

特约来稿

有机小分子杂化聚降冰片烯 形状记忆性能的研究

逢见光,杨晓东,薛海恩,李洪春*
(西安航天动力研究所,陕西 西安 710100)

摘要:以聚降冰片烯(PNB)为研究对象,研究增塑剂(塑分T和环保芳烃油)和有机小分子(微晶蜡、淀粉和碱木质素)对PNB形状记忆性能的影响。结果表明:添加环保芳烃油的PNB玻璃化温度在室温(20℃)附近,塑分T对PNB的玻璃化温度影响不大,有利于PNB在室温下的形变固定;在玻璃化温度起始温度下拉伸时,几种填充PNB均出现屈服现象,且呈现硬而韧的应力-应变特征;几种填充PNB均具有优良的传统形状记忆性能,形状固定率在98%以上,形状恢复率在70%以上,其可逆塑性形状记忆性能低于传统形状记忆性能,可逆塑性形状固定率为49%~77%;微晶蜡杂化PNB具有优异的形状记忆性能。

关键词:聚降冰片烯;增塑剂;有机小分子;杂化;形状记忆性能
中图分类号:TQ231.2
文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)01-0003-07
DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.01.0003



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

形状记忆聚合物(SMP)是一类可以固定一个或多个临时形状,随后在合适的外界刺激下恢复初始形状的刺激-响应材料。与仅能在特定形状之间进行改变的形状改变聚合物(SCP)不同,SMP在记忆循环中的临时形状取决于外界条件和受力情况,具有独特的可设计性^[1-4]。近年来,SMP愈发受到人们的关注。在基础研究方面,国内外学者发现了双向记忆效应和多形状记忆效应,并提出了相应的解释机理^[5-8]。本工作以聚降冰片烯(PNB)为研究对象,研究不同增塑剂和有机小分子对PNB形状记忆性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

PNB,奥地利Startech公司产品;塑分T,德国莱茵化学公司产品;环保芳烃油(TDAE)和淀粉,市售品;80#微晶蜡,河北省东光县东盛蜂蜡厂产

品;碱木质素(芳香性高聚物),新沂市飞皇区化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方
Tab. 1 Test formula

试样编号	基体(100份)	增塑剂(15份)	有机小分子(5份)
PNB-T	PNB	塑分T	
PNB-0	PNB	环保芳烃油	
PNB-1	PNB	环保芳烃油	微晶蜡
PNB-2	PNB	环保芳烃油	淀粉
PNB-3	PNB	环保芳烃油	碱木质素

1.3 主要设备和仪器

Rheomix3000S型哈克转矩流变仪,德国哈克公司产品;XLB型平板硫化机,青岛亚东机械集团有限公司产品;GT-7016型裁样机,高铁科技股份有限公司产品;HD-10型橡胶厚度计,上海化工机

作者简介:逢见光(1992—),男,山东诸城人,西安航天动力研究所工程师,青岛科技大学在职硕士研究生,主要从事非金属密封设计与工艺相关工作。

*通信联系人(1710370807@qq.com)

引用本文:逢见光,杨晓东,薛海恩,等.有机小分子杂化聚降冰片烯形状记忆性能的研究[J].橡胶工业,2021,68(1):3-9.

Citation: PANG Jianguang, YANG Xiaodong, XUE Haien, et al. Shape Memory Performance of Organic Small Molecule Hybrid PNB[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(1): 3-9.

械设备有限公司产品;Z005型万能电子拉力机,德国Zwick公司产品;DSC204F1型差式扫描量热(DSC)仪和DMA242型动态粘弹谱仪,德国耐驰公司产品;Q800型动态力学分析(DMA)仪,美国TA公司产品。

1.4 试样制备

在起始温度为125 °C、容量为60 mL、转子转速为50 r·min⁻¹的哈克转矩流变仪中加入PNB、增塑剂和有机小分子,混炼12 min,混合物停放10 h后在平板硫化机上于170 °C下预热1 min,然后在170 °C/10 MPa下热压3 min,再在室温/10 MPa下冷压6 min,制得试片(1 mm厚)。

