http://pmse.scu.edu.cn

纳米SiO_2@MWCNT增强氰酸酯基形状记忆复合材料的制备及性能

高战蛟[1]，李芝华[2,3]，杨 煜[2,3]，郭子腾[2,3]

（1. 北京卫星制造厂有限公司，北京 100094；2. 中南大学 材料科学与工程学院，湖南 长沙 410083；
3. 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室，湖南 长沙 410083）

摘要：形状记忆聚合物由于刚度、强度、回复驱动力等方面的限制，无法直接作为结构材料应用于航天航空。文中利用纳米二氧化硅包覆碳纳米管（SiO_2@MWCNT）改性的氰酸酯/聚丁二烯环氧树脂形状记忆树脂基体与T300碳纤维平纹织物通过热压成型法制备了一种形状记忆复合材料，系统表征和分析了形状记忆复合材料的力学性能、耐温性能和形状恢复能力。结果表明，在保证复合材料优异形状记忆效果的同时，以SiO_2@MWCNT作为增强纳米粒子显著提高了复合材料的玻璃化转变温度与力学性能。复合材料在玻璃化转变温度（212 ℃）附近仍保有1 GPa左右的储能模量，经过10次循环测试后，形状固定率和形状回复率都分别保持在96%和97%以上，并在35 s内完成由临时形状到初始形状的转变，展现出优异的回复速度与更大的形状回复力。

关键词：氰酸酯树脂；聚丁二烯环氧树脂；形状记忆复合材料；纳米填料
中图分类号：TB381 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）11-0137-10

形状记忆聚合物（Shape memory polymer，SMP）由于刚度、强度、回复驱动力等方面的限制，难以满足航天航空结构材料对于高强度、高模量的要求，因此无法直接作为结构材料应用于航天航空领域[1,2]。碳纤维因其具有高强度、高比刚度和耐高温等优良性能而广泛应用于航空航天、交通运输等领域[3,4]。但对于碳纤维增强形状记忆复合材料来说，树脂基体的强度与形状记忆能力决定了复合材料最终的性能。因此，想要继续扩大形状复合材料在空间可展开的应用，必须开发一种高强度形状记忆树脂基体。

通过添加颗粒填料、纳米填料、短纤维和长纤维等增强材料是解决形状记忆材料力学性能不足的主要手段[5-8]。Wang等制备了含有短碳纤维和炭黑的电活化型氰酸酯/环氧树脂形状记忆复合材料。随着短碳纤维质量分数增加至0.9%时，复合材料的力学性能、储能模量和形状恢复率大大增加，玻璃化转变温度从89 ℃升高到103 ℃[9]。Wang等研究了硫酸钙晶须对环氧/氰酸酯形状记忆复合材料力学性能的影响。结果表明，当晶须质量分数不超过10%时，可以大大提高复合材料的抗弯强度、玻璃化转变温度和储能模量。羧基化多壁碳纳米管（c-MWCNTs）具有高模量、高强度等特性，可作为增强材料提高聚合物基体的强度与韧性[10]。SiO_2纳米粒子因其耐热性好、力学强度高等特点同样广泛用作聚合物的增强材料。一般来说，纳米材料在树脂基体中的均匀分散对提高力学性能起着至关重要的作用，未改性的纳米材料容易发生团聚，难以发挥其增强增韧效果[11]。研究表明，将2种不同性质的纳米粒子制备成复合粒子可以有效地避免单一纳米粒子的团聚问题[12]，若设计纳米SiO_2包覆在c-MWCNT表面，不仅减轻了刚性MWCNTs与树脂

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0247
收稿日期：2023-02-07
通讯联系人：李芝华，主要从事功能高分子研究，E-mail: ligfz@csu.edu.cn

之间的模量不匹配的问题，还可以利用其表面丰富的羟基作为树脂基体的固化点位，增大纳米填料与基体的界面锚固作用，从而实现改善复合材料综合性能的目的[13]。

目前，关于碳纳米管增强氰酸酯基形状记忆复合材料的相关工作较少，本文旨在满足航空航天领域对高力学强度SMP复合材料的巨大需求，通过溶胶凝胶法获得了一种纳米SiO_2包覆的SiO_2@MWCNT纳米填料，在改善分散性的同时提高氰酸酯/聚丁二烯环氧树脂基体的力学性能。通过与碳纤维平纹织物T300热压成型，制备一种兼具优异力学性能和形状记忆性能的形状记忆复合材料，实现结构功能一体化，有望应用于航天航空可展开结构。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

双酚E型氰酸酯（CE）：工业级，扬州天启新材料股份有限公司；聚丁二烯环氧树脂（EHTPB）：工业级，黎明化工研究设计院有限责任公司；二月桂酸二丁基锡(DBTDL)：分析纯，天津大茂化学试剂厂；丙酮、无水乙醇、原硅酸四乙酯（TEOS）：分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；氨水：分析纯，25%~28%，上海泰坦科技股份有限公司；羧基化碳纳米管：管径10~20 nm，管长5~15 μm，羧基含量大于0.5 mmol/g，南京先丰纳米材料科技有限公司；T300碳纤维平纹织布：200 g/m^2，日本东丽公司。

1.2 纳米填料的制备

为改善碳纳米管在树脂基体中的界面结合和分散性，采用凝胶-溶胶法制备纳米SiO_2包覆的碳纳米管复合纳米填料。首先，将100 mg羧基化碳纳米管加入到去离子水中超声分散1 h。然后将悬浮液加入到乙醇中继续超声分散1 h得到稳定的分散体，随后将氨水加入到上述溶液中将溶液调节至弱碱性。将1 mL TEOS加入到适量乙醇中配置成溶液，将其缓慢滴加到碳纳米管分散液中，在室温下继续机械搅拌12 h以完成反应。最后，将混合物离心并用乙醇多次洗涤去除游离的SiO_2颗粒，真空干燥后即得到SiO_2@MWCNT。

