

Научная статья

УДК 678.6

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-50-63

ПОЛИМЕРЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

А.С. Любимова¹, А.И. Ткачук¹, П.А. Кузнецова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлен обзор исследований и разработок, связанных с классом умных материалов с памятью формы на основе эпоксидных олигомеров, которые могут изменять и восстанавливать форму в ответ на воздействие различных внешних факторов. Высокопроизводительные эпоксидные полимеры с памятью формы с высокими значениями прочности, ударной вязкости и термостойкости открывают новые перспективы для их различного применения и развития в будущем во многих областях науки и техники. Развитие мировой экономики невозможно без применения новых технологий в аэрокосмической индустрии и авиационной промышленности, а также в биомедицине.

Ключевые слова: полимеры с памятью формы, эпоксидные смолы, эпоксидные полимеры с памятью формы, полимерные композиционные материалы

Для цитирования: Любимова А.С., Ткачук А.И., Кузнецова П.А. Полимеры с памятью формы на основе эпоксидных смол // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-50-63.

Scientific article

SHAPE MEMORY EPOXY POLYMERS

A.S. Lyubimova¹, A.I. Tkachuk¹, P.A. Kuznetsova¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. A review of research and development related to a class of smart shape memory materials based on epoxy oligomers that can change and recovery a shape in response to various external factors is presented. High-performance shape memory epoxy polymers with high strength, toughness and heat resistance open new possibilities for various applications, offering great prospects for development in many fields of science and technology in the future. The development of the world economy is impossible without the use of new technologies in the aerospace industry, the aviation industry, and the biomedical industry.

Keywords: shape memory polymers, epoxy resins, epoxy shape memory polymers, polymer composite materials

For citation: Lyubimova A.S., Tkachuk A.I., Kuznetsova P.A. Shape memory epoxy polymers. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-50-63.

Введение

Для создания инновационных технологий требуется разработка новых материалов, которые наряду с высокими эксплуатационными характеристиками обладают специальными свойствами, такими как электро- и теплопроводность, а также самовосстанавливающиеся материалов и интеллектуальных покрытий. Одними из таких интересных и перспективных материалов являются полимерные материалы с памятью формы, обладающие способностью запоминать временные формы и возвращаться к своим первоначальным формам под воздействием различных внешних факторов. Например, восстановление изначальной формы может быть спровоцировано нагревом, излучением света, электрическим током, магнитным полем, воздействием влаги или влиянием радиочастотных волн. Несмотря на большое разнообразие воздействий, нагрев (прямой или косвенный) чаще всего используется для придания и восстановления формы. Таким образом, температура перехода из одной формы в другую (или температура стеклования) является одним из наиболее важных параметров для полимеров с памятью формы.

Интерес к этому классу полимерных материалов с каждым годом возрастает из-за их функциональности и возможности применения в таких отраслях, как биомедицина, авиационно-космическая промышленность и многих других. В 1960-х гг. полимеры с памятью формы впервые использовали для получения крупномасштабных изделий, а именно термосжимающихся трубок из нейлона и полистирола для электроизоляции. Например, такие полимеры можно использовать для хирургических операций, получать на их основе композиционные материалы для аэрокосмического применения. Самовосстанавливающиеся композиты на основе полимеров с памятью формы широко используются для снижения нагрузок и смягчения повреждений авиационных конструкций. В 2022 г. объем рынка полимеров с памятью формы достиг 281,66 килотонны, и этот показатель непрерывно растет.

В настоящее время существует большое разнообразие полимеров, способных сохранять различную форму (как термопластичных, так и терморезактивных). К термопластичным полимерам с такими свойствами можно отнести полиуретан, полилактид и другие.

Низкая механическая прочность материалов с памятью формы на основе термопластов в эластичном состоянии препятствует их использованию для потенциально возможного применения, когда после развертывания конструкции требуется высокий модуль упругости – например, в солнечных батареях космических кораблей. Полимерные материалы с памятью формы на основе терморезактивных материалов могут выдерживать большие деформации, сопровождающиеся хорошей механической и термической стабильностью за пределами значений температуры стеклования. Такие полимеры демонстрируют отличную фиксацию и восстановление формы [1], обычно их получают путем сшивки терморезактивного олигомера с отвердителем.

В последнее время растет популярность композиций из реактопластичных связующих на основе эпоксидных олигомеров, что обусловлено многими преимуществами, например, такими как низкая стоимость, широкий выбор промышленно доступных эпоксидных смол и отвердителей с различным химическим строением, низкие летучесть олигомеров и усадка при отверждении, а также превосходная термомеханическая стабильность отвержденных полимеров [2]. Разработанные на их основе высокопроизводительные полимеры с памятью формы, обладающие высокими прочностью, ударной вязкостью и термостойкостью, открывают в будущем большие перспективы для развития во многих областях науки и техники [3].

Данная работа посвящена обзору исследований и разработок, связанных с классом умных материалов с памятью формы на основе эпоксидных олигомеров, которые способны изменять и восстанавливать форму в ответ на воздействие различных внешних раздражителей. Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Основные способы получения

Эффект памяти формы в полимерных материалах является результатом сочетания структуры и морфологии полимера с применяемыми технологиями обработки и молекулярного программирования структуры полимеров (или молекулярной инженерии). Для достижения у полимеров эффекта сохранения формы необходимо, чтобы полимер обладал эластичной полимерной сеткой, способной к активному движению в результате некоторых видов воздействия. Полимерная сетка состоит из сегментов, положение которых в пространстве не зависит от положения соседних участков полимерной цепи. При определенном воздействии на полимерную сетку срабатывают молекулярные переключатели, и энергия деформации, накопленная во временной форме, высвобождается, что приводит к восстановлению исходной формы [4].