1.5 测试分析

1.5.1 DSC分析

采用DSC仪进行DSC曲线测试,扫描温度为-40~150 °C,升温速率为10 °C·min⁻¹。

1.5.2 拉伸性能

采用万能电子拉伸试验机进行应力-应变曲线测试,拉伸速率为50 mm·min⁻¹,测试温度为玻璃化温度起始温度和室温。

1.5.3 动态力学性能

采用动态粘弹谱仪进行储能模量-温度曲线测试,采用双悬臂变形模式,频率为1 Hz,扫描温度为-40~150 °C,升温速率为3 °C·min⁻¹。

1.5.4 形状记忆性能

采用DMA仪进行形状记忆性能测试,采用拉伸模式。

1.5.4.1 传统形状记忆性能

将温度调至试样玻璃化温度以上(65 °C)稳定5 min。对试样施加1 mN的预应力,长度标记为 ε_p ;以50%·min⁻¹的应变速率使试样应变达到50%,长度标记为 ε_{load} ;以10 °C·min⁻¹的降温速率将试样温度降至-15 °C,撤去外力,恒温5 min,试样的长度标记为 ε ;以10 °C·min⁻¹的升温速率将试样温度升至65 °C,恒温30 min,试样的长度标记为 ε_{rec} 。

PNB的传统形状固定率(R_f)和形状恢复率(R_r)计算公式如下:

$$R_f = (\varepsilon - \varepsilon_p) / (\varepsilon_{load} - \varepsilon_p) \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = (\varepsilon_{load} - \varepsilon_{rec}) / (\varepsilon_{load} - \varepsilon_p) \times 100\% \quad (2)$$

1.5.4.2 可逆塑性形状记忆性能

将温度调至试样玻璃化温度起始温度并稳定5 min。对试样施加1 mN的预应力,长度标记为 ε'_p ;施加一定外力,使试样应变达到35%,长度标

记为 ε'_{load} ;撤去外力,恒温30 min,试样的长度标记为 ε' ;以10 °C·min⁻¹的升温速率将试样温度升高到65 °C,恒温30 min,试样的长度标记为 ε'_{rec} 。

PNB的可逆塑性形状固定率(R'_f)和形状恢复率(R'_r)计算公式如下:

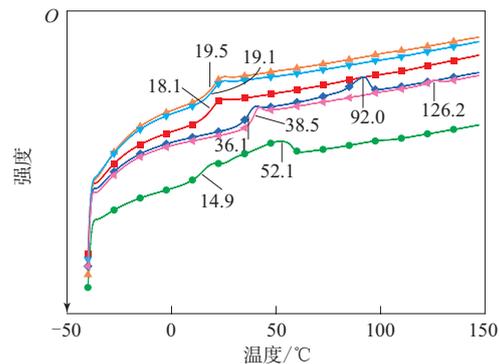
$$R'_f = (\varepsilon' - \varepsilon'_p) / (\varepsilon'_{load} - \varepsilon'_p) \times 100\% \quad (3)$$

$$R'_r = (\varepsilon'_{load} - \varepsilon'_{rec}) / (\varepsilon'_{load} - \varepsilon'_p) \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

