大的进步,但在材料的结构设计和研制方面,仍处于借鉴美国、日本等研究成果的阶段,因而结构设计成为形状记忆高分子材料研究的重点之一。形状记忆陶瓷近年来的可观研究成果相对于形状记忆合金和形状记忆高分子来说甚少,虽然其形状记忆效果没有形状记忆合金和形状记忆高分子好,但改善陶瓷的形状记忆性能将会很大程度上拓展其应用领域。

参考文献:

- [1] Leng Jinsong, Lan Xin, Liu Yanju, et al. Shape-Memory Polymers and Their Composites: Stimulus Methods and Applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(7): 1077-1135.
- [2] 李进,王娟,石红,等.多功能形状记忆聚合物的研究进展[J]. *材料保护*, 2013, 46(S1): 73-77.
Li Jin, Wang Juan, Shi Hong, et al. Review on the Development of Multifunctional Shape-Memory Polymers [J]. *Materials Protection*, 2013, 46(S1): 73-77.
- [3] 张玉红,严彪.形状记忆合金的发展[J]. *上海有色金属*, 2012, 33(4): 192-195.
Zhang Yuhong, Yan Biao. The Development of Shape Memory Alloys[J]. *Shanghai Nonferrous Metals*, 2012, 33(4): 192-195.
- [4] 刘兵飞.多孔形状记忆合金的相变机理和力学性能研究[D].北京:北京交通大学,2013:1-127.
Liu Bingfei. Studies on Transformation Mechanisms and Mechanical Properties of Porous Shape Memory Alloy[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2013: 1-127.
- [5] Olander A. An Electrochemical Investigation of Solid Cadmium-Gold Alloys[J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 1932, 54(10): 3819-3833.
- [6] Chang L C, Read T A. Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals-the-Gold-Cadmium Beta Phase [J]. *Transaction of the Metallurgical Society of Aime*, 1951, 189: 47-52.
- [7] 陈东,杨振山,包睿,等.用NiTi形状记忆合金制造散热器感温感压活门[J]. *精密成型工程*, 2013, 5(4): 35-39.
Chen Dong, Yang Zhenshan, Bao Rui, et al. Research on the Application of NiTi Shape Memory Alloy in Temperature-Pressure Radiator Valve[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2013, 5(4): 35-39.
- [8] Liu Tuo, Li Jing, Pan Yi, et al. A New Approach to Shape Memory Polymer: Design and Preparation of Poly(Methyl Methacrylate) Composites in the Presence of Star Poly (Ethylene Glycol)[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(5): 1641-1643.
- [9] 武元鹏,丁强,李晶,等.基于聚乳酸的可降解形状记忆高分子的研究进展[J]. *高分子通报*, 2012(10): 33-39.
Wu Yuanpeng, Ding Qiang, Li Jing, et al. Research Progress of Shape Memory Polymer Materials Based on Poly(Lactic Acid)[J]. *Polymer Bulletin*, 2012(10): 33-39.
- [10] Behl M, Lendlein A. Shape-Memory Polymers[J]. *Materials Today*, 2007, 10(4): 20-28.
- [11] Lü Haibao, Leng Jinsong, Liu Yanju, et al. Shape-Memory Polymer in Response to Solution[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(6): 592-596.
- [12] Chung S E, Park C H. The Thermoresponsive Shape Memory Characteristics of Polyurethane Foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(4): 2265-2271.
- [13] 颜泽莹.拉伸-复形过程对骨修复形状记忆聚氨酯材料细胞相容性的影响[J]. *中国组织工程研究与临床康复*, 2010, 14(3): 400-404.
Yan Zexuan. Effect of Stretching-Shape Recovering Process on the Cytocompatibility of Novel Shape Memory Polyurethane for Bone Repair[J]. *Chinese Journal of Clinical Rehabilitation Tissue Engineering*, 2010, 14(3): 400-404.
- [14] Nagahama K, Ueda Y, Ouchi T, et al. Biodegradable Shape-Memory Polymers Exhibiting Sharp Thermal Transitions and Controlled Drug Release[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(7): 1789-1794.
- [15] 胡金莲,范浩军.智能热敏形状记忆聚合物及其应用[J]. *纺织学报*, 2005, 26(6): 122-129.
Hu Jinlian, Fan Haojun. Thermal-Sensitive Intelligent Polymers and Their Application[J]. *Journal of Textile Research*, 2005, 26(6): 122-129.
- [16] Yu Yanlei, Ikeda T. Photodeformable Polymers: A New Kind of Promising Smart Material for Micro- and Nano-Applications[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005, 206(17): 1705-1708.
- [17] 武元鹏,林元华,周莹,等.光致型形状记忆高分子材料[J]. *化学进展*, 2012, 24(10): 2004-2010.
Wu Yuanpeng, Lin Yuanhua, Zhou Ying, et al. Light-