1.3 碳纤维增强形状记忆复合材料的制备

选择*m*(CE):*m*(EHTPB)=10:6作为纳米填料增强形状记忆复合材料的基体，准确称取0.9% SiO_2@MWCNT纳米填料超声分散于一定量的丙酮中，随后将其加入到树脂混合物中磁力加热搅拌直至溶剂挥发完全。加入质量分数0.05%的DBTDL催化剂于80 ℃搅拌均匀并完成真空脱泡，得到SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB体系。按照[0°/90°]与[+45°/-45°]方向将碳纤维布裁剪成300 mm×200 mm大小，将上述树脂按照质量比1:1均匀刷在碳纤维布表面，之后按照110 ℃/1 h+130 ℃/2 h+160 ℃/3 h+180 ℃/2 h+200 ℃/1 h进行固化得到碳纤维复合材料CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB。选用*m*(CE):*m*(EHTPB)=10:6的树脂体系与碳纤维平纹织布按照上述步骤制备碳纤维增强形状记忆复合材料CF/CE/EHTPB用于性能对比。

1.4 测试与表征

1.4.1 *差示扫描量热（DSC）分析*：采用日本STA449C同步热分析仪对未固化树脂进行差示扫描量热分析以确定EHTPB/CE树脂体系的固化工艺。升温速率分别为5 K/min，10 K/min和15 K/min，测试氛围为Ar，气体流速为50 mL/min。

1.4.2 *扫描电镜（SEM）分析*：采用美国SIRION2000场发射扫描电子显微镜（SIRION2000）对样品断面微观形貌进行观察。所有样品均进行喷金处理，扫描电压为20 kV。

1.4.3 *动态力学热分析（DMA）*：采用美国TA Q800动态力学热分析仪对样品的动态力学性能进行测试。样品尺寸为30 mm×10 mm× 2 mm，选用单悬臂模式，角频率为1 Hz，升温范围为30~350 ℃，升温速率为3 K/min。

1.4.4 *力学性能测试*：根据国标GB-T/3354-2014对碳纤维增强形状记忆复合材料的拉伸性能进行测试，样品尺寸为250 mm×15 mm×2 mm，试验速度为2 mm/min，有效试样个数为5；根据国标GB-T/3356-2014对碳纤维增强形状记忆复合材料的弯曲性能进行测试，样品尺寸为150 mm×15 mm× 2 mm，试验速度为5 mm/min，有效试样个数为5。

1.4.5 *吸水率测试*：根据国标GB/T 1034-2008对样品的吸水性进行测试。事先将样品干燥24 h，称量其质量，精确至0.1 mg，记为m_0。随后将样品放入90 ℃的水浴中水煮，每隔24 h，取出用吸水纸吸干表面水分后称量质量，记为m_1。吸水率（W）按照式(1)进行计算

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \tag{1}$$

1.4.6 *形状记忆分析*：将80 mm×10 mm×2 mm的样品加热到至热转变温度（T_{tran}），恒温一段时间以消除

材料热历史；在外力作用下，使样品弯曲成“U”形，保持外力不变将样品冷却至室温从而得到临时形状，记录此时弯曲角度为θ_{fixed}；将样品重新加热至T_{tran}，样品由临时形状向初始形状回复，记录此时弯曲角度为θ_{final}。形状固定率（R_f）以及形状回复率（R_r）可分别由式(2)和式(3)计算得到

$$R_f(T)=\frac{\theta_{fixed}}{\theta_{max}} \tag{2}$$

式中：$R_f(T)$——温度为T时的形状固定率；θ_{max}——折叠的弯曲角度，即180°；θ_{fixed}——冷却固定后的角度。

$$R_r(T)=\frac{\theta_{fixed}-\theta_{final}}{\theta_{fixed}} \tag{3}$$

式中：$R_r(T)$——回复温度为T时的形状回复率；θ_{fixed}——初始变形固定后的角度；θ_{final}——回复后的形变角度。

2　结果与讨论

2.1　固化工艺的确定

在恰当的温度与时间下固化对于最终树脂的性能至关重要。若固化温度不足，会使反应时间延长，固化不完全；若固化温度过高，则会出现副反应和能量浪费。为了探究EHTPB的加入对于CE固化的影响以及确定CE/EHTPB树脂体系的最佳固化程序，对未固化纯CE与CE/EHTPB共混物分别在5 K/min，10 K/min和15 K/min的加热速率下进行非等温DSC扫描，所得DSC曲线如Fig.1所示。由此得到未固化纯CE与CE/EHPTB体系的固化特征温度即峰起温度（T_i）、峰值温度（T_p）和峰止温度（T_f）如Tab. 1所示。从图中的放热峰可知，纯CE和CE/EHTPB体系皆为单峰固化，且随着升温速率的增加，两者的放热峰都向高温方向移动且放热量增加。对比固化特性温度可以发现，CE/EHTPB体系的固化特性温度明显都低于纯CE，表明CE/EHTPB树脂体系能够在更低的温度下完成固化。这是由于环氧基团对氰酸酯基团反应生成三嗪环具有一定的催化作用，反应开始时体系中CE固化形成大量的三嗪环结构，随后环氧基与部分三嗪环发生开环反应，生成噁唑啉会通过进一步的重排形成稳定的五元恶唑烷酮结构，其反应历程如Fig.2所示。

Tab. 1　Curing characteristic temperatures of cure CE and CE/EHTPB at different heating rates

Sample	Heating rate/(K·min)	T_i/℃	T_p/℃	T_f/℃
Pure CE	5	208	233	268
	10	232	270	288
	15	245	276	293
CE/EHTPB	5	156	181	209
	10	180	208	232
	15	208	232	257

T_i: peak initial temperature; T_p: peak temperature; T_f: peak final temperature