有机小分子杂化PNB的DSC曲线如图1所示。



试样编号: ◆—PNB-T; ■—PNB-0; ●—PNB-1; ▲—PNB-2;
▼—PNB-3; ▲—PNB。

图1 有机小分子杂化PNB的DSC曲线

Fig. 1 DSC curve of organic small molecule hybrid PNB

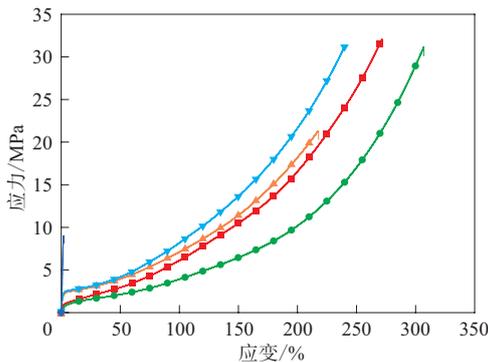
从图1可以看出:PNB的玻璃化温度为38.5 °C,且在126.2 °C时有微小熔融峰,说明PNB不易结晶或结晶不完善;PNB-0,PNB-2和PNB-3的玻璃化温度较接近,分别为18.1,19.5和19.1 °C,且无熔融峰,说明少量环保芳烃油起增塑作用,削弱了聚合物分子间的次价键,使分子链的间距增大,自由体积增大,从而增加了聚合物分子链的移动性,降低了PNB的玻璃化温度和结晶能力,而PNB-2和PNB-3中分别添加了少量有机小分子淀粉和碱木质素,其玻璃化温度较PNB-0略有提高,说明淀粉和碱木质素对PNB的玻璃化温度有一定影响;PNB-1玻璃化温度为14.9 °C,比PNB-0低,说明添加的微晶蜡与芳烃油相似,同样起增塑作用,使聚合物分子链更易移动,玻璃化温度更低;由于添加微晶蜡易结晶,所以PNB-1在52.1 °C有明显的熔融峰;PNB-T的玻璃化温度为36.1 °C,比PNB的略低,说明添加塑分T作为PNB的专用增塑剂,可以明显改善PNB的加工性能,且对PNB的玻

璃化温度的影响较小,同时在92.0 °C存在塑分T的结晶熔融峰;塑分T的使用解决了PNB不易成型的问题,可以在不明显改变PNB玻璃化温度的情况下改善其加工性能。

玻璃化温度起始温度可作为形状记忆材料的形变固定温度,因此可取玻璃化温度起始温度作为形变温度(PNB-T, PNB-0, PNB-1, PNB-2和PNB-3的玻璃化温度起始温度分别为30, 15, 10, 16和16 °C)来进行PNB形状记忆研究。

2.2 拉伸性能

有机小分子杂化PNB在室温(20 °C)下的应力-应变曲线如图2所示。



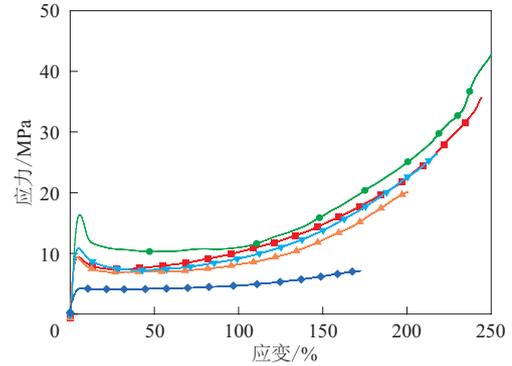
试样编号: ◆—PNB-T; ■—PNB-0; ●—PNB-1; ▲—PNB-2; ▼—PNB-3。

图2 有机小分子杂化PNB在室温下的应力-应变曲线
Fig. 2 Stress-strain curve of organic small molecule hybrid PNB at room temperature

从图2可以看出,由于拉伸温度超过PNB-0, PNB-1, PNB-2和PNB-3的玻璃化温度,所以这4种PNB处于高弹态,分子链易于运动,模量较小,拉伸强度和拉伸伸长率大,具有软而韧的应力-应变特征。其中,PNB-1中的微晶蜡起增塑作用,其拉伸伸长率比PNB-0大,而模量更小;PNB-2的拉伸强度和拉伸伸长率明显比PNB-0, PNB-1和PNB-3小,这是因为PNB-2中的淀粉主要起补强作用,其极易团聚,与PNB基体不相容,一定程度上阻碍聚合物分子链的运动,因此PNB-2的模量较PNB-0和PNB-1大;PNB-3中的碱木质素与淀粉相似,主要起补强作用,但碱木质素比淀粉更易分散,所以PNB-3的模量与PNB-2基本相当,但拉伸强度和拉伸伸长率较大;PNB-T的玻璃化温度高于室温,因此室温下拉伸呈硬而脆的应力-应变特征,其拉伸强度和拉伸伸长率较小,拉伸性能较差。