Свойства памяти формы обычно оценивают количественно с помощью коэффициентов устойчивости формы (R_f) и восстановления формы (R_r), где параметр R_f означает степень фиксации внешней приложенной деформации во временной форме. Его значение составляет 100 %, когда приложенная деформация, введенная выше температуры стеклования, полностью сохраняется ниже температуры стеклования во временной форме. Режимы деформации охватывают растяжение, сжатие, изгиб и кручение. Коэффициент R_f – это процент восстановления исходной формы при нагреве материала в ненапряженном состоянии (неограниченном) выше температуры стеклования в последующем. Коэффициент $R_r = 100$ % при полном восстановлении исходной формы материала. Свойства полимеров часто определяют при циклических (одном или нескольких) термомеханических испытаниях, проводимых в условиях контролируемого напряжения или деформации [5].

Для понимания процесса и создания впоследствии таких материалов необходимо изучать процесс восстановления формы на молекулярном уровне. В научно-технической литературе [6] описана модель термовязкоупругой теории для объяснения термодинамического поведения молекулы полимера с возможностью сохранения и восстановления формы, согласно которой макромолекулы представляют собой клубки, неразрывно связанные между собой. Такая система имеет большие значения энтропии и внутренней энергии. При повышении температуры молекулярная подвижность увеличивается, и полимер приобретает эластичность. В это время клубки макромолекул способны растягиваться и ориентироваться под действием внешней силы. Если температура снижается без изменения внешней силы, то полимер теряет эластичность, движение молекул замедляется и макромолекулы остаются в заданной форме, без возможности вернуться в исходную форму. Во время этого процесса напряжение в макромолекуле сохраняется в виде упругой потенциальной энергии. При повторном повышении температуры молекулы полимера снова приобретают эластичность, и высвобождается накопленная упругая потенциальная энергия. Примечательно, что при трении между макромолекулами выделяется тепло, потребляющее потенциальную упругую энергию, которая должна запасаться внутри пружин, и вызывающее необратимую вязкостную деформацию. Схема процесса представлена на рис. 1.

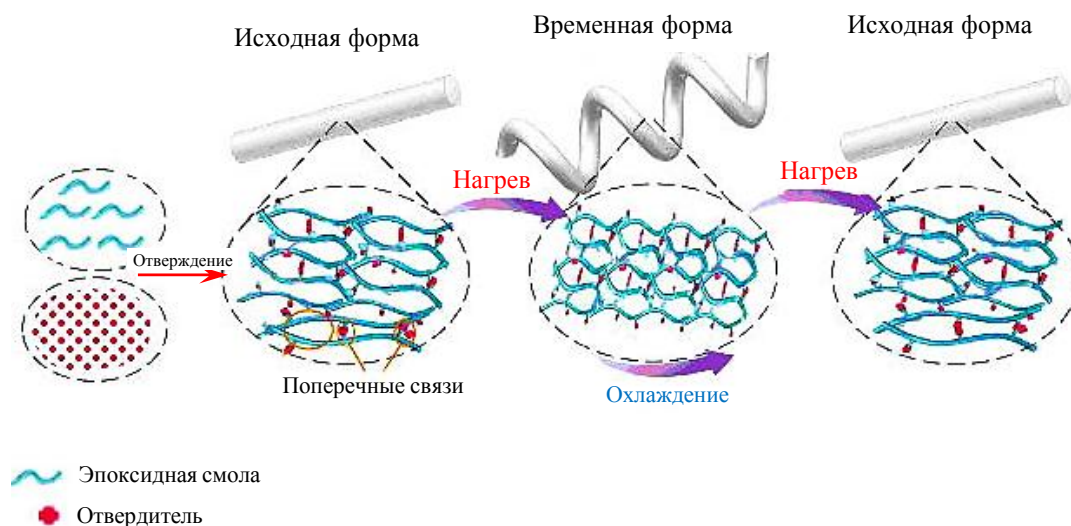


Рис. 1. Механизм памяти формы

Эпоксидные смолы обладают превосходными механическими свойствами и высокой устойчивостью к коррозии, поэтому полимеры с памятью формы на основе эпоксидных смол используются в большинстве областей техники. В последние годы только эпоксидные полимеры внедряются в аэрокосмическую индустрию, промышленную и гражданскую сферы, а также в другие новые отрасли [7].

Эпоксидная смола представляет собой термореактивный полимер, который образует трехмерную сетку, когда эпоксидная смола, содержащая как минимум две эпоксидные группы, реагирует с отвердителем. В зависимости от различного химического строения эпоксидных смол и отвердителей, их соотношений, а также условий отверждения могут быть получены системы с различным набором необходимых для применения свойств. Комбинирование между собой различных смол и отвердителей, введение добавок (таких как разбавители, наполнители или упрочнители) позволяет добиться получения материалов с улучшенными технологическими свойствами, с высоким процентом сохранения и восстановления формы. Обычно для получения материалов, имеющих способность сохранения и восстановления формы, используются эпоксидные олигомеры на основе диглицидилового эфира бисфенола А и его модификаций [8].

Полимерная трехмерная сетка определяет свойства самой смолы, такие как температура стеклования, прочность и удлинение при разрыве. В состав композиции можно вводить различные эпоксидные смолы с функциональными группами для улучшения этих свойств за счет функциональной группы или эпоксидных функциональных групп самой смолы.

Авторы статьи [9] синтезировали диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА), содержащий два пропиленоксидных блока (ДГЭ БАПО-2). Сочетание такой эпоксидной смолы с гибким отвердителем позволило получить высокие значения удлинения при разрыве (95,53 %), а растягивающее напряжение достигло значения 6,33 МПа. В работе [10] синтезирован эпоксидный олигомер, содержащий шесть звеньев оксида этилена для улучшения механических свойств. Описано применение полимера такого строения в аэрокосмических конструкциях. Введение звеньев оксида этилена (рис. 2) повышает плотность сшивки, при этом гибкие звенья снижают температуру стеклования, что, в свою очередь, позволяет получать полимер с хорошим эффектом сохранения и восстановления формы.

