

形状记忆高分子材料

张福强

(河北工学院, 天津, 300130)

提要 作为一种新型的功能材料, 形状记忆高分子不仅具有形变量大、赋形容易、形状恢复温度便于调整、加工方便的优点, 而且种类丰富、质轻价廉。按形状记忆的方式, 它可分为热致感应型、光致感应型和化学物质感应型等, 能满足不同的应用需求。

关键词 功能高分子材料, 形状记忆材料, 形状记忆树脂, 光敏高分子

自 1964 年发现 Ni-Ti 合金的形状记忆功能以来, 记忆材料便依其独特的性能引起世界的广泛关注。目前, 已发现的记忆材料有应力记忆材料、形状记忆材料、体积记忆材料、色泽记忆材料和温度记忆材料等^[1~7]。

材料的性能是其自身的组成与结构特征在外部环境中的具体反映。高分子材料的性能易受外部环境的物理、化学因素的影响, 这是其应用中的不利因素。但是, 如果以积极的态度利用这种敏感易变的特点, 就可变不利因素为有利因素。形状记忆高分子(Shape Memory Polymer, 简称为 SMP)就是据此思想制成的。在一定条件下, SMP 被赋予一定的形状(起始态)。当外部条件发生变化时, 它可相应地改变形状并将其固定(变形态)。如果外部环境以特定的方式和规律再一次发生变化, SMP 便可逆地恢复至起始态。至此, 完成“记忆起始态→固定变形态→恢复起始态”的循环。

外部环境促使 SMP 完成上述循环的因素有热能、光能、电能和声能等物理因素以及酸碱度、螯合反应和相转变反应等化学因素^[8~10]。

世界上第一例 SMP 是由法国的 CdF-Chimie 公司(现在的 ORKEM 公司)于 1984 年开发成功的聚降冰片烯^[11]。同形状记忆合金相比, SMP 具有形变量大、赋形容易、形状恢复温度便于调整、电绝缘性和保温效果好等优点^[12, 13], 而且不生锈、易着色、可印刷、质轻耐用、价格低廉, 其应用范围广泛, 近年来在国内

外发展很快^[13~18]。

1 热致感应型形状记忆高分子

这类 SMP 一般都是由防止树脂流动并记忆起始态的固定相与随温度变化能可逆地固化和软化的可逆相组成^[19]。可逆相为物理交联结构, 如结晶态、玻璃态等, 而固定相可分为物理交联结构或化学交联结构。以化学交联结构为固定相的 SMP 被称为热固性 SMP, 以物理交联结构为固定相的 SMP 则为热塑性 SMP。

热致型 SMP 的品种丰富, 日本已拥有 4 种 SMP 的工业化生产技术, 即聚降冰片烯^[20]、聚氨酯^[21, 22]、高反式聚异戊二烯(TPI)^[19]以及苯乙烯/丁二烯共聚物^[23, 24], 如表 1 所示。其它品种还有含氟树脂、聚己酸内酯、聚酰胺等^[25~29]。

1.1 形状记忆原理

热致感应型 SMP 的形状记忆原理可用图 1、图 2 所示的模型说明^[19]。以热塑性 SMP 为例, 将粉末状或颗粒状树脂加热熔化时, 可逆相



张福强 工程师。1965 年生, 河北东光人。1987 年毕业于河北大学化学系, 获理学学士学位。同年考入河北工学院化工系, 在吴培熙教授的指导下从事聚合物改性的学习和研究, 1990 年获工学硕士学位。是年, 就职于河北工学院科技产业处, 从

事功能高分子和精细有机化工产品研究和开发工作至今。已发表专业论文近 10 篇。

表 1 市场销售的形状记忆树脂

名 称	固定相	可逆相	日本厂家
TPI	烯烃双键的化学交联结构	结晶态	クテレ公司
聚降冰片烯	高分子量的分子链之间的缠绕	玻璃态	ゼオン公司
苯乙烯/丁二烯共聚物	聚苯乙烯的结晶态	反式丁二烯结晶态	旭化成公司
聚氨脂	聚氨脂结晶态	玻璃态	三菱重工公司

和固定相均处于软化状态,将其注入模具等设备中成型、冷却成为希望的形状,得到起始态。在此过程中,高分子链以物理交联的方式形成固定相和可逆相。当加热至适当的温度时,例如玻璃化温度 T_g ,可逆相分子链的微观布朗运动加剧,而固定相仍处于固化状态,其分子链被束缚,材料由玻璃态转化为橡胶态。此时,以一定的加工方法可使橡胶态的 SMP 在外力作用下变形。在外力保持下冷却,可逆相固化。解除外力后就可得到稳定的新形状,即变形态。此时的形状由可逆相维持,其分子链沿外力方向取向、冻结,而固定相处于高应力形变状态。当变形态被加热至形状恢复温度例如 T_g 时,可逆相软