拉伸强度和模量较大有利于形状记忆材料的形变固定,而拉伸伸长率较大可以为形状记忆材料提供较大的恢复应变,提高形变恢复率。

有机小分子杂化PNB在玻璃化起始温度下的应力-应变曲线如图3所示。



注同图2。

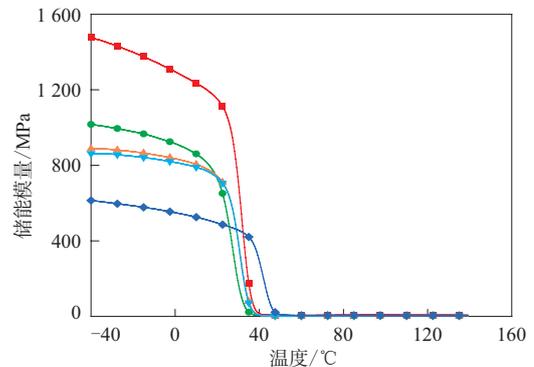
图3 有机小分子杂化PNB在玻璃化起始温度下的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curve of organic small molecule hybrid PNB at starting temperature of glass transition

从图3可以看出,5种填充PNB在玻璃化起始温度下拉伸时发生强迫高弹形变,出现屈服现象,之后未出现细颈,呈现硬而韧的应力-应变特征。其中,PNB-1的弹性模量、屈服应力、拉伸强度和拉伸伸长率均较大,表明其断裂能高、韧性好,在其玻璃化起始温度下可作为优良形状记忆材料。

2.3 动态力学性能

有机小分子杂化PNB的储能模量-温度曲线如图4所示。



注同图2。

图4 有机小分子杂化PNB的储能模量-温度曲线
Fig. 4 Storage modulus-temperature curve of organic small molecule hybrid PNB

从图4可以看出,当温度低于玻璃化温度时,5种填充PNB均具有较大的储能模量,0℃下的储能模量从大到小的排序为:PNB-0,PNB-1,PNB-2,PNB-3,PNB-T。当温度升高时,5种填充PNB的储能模量在较窄的温度范围内降低2—3个数量级,这对PNB的形状记忆性能非常有利,一般来