为了确定CE/EHTPB树脂体系的固化工艺，以升温速率为横坐标，温度为纵坐标，分别对不同升温速率下的固化特征温度（T_i，T_p，T_f）进行线性拟合（Fig.3）。通过对拟合结果的外推得到升温速率为0 K/min时CE/EHTPB树脂体系的理论固化特征温度：T_i为129 ℃，T_p为154 ℃，T_f为183 ℃。为了防止过快升温而导致树脂在固化过程中释放出大量热或发生爆聚，采用梯度升温的方式使固化反应能够

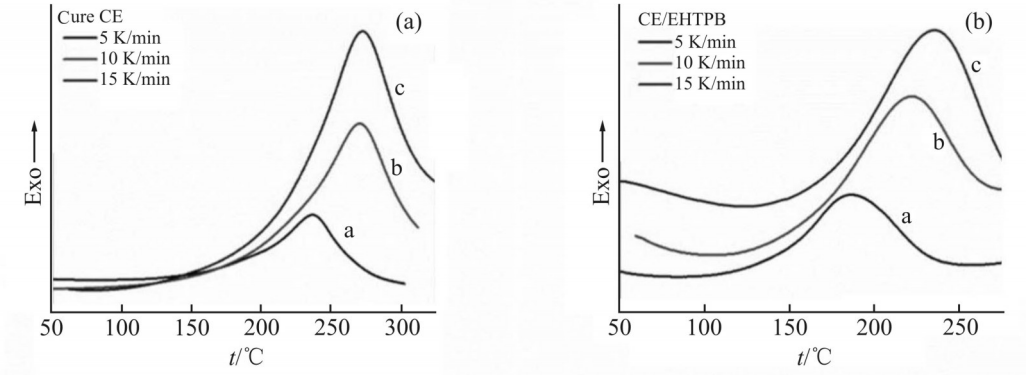


Fig. 1　Non-isothermal DSC curves of CE and CE/EHTPB(a: 5 K/min; b: 10 K/min; c: 15 K/min)
(a): pure CE; (b): CE/EHTPB

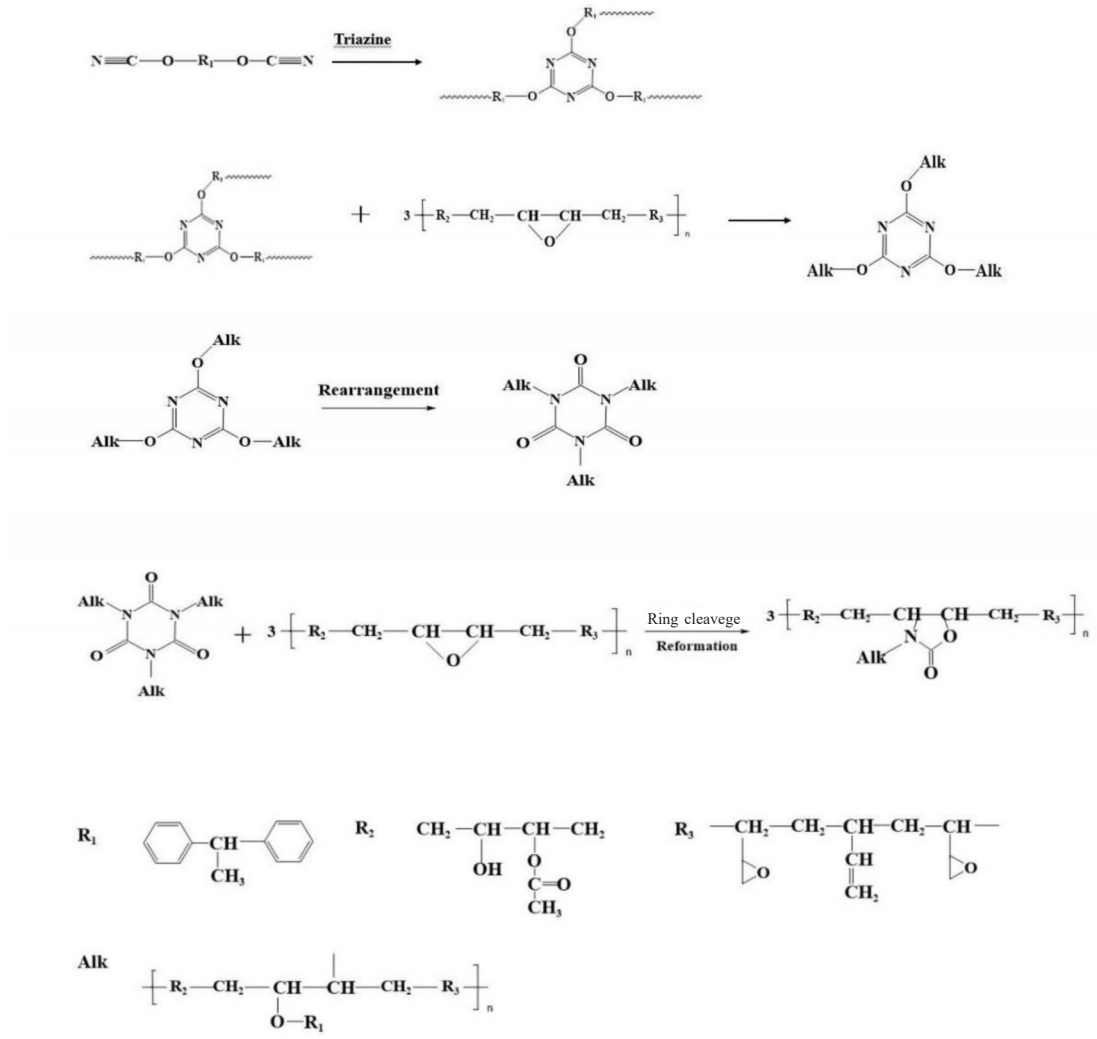


Fig. 2 Curing reaction between CE and EHTPB

较为平和地进行，同时考虑到固化后期分子运动困难，在较高温度下对体系进行一定时间的后处理以确保固化完全。最终拟定CE/EHTPB树脂体系的固化工艺为130 ℃/2 h+150 ℃/2 h+180 ℃/3 h+200 ℃/1 h。