化而固定相保持固化。可逆相分子链运动复活,在固定相的恢复应力作用下解除取向,并逐步达到热力学平衡状态,即宏观上表现为恢复原状。[8]

$$L \xrightarrow[\text{变形}]{T \geq T_g} L + \Delta L \xrightarrow[\text{固定}]{T < T_g} L + \Delta L \xrightarrow[\text{恢复}]{T > T_g} L$$

($\Delta L > 0.5L$)

式中 L ——样品原长; ΔL ——形变量。

日本的山口认为^[30],上述过程可用图 3 所示的力学模型解释。处于橡胶态的 SMP 在外力 σ 作用下发生的形变率包括 3 部分,即瞬间形变率 ϵ_e (相当于 A 部)、松弛形变率 ϵ_r (相当于 B 部)和蠕变形变率 ϵ_c (相当于 C 部):

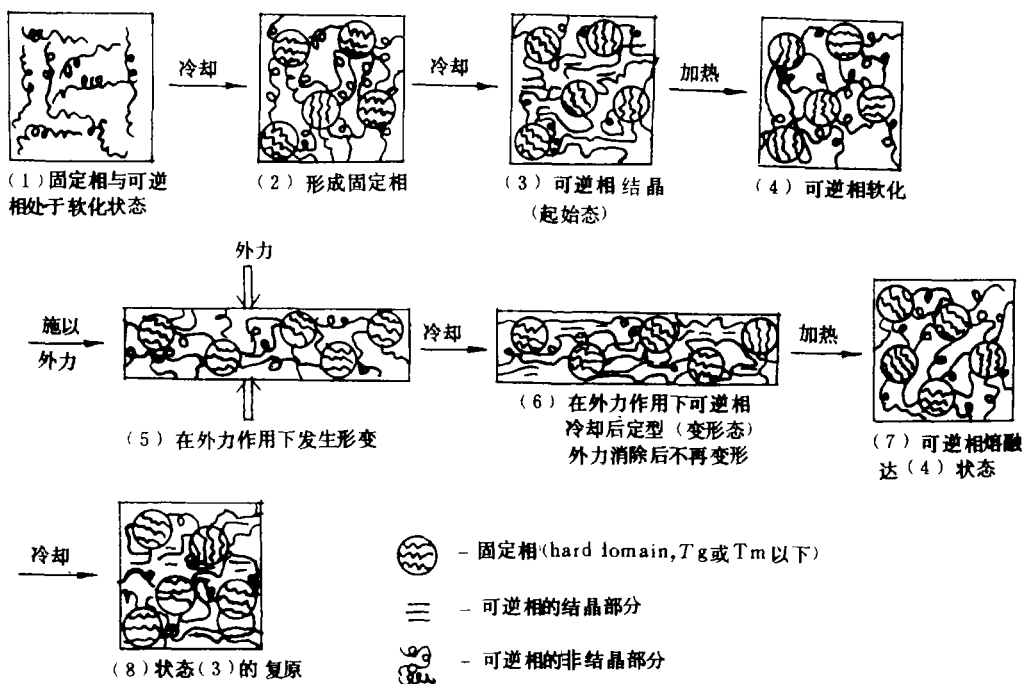


图 1 热塑性 SMP 的形状记忆示意模型

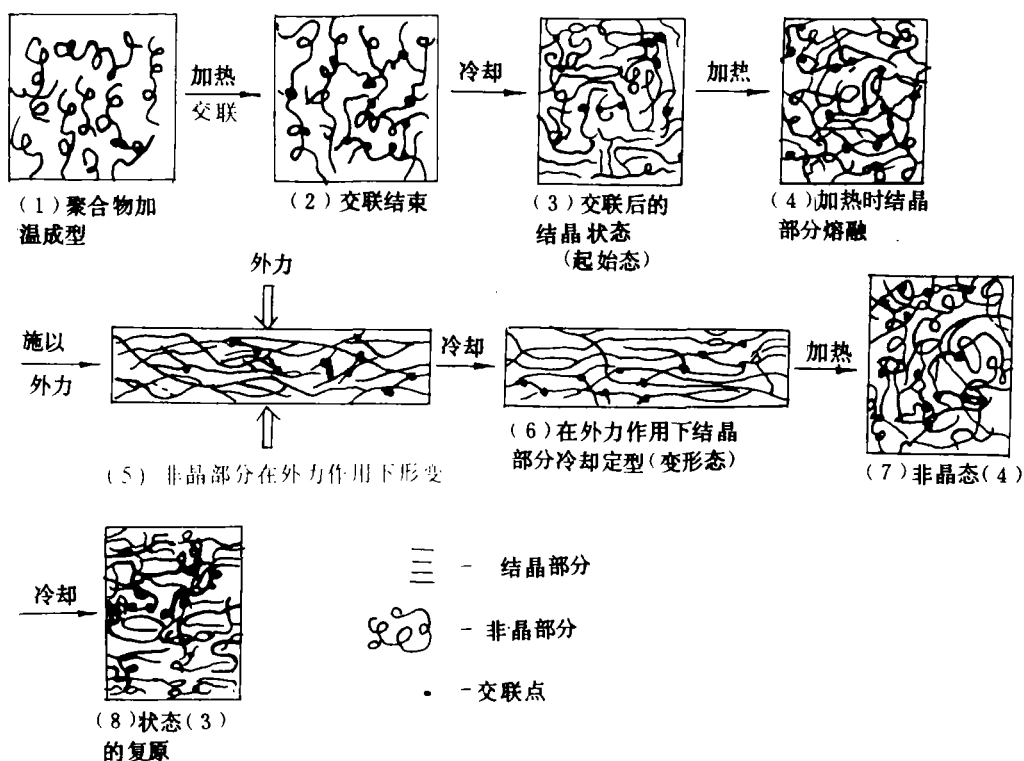


图 2 热固性 SMP 形状记忆示意模型

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_r + \epsilon_c = \frac{\sigma}{E_0} + \frac{\sigma}{E_r} (1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}) + b \lg \left(\frac{t}{2} + 1 \right)$$

式中 E_0 、 E_r ——杨氏模量或弹性模量； t ——外力作用时间； λ ——松弛时间； b ——蠕变常数。

外力解除后，已经固化的变形态受热时发生瞬间形变率恢复 ϵ_r' 和蠕变形变率恢复 ϵ_c' 。由于松弛形变率 ϵ_r 为塑性形变，其形变率恢复 ϵ_r' 极小，但当加热至形状恢复温度时， ϵ_r 便发生形变率恢复 $\epsilon_{r'}$ 。至此，材料在宏观上恢复原状，参见图 4。