说,储能模量存在2个及以上数量级变化的材料才具有形状记忆性能。

2.4 形状记忆性能

2.4.1 传统形状记忆性能

有机小分子杂化PNB的传统形状记忆定量循环曲线如图5所示。

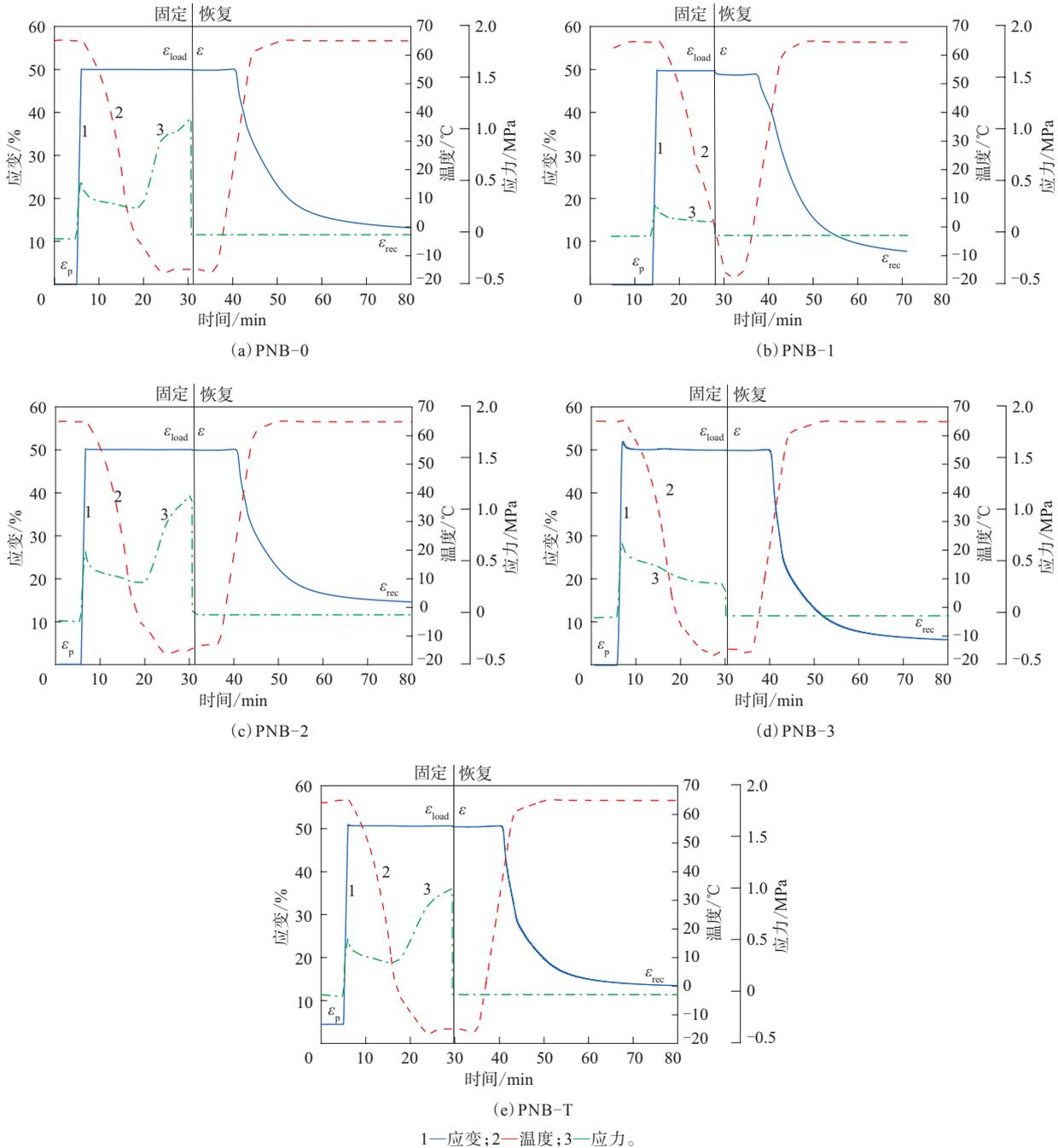


图5 有机小分子杂化PNB的传统形状记忆定量循环曲线

Fig. 5 Traditional shape memory quantitative cycle curve of organic small molecule hybrid PNB

从图5可以看出,5种填充PNB的传统形状记忆曲线基本相同,在达到50%应变且撤去外力后,应变基本保持不变,并且加热升温至65 °C时,形变在30 min内基本可以恢复。由公式(1)和(2)计算的5种填充PNB的 R_f 和 R_r 如表2所示。

表2 有机小分子杂化PNB的 R_f 和 R_r

Tab. 2 R_f and R_r of organic small molecule hybrid PNB %

试样编号	R_f	R_r
PNB-0	99.67	73.79
PNB-1	98.49	84.63
PNB-2	99.79	71.24
PNB-3	99.80	88.26
PNB-T	99.46	80.48

由表2可知,5种填充PNB均具有优异的形状固定性能, R_f 均在98%以上,形变可完全固定,且 R_r 也较大,加热可基本恢复原有形状。5种填充PNB的 R_r 从大到小的排序为:PNB-3,PNB-1,PNB-T,PNB-0,PNB-2,表明碱木质素杂化PNB在升温过程中能量利用率较高,高温链段几乎完全运动而恢复形状,具有优异的形状恢复性能^[9-10]。

