

知识介绍

热致感应型形状记忆聚合物

喻春红 陈 强 沈 健

(南京大学表面和界面化学工程技术研究中心 江苏 210093)

摘要 本文介绍了热致感应型形状记忆聚合物的形状记忆原理, 数学模型, 影响因素, 种类以及近期的研究进展。

形状记忆聚合物(Shape Memory Polymer, SMP)是指具有初始形状, 经形变并固定之后, 可以通过加热等方法改变外部条件, 使其恢复初始形状的聚合物。它可以是均聚物也可以是相容性良好的共聚物或共混物。

形状记忆聚合物是继形状记忆合金在 20 世纪 60 年代取得很大进展后, 在 80 年代发展起来的又一新型形状记忆材料。世界上第一例 SMP 是由法国的煤化学公司于 1984 年开发成功的聚降冰片烯。此后, SMP 发展很快, 目前, 日本已有 4 种 SMP 拥有工业化应用的生产技术, 即聚降冰片烯^[1], 反式聚异戊二烯^[2], 苯乙烯-丁二烯共聚物^[3]和聚氨酯^[4, 5]。其他品种还有聚烯烃, 含氟树脂, 聚己酸内酯和聚酰胺等。与形状记忆合金相比, 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, 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, 所以近年内颇受关注。

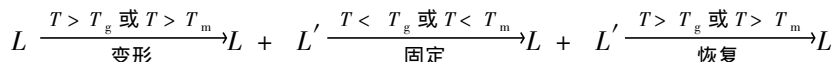
实现形状记忆功能的外部刺激条件有热能、光能、电能等物理因素以及酸碱度、相转变反应和螯合反应等化学因素^[6, 7]。根据其刺激条件不同可将 SMP 分为热致感应型、光致感应型和化学感应型等, 其中对热致感应型 SMP 的研究最为广泛。

热致感应型 SMP 是指在室温以上一定温度下变形并能在室温固定形变且长期存放, 当再升温至某一特定温度时, 又可以恢复原来形状的聚合物。现就其形状记忆原理、数学模型、影响因素、种类、用途及近期研究进展作简要论述。

1 热致感应型 SMP 的形状记忆原理

关于热致感应型 SMP 的形状记忆原理, 日本的石田正雄认为^[2], 这类高分子可看作两相结构, 即由记忆起始形状的固定相和随温度变化能可逆地固化和软化的可逆相组成。可逆相为物理交联结构, 如 T_m 较低的结晶态或 T_g 较低的玻璃态, 而固定相可分为物理交联结构(即 T_g 或 T_m 较高的一相在较低温时形成的分子缠绕)和化学交联结构, 以物理交联结构为固定相的称为热塑性 SMP, 以化学交联结构为固定相的称为热固性 SMP。

它们的形状记忆过程可简单表示为:



L 为样品原长, L' 为形变量。

它们的形状记忆原理可用图 1 和图 2 表示^[8]。以热固性 SMP 为例: 聚合物加热到 T_m 以上后, 冷却结晶得到初始态, 去掉外力后变形态在室温可长期存放, 当再次加热到 T_m 以上时分子链在熵弹性作用下发生自然卷曲从而发生形变恢复, 记忆一次形状。而热塑性 SMP 实质上是由 T_g 或 T_m 较高的相态 1 和 T_g 或 T_m 较低的相态 2 构成, 相态 1 在其转变温度下形成分子缠绕的物理交联结构, 从而也可发生熵弹性形变恢复初始形状。