1.2 形状记忆效果

由形状记忆原理可以推测，可逆相对 SMP 的形变特性影响较大，固定相对形状恢复特性影响较大。可逆相分子链的柔韧性增大，SMP 的形变量就相应提高，形变应力下降。热固性 SMP 同热塑性 SMP 相比，形状恢复的速度快、精度高、应力大，但它不能回收使用。

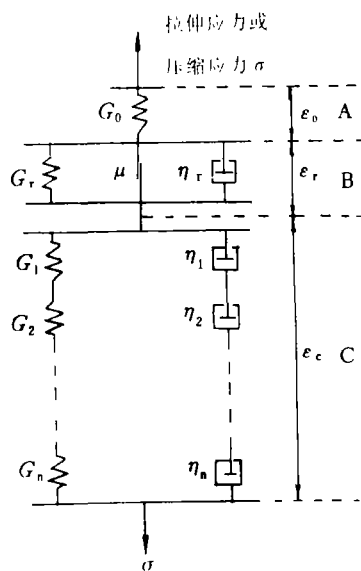


图 3 SMP 的力学模型

G ——理想弹簧常数；
 η ——理想粘壶的粘性系数

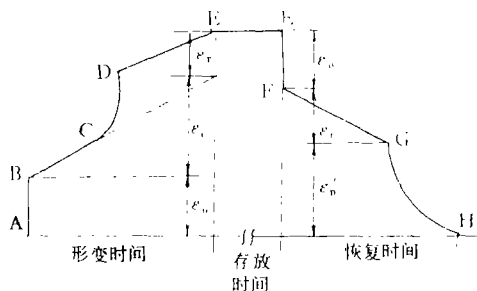


图4 热致型SMP的变形及其恢复曲线

的形变量就相应提高,形变应力下降。热固性SMP同热塑性SMP相比,形状恢复的速度快、精度高、应力大,但它不能回收使用。

目前,热致型SMP已投入应用的和正在开发的应用领域有电子通讯、医疗卫生、机械制造、商品识伪、文娱体育、日常用品以及农业、能源等领域^[19~21,31]。

同形状记忆合金相比,SMP具有如下的特征^[2,19,21,31]。

(1)形状记忆合金的形变量低,一般在10%以下,而SMP较高,形状记忆聚氨酯和TPI均高于400%。

(2)SMP的形状恢复温度可通过化学方法调整,如形状记忆聚氨酯的恢复温度范围为-30~70℃,具体品种的形状记忆合金的形状恢复温度一般是固定的。

(3)SMP的形状恢复应力一般均比较低,在9.81~29.4MPa之间,形状记忆合金则高于1471MPa。

(4)形状记忆合金的重复形变次数可达 10^4 数量级,而SMP仅稍高于5000次,故SMP的耐疲劳性不理想。

(5)目前,SMP仅有单向记忆功能,而形状记忆合金已发现了双向记忆和全方位记忆。单向记忆是指材料被加热恢复起始态后,再降低温度时不再改变其形状;双向记忆材料不仅能记忆较高温度下的形状,而且能记忆较低温度下的形状,当温度在高低温之间反复变化时,则不断变换形状;全方位记忆是双向记忆的特殊情况,即较低温度下的形状与较高温度下的形

