炭素繊維/エポキシ樹脂複合材料の形状記憶特性

増谷 勇佑* 信川 省吾* 猪股 克弘*

Shape Memory Property of Carbon Fiber / Epoxy Resin Composite Materials[†]

by

Yusuke MASUTANI*, Shogo NOBUKAWA* and Katsuhiro INOMATA*

We investigated an effect of carbon fiber on shape memory property of carbon fiber / shape memory polymer (epoxy resin) composites by using dynamic mechanical analysis (DMA), shape memory test, and mechanical constitutive model. As a result of DMA, the storage modulus (E') of the composite material (CF/EP) was improved by CF component, as compared with that of the pure epoxy resin (pure EP). Especially, E' at rubbery region was remarkably increased with two decades. From the results of shape memory test, CF/EP showed good shape recovery behavior as well as pure EP. Contrary, the shape fixity ratio of CF/EP was lower than that of pure EP. This is because that the difference in E' below/above the glass transition temperature (T_g) of CF/EP became smaller (less than one decade) than pure EP (two decades). In addition, the shape recovery of CF/EP started at lower temperature than T_g , although the recovery of pure EP showed around T_g . In order to examine the shape recovery behavior of CF/EP, we compared the viscoelastic properties of three samples, pure EP, CF layer and the composite. As a result, the CF layer had higher E' than CF/EP, and no significant change in E' occurred around T_g . From the results, we speculated that the CF layer acted as a shape recovery component for the composite material. Furthermore, we proposed a mechanical constitutive model, in which the CF layer was assumed as the recover component, to qualitatively explain the shape recovery behavior of CF/EP composite. The simulated result by the constitutive model reproduced the trend of anomalous shape recovery behavior below T_g of CF/EP.

Key words: Carbon fiber / polymer composite, Epoxy resin, Shape memory property, Glass transition temperature, Mechanical constitutive model

1 緒 言

形状記憶高分子 (SMP) は、力を加えて形状を変形させても、熱などの外部刺激により元の形状へと回復する高分子材料である¹⁾。金属などの無機系の形状記憶材料と比較し、SMP は軽量性や大変形が可能である点などで優れているが、形状回復時に生じる応力 (回復応力) が低く、回復速度が遅いことが課題となっている。

この課題解決や高機能性の付与を目的として、近年では SMP に無機フィラーや炭素繊維 (CF) などを複合化させた形状記憶高分子複合材料 (SMPC) の研究が行われている^{2)~4)}。中でも、CF は鉄に対し比重が約 1/4 と非常に軽量でありながら、比強度が約 10 倍、比弾性率が約 7 倍という優れた力学的特性を持つ材料である⁵⁾。高い比弾性率を持つ CF との複合化により、高分子材料の軽量性を損なうことなく、回復応力、あるいは形状回復速度の向上が期待できるため、これまでにいくつかの例が報告されている^{6)~10)}。しかしながら、これらの報告では SMPC としての材料の機能に関する研究が主となっており、SMPC の形状固定、形状回復挙動に対する CF の影響について、詳細な議論はされていない。

そこで本研究では、マトリックスの SMP としてエポキシ樹脂 (EP) を用い、CF/SMP 複合材料を調製しその形状記憶挙動や粘弾性を調査し、EP 単体の結果と比較することで、CF が試料の形状記憶特性に与える影響を検討する。

なお、今回は簡単のため、クロス状 CF を同じ厚みの EP 層で挟んだ、サンドイッチ三層構造を用いた。また、CF/SMP の力学モデルを作成し、そのシミュレーション結果を用いて、形状固定や形状回復挙動について定性的な考察を行った。

2 実 験

2・1 試料

マトリックス SMP である EP は、化学架橋を持つ非晶性高分子であるため、ガラス転移温度 (T_g) を境に形状記憶特性を発現する¹¹⁾。EP としてビスフェノール A のジグリシジルエーテルである EPIKOTE 828 (エポキシ当量 190, 三菱ケミカル (株)) を、硬化剤には 4,4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン) (東京化成工業 (株)) を使用し、エポキシとアミンが重量比 76:24 となるように混合し、硬化前のエポキシ混合液を得た。CF には織物状のクロスシート、CO6343B 100C (厚さ 0.23 mm, CF 密度 1.76 g/cm³, 東レ (株)) を用い、表面の油脂成分などの洗浄は行わず、市販のまま使用した。クロス状 CF を用いた理由は、後述の複合材料の調製を簡便にするためである。また、材料中で CF の構造が連続していることで、形状記憶挙動に対する CF の寄与が可視化しやすいというメリットもある。