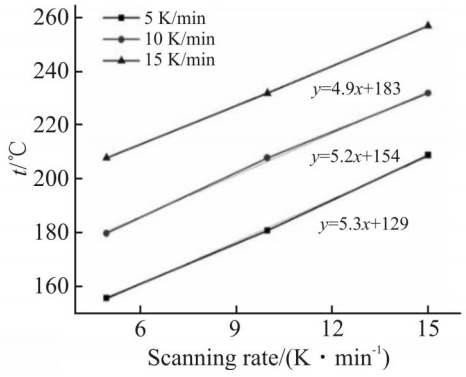


Fig. 3 Fitting results of curing characteristic temperature

2.2 纳米填料的表征

Fig.4展示了未改性c-MWCNT与纳米SiO_2包覆碳纳米管（SiO_2@MWCNT）的扫描电镜图。在Fig.4(a)中，大量c-MWCNT之间互相纠缠、团聚的情况明显，且表面十分光滑。而从Fig.4(b)可以发现经改性的c-MWCNT形貌发生明显的变化，大量的纳米二氧化硅颗粒包覆在碳纳米管上，几乎观察不到单独的碳纳米管。对比可知，通过凝胶-溶胶法成功制备了SiO_2@MWCNT纳米复合填料。

2.3 动态力学热分析

利用碳纤维形状记忆树脂基体制备的形状记忆复合材料不仅具备良好的形状记忆性能，同时碳纤维较高的刚度与强度可以为复合材料提供较好的力学性能，实现在形状回复过程中提供足够高的回复力。CF/CE/EHTPB形状记忆复合材料和CF/

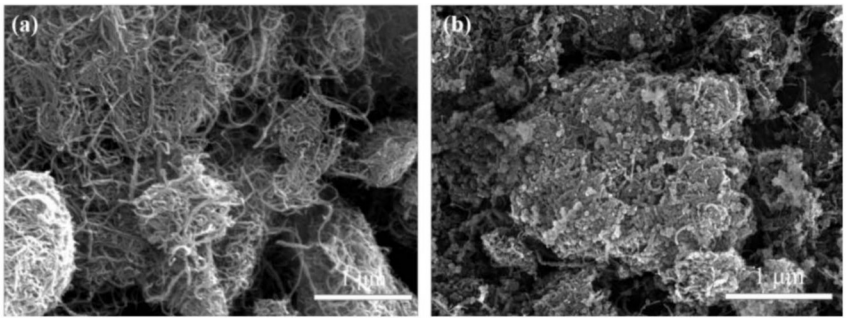


Fig. 4 SEM images of (a) c-MWCNT and (b) SiO_2@MWCNT

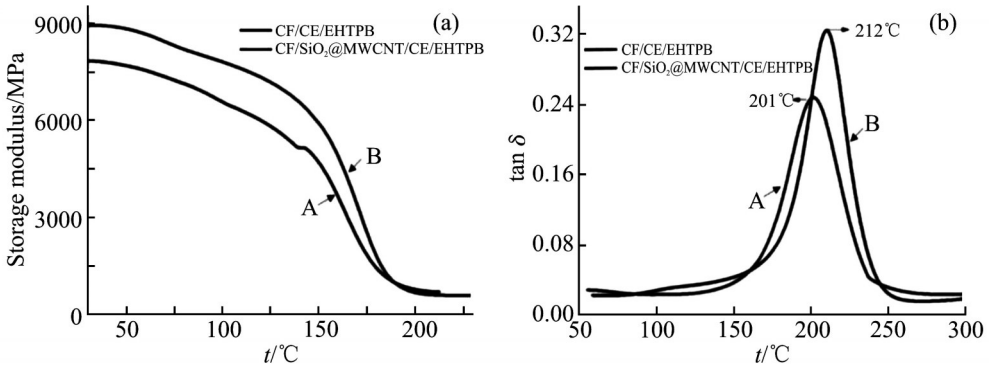


Fig. 5 DMA curves of carbon fiber reinforced shape memory composites(A: CF/CE/EHTPB; B: CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB)
(a): storage modulus; (b): tanδ

SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 形状记忆复合材料的DMA曲线如Fig.5所示。在Fig.5(a)中，CF/CE/EHTPB形状记忆复合材料在常温下的储能模量约为7.8 GPa，由于SiO_2@MWCNT改善了树脂基体与碳纤维之间的界面结合能力，CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB形状记忆复合材料在常温下的储能模量约为8.9 GPa。当温度升至玻璃化转变温度附近时，这2种碳纤维增强形状记忆复合材料的储能模量急剧下降，具备形状记忆材料的典型特征，但此时两者的储能模量仍能保持在1 GPa左右，表明碳纤维不仅提升了形状记忆复合材料的力学性能，同时还为其回复提供了更大的回复力，保证了形状记忆复合材料作为可展开结构使用时的结构强度与性能稳定性。从Fig.5(b)中损耗因子峰值对应温度可知，CF/CE/EHTPB形状记忆复合材料和CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB形状记忆复合材料的玻璃化转变温度分别为201 ℃和212 ℃。为进一步探究纳米增强形状记忆复合材料的热稳定性，对CF/CE/EHTPB与CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB体系进行了热重分析，Fig.6中展示了2种体系的热失重曲线，而包括T_i（初始分解温度、失重5%时的温度），T_{max}（最大降解速率时的温度）与Y_c（800 ℃时的残碳率）在内的热性能参数则汇总于Tab.2中。结果表明，