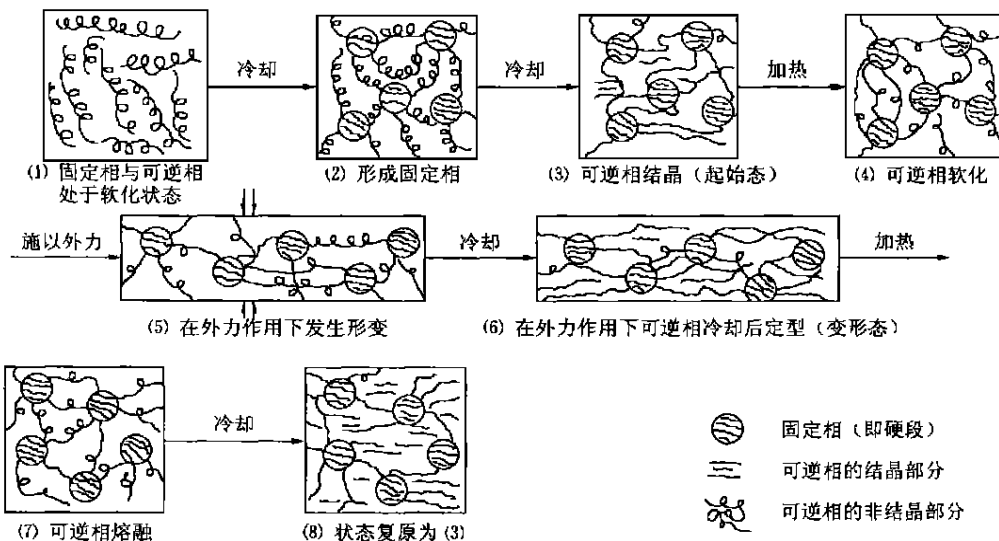


图 1 热塑性 SMP 的形状记忆示意图

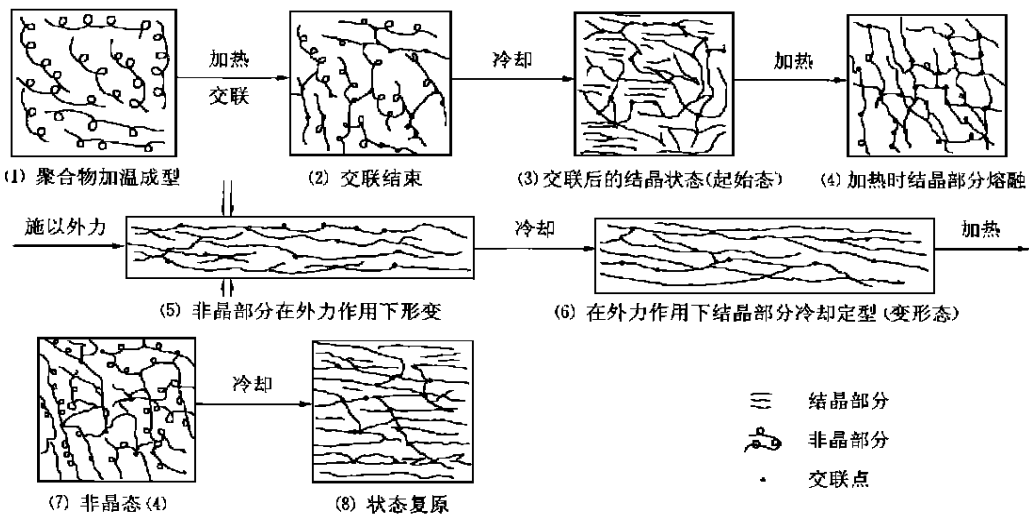


图 2 热固性 SMP 形状记忆示意模型

2 热致感应型 SMP 的数学模型

日本的山口^[9]认为, 形状记忆过程可以用高分子的粘弹力学模型来解释。处于橡胶态的

SMP 在外力 σ 作用下发生的形变 ε 包括 3 部分, 即瞬间形变率 ε_0 (相当于 A 部)、松弛形变率 ε_1 (相当于 B 部) 和蠕变形变率 ε_2 (相当于 C 部), 其中:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \sigma/E_0 + (\sigma/E_1)(1 - e^{-t/\lambda}) + b \lg(t/2 + 1)$$