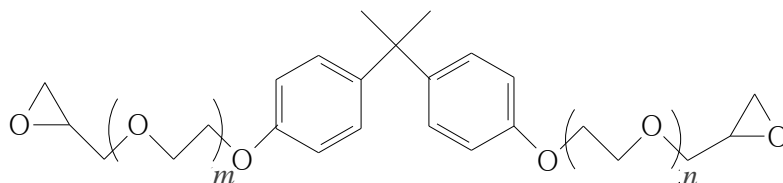


Рис. 2. Диглицидиловый эфир бисфенола А с пропиленовыми блоками

Отдельно рассмотрим эпоксидные смолы на биологической (растительной) основе, которые в последнее время все чаще находят применение в различных областях промышленности. Это обусловлено растущей стоимостью нефтепродуктов и развивающейся «зеленой» химией, которая способствует уменьшению негативного воздействия на окружающую среду [11]. В частности, эпоксидные мономеры, полученные на основе эвгенола [12], могут обладать множеством полезных механических свойств и функций. Отверждение такого олигомера янтарным ангидридом в стехиометрическом соотношении позволило получить не только возможность материала сохранять и восстанавливать форму, но и способность к его заживлению. Аналогично в работе [13] получен полимер с памятью формы из эпоксидной смолы на основе экологически безопасного эвгенолтриглицидилфлороглюцинола и триметилпропантриглицидилового эфира в качестве эпоксидных мономеров вместо ДГЭБА. Синтезированные полимеры обладали высокими температурой стеклования и коэффициентом сохранения и восстановления формы. Возможность синтеза полимерных материалов на биологической основе позволяет создавать биodeградирующие материалы для широкого применения в гражданской области.

Для получения полимера способного сохранять форму и восстанавливать исходное состояние очень важно правильно подобрать отвердитель для эпоксидной смолы. Как правило, в качестве отвердителей используются амины и ангидриды. Аминные отвердители являются наиболее распространенными и имеют самый широкий диапазон применения среди отвердителей эпоксидных смол, поскольку на их долю приходится 70 % всех используемых отвердителей. В основном они включают алифатические и ароматические амины и др. Хотя все они представляют собой отвердители на основе аминов, их различная химическая структура обуславливает разные свойства, скорость и температуру отверждения. Конечные свойства отвержденного связующего также существенно зависят от природы отвердителя.

Для получения полимеров с памятью формы часто в качестве отвердителей используют полиэфирамины (рис. 3), содержащие гибкие звенья эфирной связи, которые могут эффективно повышать прочностные характеристики и позволяют получать гибкие полимерные цепи, способные к эластичным деформациям, однако скорость отверждения эпоксидных олигомеров относительно медленная [14]. Такая сшитая эпоксидная структура с Джеффамином D-230 показана на рис. 4.

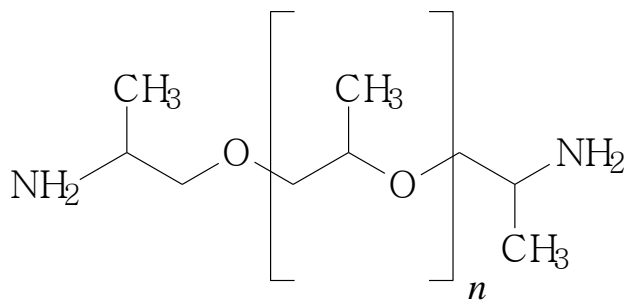


Рис. 3. Строение полиэфирамина марки Джеффамин D-230

Таблица 1

Свойства полиэфираминов марок Джеффамин D-230 и Джеффамин T-403

Свойства	Значения свойств для Джеффамина	
	D-230	T-403
Молекулярная масса, г/моль	230	403
Динамическая вязкость при 25 °С	9	70
Водородный эквивалентный вес (АНЕВ)	60	81

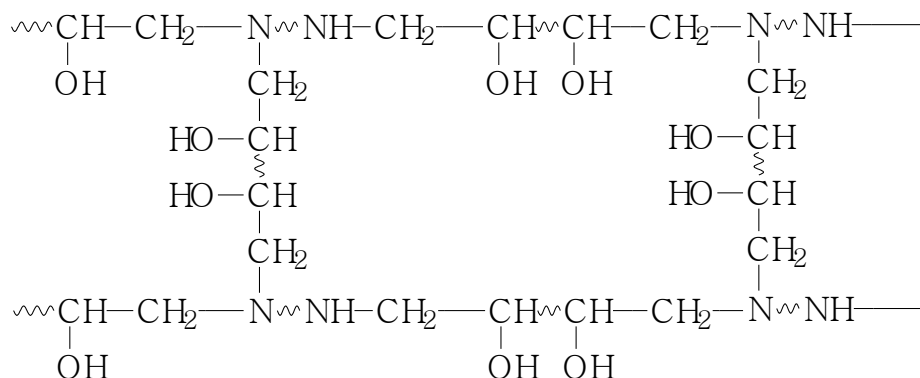
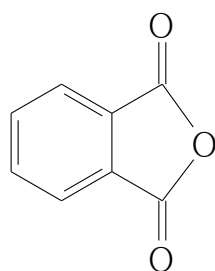


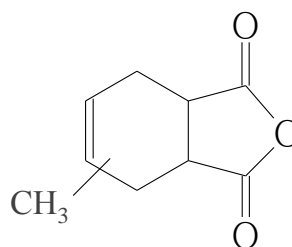
Рис. 4. Химическое строение полимерной сетки

В большом количестве патентов [15–20] разработаны материалы, способные к сохранению и восстановлению формы, на основе эпоксидных смол и полиэфираминов – Джеффаминов с разной молекулярной массой (табл. 1).

К другому классу отвердителей относятся ангидриды. Продукты, отвержденные ангидридом, имеют диэлектрические свойства лучше, чем отвержденные амином, и широко используются в электроизоляции. Обычные ангидридные отвердители – это фталевый и метилтетрагидрофталевоый ангидриды (МТГФА) и др. (рис. 5).