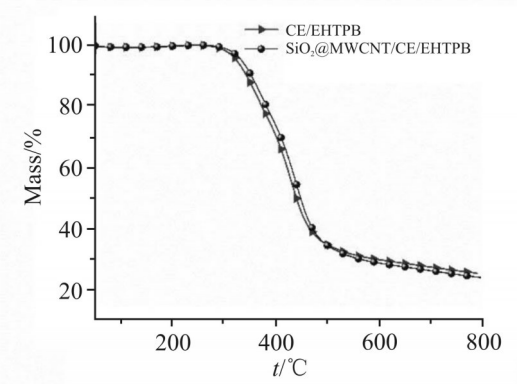


Fig. 6 Thermogravimetric analysis of CF/CE/EHTPB and CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB

添加0.9%纳米填料后，T_i由325.3 ℃提高至334.7 ℃；Y_c变化不大，始终维持在24%左右。这是由于填料添加量较小，因此对于改善热稳定性的效果并不明显，但纳米填料本身具有较好的耐温性，一定程度上有利于提高树脂基体的热变形温度与

热稳定性，适用于高温环境。

Tab. 2 Thermogravimetric analysis of CF/CE/EHTPB and CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB

Samples	T_i/℃	T_{max}/℃	Y_c/%
CF/CE/EHTPB	325.3	343.9	24.0
CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB	334.7	353.3	24.1

2.4 吸水率分析

Fig.7 为 CF/CE/EHTPB 形状记忆复合材料和 CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 形状记忆复合材料的吸水率变化曲线。这 2 种碳纤维增强形状记忆复合材料的吸水率在测试初期迅速增长，随后增长趋势变缓并趋向于平衡。主要原因是碳纤维织布与树脂基体成型过程中难以完全避免一些空隙或气泡的产生，在最初经历水煮时，水分子容易通过这些间隙渗透进材料内部，由于碳纤维以及采用的树脂基体本身就具备较好的耐湿热能力，因此水分子在测试后期难以再进一步扩散或扩散过程较慢。在经历 7 d 水煮后，CF/CE/EHTPB 复合材料和 CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 复合材料的吸水率分别为 0.893%和 0.722%，比较可知，在添加纳米填料后复合材料的吸水率低于纯树脂复合材料，一方面是因为 SiO_2@MWCNT 的加入提高了树脂基体本身的耐湿热能力，另一方面推测是 SiO_2@MWCNT 能够增加碳纤维与树脂基体界面之间的黏结力，使两者能够更加紧密地结合，从而使水分子进入变得困难。

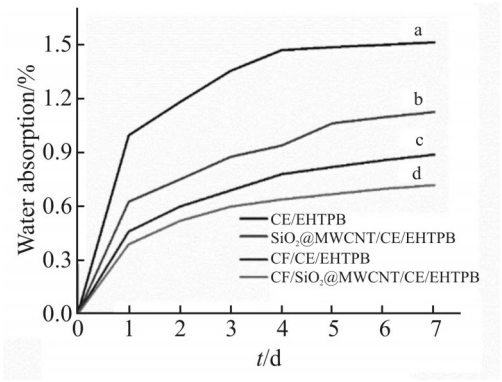


Fig. 7 Curves of water absorption of carbon fiber reinforced shape memory composites
(a): CE/EHTPB; (b): SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB; (c): CF/CE/EHTPB; (d): CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB)

2.5 力学性能分析

Fig.8 为 CF/CE/EHTPB 形状记忆复合材料和 CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 形状记忆复合材料的力学性能曲线，相应的力学性能数据汇总于 Tab.3 和 Tab.4。CF/CE/EHTPB 形状记忆复合材料的拉伸强度和弹性模量分别为 675 MPa 和 43 GPa，分别是未使用碳纤维增强树脂浇铸体的 11 倍和 43 倍，CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 形状记忆复合材料的拉

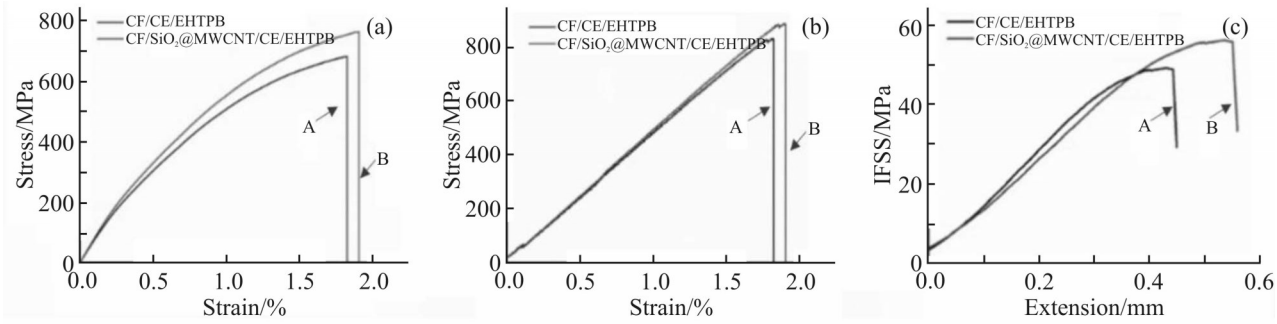


Fig. 8 Mechanical property curves of carbon fiber reinforced shape memory composites(A: CF/CE/EHTPB; B: CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB)
(a): stress-strain tensile curves; (b): flexural strength-strain curves; (c): shear strength-displacement curves

Tab. 3 Tensile properties of carbon fiber reinforced shape memory composites

Sample	Tensile strength/Pa	Standard deviation(σ)	Tensile modulus/Pa	Standard deviation(σ)	Tensile elongation at break/%	Standard deviation(σ)
CF/CE/EHTPB	675	5.354	43	2.103	1.82	0.067
CF/SiO_2@MWCNT /CE/EHTPB	756	9.177	47	2.828	1.90	0.036