为了更直观表现5种填充PNB的形状记忆性能,观察并拍摄其在70 °C水域中的恢复过程,结果如图6所示。

先在0 °C水域中将PNB扭成麻花状,固定10 min,然后撤去外力,基本观察不到PNB明显的形

状变化,然后将其在70 °C水中加热恢复。发现5种填充PNB均可以在放入水后的3 s内扭曲全部打开,并在2 min内完全恢复原有形状,这进一步证明5种填充PNB均有较大的 R_f 和 R_r ,即具有优异的形状记忆性能。

2.4.2 可逆塑性形状记忆性能

有机小分子杂化PNB的可逆塑性形状记忆定量循环曲线如图7所示。通过公式(3)和(4)计算的5种填充PNB的 R_f' 和 R_r' 如表3所示。

从图7和表3可以看出,相较于传统形状记忆性能,5种填充PNB的可逆塑性形状记忆性能有所下降。PNB在玻璃化温度起始温度下发生强迫高弹形变,撤去外力后发生回缩,使PNB的 R_f' 减小。其中,PNB-1具有较大的 R_f' ,可能是因为其中的微晶蜡起增塑作用,削弱了聚合物分子链间的作用力,使分子链可以较快运动并储存能量。PNB的 R_f' 小于 R_f ,这是因为65 °C拉伸过程中由于蠕变和应力松弛,聚合物链段发生部分重排。5种填充PNB的 R_r' 从大到小的排序为:PNB-0,PNB-3,PNB-T,PNB-1,PNB-2。分析认为,由于淀粉自身的团聚结合作用,在恢复过程中可能阻碍聚合物分子链运动,因此淀粉杂化PNB的 R_r' 较小;仅添加芳烃油的PNB在升温过程中链段运动更自由,更易恢复,具有较好的形状恢复性能^[11]。

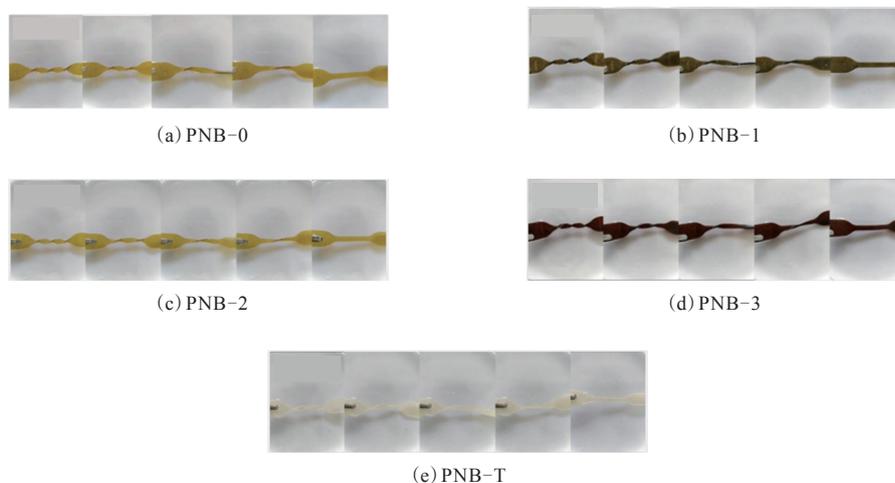


图6 有机小分子杂化PNB在70 °C水中的形状记忆恢复照片

Fig. 6 Shape memory recovery photo of organic small molecule hybrid PNB in 70 °C water