状相反,如表2所示。

此外,与普通树脂相比,SMP因具有特殊的多相结构,其加工性能较差,价格也比较高。

表2 形状记忆的方向性

温度举例	单向	双向	全方位
400℃时起始态	U	U	U
20℃时变形态	—	—	—
加热至100℃	U	U	U
冷却至20℃	U	—	—
冷却至-30℃	U	—	∩

目前已开发的SMP综合性能不够理想,材料的强度、耐热性、耐久性和耐候性等尚有待提高。例如,形状记忆TPI由于存在不饱和键,其耐老化性能较差^[19]。因此,在保持形状记忆功能的前提下,充分运用分子设计技术和材料的改性技术,努力提高SMP的综合性能已成为SMP应用研究和理论研究的重要课题^[32]。

1.3 冷变形成型的SMP

PVC、ABS、PMMA等热塑性树脂,由于不含化学交联结构,可在其 T_g 以下(严格地讲是在 $T_g+10℃$ 以下),通过冷加工的方法使之变形,然后保持外力并冷却,得到变形态。当升温至 T_g 以上时,同样能恢复原状^[21,33,34]。若将冷却变形的温度控制在 T_g 以下,则形状恢复性能好,而且与外力作用时间无关;若控制在 T_g 以上,形状恢复性能下降,外力作用时间越长,恢复性能越差。

在外力保持下,将变形态在 T_g 以上的温度下淬火,可提高变形态在低温下(室温)的稳定性,即在保持必要的残留形变的前提下,使易于在室温下发生形状恢复的结构稳定化,而不破坏材料整体的假平衡状态:

$$L \xrightarrow[T \leq T_g]{\text{变形}} L + \Delta L \xrightarrow[T \geq T_g]{\text{淬火}} L + \Delta L$$

$$L + \Delta L \xrightarrow[T \leq T_g]{\text{固定}} L + \Delta L \xrightarrow[T > T_g]{\text{恢复}} L$$

笔者认为,这种SMP是通过分子链之间的相互缠绕实现形状记忆的。在 T_g 以下,分子链之间不能相互滑动,外力作用只能使分子链

的构象发生强制性变化。淬火使分子链构象的变化在材料空间的分布趋于均匀,消除局部高应力变化。在外力保持下降温时,分子链运动被严格地冻结,强制形变得以保持。当加热至 T_g 以上时,分子链构象的强制变化被解除,并逐步达到热力学平衡状态,宏观上即恢复原状。因此,如果变形态的稳定化技术合理,普通的热塑性高分子均可实现形状记忆。

业已发现,某些高分子凝胶也具有热致感应变形状记忆效应。目前研究较多的是聚乙烯醇(PVA)凝胶,其固定相为化学交联结构,可逆相为由氢键等次价键力形成的微结晶等,其形状记忆性能与固定相的交联密度及其分布等因素密切相关^[35,36]。这种 SMP 可望应用于医用人造器官的制造等领域。

2 光致感应型形状记忆高分子

以一定的方式引入适当的光致变色基团(Photochromic Chromophore Group, 简写成 PCG)的某些高分子材料,当受到光照射时(通常为紫外光),PCG 发生光异构化反应并把这种变化传递给分子链,使分子链的状态发生显著性变化,材料在宏观上表现为光致形变,光照停止时,PCG 发生可逆的光异构化反应,分子链的形态相应地复原,材料则恢复原状。光照停止后,通过加热或用其它波长的光照射(通常为可见光),可加速其恢复过程^[8,37]。

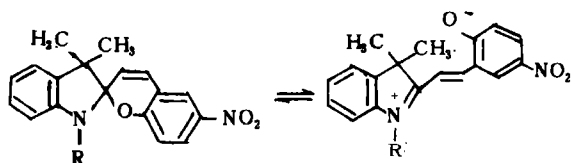


2.1 可逆性光异构化反应

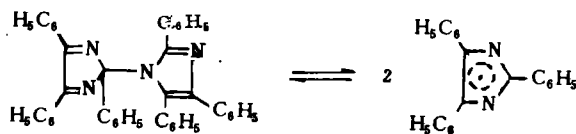
可逆性光异构化反应的种类很多,但目前研究较多的是偶氮苯基团、螺苯并吡喃及三苯甲烷无色衍生物(Triphenylmethane Leuco Derivative, 简称为 TLD)等基团的反应,如图 5 所示^[37~39]。

偶氮苯基团在紫外光照射下,从反式结构转变成顺式结构,4,4' 位上碳原子之间的距离从 0.9nm 收缩至 0.55nm,分子偶极距由 0.5D 增大至 3.1D。光照停止后,发生逆向反