伸强度和弹性模量分别为756 MPa和47 GPa，分别增加了8倍和45倍，表明碳纤维作为增强体大幅度提升了两者的拉伸性能，但两者的断裂伸长率都降低至不足2%。碳纤维增强树脂基复合材料在承受外力载荷时，树脂基体首先受力产生裂纹，随后应力沿着树脂-纤维界面传递到碳纤维上，当树脂基体发生断裂后，由碳纤维承受主要载荷直至断裂，复合材料最终失效，因此复合材料的拉伸强度和断裂伸长率主要由碳纤维本身决定。高强度的碳纤维赋予了形状记忆复合材料优异的拉伸强度，同时由于碳纤维本身断裂伸长率低，最终复合材料的断裂伸长率也远小于纯树脂基体。同时，CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB形状记忆复合材料的拉伸性能要优于CF/CE/EHTPB形状记忆复合材料的拉伸强度，其拉伸强度和弹性模量分别提升了12%和9.3%。SiO_2@MWCNT纳米填料的加入提升了树脂与纤维界面之间的黏结力，能够更好地传递载荷。Fig.8(b)中，CF/CE/EHTPB形状记忆复合材料的弯曲强度和弯曲模量分别为817 MPa和45 GPa，相比之下CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB形状记忆复合材料具有更好的弯曲性能，其弯曲强度和弯曲模量分别为875 MPa和48 GPa，分别增加了7.1%和6.7%。这是因为加入SiO_2@MWCNT纳米填料的树脂体系本身具有更好的韧性，对应的碳纤维形状记忆复合材料需要吸收更多的能量才能发生弯曲断裂。复合材料中树脂基体与纤维增强体之间的界面是外加载荷从树脂向纤维传递的纽带，层间剪切强度能够间接体现树脂基体与纤维之间界面结合的情况。Fig.8(c)中，CF/CE/EHTPB形状记忆复合材料的剪切强度为49 MPa，CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB形状记忆复合材料的剪切强度为56 MPa，提升了14.3%，表明SiO_2@MWCNT纳米填料不仅对CE/EHTPB树脂体系具有增强增韧的效果，还能提升树脂基体与碳纤维之间的黏结性，从而提升了碳

Tab. 4 Flexural and shear properties of carbon fiber reinforced shape memory composites

Sample	Flexural strength/MPa	Standard deviation(σ)	Flexural modulus /GPa	Standard deviation(σ)	Shear strength /MPa	Standard deviation(σ)
CF/CE/EHTPB	817	5.735	45	0.943	49	1.886
CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB	875	5.907	48	1.699	56	2.055

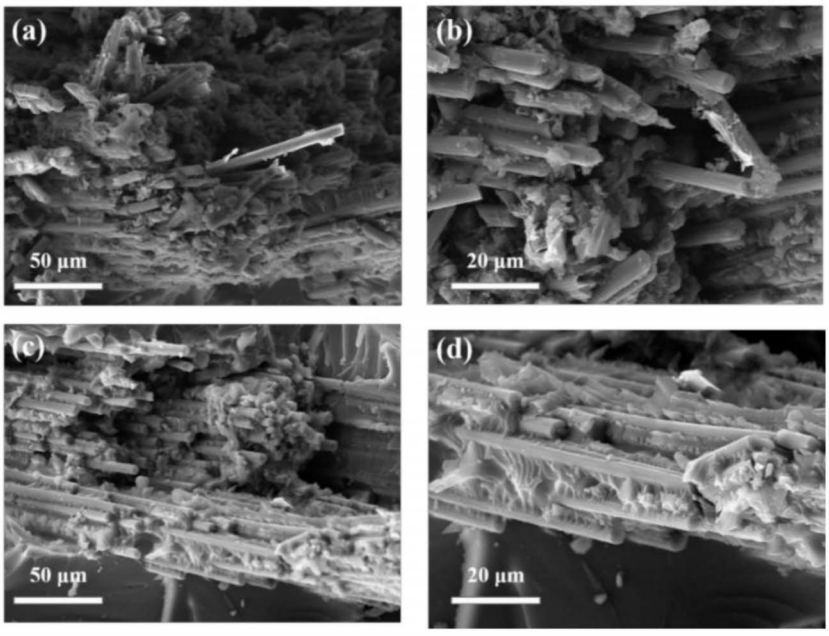


Fig. 9 SEM images of carbon fiber reinforced shape memory composites

(a, b): CF/CE/EHTPB cross-section at different magnifications; (c,d): CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB cross-section at different magnifications

Tab. 5 Shape memory properties of carbon fiber reinforced shape memory composites

Sample	Shape fixed rate /%			Shape recovery rate/%		
	1st	5th	10th	1st	5th	10th
CF/CE/EHTPB	97.6	97.2	96.3	98.2	97.5	97.2
CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB	97.9	97.3	96.6	98.4	97.6	97.1

纤维增强形状记忆复合材料的力学性能。

2.6 断面形貌分析

Fig.9 为扫描电镜观察 CE/EHTPB 树脂基体和 SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 树脂体系与碳纤维结合情况以及所得复合材料在外力载荷下的受损方式。Fig.9(a)中，CF/CE/EHTPB 形状记忆复合材料断面中的碳纤维并不沿着同一方向发生断裂，同时还可以观察到有纤维拔出的现象，说明树脂基体与碳纤维之间的界面黏结性较差，树脂基体与碳纤维之间容易在外力载荷下发生脱离。Fig.9(c)中，CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 形状记忆复合材料断面中碳纤维基本都同沿着受力方向发生断裂，断裂纤维也未出现参差不齐的情况，此时树脂基体与碳纤维之间的界面黏结性较好，应力能够较好地通过界面传递到碳纤维上，纤维几乎是同时发生断裂的。通过进一步放大可以更加直观地看到两者与碳纤维界面之间结合的强弱程度。从 Fig.9(b)中可以看到断裂纤维一定程度拔出，且表面较为光滑整洁，基本没有树脂附着，说明纯 CE/EHTPB 树脂体系与碳纤维之间的界面结合能力较弱。在 Fig.9(d)中可以明显观察到有树脂包裹在断裂纤维表面，说明 SiO_2@MWCNT 纳米填料的加入有助于提高树脂基体与碳纤维之间的界面结合能力，从而保证复合材料在受到外力作用时应力和载荷可以较好的分散和转移，更好地发挥出碳纤维对于复合材料力学性能的增强作用。扫描电镜结果与吸水率测试结果、力学测试结果相吻合，从微观层面解释了 CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 形状记忆复合材料的耐湿热能力、拉伸性能、弯曲性能和剪切性能都优于 CF/CE/EHTPB 形状记忆复合材料的现象。