Фталевый ангидрид



Изометилтетрагидрофталевоый ангидрид

Рис. 5. Химическое строение ангидридов

Ангидриды кислот требуют более высокой степени отверждения при высоких температурах, но их низкая токсичность и летучесть, а также легкость смешения с эпоксидными олигомерами привлекли к ним внимание исследователей. Один из наиболее часто используемых в качестве отвердителя ангидридов – изо-МТГФА. В работе [21] на основе синтезированных бисфенолов, содержащих группы оксида этилена и гексагидрофталевого ангидрида, получены материалы с памятью формы с повышенными механическими характеристиками.

Большую группу отвердителей для получения материалов, способных восстанавливать форму, составляют серосодержащие вещества.

Так называемая «щелчковая» химия – это новое поколение реакций, которые основаны на эффективности, универсальности и высокой селективности. Среди различных подобных механизмов можно выделить реакции с тиол-эпоксидными системами [22], в которых в качестве катализаторов используют кислоты и основания Льюиса, а реакция осуществляется путем раскрытия нуклеофильного кольца, где протон может отдаваться тиолом или каталитическим амином [23]. Полимеры, полученные в результате таких реакций, обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью и обычно используются в биосинтетических и биомедицинских изделиях.

Особенно интересен процесс образования гидроксильных и тиол-эфирных групп за одну стадию во время процесса полимеризации, который в дальнейшем может трансформироваться в другие полимерные структуры. Третичные амины в основном используются в качестве катализаторов в тиол-эпоксидных составах, но обычно они слишком реакционноспособны, что затрудняет контроль реакции и сокращает срок их жизнеспособности [24]. В статье [25] подробно описан процесс синтеза, где в качестве (3- и 4-функциональных) тиоловых компонентов использованы отвердители для коммерческого ДГЭБА методом «щелчковой» химии с использованием инкапсулированного амина в качестве латентного инициатора. Схема реакции представлена на рис. 6 и 7. При таком синтезе получили сильносшитый полимер с точно заданным строением полимерной сетки и с улучшенными механическими свойствами. Такие системы находят применение в аддитивных технологиях и 3D-печати.

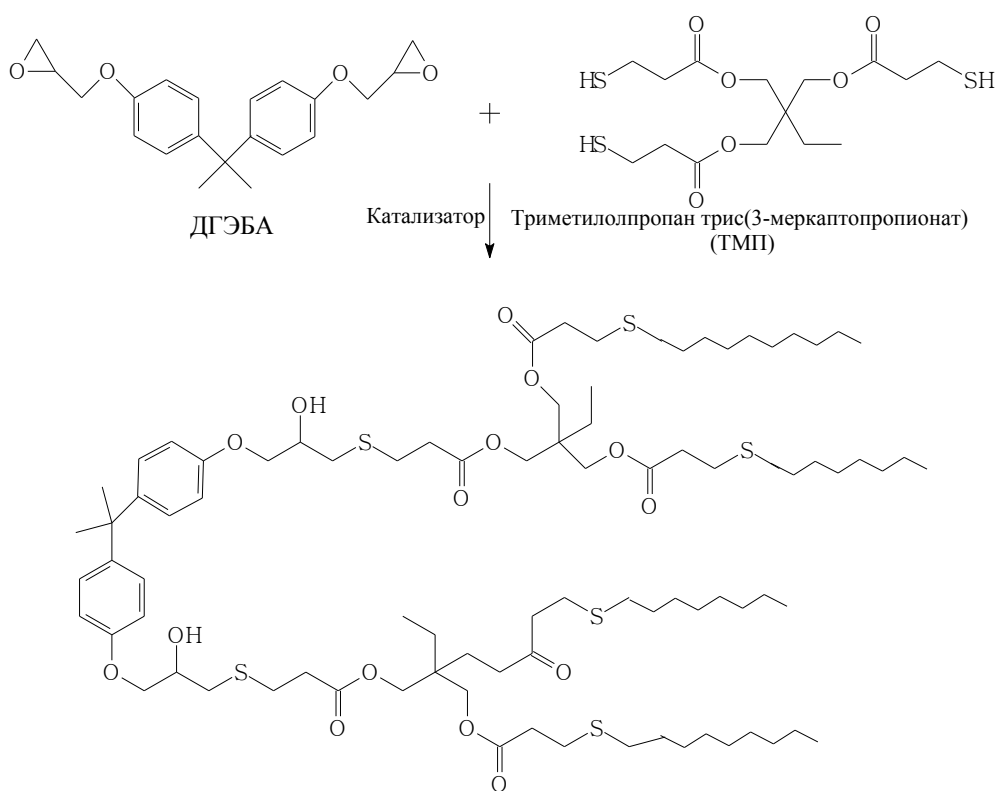


Рис. 6. Реакция диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) с триметиллопропаном (ТМП)