CF への EP の含浸は、以下のように実施した。まず、シャーレ中の CF の上からエポキシ混合液を注ぎ、真空乾

[†] 原稿受理 令和 2 年 6 月 9 日 Received June 9, 2020 © 2021 The Society of Materials Science, Japan

* 名古屋工業大学大学院工学研究科 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

燥器内で室温にて減圧した。この含浸したCFをFig.1のように配置し、100℃、1h、20MPaの条件で一次硬化を行った。その後、真空中、150℃、4hの条件で二次硬化を実施し、厚さ0.6mmの複合材料(CF/EP)を得た。得られたCF/EPのCF組成(wt%)は、熱重量分析の600℃での残存率より25.6%と決定した。なお、本実験では、0.23mmのCF層を、ほぼ同じ厚みのEP層で挟むサンドイッチ三層構造とするため、0.6mmのスペーサーを用いた結果、上記のCF組成が得られている。CFとEPの密度(1.76, 1.4g/cm³)を用いると、CF層の重量組成は43.9%と計算されるが、実際にはCF層にはEPが含まれるため25.6%となる。比較試料として、エポキシ樹脂単体(Pure EP)も同様の樹脂組成、硬化条件にて調製した。

Fig.1 Schematic illustration of CF/EP sample preparation.

2・2 測定

調製したCF/EP試料(Fig.2(a))の粘弾性特性を調査するため、DMS6100(セイコーインスツル(株))を用いて動的粘弾性測定(DMA)を行った。図の矢印の方向に対する引張モードで行い、50℃から250℃まで2℃min⁻¹の速度で昇温することで測定した。ひずみ振幅は10μm、周波数は10Hzに設定した。また、試料の形状記憶特性を評価するために、Fig.2(b)のように試料に曲げひずみを与えて、形状記憶試験を行った。幅5mm、長さ40mmに切り出した試料を丸ピン(直径30mm)の外側に固定し、200℃のオープン内で変形を加えた。その後、3℃の冷蔵庫内で1時間冷却して形状を固定した。固定後の試料を100℃のオープン内に入れた後、100~200℃の範囲で5℃ずつ昇温させ、各温度での回復率を評価した。Fig.2(b)のように、形状回復過程では試料と台の接点がずれ、曲率が左右非対称になる場合もあるため、ひずみは試料と平面の成す左右の角(α_i , β_i)の合成角 θ_i で定義した。

Fig.2 (a) CF/EP sample. The crossed alignment of CF is indicated by white arrows. (b) Evaluation of strain angle ($\theta_i = \alpha_i + \beta_i$) of sample during the shape recover test. The black curve is bended sample.

測定結果より変形時のひずみを θ_1 、形状固定後のひずみを θ_2 、回復過程における任意の温度でのひずみを θ_t として、形状固定率 R_f 、形状回復率 R_r を次の式(1),(2)より求めた。

$$R_f = \frac{\theta_2}{\theta_1} \quad (1)$$

$$R_r = \frac{\theta_1 - \theta_t}{\theta_1} \quad (2)$$

3 結果と考察

3・1 弾性率の温度依存性の比較

Fig.3にDMAにより得られたCF/EPとPure EPの貯蔵弾性率(E')と損失弾性率(E'')の温度依存性を示した。 E' について、CFの複合化により測定温度全域において E' の値が増加した。特に、ガラス転移後のゴム状平坦域での増加が顕著に表れている。これは、複合化したCFが高い弾性率を持ち、高温においてもその弾性率を保持していることに起因すると考えられる。また E'' の結果より、 α 緩和を示すピーク温度を T_g と定義すると、CF/EPではPure EPと比べてピークトップが6℃程高温側へシフトし、ピークがブロードに観測されている。これは、CF近傍のEPのセグメント運動がCFの拘束を受けて T_g が高温側に現れる一方で、CFから束縛を受けないEP鎖も存在するためと考えられる。

Fig.3 Temperature dependence of E' and E'' of CF/EP and Pure EP.