- Induced Shape Memory Polymer Materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(10): 2004-2010.
- [18] Lendlein A, Jiang Hongyan, Junger O, et al. Light-Induced Shape-Memory Polymers[J]. *Nature*, 2005, 434(7035): 879-882.
- [19] Jiang Hongyan, Kelch S, Lendlein A. Polymers Move in Response to Light[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(11): 1471-1475.
- [20] Kumpfer J R, Rowan S J. Thermo-, Photo-, and Chemo-Responsive Shape-Memory Properties from Photo-Cross-Linked Metallo-Supramolecular Polymers[J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2011, 133(32): 12866-12874.
- [21] Koerner H, Price G, Pearce N A, et al. Remotely Actuated Polymer Nanocomposites-Stress-Recovery of Carbon-Nanotube-Filled Thermoplastic Elastomers[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(2): 115-120.
- [22] 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.
- [23] Zhang Hongji, Xia Hesheng, Zhao Yue. Optically Triggered and Spatially Controllable Shape-Memory Polymer-Gold Nanoparticle Composite Materials[J]. *Materials Chemistry*, 2012, 22(3): 845-849.
- [24] Liu Ying, Boyles J K, Genzer J, et al. Self-Folding of Polymer Sheets Using Local Light Absorption[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(6): 1764-1769.
- [25] Leng Jinsong, Lü Haibao, Liu Yanju, et al. Conductive Nanoparticles in Electro Activated Shape Memory Polymer Sensor and Actuator[J]. *Proceeding of SPIE*, 2008, 6931: 1-8.
- [26] 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[J]. *材料导报*, 2011, 25(7): 9-12.
Wei Kun, Zhu Guangming, Tang Yusheng. Research Progress in Electro-Induced Shape Memory Polymer Composites[J]. *Materials Review*, 2011, 25(7): 9-12.
- [27] 吕海宝. 电驱动与溶液驱动形状记忆聚合物混合体系及其本构方程[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
Lü Haibao. Electro- and Solution-Active Shape Memory Polymer Blends and Their Thermodynamic Constitutive Equation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [28] Xiao Yu, Zhou Shaobing, Wang Lin, et al. Crosslinked Poly(ϵ -Caprolactone)/Poly(Sebacic Anhydride) Composites Combining Biodegradation, Controlled Drug Release and Shape Memory Effect[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2010, 41(7): 537-542.
- [29] 云宋建. 电致型形状记忆环氧树脂制备及性能评价[D]. 北京: 北京交通大学, 2012.
Yun Songjian. Preparation and Evaluation of Electro-Induced Shape Memory Epoxies[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012.
- [30] 程晓农, 戴起勋, 邵红红. 材料固态相变与扩散[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 138-140.
Cheng Xiaonong, Dai Qixun, Shao Honghong. *Solid Phase Change and Diffusion of Materials*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 138-140.
- [31] 张骥华. 功能材料及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009: 146-148.
Zhang Jihua. *Functional Materials and the Application*[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2009: 146-148.
- [32] 朱光明. 形状记忆聚合物及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 9-12.
Zhu Guangming. *Shape Memory Polymer and the Application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 9-12.
- [33] 齐宝森. 新型材料及其应用[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007: 286-287.
Qi Baosen. *New Materials and the Application*[M]. Harbin: Harbin Industrial University Press, 2007: 286-287.
- [34] 邓子樵, 李红英. 稀土功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 317-321.
Deng Ziqiao, Li Hongying. *Rare Earth Functional Materials*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 317-321.
- [35] 吴燕雨. 柔性陶瓷[J]. *中国经济和信息化*, 2013(22): 80-82.
Wu Yanyu. *Flexible Ceramic*[J]. *China Economic and Information Technology*, 2013(22): 80-82.

(责任编辑: 徐海燕)