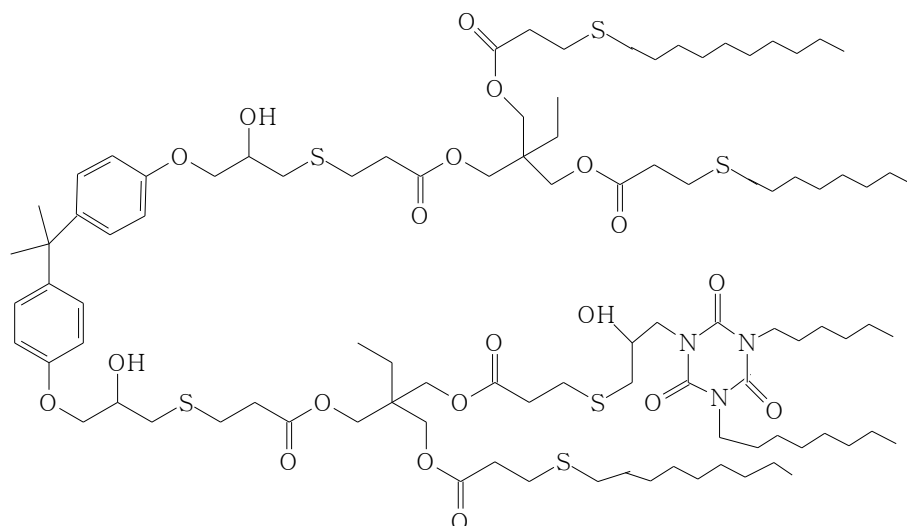


Рис. 7. Структура катализатора в реакции, проведенной методом «щелчковый» химии

При введении в состав композиций различных функциональных полимеров, таких как цианатный эфир, полиуретан и бензоксазиновая смола, возможна модификация эпоксидных смол в более комплексно-функциональную форму, проявляющую новые свойства. Благодаря высокой температуре стеклования цианатного эфира и его хорошей термостойкости, путем его сополимеризации с эпоксидной смолой можно получить материалы с памятью формы, отвечающие высоким требованиям аэрокосмической и других специальных областей – например, можно добиться повышенной устойчивости к высоким температурам. В работе [26] синтезирован ряд полиэфирных олигомеров из эпоксидной смолы и мономера сложного цианатного эфира. Сетку «эпоксидной смолы/цианата с поперечными связями» синтезировали из полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля и полибутандиенгликоля со значениями температур стеклования 132, 178 и 161 °С соответственно. По мере увеличения содержания цианата температура стеклования системы увеличивается, что можно использовать для разработки термостойких материалов, которые испытывают длительное воздействие тепла.

Поликапролактон – кристаллический термопласт, который обладает хорошей совместимостью с эпоксидными смолами. Его добавление позволит получить полимеры с широким диапазоном температуры стеклования, снизить хрупкость материала и повысить некоторые механические свойства [27].

Бензоксазиновая смола представляет собой термореактивную смолу с хорошим комплексом свойств. Бензоксазины хорошо сочетаются с эпоксидными смолами, поскольку полибензоксазин, образующийся в результате полимеризации с раскрытием цикла, содержит фенольные гидроксильные группы, которые могут вступать в реакцию с эпоксидными группами [28]. В случае аминных отверждающих агентов смеси «бензоксазин/эпоксидная смола» оксазиновое кольцо расщепляется амином, что приводит к образованию гетерогенной совместной сетки (полибензоксазиновые и эпоксидные домены). Введение бензоксазиновой смолы значительно увеличивает температуру стеклования и прочность. В то же время бензоксазины могут использоваться в качестве отвердителя для эпоксидной смолы, оказывая при этом положительный эффект на конечные свойства материала. Авторами статьи [29] получен новый полимер с памятью формы на основе бензоксазина, эпоксидной смолы и аминного отвердителя. Полученный в результате полимер имел при изгибе очень высокие прочность и модуль упругости. Затем в полученную систему вводили бензоксазиновую смолу на основе анилина для увеличения жесткости сшитой сетки.

При этом отмечалось, что значение температуры стеклования такой полимерной системы увеличивалось с возрастанием содержания бензоксазиновой смолы на основе анилина. Полученный полимер на основе полибензоксазинэпоксидной смолы с улучшенными термической стабильностью и механическими свойствами может использоваться при повышенных рабочих температурах и применяться для изготовления конструкций, выдерживающих большие нагрузки – например, в авиационной отрасли.

В некоторых научно-технических литературных источниках описано получение полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих с эффектом памяти формы. Так, в качестве армирования в композитах на основе эпоксидных смол традиционно используются различные волокна. Армирующие волокна могут быть синтетического (стекло, углерод, арамид) или природного происхождения (минеральные волокна – например, базальт; растительные волокна – например, лен, джут и т. п.). В их ассортимент входят нетканые маты, разные тканые структуры и ткани с различным направлением волокон – например, с однонаправленным расположением волокон [30]. Эпоксидные композиционные материалы обладают коэффициентом восстановления формы, равным 98–100 %, и модулем упругости, составляющим 1,5–3,5 ГПа [31]. Кроме того, они хорошо устойчивы к воздействию окружающей среды – например, к ультрафиолетовому излучению, влаге и температуре. Жесткость и прочность армированных эпоксидных связующих заметно больше, чем у матрицы. Более того, их свойства можно запрограммировать в техническом задании – например, по таким параметрам, как тип и количество армирования, наложение и ориентация ткани. Высокие жесткость и прочность являются желательными свойствами для восстановления композитов с памятью формы на основе эпоксидных смол. Поэтому прилагаются большие усилия для получения полимерных композитов с памятью формы с повышенным напряжением и уменьшенным временем восстановления. К сожалению, армирование волокнистыми структурами, особенно когда они присутствуют в большом количестве в соответствующем композите, снижает пластичность и деформируемость материала, тем самым ограничивая проектирование некоторых форм изделия [32].

В связи с актуальностью представленных в данной статье исследований предпринята попытка изготовления композитов на основе эпоксидных полимеров с памятью формы из полностью возобновляемых ресурсов. Для получения «биокомпозита» в качестве матрицы выбрано эпоксидированное льняное масло, отвержденное ангидридом, а для армирования использованы льняные ткани саржевого переплетения или нетканый мат [33]. Как связующее может создаваться на биологической основе, так и натуральные волокна могут применяться в качестве армирования для эпоксидных полимеров с памятью формы, поскольку его (наполнителя) присутствие придает деформируемость соответствующему композиту в меньшей степени, чем традиционные армирующие волокна. Содержание льняного волокна (<58 % (по массе)) варьировали в зависимости от количества слоев ткани, их поверхностной массы и толщины льняных волокон. Коэффициент сохранения формы такого материала на основе эпоксидированного льняного масла составил 92 %. Однако этот показатель все же меньше, чем у материалов на основе обычного, нефтяного сырья, что объясняется эффективностью восстановления контролируемой плотности шивок, которая в материале на основе биосмолы намного меньше, чем в типичном эпоксидном полимере из нефтепродуктов.