E_0, E_1 分别表示杨氏模量和弹性模量, t 为外力作用时间, λ 为松弛时间, b 为蠕变常数。外力解除后, 已经固化的变形态受热时发生瞬间形变恢复率 ε_0 和蠕变形变恢复率 ε_2 。由于松弛形变恢复率 ε_1 为塑性形变, 其形变恢复率很小, 当加热至形状恢复温度时便发生形变恢复 ε_1' 。至此, 材料在宏观上恢复原状 (图 3)。

王诗任等人^[10]认为, 松弛形变率 ε_1 并非塑性形变, 其形变的恢复只是需要时间而已, 因此他们根据高分子理论又建立了一套形状记忆的数学模型。

他们认为高聚物的形状记忆行为实质上是高分子的粘弹力学行为。高分子的形变实际上是普弹形变 ε_{R_1} 、高弹形变 ε_{R_2} 、粘性流动形变 ε_{IR} 的叠加, 其中粘性流动形变是不可逆的塑性形变, 对于交联高分子, 由于交联抑制了分子间的相对滑移, 塑性形变很小, 几乎为 0。由于 $\varepsilon_{R_1}/\varepsilon_{R_2} \approx 0$, $\varepsilon_{IR}/\varepsilon_{R_2} \approx 0$, 所以交联高分子的形变为:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{R_1} + \varepsilon_{R_2} + \varepsilon_{IR} = \varepsilon_{R_2} = \varepsilon_{\infty} (1 - e^{-t/\tau})$$

当观察时间足够长时, t 远大于 τ (τ 为松弛时间), 则有: $\varepsilon_i \approx \varepsilon_{R_2} \approx \varepsilon_{\infty}$ 。

形状记忆高分子实际上是进行物理交联或化学交联的高分子, 当 $T > T_g$ 或 $T > T_m$ 时处于高弹态, 此时在外力作用下发生高弹形变, 以 E_0, E_m 分别表示室温及熔融态模量, 近似可得: $\sigma = E_m \varepsilon_{\infty}$ 。

把制品保持外力冷却到室温, 然后去除外力, 制品将产生一定的回缩形变 ε' , 由胡克定律可得: $\varepsilon' = \sigma/E_0 = E_m \varepsilon_{\infty}/E_0 = (E_m/E_0) \varepsilon_{\infty}$, 令 $A = E_0/E_m$, 有: $\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}/A$, 则总形变中能固定的形变为: $\varepsilon_a = \varepsilon_i - \varepsilon' = \varepsilon_{\infty} - (\varepsilon_{\infty}/A) = (1 - A^{-1}) \varepsilon_{\infty}$ 。

形状固定率 ε_f 是评价形状记忆高分子的一个重要指标, 其大小可表示如下:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_a / \varepsilon_{\infty} = 1 - A^{-1}$$

形状恢复率 R_f 是评价形状记忆高分子的关键指标, 一般来说 R_f 应为 95%~100%, 由前面推导可得: $R_f = (\varepsilon_a - \varepsilon_{IR}) / \varepsilon_a = 1 - \varepsilon_{IR} / \varepsilon_a$ 。

对于交联高分子来说, 分子链在外力作用下相对滑移不容易, 但塑性形变还是存在的; 对热塑性高分子, 其物理交联不可能非常完善, 因此塑性形变不可能为零, 只是非常小。令 $a = \varepsilon_{IR} / \varepsilon_i$, 则 $a < 5\%$, 从而有: $R_f = 1 - [a \varepsilon_a / \varepsilon_{\infty} (1 - A^{-1})] \approx 1 - a$ 。

形变恢复速度 v_r 用来表征形状记忆速度的快慢, 对于非晶形高聚物, v_r 只与链段的松弛因子有关, 对于结晶高聚物还与晶区的熔融行为等因素有关, 假设晶片很均匀, 熔融速度够快, 则: $v_r = 1/\tau = E/\eta$ 。