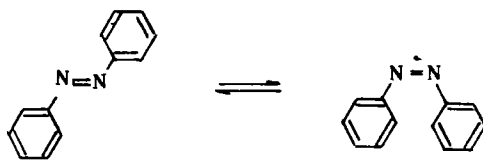
(1) 偶极离子生成反应



(2) 自由基生成反应



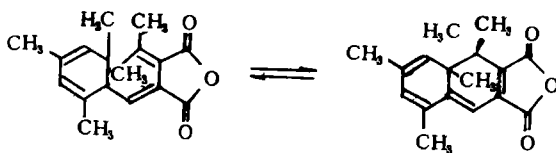
(3) 顺-反式构化反应



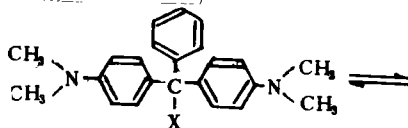
(4) 氢转移反应



(5) 环化反应



(6) 离子对生成反应



(7) 氧化还原反应

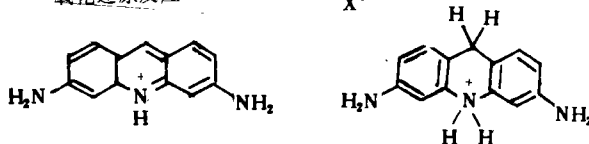


图 5 可逆性光异构化反应

应,又转变为反式结构,可见光($\lambda > 450\text{nm}$)的

照射会加速这种转化。

TLD 在紫外光照射下能离解成带正电荷和带负电荷的两部分;光照停止后发生逆向反应,电荷消失,恢复至无电荷结构。

2.2 分子链的形态变化

PCG 在高分子材料中的存在方式有 3 种:以结构单元的形式存在于分子链的主链或支链中^[40~42];作为交联剂以共价键连结大分子链^[43,44];作为低分子添加剂同大分子链组成混合体系^[45]。根据 PCG 的光异构化反应对分子链的作用形式,分子链的形态变化有图 6 所示的 5 种方式^[4,6]。

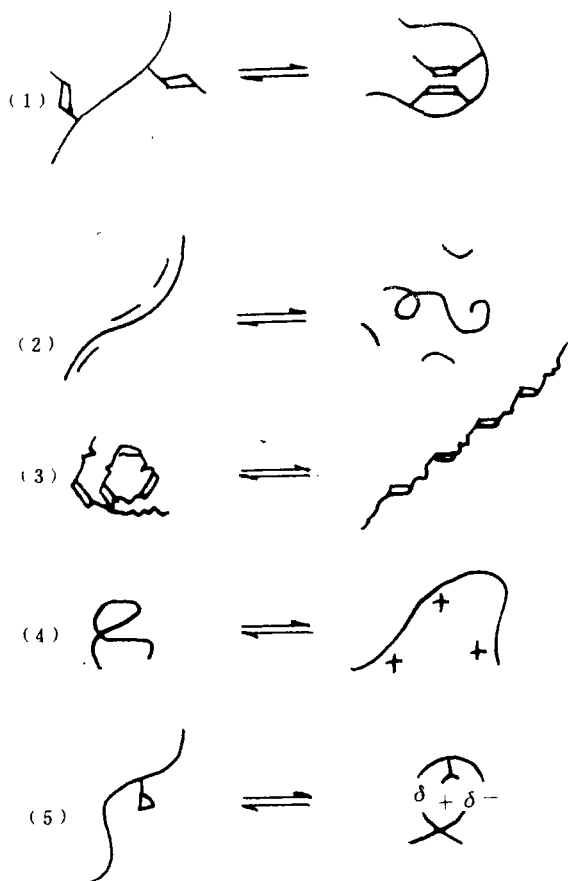


图 6 光感应 SMP 的分子链形态变化

第一种变化方式是通过分子链侧链上 PCG 之间的相互作用在光照前后发生可逆性变化实现的。属这种变化的 SMP 有侧链上含有偶氮苯基团的聚甲基丙烯酸^[47]、苯乙烯/无水马来酸共聚物等^[48]。由于这些 PCG 之间相

互作用的变化受光照影响较小,材料的形状恢复性能不佳。

第二种变化方式是,由光致变色低分子化合物与某种高分子构成的混合体系经光照射后,由于低分子化合物同分子链之间的憎水作用发生变化而导致的形状记忆现象。甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/丙烯酰胺(或乙烯基吡啶)共聚物与酸性黄 38(Acid Yellow 38)的混合体系等均属此类代表^[45,47,49,50]。作为混合体系,由光致变色低分子对分子链的传递效果较差,其形状恢复速度的重复性不理想。

第三种变化方式充分利用了分子链主链中 PCG 的顺式 $\rightleftharpoons$ 反式异构化反应,紫外光的照射通常使材料收缩。若分子链的刚性增大,形状记忆性能下降,直至消失^[51~53]。主链上含有偶氮苯基团的聚酰胺、聚酰亚胺等均以此方式实现形状记忆^[37,54]。