В статье [34] описано получение композита, способного восстанавливать форму под воздействием электрического заряда. Такие композиционные материалы особенно актуальны для применения в космосе, где обычный нагрев невозможен. Для изготовления композитов с памятью формы с электрически активируемым (джоулевым

нагревом) восстановлением формы чаще всего используют углеродную ткань с дальнейшей модификацией и без нее. Изготовление композита обычно происходит путем пропитки углеродной ткани эпоксидным связующим под вакуумом или под давлением. С помощью модификации углеродной ткани можно решать различные задачи, такие как повышенная межфазная прочность, улучшенные электро-, теплопроводность. Например, чтобы повысить электропроводность полимерного композиционного материала можно наносить наночастицы серебра на углеродную ткань.

В настоящее время разрабатывается и создается очень большое количество самовосстанавливающихся материалов, способных сохранять и восстанавливать форму. Самовосстановление материалов позволяет быстро привести в рабочее состояние изделие после повреждений, таких как изгиб, растяжение, коррозия. Полимерные системы, способные к самовосстановлению, имеют в химической структуре длинные сегменты, которые можно перемещать относительно друг друга и модифицировать. Обычно чтобы достичь такого эффекта в полимерную композиционную систему вводят микрокапсулы с различным составом для обеспечения восстановления поверхности. Однако для полимеров с памятью формы не всегда необходимо введение микрокапсул, так как форма может восстанавливаться после повреждения в результате физических или химических процессов (табл. 2). Например, образуются ковалентные связи, а также ионные или надмолекулярные взаимодействия. В статье [35] подробно рассмотрены такие составы. Самовосстанавливающиеся композиты особенно важны для аэрокосмической отрасли – например, в тех случаях, когда внутренние повреждения трудно обнаружить или невозможно провести ремонт в полевых условиях. Автоматический ремонт во время эксплуатации также обеспечит более надежную и безопасную работу аэрокосмических конструкций.

Таблица 2

Возможность различного воздействия на эффекты самовосстановления и сохранения формы

Вид воздействия	Самовосстановление	Эффект сохранения формы
Образование ковалентных связей	+	+
Нагрев	+	+
Изомеризация	–	+
Образование водородных связей	+	+

Заключения

Рассмотрены полимерные материалы с эффектом памяти формы на основе эпоксидных смол. Полимерные материалы с памятью формы благодаря своей способности принимать заданную конфигурацию и восстанавливаться до изначальной формы находят применение почти во всех областях науки и техники. Такие полимерные материалы широко применяются в аэрокосмических и авиационных конструкциях, 3D-печати и биомедицинских изделиях. Из-за все более серьезных экологических проблем, возникающих в мире, развитие производства экологически чистых материалов является перспективным направлением развития промышленности [36]. Эпоксидные материалы с памятью формы на биологической основе могут разлагаться и вторично перерабатываться.

С учетом небольшой массы, возможности изменения формы и восстанавливающей силы таких композиционных материалов ожидается, что они в ближайшем будущем найдут широкое применение во многих областях техники. В частности, будут разработаны полимерные композиты на основе эпоксидных матриц для применения главным образом в аэрокосмической отрасли [37]. Например, из таких композитов можно изготавливать петли

для запуска развертывания солнечных батарей, системы развертывания антенн, зеркал и отражателей, а также системы для улавливания мусора и др. Более того, солнечная радиация может быть использована для восстановления формы. Интерес к применению композиционных материалов с памятью формы на основе эпоксидной матрицы растет и в морской отрасли благодаря использованию композитов со свойствами самовосстановления в сэндвич-конструкциях для ремонта лодок или морских конструкций после удара [38]. Наконец, исходя из всех ранее заявленных преимуществ, нет сомнения в том, что такие полимерные композиты займут одно из ведущих мест в области интеллектуальных материалов и станут материалами для будущих инженерных конструкций.

Список источников

1. Zhou Y., Huang W.M. Shape memory effect in polymeric materials: mechanisms and optimization // *Procedia IUTAM*. 2015. Vol. 12. P. 83–92.
2. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. док. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
3. Souri M., Lu Y.C., Erol A. et al. Characterization of unconstraint and constraint shape recoveries of an epoxy based shape memory polymer // *Polymer Testing*. 2015. Vol. 41. P. 231–238.
4. Leng J., Lan X., Liu Y., Du S. Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications // *Progress in Materials Science*. 2011. Vol. 56. No. 7. P. 1077–1135.
5. Lendlein A., Kelch S. Shape-memory polymers // *Angewandte Chemie International Edition*. 2002. Vol. 41. No. 12. P. 2034–2057.
6. Xia Y., He Y., Zhang F., Leng J. A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications // *Advanced materials*. 2021. Vol. 33. No. 6. P. 2000713.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing // *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2020. No. 90. P. 225–228.
9. Fan M., Yu H., Li X. et al. Thermomechanical and shape-memory properties of epoxy-based shape-memory polymer using diglycidyl ether of ethoxylated bisphenol-A // *Smart materials and structures*. 2013. Vol. 22. No. 5. P. 055034.
10. Jo M.J., Choi H., Jang H. et al. Preparation of epoxy-based shape memory polymers for deployable space structures using diglycidyl ether of ethoxylated bisphenol-A // *Journal of Polymer Research*. 2019. Vol. 26. P. 1–6.
11. Ткачук А.И., Любимова А.С., Кузнецова П.А. Перспективы развития эпоксидных смол на растительной основе (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 8 (114). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64.
12. Liu T., Hao C., Wang L. et al. Eugenol-derived biobased epoxy: shape memory, repairing, and recyclability // *Macromolecules*. 2017. Vol. 50. No. 21. P. 8588–8597.
13. Santiago D., Guzman D., Ferrando F. et al. Bio-based epoxy shape-memory thermosets from triglycidyl phloroglucinol // *Polymers*. 2020. Vol. 12. No. 3. P. 542.
14. Zheng N., Fang G., Cao Z. et al. High strain epoxy shape memory polymer // *Polymer Chemistry*. 2015. Vol. 6. No. 16. P. 3046–3053.
15. Shape memory polymer and adhesive combination and methods of making and using the same: pat. US 8685528 B2; appl. 15.04.09; publ. 12.11.09.
16. Shape memory epoxy polymers: pat. US 8618238 B2; appl. 04.10.07; publ. 23.10.08.
17. Polymer systems with multiple shape memory effect: pat. US 8641850 B2; appl. 02.03.09; publ. 04.02.10.
18. Shape memory material on the basis of a structural adhesive: pat. EP 2553034 B2; appl. 25.03.11; publ. 06.02.13.