3・2 形状記憶挙動の比較

Fig.4に、昇温時のCF/EPとPure EPの R_r の変化を示す。まず、ガラス状態である100℃の R_r を比較すると、CF/EPの方が大きな値を示している。これは、CF/EPでは低温時に形状を固定できないことを示している。実際に固定率 R_f を見積もると、Pure EPとCF/EPではそれぞれ0.97, 0.81となり、CF/EPの方が低い形状固定率となった。この理由としては、Pure EPと比べ、CF/EPではガラス域とゴム状平坦域の弾性率差が小さいことが考えられる。

SMPにおける R_f はガラス域における貯蔵弾性率を E_g' 、ゴム状平坦域における貯蔵弾性率を E_r' として以下の式で記述できることが知られている¹²⁾。

$$R_f = 1 - \left(\frac{E'_f}{E'_g} \right) \quad (3)$$

この式から、 E'_f と E'_g が2けた以上離れていれば、 $R_f \sim 1$ となり、加えた変形が完全に固定されることを示す。しかし、Fig.3で示したように、CF/EPの E'_f と E'_g の差は1けた程度しかない。このため、ガラス転移前後で十分な弾性率差が得られず、形状の固定が十分でなかったと考えられる。

Fig.4 Temperature dependence of R_f of CF/EP and Pure EP.

次に、昇温時の形状回復挙動を比較する。CF/EPとPure EPは共に180 °C付近の R_f が1.0であり、完全に形状回復することがわかる。温度上昇にともなう R_f の挙動を調べると、Pure EPでは155 °C付近から R_f のグラフが立ち上がり始めている。Fig.3より、Pure EPの T_g は160 °C付近である。一般に、SMPは転移温度 ± 10 °C付近から形状回復し始めることが多く、エポキシ樹脂を用いた形状記憶材料でも同様の挙動が報告されている^{13), 14)}。すなわち、本実験で得られたPure EPの形状回復開始温度 (155 °C付近) は妥当であると言える。

一方、CF/EPでは140 °C付近から R_f が立ち上がり始めている。Fig.3の E' の温度依存性を確認すると、140 °C付近ではCF/EPはガラス状態であり、従来のSMPとは異なる挙動となっている。したがって、転移温度以下でのCF/EPの回復挙動は、複合化したCFが関与していると考えられる。なお、形状回復には温度上昇に伴う熱膨張も影響すると考えられるが、EPやCF/EPの線膨張係数はそれぞれ 10^{-4} K^{-1} 、 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 程度^{15), 16)}であり、100 °Cの温度上昇でも試料長の変化は0.01~1%と見積もられる。したがって、形状回復試験でのひずみ変化 ($\propto$ たわみ量/試料長の二乗) に与える影響は小さく、熱膨張の影響は無視できる。

3・3 形状記憶特性に対する炭素繊維のはたらき

前節で述べたように、試料の弾性率の温度依存性は、形状記憶特性に重要な要素である。これまでの測定によって、複合材料全体 (CF/EP) およびマトリックス部分で

あるPure EPの弾性率の情報を得ている。そのため、形状記憶特性に対するCFの影響を議論するには、複合材料中のCFの弾性率を把握する必要がある。そこで、2・1節と同じ条件で、試料の厚さを決めるスペーサーを用いずに熱硬化させることで、CFクロスと同等の厚さの複合材料を調製した。この試料をCF layerと呼び、2・2節の条件でDMA測定を行った。

得られた E' の温度依存性をCF/EPとPure EPの結果と共にFig.5に示す。結果から、CF layerはCF/EPよりも高い弾性率 ($\sim 20 \text{ GPa}$) を示し、 T_g よりも高温域でも8 GPa程度の高い弾性率を維持することが確認された。転移温度前後で弾性率がほとんど変化しないことから、CF layerは複合材料中の形状回復成分を担っていると考えられる。

Fig.5のPure EPと同様、CF/EP中のマトリックスEPも、ガラス転移前後で弾性率が大きく変化すると考えられる。よって、マトリックスEPはガラス域において一時的な形状を固定する成分として機能している。また、Pure EPの E' の挙動を見ると、 T_g より低温であっても昇温にともなって緩やかに軟化 (弾性率低下) しており、 T_g 近傍では形状を固定する力が低下することが示唆される。そのため、温度が上昇するにつれ、CFの形状回復力がマトリックスEPの固定力を上回った結果、 T_g より低温で形状回復が開始したと考えられる。

Fig.5 Temperature dependence of E' of CF/EP, CF layer and Pure EP.