第四种变化是,引入 TLD 的分子链在光照时离解出正电荷,分子链相互排斥,材料一般表现为伸长。如侧链上引入 TLD(X=OH)的聚苯乙烯、聚丙烯酰胺等^[46,55~57]。

第五种方式是,引入螺苯并吡喃等侧链的高分子经紫外光照射时,分子链极性的增加而产生显著性变化,使材料收缩。光照停止后,又可恢复原状。这类材料有含螺苯并吡喃的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸以及含偶氮苯的多肽和聚苯乙烯等^[43,44,58~60]。

2.3 形状记忆效果

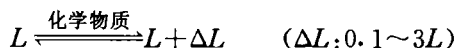
由光致感应型 SMP 制成的薄膜,不仅形变量低(2%以下),而且存在光致热效应^[9,46],研究重点已转移到能克服光致热效应的高分子凝胶。

目前,含 TLD 的高分子凝胶的形变量最大可高达 200%^[9,55],但易受渗透压等因素的影响。当向凝胶中加入 NaCl 或其它盐类物质时,其形变量下降乃至消失,电场的作用能提高凝胶的形变速度,而且在盐类物质存在下的提高幅度更大,但具体原因尚不清楚^[61]。

由于感应方式是“外接触”性的,操作简单,光致感应型 SMP 在应用上有独特的优越性。目前,其应用正处于研究开发阶段,可望用作印刷材料和光记录材料、“光驱动分子阀”和药物缓释剂等^[38,62]。

3 化学感应型形状记忆高分子

某些高分子材料在化学物质的作用下,也具有形状记忆现象。常见的化学感应方式有 pH 值变化、平衡离子置换、螯合反应、相转变和氧化还原反应等^[8,9]。



3.1 pH 值变化

用 PVA 交联的聚丙烯酸纤维浸泡于盐酸溶液中,氢离子间的相互排斥使分子链扩展,纤维伸长。当向该体系中加入等当量的 NaOH 时,则发生酸碱中和反应,分子链状态复原,纤维收缩,直至恢复原长,如图 7 所示。

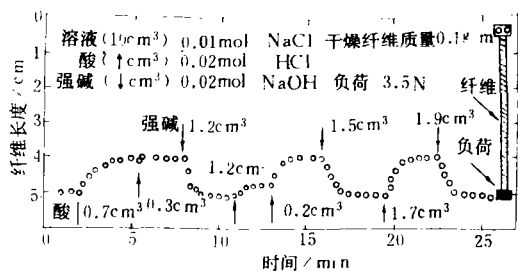


图 7 交联的聚丙烯酸纤维在酸碱作用下的伸缩行为

3.2 平衡离子置换

羧酸阴离子的平衡离子发生置换时,可导致高分子材料的形状记忆效应。

聚丙烯酸纤维在恒定外力作用下,提高 Ba^{2+} 的浓度,即 Ba^{2+} 置换 Na^{+} 时,纤维收缩;提高 Na^{+} 的浓度,即 Na^{+} 置换 Ba^{2+} 时,纤维伸长。

据此,可望实现纤维形状的可逆形变,如图 8 所示。

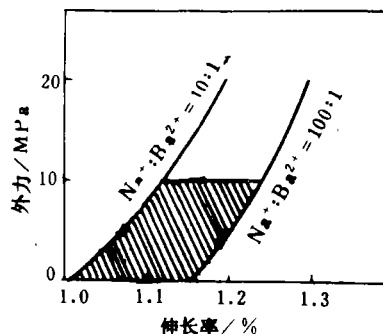


图 8 交联的聚丙烯酸纤维在离子交换时的形变曲线

3.3 螯合反应

侧链上含有配位基的高分子同过渡金属的离子形成螯合物时,也可引起材料形状的可逆变化。经过磷酸酰化处理的 PVA 薄膜在水溶液中浸润后加入 Cu^{2+} ,则生成铜螯合物,薄膜收缩。当向此薄膜中引入 Cu^{2+} 的强螯合剂如 EDTA 乙二胺四乙酸时,PVA 的铜螯合物离解,并生成 EDTA 铜螯合物,薄膜可恢复原状。

3.4 相转变反应

蛋白质在各种盐类物质的存在下,因高次结构被破坏而收缩,当高次结构再生时则可恢复原长。把蛋白质纤维如明胶浸入铜氨溶液中,晶态结构转变为非晶态结构,纤维可收缩 20%;若把收缩的纤维浸入浓度较低的酸性溶液,晶态结构再生,纤维便恢复原长。