2.7 形状记忆性能分析

CF/CE/EHTPB 形状记忆复合材料和 CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 形状记忆复合材料的形状固定率与形状回复率汇总于 Tab.5，其形状回复率与回复时间变化曲线如 Fig.10 所示。CF/CE/EHTPB 形状记忆复合材料和 CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 形状记忆复合材料在第 1 次形状记忆测试时的形状固定率分别为 97.6% 和 97.9%，形状回复率分别为 98.2% 和 98.4%，两者相较于未使用碳纤维的形状记忆树脂基体都略微有所下降。这是因为碳纤维具有比较大的刚度与强度，当形状记忆复合材料在玻璃化转变温度以上弯曲变形时，碳纤维趋向于回复到平直状态而产生回复力，该回复力使得形状记忆复合在室温下的形状固定率有所下降。同时，在碳纤维增强形状记忆复合材料中，碳纤维本身并不具有形状记忆性能，赋予复合材料形状记忆性能的是

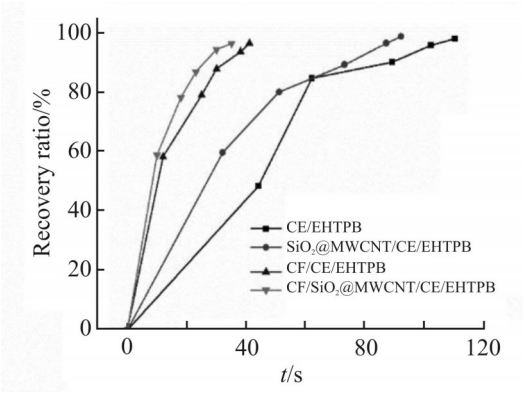


Fig. 10 Curves of shape recovery rate and recovery time of carbon fiber reinforced shape memory composites

形状记忆树脂基体，而复合材料中，树脂含量低于 50%，因此其形状回复率略低于未使用碳纤维的形状记忆树脂基体。通过循环测试可以评价形状记忆复合材料的性能稳定性，CF/CE/EHTPB 形状记忆复合材料和 CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 形状记忆复合材料的形状固定率与形状回复率都随着测试循环次数增加而略微下降。一方面是树脂基体在循环测试过程中会产生不可逆形变，另一方面是碳纤维经历多次弯曲变形时与树脂基体之间产生微裂纹[14]。经过 10 次形状记忆测试循环后，CF/CE/EHTPB 形状记忆复合材料和 CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB 形状记忆复合材料的形状固定率与形状回复率仍分别保持在 96% 和 97% 以上，说明这 2 种碳纤维增强氰酸酯基形状记忆复合材料都具备良好

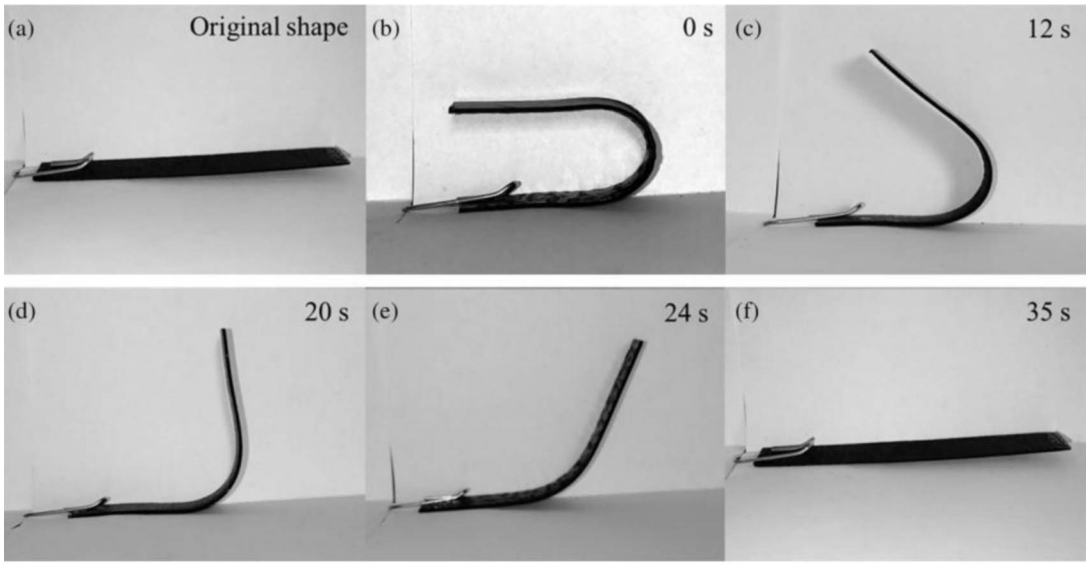


Fig. 11 Shape recovery process of carbon fiber reinforced shape memory composites

的形状记忆性能以及稳定性。从Fig.11可知，CF/SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB形状记忆复合材料能在35 s内迅速回复到初始形状，这是因为碳纤维具备较大的刚度和优良的导热能力，能够加快复合材料整体达到热平衡以及提供较大的形状回复力，加快了复合材料的形状回复过程。