19. Shape memory polymer which functions as a reversible dry adhesive and methods of making and using the same: pat. US 20140069578 A1; appl. 13.09.12; publ. 13.03.14.
20. Multi-shape product: pat. US 9878487 B2; appl. 03.03.11; publ. 08.09.11.
21. Fan M., Liu J., Li X. et al. Thermal, mechanical and shape memory properties of an intrinsically toughened epoxy/anhydride system // *Journal of Polymer Research*. 2014. Vol. 21. P. 1–8.
22. Brändle A., Khan A. Thiol-epoxy ‘click’ polymerization: efficient construction of reactive and functional polymers // *Polymer Chemistry*. 2012. Vol. 3. No. 12. P. 3224–3227.
23. Yakacki C.M., Willis S., Luders C., Gall K. Deformation limits in shape memory polymers // *Advanced Engineering Materials*. 2008. Vol. 10. No. 1–2. P. 112–119.
24. Flores M., Tomuta A., Fernandez-Francos X. A new two-stage curing system: Thiol-ene/epoxy homopolymerization using an allyl terminated hyperbranched polyester as reactive modifier // *Polymer*. 2013. Vol. 54. No. 21. P. 5473–5481.
25. Belmonte A., Guzman D., Fernandez-Francos X., De la Flor S. Effect of the network structure and programming temperature on the shape-memory response of thiol-epoxy “click” systems // *Polymers*. 2015. Vol. 7. No. 10. P. 2146–2164.
26. Kumar K.S.S., Khatwa A.K., Nair C.P.R. High transition temperature shape memory polymers (SMPs) by telechelic oligomer approach // *Reactive and Functional Polymers*. 2014. Vol. 78. P. 7–13.
27. Luetzen H., Gesing T.M., Kim B.K., Hartwig A. Novel cationically polymerized epoxy/poly(ϵ -caprolactone) polymers showing a shape memory effect // *Polymer*. 2012. Vol. 53. No. 26. P. 6089–6095.
28. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексагин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // *Труды ВИАМ*. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
29. Деев И.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Особенности формирования микро-структуры полимерной матрицы в органопластике на основе многокомпонентного эпоксидного связующего // *Труды ВИАМ*. 2019. № 5 (77). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-22-31.
30. Rimdusit S., Lohwerathama M., Hemvichian K. et al. Shape memory polymers from benzoxazine-modified epoxy // *Smart materials and structures*. 2013. Vol. 22. No. 7. P. 075033.
31. Xie F., Huang L., Leng J., Liu Y. Thermoset shape memory polymers and their composites // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2016. Vol. 27. No. 18. P. 2433–2455.
32. Basit A., L’Hostis G., Pac M.J., Durand B. Thermally activated composite with two-way and multi-shape memory effects // *Materials*. 2013. Vol. 6. No. 9. P. 4031–4045.
33. Fejős M., Karger-Kocsis J., Grishchuk S. Effects of fibre content and textile structure on dynamic-mechanical and shape-memory properties of ELO/flax biocomposites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2013. Vol. 32. No. 24. P. 1879–1886.
34. Lu H., Liang F., Gou J., Leng J. et al. Synergistic effect of Ag nanoparticle-decorated graphene oxide and carbon fiber on electrical actuation of polymeric shape memory nanocomposites // *Smart Materials and Structures*. 2014. Vol. 23. No. 8. P. 085034.
35. Luo H., Zhou X., Xu Y. et al. Multi-stimuli triggered self-healing of the conductive shape memory polymer composites // *Pigment & Resin Technology*. 2018. Vol. 47. No. 1. P. 1–6.
36. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
37. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики. СПб.: Проффессионал, 2008. 589 с.
38. Исаев А.Ю., Рубцова Е.В., Котова Е.В., Сутягин М.Н. Исследование свойств клеев и клеевых связующих, изготовленных с использованием современной отечественной компонентной базы // *Труды ВИАМ*. 2021. № 3 (97). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.