3・4 形状記憶高分子複合材料のモデル化

前節で、CFは複合材料中の形状回復成分としてはたらくことが示唆された。この結果の妥当性を検討するため、形状記憶高分子複合材料のモデル化を行い、Fig.4の形状固定率の低下や T_g 以下での形状回復について、力学モデルを用いた結果と比較する。

Fig.6にCF/EPの形状回復に対する力学モデルを示す。実際の曲げ変形では引張と圧縮の2種の変形が試料に加わるが、今回は単純化のために引張方向の変形のみを考えることとする。体積分率 ϕ_{CF} のCF相と体積分率 ϕ_{EP} ($=1 - \phi_{CF}$)のEP相から成る材料全体の初期長を L_0 とし、EP相がすべてゴム相 (体積分率 ϕ) となる温度 (T_g より高温) で、 L_1 の長さまで変形させる。その後、 T_g より低温まで

Fig.6 Schematic diagrams of shape memory model of carbon fiber / epoxy resin composite.

冷却すると、EPはゴム相からガラス相（体積分率 ϕ_g ）に転移する。冷却後に応力を除荷することで、変形した形状が固定される。その後、試料を加熱していくとガラス相がゴム相に転移し、形状回復が起こる。ここで、形状回復時の任意の温度における試料長を $L_2(T)$ とする。最終的にEPのガラス相がすべてゴム相に転移すると、 L_0 の長さまで完全に形状が回復する。

前述のように、CF相は形状回復を担う弾性体としてはたらく。一方、ガラス化したEPは形状変形後、CFの弾性回復を妨げる成分として作用し、この両者のバランスでひずみ量が決まる。この時、ガラス化したEP相のひずみ量は、初期ひずみである ε_1 が基準となる。形状固定後に昇温するとエポキシのゴム相が生じ、弾性回復しようとするCF相が生じる応力 σ_{CF} に加え、ゴム相にも L_0 の長さに回復しようとする応力 σ_r が生じる。この時ガラス相にはCF相とゴム相の回復による圧縮応力 σ_g がかかるため、形状回復過程では常に、

$$\sigma_{CF} + \sigma_r = \sigma_g \quad (4)$$

という関係が成り立つ。ここで、任意の温度における形状回復時の残留ひずみを $\varepsilon_2(T)$ 、 L_1 を基準としたときの圧縮ひずみを $\varepsilon_2'(T)$ 、各相の弾性率を E_{CF} 、 E_r 、 E_g とおくと、 σ_{CF} 、 σ_r 、 σ_g はそれぞれ次の式で表すことができる。

$$\sigma_{CF} = \{\varepsilon_2(T)\} E_{CF} \phi_{CF} \quad (5)$$

$$\sigma_r = \{\varepsilon_2(T)\} E_r \phi_r \phi_{EP} \quad (6)$$

$$\sigma_g = \{\varepsilon_2'(T)\} E_g \phi_g \phi_{EP} \quad (7)$$

ε_1 、 $\varepsilon_2(T)$ 、 $\varepsilon_2'(T)$ は L_0 、 L_1 、 $L_2(T)$ を用いて以下の式で表される。

$$\varepsilon_1 = \frac{L_1 - L_0}{L_0} = \frac{L_1}{L_0} - 1 \quad (8)$$

$$\varepsilon_2(T) = \frac{L_2(T) - L_0}{L_0} \quad (9)$$

$$\varepsilon_2'(T) = -\frac{L_2(T) - L_1}{L_1} \quad (10)$$

これより、 $\varepsilon_2(T) - \varepsilon_1 = (L_2(T) - L_1)/L_0$ であるため、 ε_2' は、

$$\varepsilon_2'(T) = -(\varepsilon_2(T) - \varepsilon_1) \cdot \left(\frac{L_0}{L_1}\right) = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(T)}{\varepsilon_1 - 1} \quad (11)$$

となる。以上より、式(4)を満たす $\varepsilon_2(T)$ を求めると、以下の式(12)が得られる。

$$\varepsilon_2(T) = \frac{\phi_g \phi_{EP} E_g \varepsilon_1 / (\varepsilon_1 + 1)}{E_{CF} \phi_{CF} + \phi_r \phi_{EP} E_r + \phi_g \phi_{EP} E_g / (\varepsilon_1 + 1)} \quad (12)$$