η 是高弹性形变中链段相对迁移时内摩擦力大小的量度, 高分子链内或链间相互作用越

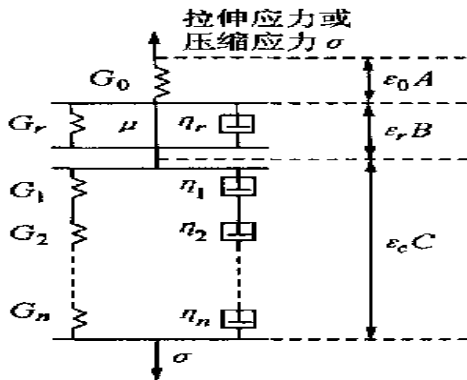


图 3 SMP 的力学模型

C 为理想弹簧常数, η 为理想粘壶的粘性系数

大, η 就越大, E 代表的是高分子链抵抗外力作用, 自发趋于卷曲状态的回缩力。

形状记忆高分子的形状记忆过程实质上是橡胶熵弹性的恢复过程, 其记忆精度和恢复速度取决于恢复应力的的大小, 发生形状恢复时, 其 $\sigma - \varepsilon$ 近似符合胡克定律, 即:

$$\sigma = E\varepsilon \approx 3G\varepsilon = 3RT/M_c$$

其中, ρ 为密度, M_c 为交联点间分子量, R 为常量, T 为恢复温度。 M_c 越小, 交联度越大, 则 σ 越大, 温度越高, σ 也越大。

3 影响形状记忆功能的因素

据李凤奎等人^[11]报道, 嵌段聚酯聚氨酯要具有形状记忆功能, 聚二醇软段的分子量必须超过一定分子量即临界分子量才具有形状记忆功能, 该值为软段产生橡胶熵弹性所需的临界分子量, 同时硬段含量也必须超过一定值。

软段的组成和分子量影响形状记忆温度的大小, 硬段结构则控制 SMP 的形状固定和形状恢复, 但对形状记忆温度的影响不大, 通过使用不同组成和分子量大小的软段可以得到具有不同形状记忆温度的 SMP。

对于嵌段 SMP, 分子聚集态呈微区分相, 硬链段聚集成微晶, 分散在软链段形成的连续相中。微晶具有一定尺寸, 当尺寸过大时, 影响软链段的形状记忆和恢复, 太小又起不到物理交联点的作用。链段的规整度较大, 相分离较好, 有利于形状记忆。无定形态嵌段聚合物不发生微相分离, 不具有形状记忆功能。

对于固定相为化学交联点的 SMP, 交联度的大小同样是影响形状记忆功能的重要因素。以往的杜仲胶(反式聚异戊二烯)由于结晶度较高, 所得线型聚合物硬度太大, 故长期以来只被用作硬质材料(如高尔夫球), 应用范围十分有限。后经过硫化交联得到热弹性以至橡胶型材料。经研究不同交联度的杜仲胶的 DSC 及拉伸曲线发现, 低交联度杜仲胶具有形状记忆功能, 当继续交联达到临界交联度时, 形成非晶型网络高分子, 临界记忆温度消失, 不具有形状记忆功能^[12-14]。

要改善 SMP 的形状记忆功能, 可以从以上几个方面进行分子设计, 得到符合要求的形状记忆材料。

4 热致形状记忆聚合物的种类

4.1 聚降冰片烯

聚降冰片烯是最早发现的一种 SMP, 它是由乙烯和环戊烯催化制得的降冰片烯通过开环聚合得到的双键和五元环交替结合的无定形聚合物^[1], 日本的杰昂公司首先发现其具有形状记忆功能并投入市场, 其平均分子量在 300 万以上, 比普通塑料高 100 倍, 玻璃化转变温度为 35℃, 固定相为高分子链的缠结点, 可逆相为玻璃态, 具有超高分子结构。