References

1. Zhou Y., Huang W.M. Shape memory effect in polymeric materials: mechanisms and optimization. *Procedia IUTAM*, 2015, vol. 12, pp. 83–92.
2. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *Proc. XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, pp. 25–26.
3. Souiri M., Lu Y.C., Erol A. et al. Characterization of unconstraint and constraint shape recoveries of an epoxy based shape memory polymer. *Polymer Testing*, 2015, vol. 41, pp. 231–238.
4. Leng J., Lan X., Liu Y., Du S. Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 2011, vol. 56, no. 7, pp. 1077–1135.
5. Lendlein A., Kelch S. Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, vol. 41, no. 12, pp. 2034–2057.
6. Xia Y., He Y., Zhang F., Leng J. A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications. *Advanced materials*, 2021, vol. 33, no. 6, p. 2000713.
7. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, no. 90, pp. 225–228.
9. Fan M., Yu H., Li X. et al. Thermomechanical and shape-memory properties of epoxy-based shape-memory polymer using diglycidyl ether of ethoxylated bisphenol-A. *Smart materials and structures*, 2013, vol. 22, no. 5, p. 055034.
10. Jo M.J., Choi H., Jang H. et al. Preparation of epoxy-based shape memory polymers for deployable space structures using diglycidyl ether of ethoxylated bisphenol-A. *Journal of Polymer Research*, 2019, vol. 26, pp. 1–6.
11. Tkachuk A.I., Lyubimova A.S., Kuznetcova P.A. Opportunities of the development of plant-based epoxy resins (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 8 (114), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64.
12. Liu T., Hao C., Wang L. et al. Eugenol-derived biobased epoxy: shape memory, repairing, and recyclability. *Macromolecules*, 2017, vol. 50, no. 21, pp. 8588–8597.
13. Santiago D., Guzman D., Ferrando F. et al. Bio-based epoxy shape-memory thermosets from triglycidyl phloroglucinol. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 3, pp. 542.
14. Zheng N., Fang G., Cao Z. et al. High strain epoxy shape memory polymer. *Polymer Chemistry*, 2015, vol. 6, no. 16, pp. 3046–3053.
15. *Shape memory polymer and adhesive combination and methods of making and using the same*: pat. US 8685528 B2; appl. 15.04.09; publ. 12.11.09.
16. *Shape memory epoxy polymers*: pat. US 8618238 B2; appl. 04.10.07; publ. 23.10.08.
17. *Polymer systems with multiple shape memory effect*: pat. US 8641850 B2; appl. 02.03.09; publ. 04.02.10.
18. *Shape memory material on the basis of a structural adhesive*: pat. EP 2553034 B2; appl. 25.03.11; publ. 06.02.13.
19. *Shape memory polymer which functions as a reversible dry adhesive and methods of making and using the same*: pat. US 20140069578 A1; appl. 13.09.12; publ. 13.03.14.
20. *Multi-shape product*: pat. US 9878487 B2; appl. 03.03.11; publ. 08.09.11.
21. Fan M., Liu J., Li X. et al. Thermal, mechanical and shape memory properties of an intrinsically toughened epoxy/anhydride system. *Journal of Polymer Research*, 2014, vol. 21, pp. 1–8.
22. Brändle A., Khan A. Thiol-epoxy ‘click’ polymerization: efficient construction of reactive and functional polymers. *Polymer Chemistry*, 2012, vol. 3, no. 12, pp. 3224–3227.
23. Yakacki C.M., Willis S., Luders C., Gall K. Deformation limits in shape memory polymers. *Advanced Engineering Materials*, 2008, vol. 10, no. 1–2, pp. 112–119.
24. Flores M., Tomuta A., Fernandez-Francos X. A new two-stage curing system: Thiol-ene/epoxy homopolymerization using an allyl terminated hyperbranched polyester as reactive modifier. *Polymer*, 2013, vol. 54, no. 21, pp. 5473–5481.

25. Belmonte A., Guzman D., Fernandez-Francos X., De la Flor S. Effect of the network structure and programming temperature on the shape-memory response of thiol-epoxy “click” systems. *Polymers*, 2015, vol. 7, no. 10, pp. 2146–2164.
26. Kumar K.S.S., Khatwa A.K., Nair C.P.R. High transition temperature shape memory polymers (SMPs) by telechelic oligomer approach. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, vol. 78, pp. 7–13.
27. Luetzen H., Gesing T.M., Kim B.K., Hartwig A. Novel cationically polymerized epoxy/poly (ϵ -caprolactone) polymers showing a shape memory effect. *Polymer*, 2012, vol. 53, no. 26, pp. 6089–6095.
28. Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 08, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
29. Deev I.S., Zhelezina G.F., Lonsky S.L., Kurshev E.V. Features of forming of the microstructure of the polymeric matrix in organoplasty on the basis of the multicomponent epoxy binding. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 08, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
30. Rimdusit S., Lohwerathama M., Hemvichian K. et al. Shape memory polymers from benzoxazine-modified epoxy. *Smart materials and structures*, 2013, vol. 22, no. 7, p. 075033.
31. Xie F., Huang L., Leng J., Liu Y. Thermoset shape memory polymers and their composites. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2016, vol. 27, no. 18, pp. 2433–2455.
32. Basit A., L'Hostis G., Pac M.J., Durand B. Thermally activated composite with two-way and multi-shape memory effects. *Materials*, 2013, vol. 6, no. 9, pp. 4031–4045.
33. Fejős M., Karger-Kocsis J., Grishchuk S. Effects of fibre content and textile structure on dynamic-mechanical and shape-memory properties of ELO/flax biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013, vol. 32, no. 24, pp. 1879–1886.
34. Lu H., Liang F., Gou J., Leng J. et al. Synergistic effect of Ag nanoparticle-decorated graphene oxide and carbon fiber on electrical actuation of polymeric shape memory nanocomposites. *Smart Materials and Structures*, 2014, vol. 23, no. 8, p. 085034.
35. Luo H., Zhou X., Xu Y. et al. Multi-stimuli triggered self-healing of the conductive shape memory polymer composites. *Pigment & Resin Technology*, 2018, vol. 47, no. 1, pp. 1–6.
36. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
37. Petrova A.P., Donskoy A.A. *Adhesive materials. Sealants*. St. Petersburg: Professional, 2008, 589 p.
38. Isaev A.Yu., Rubtsova E.V., Kotova E.V., Sutyagin M.N. Research of properties of glues and glue binding, made with use of modern domestic component base. *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 25, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.

Информация об авторах

Любимова Анастасия Сергеевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ткачук Анатолий Иванович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кузнецова Полина Андреевна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Anastasiia S. Lyubimova, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anatoly I. Tkachuk, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Polina A. Kuznetsova, First Category Technician, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 21.03.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.04.2024.

The article was submitted 21.03.2024; approved and accepted for publication after reviewing 01.04.2024.