今回適用するパラメータの値をTable 1にまとめた。Fig.3のPure EPの E' の温度依存性より、EP相のガラス域とゴム平坦域が明確に現れていることから、 ϕ_g と ϕ_r はsigmoid関数 $f(x) = 1/(1 + e^{-x})$ を用いて、次式のように求めた。

$$\phi_g = 1 - \phi_r = \frac{1}{1 + e^{\delta(T - T_g)}} \quad (13)$$

ここで、 T_g は $\phi_g = \phi_r = 0.5$ となる温度と定義し、今回は、Pure EPの T_g を参考に160℃と設定した。 δ はガラス転移のブロードネスを示すパラメータである。各相の弾性率 E_r 、 E_g はFig.5のPure EPのガラス域とゴム平坦域の E' の値を、 E_{CF} はCF layerの E' の値を用いた。これらの値を式(12)に適用することで、式(14)の伸長時の形状回復率 R_r は、変形時のひずみ ε_1 と $\phi_{CF} (= 1 - \phi_{EP})$ のみをパラメータとして算出できる。

$$R_r = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(T)}{\varepsilon_1} \quad (14)$$

このモデルを用い、複合材料の E' と形状回復率 R_r の温度依存性について以下で考察する。

Table 1に示すパラメータと、式(4)～(14)を用いて求めた複合材料の E' と R_r の温度依存性をFig.7に示す。モデルによると、形状回復を担う弾性成分（CF）の分率 ϕ_{CF} が0から0.05に増加することで、特にゴム域での弾性率が増大し、ガラス転移前後の弾性率差が1けたほど小さくなった。これにより、式(3)に従い、形状固定率 R_f が1よりも

小さくなるため、Fig.7に示すガラス域の温度での R_f は0.2程度となっている。これらの値は、CF/EPで得られた実験値と近いが、熱重量分析の結果から見積もったCFの重量分率は0.26であり、モデルにおける $\phi_{CF}=0.05$ とは大きく乖離している。また、Fig.2 (a)のように、試料中でCFはクロス状に配列しているため、CFの半分が引張方向の弾性に寄与すると考えられる。その場合、有効なCFの重量分率は0.18であるが、計算値の0.05とは差が大きい。そこで、試料中のCF組成に近い値、 $\phi_{CF}=0.2, 0.3$ として計算すると、Fig.7の□/■ (0.2)、◇/◆ (0.3) で示すようにガラス転移前後での弾性率差がさらに小さくなり、 T_g 以下での R_f の増加、すなわち形状固定率が非常に劣るという結果となった。これらのモデルと実験結果との差異は、伸長変形に有効なCF組成の評価や、CFとマトリックスの界面での接着性の影響も含んでいる。そのため、今回、実験値の定量的な再現はできていないものの、CFとの複合化による T_g 以上での弾性率増加と R_f の低下が起こる傾向は、定性的には再現している。

Table 1 Model parameters for shape memory CF/EP.

E_r (MPa)	47.0
E_g (MPa)	2340
E_{CF} (MPa)	7400
T_g (°C)	160
α	0.25
ε_1	0.50

Fig.7 Temperature dependence of E' (opened symbol) and R_f (closed symbol) of composites by mechanical constitutive model. (●/○: $\phi_{CF} = 0$, ▲/△: $\phi_{CF} = 0.05$, ■/□: $\phi_{CF} = 0.2$, ◆/◇: $\phi_{CF} = 0.3$)

形状回復の開始時の挙動を詳細に比較するために、モデルにおいて異なる ϕ_{CF} で求めた R_f を0から1の範囲で規格化した結果を、Fig.8に示す。 $\phi_{CF} = 0$ (EP単体) では、 T_g の160 °Cから R_f が増加し始めている。一方、 $\phi_{CF} = 0.05$ では、 T_g よりも低温から R_f が増大しており、 ϕ_{CF} が大きくなる程、その増大は急激になることがわかる。これより、

試料中に高弾性率で形状回復する成分が存在すると、マトリックス高分子の転移温度よりも低温から形状回復が開始することが示された。以上のように、今回のCF/EPの形状記憶特性に関する実験で観測された傾向は、モデルにより定性的に説明できた。

Fig.8 Temperature dependence of normalized R_f of composites by mechanical constitutive model. (○: $\phi_{CF} = 0$, △: $\phi_{CF} = 0.05$, □: $\phi_{CF} = 0.1$, ×: $\phi_{CF} = 0.2$, ◇: $\phi_{CF} = 0.3$)

4 結 言

本研究では炭素繊維 (CF) クロスシートとエポキシ樹脂 (EP) を用いて形状記憶高分子複合材料を調製した。得られた複合材料は、EP単体と比べて弾性率の高い材料であり、ガラス転移後のゴム状平坦域において、弾性率の顕著な増加が確認された。調製した複合材料は良好な形状回復率を示したが、一方で、形状固定率は低下した。これは、 T_g 前後における弾性率差が小さくなったためである。また、興味深いことに T_g よりも低温から形状回復が開始しており、樹脂単体とは異なる挙動を示した。これは、複合材料中のCF層が材料全体に対して高い弾性率を持ち、高温でもほとんど弾性率変化がないために、材料中で常に形状回復成分として振舞うためであると考えた。これらの結果を基に提案した力学モデルを用いて、CF/EP複合材料の形状記憶特性と比較を行った。