3　结论

本文以CE/EHTPB形状记忆树脂和SiO_2@MWCNT/CE/EHTPB形状记忆树脂作为基体，碳纤维平纹织物作为增强相，制备了2种碳纤维增强氰酸酯基形状记忆复合材料。结果表明，经SiO_2@MWCNT表面改性的氰酸酯基形状记忆复合材料有利于提高树脂基体的热稳定性与热变形温度；其中，碳纤维的添加不仅使复合材料力学强度大大提高，也提升了储能模量，为形状记忆复合材料提供足够的回复力，使得两者形状回复所需时间相较于普通形状记忆树脂基体大大缩短，两者分别能在41 s和35 s内由临时形状回复到初始形状，具备良好的形状记忆性能。该研究基于碳纤维增强氰酸酯基复合材料，选用SiO_2@MWCNT进行改性，为形状记忆树脂基复合材料性能的提升提供了新思路，对氰酸酯基形状记忆复合材料的基础研究提供新起点，具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] Li Z, Yang Y, Ma L, *et al*. Shape memory epoxy resin and its composite with good shape memory performance and high mechanical strength[J]. Polymer Bulletin, 2023,80:1641-1655.

[2] Li Z, Yang Y, Li H, *et al.* Enhancement of hydrophobicity and UV aging resistance of poly (p- phenylene benzobisoxazole) fibers modified by fluorosilane and UV absorber[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 8599.

[3] 顾建平,孙慧玉,张小朋,等.纤维增强形状记忆聚合物复合材料的热变形行为[J].高分子材料科学与工程, 2018, 34(10): 59-65.
Gu J P, Sun H Y, Zhang X P, *et al*. Thermal deformation behaviors of fiber reinforced shape memory polymer composites [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(10): 59-65.

[4] Chu C, Ge H, Gu N, *et al*. Interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber composite modified with carbon dots[J]. Composites Science and Technology, 2019, 184: 107856.

[5] Yang L, Tong R, Wang Z H, *et al.* Polydopamine particle-filled shape-memory polyurethane composites with fast near-infrared light responsibility[J]. ChemPhysChem, 2018, 19: 2052-2057.

[6] Zhang Y, Hu J. Isocyanate modified GO shape- memory polyurethane composite[J]. Polymers, 2020, 12:118.

[7] 许波,王兰兰,刘雨薇,等.高强度Poly(AM-co-IA)/Al_2O_3纳米复合水凝胶的制备及形状记忆行为[J].高分子材料科学与工程, 2018, 34(7): 8-14.
Xu B, Wang L L, Liu Y W, *et al.* Preparation and shape memory behavior of poly(IA- co- AM)/Al_2O_3 nanocomposite hydrogels with high strength[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(7): 8-14.

[8] Sun J, Liu Y, Leng J. Mechanical properties of shape memory polymer composites enhanced by elastic fibers and their application in variable stiffness morphing skins[J]. Journal of

Intelligent Material Systems and Structures, 2015, 26: 2020-2027.

[9] Wang Y, Wang L, Zhang Y, *et al*. Evaluating the effect of carbon black—a short carbon fiber hybrid filler on the electro-activated shape memory cyanate ester/epoxy composites[J]. Science of Advanced Materials, 2020, 12: 652-658.

[10] Wang Y, Ma T, Tian W, *et al.* Electroactive shape memory properties of graphene/epoxy-cyanate ester nanocomposites[J]. Pigment & Resin Technology, 2018, 47: 72-78.

[11] Roy S, Das T, Yue C, *et al.* Improved polymer encapsulation on multiwalled carbon nanotubes by selective plasma induced controlled polymer grafting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6: 664-670.

[12] Xu X, Wang X, Li J, *et al*. Preparation of hybrid graphene oxide/nano-silica nanofillers and their application in poly(vinyl alcohol) composites[J]. Polymer Composites, 2017, 38: E89-E97.

[13] Bagheri A, Salarizadeh P, Hazer M S A, *et al*. The effect of adding sulfonated SiO_2 nanoparticles and polymer blending on properties and performance of sulfonated poly ether sulfone membrane: fabrication and optimization[J]. Electrochimica Acta, 2019, 295: 875-890.

[14] 王志平,陈灏,路鹏程. 电-湿耦合作用下碳纤维增强树脂基复合材料损伤机制[J]. 中国塑料, 2022, 36(10): 39-45.
Wang Z P, Chen H, Lu P C. Damage mechanism of carbon-fiber-reinforced polymeric composites under electric-wet coupling action[J]. China Plastics, 2022, 36(10): 39-45.

Preparation and Properties of Nano-SiO_2@MWCNT Reinforced Cyanate-Based Shape Memory Composites

Zhanjiao Gao[1], Zhihua Li[2,3], Yu Yang[2,3], Ziteng Guo[2,3]

(*1.Beijing Spacecraft Manufacturing Co., Ltd, Beijing 100094, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 3. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Changsha 410083, China*)

ABSTRACT: Shape memory polymers cannot be directly used as structural material in aerospace applications due to limitations in stiffness, strength and response drive. In this study, a shape memory composite was prepared by hot pressing method using nano-silica coated carbon nanotubes (SiO_2@MWCNT) modified cyanate ester/polybutadiene epoxy resin shape memory resin matrix and T300 carbon fiber plain fabric. The mechanical properties, temperature resistance and shape recovery ability of the shape memory composite were systematically characterized and analyzed. It is shown that the glass transition temperature and mechanical properties of the composite are significantly improved by using SiO_2@MWCNT as reinforced nanoparticles while ensuring the excellent shape memory effect of the composite. The composite still maintains a storage modulus of about 1 GPa near the glass transition temperature (212 ℃). After ten cycles of testing, the shape fixation rate and shape recovery rate are both maintained above 96% and 97%. Respectively, the transition from temporary shape to initial shape is completed within 35 s, showing excellent recovery speed and greater shape recovery force.

Keywords: cyanate resin; polybutadiene epoxy resin; shape memory composites; nano-fillers