同中和反应和螯合反应相比,相转变反应引起的形变及其恢复,不仅速度快,而且可逆程度高,可望用作等温下的形状记忆材料。

目前,化学感应型 SMP 尚未得到正式应用,国外已有人建议用于蛋白质或酶的分离膜、“化学发动机”等特殊领域。

4 结束语

SMP 不仅品种丰富、形状记忆的方式灵活,而且状态多样,具有广阔的研究领域和开发

前景。笔者认为,SMP今后的发展方向是,完善形状记忆原理,尤其是在分子结构理论和高弹理论的基础上建立形状记忆的数学理论,为SMP的应用和开发奠定基础;充分运用分子设计原理、材料设计原理和改性技术,提高形状记忆性能和综合性能,增加品种,满足不同的应用需要;加强应用研究和开发研究,拓宽应用领域,尽快转化为生产力。

5 参考文献

- 1 山本英輔. 形を記憶するポリマー. 化学と工業. 1985, 38(10):777~779
- 2 本间敏夫. 形状记忆合金. 化学工业. 1985, 36(1):49~52
- 3 日本研制出可记忆应力的纤维材料. 科技日报. 1991. 10. 30:3
- 4 荣标. “记忆”纺织品的研究和开发. 今日科技. 1991, (5):5~6
- 5 Plast. Technol. 1991, 37(2):70
- 6 谭树松. 形状记忆合金研究的最新进展及应用. 功能材料. 1991, 22(3):185~190
- 7 功能材料及其应用手册编写组. 功能材料及其应用手册. 北京:机械工业出版社. 1991,379~402
- 8 清水谦一,入江正浩,唯木次男. 记忆与材料. 东京:共立出版株式会社. 1986, 121~158
- 9 入江正浩. 光诱起形状记忆高分子材料. 日本金属学会会报. 1989,28(10):777~784
- 10 Ishihara K, et al. Control of Insulin Permeation through a Polymer Membrane with Responsive Function for Glucose. Makromol Chem. Rapid Commun. 1983, 4(5): 327~331
- 11 CEER. 1984,16(5):34
- 12 武井澄夫. 形状记忆树脂とその应用. 化学技术志 MOL. 1989, 27(6):42~46
- 13 中山和郎. 形状记忆ポリマーの特性と应用. 日本ゴム协会志. 1990,63(9):43
- 14 合成树脂及塑料. 1990, 24(3):72
- 15 付玉成. 形状记忆材料的实验研究. 高分子材料科学与工程. 1991,(2):99~100
- 16 PUR Shape — Memory Polymer Offers End — users a Broad Property Rang. Mod. Plast. Inter. 1991, 21(8): 57
- 17 入江正浩. 形状记忆树脂. 色材协会志. 1990, 63(6):33~38
- 18 唐牛正夫. 形状记忆树脂的特征と应用. ベトロテック. 1991, 14(1):23~27
- 19 石田正雄. 形状记忆树脂. 配管技术. 1989, 31(8):112~134
- 20 杉木克己. ポリノルボルネン系树脂. プラスチックスエーシ. 1989, 35(6):168
- 21 林俊一. ポリウレタン系形状记忆プラスチックの開発. ベラスチックス. 1989, 40(7):66~71
- 22 白井良记等. 高分子弹性记忆材料の開発.
- 23 岸本泰志. スチレン系热可塑性形状记忆树脂. 材料技术. 1989,7(6):12~16
- 24 唐牛正夫等. スチレン—スチエン共重合树脂. プラスチックスエーシ. 1989,35(6):173~178
- 25 鈴木秀雄等. 热收缩性架桥ポリエチレン成型品の制造方法. 日本,特开昭,59—31120. 1984. 2. 20
- 26 安田则彦. 热回復性物品. 日本,特开昭,59—227438. 1984. 12. 20
- 27 野田洋一郎. 形状回復性发泡体. 日本,特开昭,60—36538. 1985. 2. 25
- 28 日比野丰. 热回復性物品の制造方法. 日本,特开昭. 57—169314. 1982. 10. 19
- 29 池松武司. 形状记忆树脂材料. 日本,特开昭,63—179955. 1988. 7. 23
- 30 山口章三郎. プラスチックの形态记忆. 化学工业. 1983,34(10):58~63
- 31 藤文丈志等. 高分子材料の高機能化. 自動車技术. 1990,44(6):21~22
- 32 光成和敬. 形状记忆性ゴム弾性体. 日本,特开昭,62—86025. 1987. 4. 20
- 33 町田輝史等. 热可塑性プラスチックの冷間加工ひすみの変換(こよる热诱起変形态の形成. 塑性と加工. 1984,25(1):45~50
- 34 牧野内昭武. 非晶性高分子の形状记忆现象. 1979,20(7):618~623
- 35 南部昌生. 高含水ゴム. 高分子加工. 1983,32(11):19~27
- 36 平井利博. 冻结解冻グルの形状记忆性. Fine Chemical. 1990,19(2):5~11
- 37 Irie M. Properties and Applications of Photoresponsive Polymers. Pure Appl. Chem. 1990, 62(8):1495~1502
- 38 入江正浩. 光应答性高分子. 高分子加工. 1986,35(3): 2
- 39 新海征治. 光应答性分子の机能制御. 高分子. 1981,30(12):895
- 40 Matejka L, et al. Photomechanical Effects in Crosslinked Photochromic Polymers. Polymer. 1981, 22(11):1511~