聚降冰片烯分子内没有极性官能团和交联结构, 可通过压延、挤出、注射、真空成型等工艺加工成型, 但由于分子量太高, 加工较困难。

4.2 反式聚异戊二烯

反式聚异戊二烯在 1988 年由日本可乐丽公司开发成功^[2]。它立构规整紧密, 容易结晶, 结晶时会形成一种球形的超结晶结构, 具有高度的链规整性, 以用硫磺或过氧化物交联的得到的网络结构为固定相, 以能进行熔化和结晶可逆变化的部分结晶相为可逆相。未经硫化的反

式聚异戊二烯是典型的硬性结晶高分子,而当交联度过高超过临界值时,硫化网络被固定在不规则橡胶态,是一类橡胶制品,故两者都不具有形状记忆功能。在低交联度下,DTA 曲线上残留 35℃的结晶熔融峰,在室温中保持约 40%的结晶度,局部并存高次结构,成为形状记忆材料。

在熔点以下,以物理交联点和化学交联点分隔的链段平均分子量小于产生橡胶熵弹性所需的临界分子量,故不出现橡胶熵弹性而呈现强韧的弹性;但在熔点以上,结晶全部熔化,物理交联点消失,仅存化学交联点,使交联点间链段长度增加,超过橡胶熵弹性临界分子量,呈现橡胶弹性。反式聚异戊二烯正是通过这种橡胶弹性变化实现形状记忆功能^[15]。

4.3 苯乙烯-丁二烯共聚物

苯乙烯-丁二烯共聚物由日本旭化成公司于 1988 年开发成功。以高熔点(120℃)的聚苯乙烯(PS)结晶部分为固定相,可逆相为低熔点(60℃)的聚丁二烯(PB)结晶部分^[3],当温度高于 PB 的熔点而低于 PS 的熔点时,PB 结晶熔化,PS 仍处于玻璃态起结点作用,PS 结点间的 PB 链段超过橡胶熵弹性链段长度因而具有形状恢复功能。

该共聚物形状恢复速度快,常温时形状的自然回复极小,具有良好的耐酸碱性和着色性,易溶于甲苯等溶剂形成无色透明的粘稠溶液,便于涂布和流延加工,且粘度可调。

4.4 交联聚烯烃

通过辐照或在聚烯烃中添加交联剂,使聚烯烃产生交联,减小结晶度,可制造热恢复性形状记忆材料,它在软化点具有橡胶的特性。交联后大分子链间交联成网,若交联度适宜,则在其结晶相的熔点,即聚集态的软化点时,链间分子可无序运动,链单元柔性卷曲,链段能自由内旋转,表现出类似橡胶的高弹态,在外力作用下,卷曲链段沿外力方向舒展开来,材料因拉伸而变形,淬火后链段运动因结晶而被冻结,材料硬化定型,当再次加热到熔点时,势能减小,链段运动恢复,材料又恢复原状,完成一次形状记忆过程。

烯烃与适量的醋酸乙烯共聚,可降低烯烃的结晶能力,使韧性增加,再通过适当辐射和化学交联,也可使其具有形状记忆特性。

4.5 聚氨酯

一般聚氨酯由低玻璃化转变温度的软段和高玻璃化转变温度的硬段组成,作为硬段的氨基甲酸酯链段聚集体由于其分子间强的氢键力的作用,因而具有较高的 T_g ,而软段一般由线形脂肪族聚醚或聚酯组成,其 T_g 很低,由于聚氨酯分子结构的异同性,产生分子间的相分离,而利用两相间玻璃化温度的差别使大分子聚集体在一定温度下具有形状记忆功能成为可能。

作为形状记忆材料,软段区结晶和高于室温的熔点^[16]以及硬段微区的形成是必要的。以往人们研究聚氨酯嵌段共聚物侧重于其热塑性弹性行为,尽量避免软段区结晶,这样的共聚物是不具有形状记忆功能的。要得到形状记忆聚氨酯材料,软段区应具有良好的结晶性。软段分子量较低时不结晶,只有分子量超过某一临界值,软段结晶度迅速增加,然后趋于平缓。因此聚氨酯软段的分子量必须超过这一临界值,才能具有形状记忆功能。聚氨酯具有形状记忆功能的另一个必要条件是硬段聚集成微区起物理交联点的作用。尽管软段有较大的分子量,但若聚氨酯中硬段含量高于一定值时,仍可聚集成微区并形成较为完善的物理交联网络,在此临界值以下,难以形成完善的物理交联网络,因此不具有形状记忆特征。