以上のように、本研究では、CF/形状記憶高分子複合材料の調製し、複合化したCFが形状記憶特性に与える影響について検討した。今後は、形状記憶特性に与えるCFの形状や繊維径の影響、繊維の配向や配列状態などについて検討することで、より高性能な形状記憶材料の設計が可能になると考えられる。

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費補助金 (科研費 JP17K05878, JP19K05613) の助成を受けて行われました。

参 考 文 献

- 1) M. Irie, "Development of shape memory polymer materials (in Japanese)", (2000), CMC books.
- 2) Y. Xie, Y. Meng, W. Wang, E. Zhang, J. Leng and Q. Pei, "Bistable and reconfigurable photonic crystals – electroactive shape memory polymer nanocomposite for ink - free rewritable paper", *Advanced Functional Materials*, vol.28, 1802430 (2018).
- 3) Z. Zhang, J. He, C. Xiao, L. Shen, J. Yang, Y. Wang and Z. Zhou, "Electrically/infrared actuated shape memory composites based on a bio-based polyester blend and graphene nanoplatelets and their excellent self-driven ability", *Journal of Materials Chemistry C*, vol.5, pp.4145-4158 (2017).
- 4) Y. Bai, J. Zhang and X. Chen, "A thermal-, water-, and near-infrared light-induced shape memory composite based on polyvinyl alcohol and polyaniline fibers", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol.10, pp.14017-14025 (2018).
- 5) K. Terada, "Carbon fiber reinforced thermoplastics – currently, applications and forecast", *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, vol.81, pp.485-488 (2015).
- 6) M. Fejos and J. Karger-Kocsis, "Shape memory performance of asymmetrically reinforced epoxy/carbon fibre fabric composites in flexure", *eXPRESS Polymer Letters*, vol.7, pp.528-534 (2013).
- 7) Z. Wang, J. Liu, J. Guo, X. Sun and L. Xu, "The study of thermal, mechanical and shape memory properties of chopped carbon fiber-reinforced tpi shape memory polymer composites", *Polymers*, vol.9, 594 (2017).
- 8) F. Li, F. Scarpa, X. Lan, L. Liu, Y. Liu and J. Leng, "Bending shape recovery of unidirectional carbon fiber reinforced epoxy-based shape memory polymer composites", *Composites Part A*, vol.116, pp.169-179 (2019).
- 9) Y. Liu, H. Du, L. Liu and J. Leng, "Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review", *Smart Materials and Structures*, vol.23, 023001 (2014).
- 10) X. Gong, L. Liu, Y. Liu and J. Leng, "An electrical-heating and self-sensing shape memory polymer composite incorporated with carbon fiber felt", *Smart Materials and Structures*, vol.25, 035036 (2016).
- 11) W. B. Song, L. Y. Wang and Z. D. Wang, "Synthesis and thermomechanical research of shape memory epoxy systems", *Materials Science and Engineering A*, vol.529, pp.29-34 (2011).
- 12) G. Liu, X. Ding, Y. Cao, Z. Zheng and Y. Peng, "Shape memory of hydrogen-bonded polymer network/poly (ethylene glycol) complexes", *Macromolecules*, vol.37, pp.2228-2232 (2004).
- 13) Y. Liu, C. Han, H. Tan and X. Du, "Thermal, mechanical and shape memory properties of shape memory epoxy resin", *Materials Science and Engineering A*, vol.527, pp.2510-2514 (2010).
- 14) J. Karger-Kocsis and S. Keki, "Review of progress in shape memory epoxies and their composites", *Polymers*, vol.10, 34 (2018).
- 15) A. Bandyopadhyay, R. K. Valavala, T. C. Clancy, K. E. Wise and G. M. Odegard, "Molecular modeling of crosslinked epoxy polymers: The effect of crosslink density on thermomechanical properties", *Polymer*, vol.52, pp.2445-2452 (2011).
- 16) K. F. Rogers, L. N. Phillips, D. M. Kingston-Lee, B. Yates, M. J. Overy, J. P. Sargent and B. A. McCalla, "The thermal expansion of carbon fibre-reinforced plastics", *Journal of Materials Science*, vol.12, pp.718-734 (1977).