- 1515
- 41 Osada Y, et al. Photomechanochemical Energy Conversion in a Polyamide Containing a Stilbene Structure in the Backbone. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1981, 2 (6~7):411~415
 - 42 Ueno A, et al. Reversible Conformation Changes Induced by Light in Copolymers of Two Phenylazo-Substituted Aspartic Acids. *Makromol. Chem.* 1981, 182 (2):693~689
 - 43 Smets G, et al. Photomechanical Effects in Photochromic Systems. *Pure Appl. Chem.* 1978, 50(8):845~846
 - 44 Eisenbach C D. Isomerization of Aromatic Aza Chromophores in Poly(ethyl acrylate) Networks and Photomechanical Effect. *Polymer.* 1980, 21(10):1175~1179
 - 45 Negishi N, et al. Complex Formation of Amphiphilic polymers with Azo Dyes and Their Photoviscosity Behavior. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 1982, 20(7):1907~1916
 - 46 入江正浩. 光应答性高分子. *高分子.* 1984, 33(7):566~571
 - 47 Lovrien R. the Photoviscosity Effect. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 1967, 57(2):236~242
 - 48 Matejka R, et al. Photochromic Polymers. Photoinduced Conformational Changes and Effect of Polymeric Matrix on the Isomerization of Photochromes. *Makromol. Chem.* 1981, 182(11):3223~3236
 - 49 三川礼等. 光で動く高分子. *高分子.* 1979, 28(2):91~96
 - 50 Blair H S, et al. Photocontractile Effects in Nylon - 6,6 Film Containing b - Carotene, and 4 - nitro - 4' - hydroxy - a - Cyanostilbene. *Polymer.* 1980, 21(12):1475~1476
 - 51 Irie M, et al. Photoviscosity Effects on Polymer Solution. *J. Macromol. Sci. Chem.* 1979, A13(4):511~518
 - 52 Blair H S, et al. Photoresponsive Effects in Azo Polymers. *Polymer.* 1980, 21(10):1195~1198
 - 53 Kumar G S, et al. Chelating Copolymers Containing Photosensitive Functionalities. *Macromolecules.* 1984, 17(10):1912~1917
 - 54 Ishihara K, et al. Photoinduced Swelling Control of Amphiphilic Azoaromatic Polymer Membrane. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 1984, 22(1):121~128
 - 55 Irie M, et al. Reversible Photostimulated Dilation of Polyacrylamide Gels Having Triphenylmethane Leuco Derivatives. *Macromolecules.* 1986, 19(10):2476~2480
 - 56 Irie M, et al. Photoresponsive Polymers. Reversible Solution Viscosity change of Poly(methyl methacrylate) Having Spirobenzopyran Side Groups. *ibid.* 1979, 12(6):1176~1180
 - 57 Irie M, et al. Photoresponsive Polymers. Reversible Solution Viscosity Change of Poly(N, N' - dimethylacrylamide) with Pendent Triphenylmethane Leucohydroxide Residues in Methanol. *Makromol. Chem. Rapid commun.* 1985, 6(8):533~540
 - 58 Menju A, et al. Reversible Solution Viscosity Change of Poly(methacrylic acid) Having Spirobenzopyran Pendant Groups in Methanol. *Macromolecules.* 1981, 14(3):755~758
 - 59 Ciardelli F, et al. Light - induced Conformational Changes in Chiral Polymers with Photochromic Side Chains. *Pure Appl. Chem.* 1984, 56(3):329~342
 - 60 Ueno A, et al. Reversible Helix Reversion Induced by Light in Polyaspartates with Small Amounts of Photochromic Side Chains. *Chem. Lett.* 1981, (1):113~116
 - 61 Irie M. Photoresponsive Polymers. Reversible Bending of Rod - Shape Acrylamide Gels in an Electric Field. *Macromolecules.* 1986, 19(11):2890~2892
 - 62 加藤正雄. 光应答高分子. *化学工业.* 1985, 36(3):24

Shape Memory Polymer Materials

Zhang Fuqiang

(Hebei Institute of Technology, Tianjin 300130)

Summary A new type functional materials, referred to as shape memory polymer(SMP), possess the advantages of large deformation, low price, light mass, rich variety, good processability, convenient to deform and easy to regulate shape recovery temperature. According to the shape memory way, SMP may be thermostimulative, Photostimulative chemical stimulative and so on, and they can meet different application.

Key words Functional polymer materials, Shape memory materials, Shape memory plas-