日本三菱重工最早开发出聚氨酯形状记忆材料^[4],通过调节组分种类、含量和比例,可获得具有不同临界记忆温度的聚氨酯材料。 T_g 可根据需要在 -30℃~70℃ 范围内变化,若将 T_g 设定在室温范围,则制成室温形状记忆聚氨酯,它与一般 SMP 相比具有玻璃化转变温度便

于调节,在室温形状记忆功能好的优点。此外,这种 SMP 在力学性能、湿气渗透性、热膨胀性能、阻尼性能和光学性能等方面都有独到之处^[17]。

5 热致形状记忆聚合物的用途

形状记忆聚合物是一类新型功能材料,它在工程技术、医疗卫生以及日常生活中具有巨大的应用潜力。

5.1 异径管接头材料^[10,12]

如图 4 所示,以略小于连接的小管外径的尺寸作为接头内径加工好接头,然后加热软化扩孔,把需要连接的管子插入接头后,再加热恢复接合。

5.2 火灾报警器^[12]

如图 5 所示,将 SMP 固定在金属底座上,加热拉伸后冷却定型,置于一装有报警器的电路中,平时电路断开,发生火灾时,温度升高,SMP 恢复原状,电路连通,报警器鸣响。

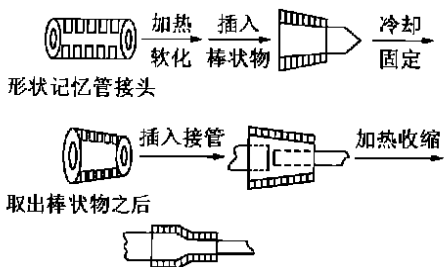


图 4 SMP 作为不同直径管子接头的示意图

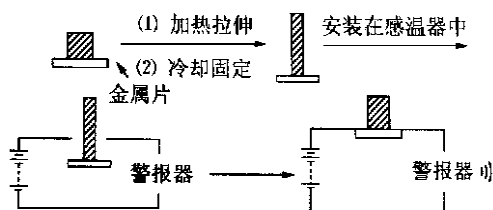


图 5 形状记忆聚合物火灾报警器

5.3 包装材料^[12]

利用形状记忆高分子材料可制成热收缩膜应用于包装领域,如对产品的紧缩包装等。用形状记忆高分子材料制作容器外包层时,为便于印刷,可先将其成型为筒状,加热使其变形为容易印刷的扁平状,冷却固化后印刷,然后加热扩大管径套在容器上,最后进行加热,使其在无外力作用下恢复初始形状从而紧贴于容器上。

5.4 其他

由于聚氨酯独特的湿气渗透性^[17],当它被用做布料时,在室温以下可以保暖,室温以上又可透湿气,并且无论冷热都可防水,所以可做尿布、运动服等。聚氨酯 SMP 的 $\text{tg } \delta$ 值与人的皮肤非常接近,作为人体接触和植入材料时,人会感到光滑而舒适。另外,利用其阻尼性质可做鞋底、保护装置和阻尼材料,利用其折射系数的变化则可做温度感应器。

SMP 还有许多其他用途,如将 SMP 做成汽车保险杠和外壳,在碰撞变形后,只须喷浇热水便可恢复原状。它还可用作防止泄漏的嵌缝材料、玩具、医用固定材料、紧固铆钉以及自动开闭阀门等。