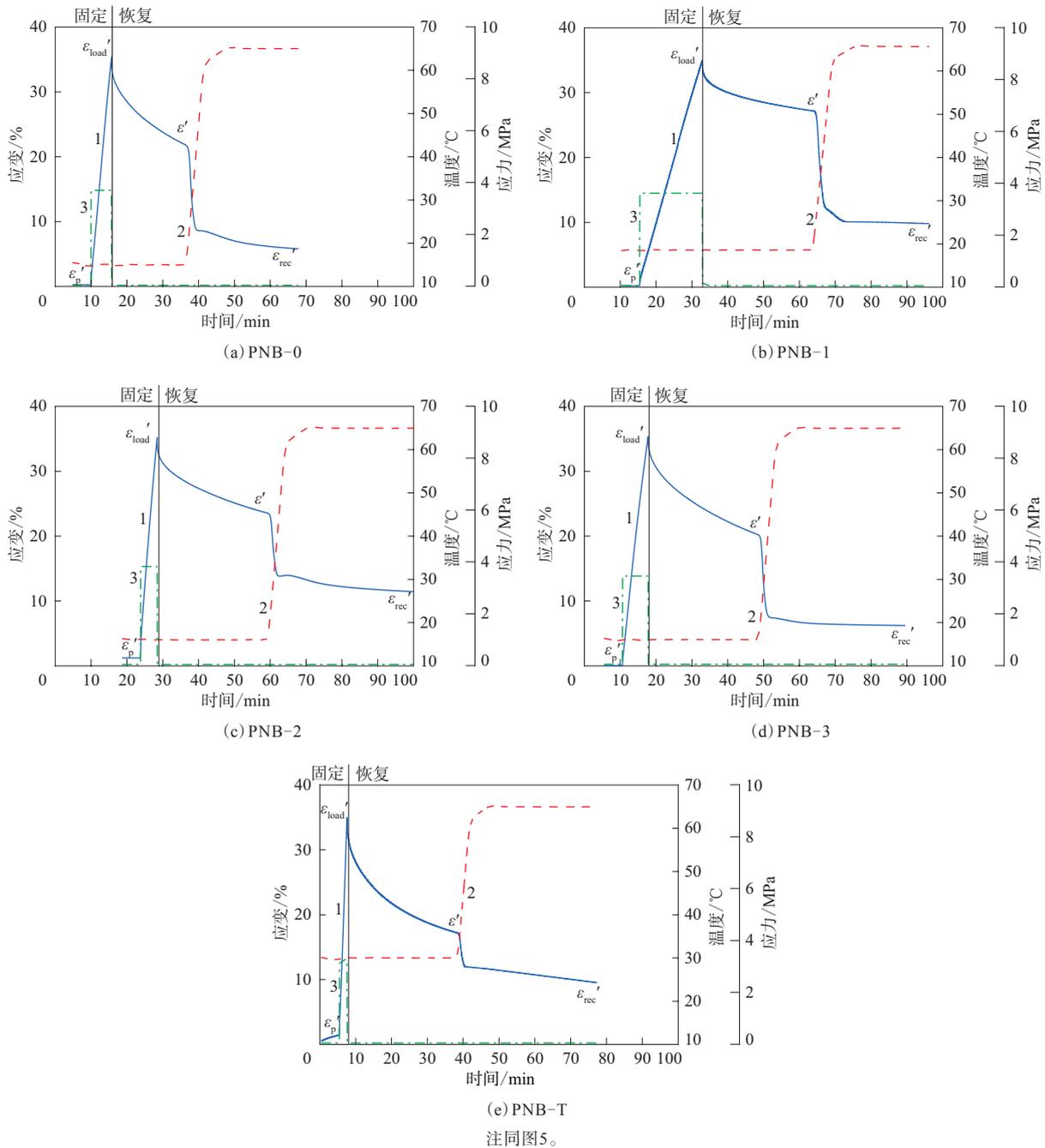


图7 有机小分子杂化PNB的可逆塑性形状记忆定量循环曲线

Fig. 7 Reversible shape memory quantitative cycle curve of organic small molecule hybrid PNB

表3 有机小分子杂化PNB的 R_f' 和 R_r' Tab. 3 R_f' and R_r' of organic small molecule hybrid PNB %

试样编号	R_f'	R_r'
PNB-0	61.43	83.47
PNB-1	76.47	72.11
PNB-2	65.10	70.14
PNB-3	55.74	82.79
PNB-T	49.10	76.42

3 结论

(1) 添加芳烃油后,PNB的玻璃化温度下降约20 °C,更接近室温,有利于可逆塑性形状记忆,淀粉和碱木质素对PNB的玻璃化温度影响较小,微晶蜡使PNB的玻璃化温度进一步降低,塑分T可以改善PNB的加工性能,且不易降低其玻璃化温度,