6 结语

形状记忆聚合物的前景广阔,但它与普通塑料相比,成本较高,加工性能也较差,实现通用化难度较大。另外,多数 SMP 形状恢复力小,恢复速度较慢,恢复精度低,重复记忆效果不够理想,机械强度和化学耐久性还不够好,因此,利用分子设计和材料改性技术,优化其形状记忆功能,提高其综合性能,是今后 SMP 研究和发展的关键。

(下转第 18 页)

生进行爱国主义教育。基地通过组织学生参加假期社会实践,使他们通过耳闻目睹,全面深刻了解祖国,增强对祖国、对人民高度负责的责任感和使命感。基地还通过“大学生综合素质工程”改革德育评估体系,设立进步奖学金,进行学术讲座,开展化学实验竞赛、演讲赛、辩论赛、报告会、座谈会等促进学生综合素质提高。基地十分注意培育富有南开特色、催人奋进的校风,营造良好的育人环境,经常对学生进行文明修养、公德道德的教育,通过开展丰富多彩的校园文化,创造文明校园活动,开展文明宿舍、文明教室、文明实验室、文明班级、文明个人的评比活动等,实现对学生思想观念、思维方法、精神状态、道德情操、理想抱负、价值取向和行为方式的塑造。

4.4 重视基础知识传授和基础课建设,注重教学方法与手段改革

南开大学化学系一贯重视基础知识的传授和基础课的建设,在基地建设,我们保持这一优良传统,通过优化基础课教师队伍结构,鼓励资深教授和博导、院士领衔主讲基础课(84岁高龄的申泮文院士仍在主讲无机化学课,成为典范),建立老中青相结合的主讲教师梯队,出台优惠基础课主讲教师的政策;建立课程档案,编写配套教材,规范讲课—辅导—答疑—整套完整的教学环节,开展教学方法研究,创建示范、名牌课程,深化教学内容和课程体系改革,使基础课教学质量稳步上升,培养的学生基础扎实,知识面宽。

基地还十分重视教学方法和手段的改革,研制和开发了多部计算机辅助教学课件。申泮文院士主持研制的CAI课件“元素周期系”获国家教委一等奖,通过近50所大学使用反映效果很好。有机化学CAI课件获国家级成果二等奖;无机化学模拟实验CAI课件获学校一等奖,以上课件均已由高等教育出版社正式出版。目前,还有化学原理、核化学、普通化学远程教学课程、无机化学教学平台、结构化学等一些课件正在制作中,这些软件的开发和使用,加速了化学基地教学技术和手段的现代化,在改革教学方法和提高整体教学水平中发挥了重大作用。

(上接第38页)

参 考 文 献

- 1 杉木克己. *プラスチック ケス エージ*, 1989, 35(6): 168
- 2 石田正雄. *配管技術*, 1989, 31(8): 112
- 3 唐牛正夫. *材料技術*, 1989, 7(6): 12
- 4 林俊一. *プラスチック ケス*, 1989, 40(7): 66
- 5 Matthew h Naitove. *Plastics Technology*, 1991, 37(2): 70
- 6 杜仕国. *功能材料*, 1995, 26(2): 107
- 7 Ishihara K. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1983, 4(5): 327
- 8 张福强. *高分子通报*, 1993, 1: 34
- 9 山口章三郎. *化学工業*, 1983, 34(10): 58
- 10 王诗任, 徐修成, 过梅丽. *高分子材料*, 1997, 3: 44
- 11 李凤奎, 张贤, 侯建安, 等. *高分子学报*, 1996, 4: 462
- 12 潘道成. *化学世界*, 1990, 12: 534
- 13 严瑞芳. *化学通报*, 1991, 1: 1
- 14 付玉成. *高分子材料科学与工程*, 1992, 4: 123
- 15 黄汉生. *化工新型材料*, 1988, 8: 31
- 16 Tashisada Takahashi. *J Appl Poly Sci*, 1996, 60: 1061
- 17 Shunichi Hayashi, Satoru Kondo. *Plastics Engineering*, 1995, 2: 29