有利于形状记忆性能。

(2) 室温 (20 °C) 下, 添加塑分 T 的 PNB 呈现硬而脆的应力-应变特征, 添加芳烃油的 PNB 呈现软而韧的应力-应变特征。在玻璃化温度起始温度拉伸时, 5 种填充 PNB 均发生强迫高弹形变, 出现屈服点, 形变后未出现细颈现象, 呈现硬而韧的应力-应变特征。

(3) 5 种填充 PNB 均具有良好的传统形状记忆性能, R_f 均在 98% 以上, R_r 均在 70% 以上。5 种填充 PNB 可逆塑性形状记忆性能低于传统形状记忆性能, R_f' 为 49%~77%, R_r' 小于 R_r 。微晶蜡杂化 PNB 具有优异的形状记忆性能。

参考文献:

- [1] Lendlein A, Kelch S, Kratz K, et al. Shape-memory Polymers[J]. Encyclopedia of Materials Science & Technology, 2010, 33 (40) : 251-251.
- [2] Liu C, Qin H, Mather P T. Review of Progress in Shape-memory Polymers[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17: 1543-1558.
- [3] Tao X. Recent Advances in Polymer Shape Memory[J]. Polymer, 2011, 52 (22) : 4985-5000.
- [4] Xu H X, Yu C J, Wang S D. Deformable, and Shape-memorizing Micro-optics[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23 (26) : 3364-3364.
- [5] Satomitsu Imai, Kosei Sakurai. An Actuator of Two-way Behavior by Using Two Kinds of Shape Memory Polymers with Different T_g s[J]. Precision Engineering, 2013, 37 (3) : 572-579.
- [6] Li J J, Rodgers William R, Xie T. Semi-crystalline Two-way Shape Memory Elastomer[J]. 2011, 52 (23) : 5320-5325.
- [7] Xiao L P, Wei M, Zhan M Q, et al. Novel Triple-shape PCU/PPDO Interpenetrating Polymer Networks Constructed by Self-complementary Quadruple Hydrogen Bonding and Covalent Bonding[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5 (7) : 2231-2241.
- [8] Luo X F, Mather P T. Triple-shape Polymeric Composites (TSPCs)[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20 (16) : 2649-2656.
- [9] 肖雅, 曲明, 史新妍. 聚降冰片烯/聚乳酸共混物形状记忆效应的研究[J]. 高分子学报, 2018 (3) : 402-409.
- [10] 肖雅, 曲明, 史新妍. PNB/PLA 共混物的形状记忆性能研究[C]. 中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会摘要集. 成都: 中国化学会, 2017: MP068.
- [11] 张茂林, 季行行, 史新妍. 聚降冰片烯可逆塑性形状记忆关键影响因素的研究[J]. 高分子学报, 2019 (9) : 949-956.

收稿日期: 2020-07-16

Shape Memory Performance of Organic Small Molecule Hybrid PNB

PANG Jianguang, YANG Xiaodong, XUE Haien, LI Hongchun

(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: Polynorbornene (PNB) was used to study the effects of plasticizers [plastic T and treaded distillate aromatic extract (TDAE)] and organic small molecules (microcrystalline wax, starch and alkali lignin) on the shape memory performance of PNB. The results showed that the glass transition temperature of PNB with TDAE was around room temperature (20 °C), the plastic T had little effect on the glass transition temperature of PNB, which was beneficial to the deformation fixation of PNB at room temperature. When stretched at the initial temperature of glass transition temperature, all of the filled PNB showed yield behavior and exhibited hard and tough stress-strain characteristics. All of the filled PNB had excellent traditional shape memory performance, the shape fixation rate was more than 98% and the shape recovery rate was more than 70%. The reversible plastic shape memory performance of PNB was lower than traditional shape memory performance level, and the reversible plastic shape fixation rate was 49%~77%. The microcrystalline wax hybrid PNB had excellent shape memory performance.

Key words: polynorbornene; plasticizer; organic small molecule; hybrid; shape memory performance