

结晶行为对无定型/结晶聚合物共混体系形状记忆性能影响的研究进展

郑 宇¹, 李 颖², 沈佳斌^{1*}, 郭少云^{1*}

(1. 高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所, 成都 610065;

2. 四川大学华西医院老年医学中心, 成都 610041)

摘要:形状记忆聚合物因其具有质轻、低耗、形变量大、回复率高、形状可调、刺激方式多样等众多优点而受到广泛关注。相较于其它类型的形状记忆聚合物而言,共混型形状记忆聚合物的制备则更为简单方便。目前最常见的共混型形状记忆材料是无定型/结晶聚合物体系,其中结晶聚合物的结晶行为是影响整个体系形状记忆性能的关键。本文结合了该领域的研究现状,就结晶度、晶体尺寸以及晶体取向对共混体系形状记忆性能影响的研究进展进行了综述。

关键词:形状记忆聚合物; 聚合物共混; 结晶度; 晶体尺寸; 晶体取向

形状记忆材料作为智能材料的一大分支,是指能够响应外界环境变化的刺激(如温度、电磁场、pH 值、光和应力场等),通过改变其物理或化学性质回复到初始设定形状的一类材料^[1]。自 20 世纪 60 年代发现形状记忆合金以来,形状记忆材料的研究已经取得了巨大的进展,尤其是形状记忆聚合物更是如今学界的研究热点^[2]。相较于形状记忆合金和形状记忆陶瓷而言,形状记忆聚合物具有质轻、低耗、易加工、高的形状固定率、高的形状回复率和可调的开关温度等众多优点^[3~8]。目前,形状记忆聚合物已广泛应用于医疗设备^[9~10]、包装^[11]、传感器^[12]、以及航空航天^[13~14]等众多领域。

按照形状回复原理,形状记忆聚合物可大致分为热致型^[15]、光致型^[16]、电致型^[17]和化学感应型^[18]等几类,其中热致型形状记忆材料因其具有形变控制方法简单、制备容易且应用广泛等优点,成为了目前形状记忆高分子材料研究和开发领域中比较活跃的一类。目前,热致型形状记忆材料结构主要分为两大类:一是聚合物网络结构,如化学交联结构或结晶-非晶共聚物所形成的物理交联结构^[19~21];另一类则是聚合物共混体系^[22, 23]。图 1 是热致型形状记忆材料的结构示意图^[24]。

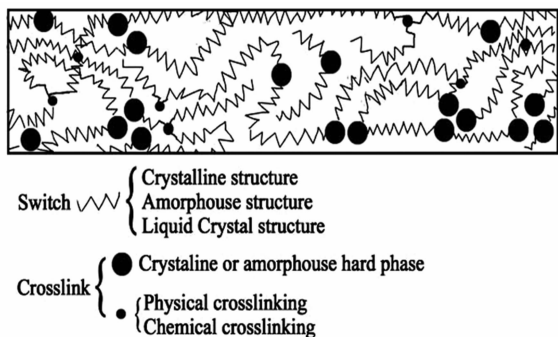


图 1 热致型形状记忆材料的结构示意图

Figure 1 The structural scheme of thermal shape memory materials

建立在聚合物网络结构上的形状记忆材料,其形状记忆机理一般可以通过共聚物软段和硬段的共同作用来解释:在此机理中,两相分离是必要条件。其中,硬段作为分散相充当交联点,软段则作为基体相充当连接交联点的桥梁而形成网络结构^[25, 26]。这些成熟的形状记忆机理为设计聚合物网络结构以实现

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.02.002

收稿:2014-06-28;修回:2014-09-17;

基金项目:国家自然科学基金(51203097, 51227802),西华大学特种材料及制备技术省高校重点实验室开放课题(szjj2014-063);

* 通讯联系人, E-mail: shenjb@scu.edu.cn; nic7702@scu.edu.cn.

形状记忆性能提供了理论基础。较常用的形状记忆材料的构筑方法主要有交联^[27]、共聚^[28]和分子自组装^[29,30]等。但这些方法都存在着生产工艺复杂、效率不高、表征困难等缺点。相较之下,简单的聚合物共混则为形状记忆材料的构筑提供了一种更加方便的途径。目前,通过共混构筑热致型形状记忆材料最典型的方法就是将无定型聚合物和结晶聚合物进行共混以实现形状记忆性能,如聚偏氟乙烯(PVDF)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[31]、PVDF/聚醋酸乙烯酯(PVAc)^[31]和聚乳酸(PLA)/PVAc^[31,32]等共混体系。

对于固定相为晶态,可逆相为非晶态的形状记忆聚合物共混体系而言,其分散相的晶体结构对体系的形状记忆性能必然有着至关重要的影响。本文便将针对结晶度、晶体尺寸以及晶体取向这三个因素对共混型形状记忆材料的形状记忆性能的影响进行综述。

1 共混型形状记忆材料的工作机理和评测方法

对无定型聚合物和结晶聚合物共混所得的形状记忆材料而言,其中结晶相是相似于共聚物中硬段的作用,作为物理交联点而充当固定相,固定材料的临时形状和初始形状;无定型相则相似于共聚物中软段的作用,连接物理交联点以构筑整个物理交联网络来充当可逆相,在外界条件刺激作用下发生变形和回复。其工作机理^[33]如图 2 所示:

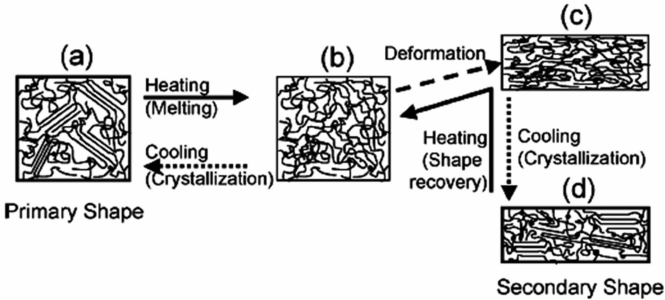


图 2 无定型/结晶聚合物共混物的热致形状记忆机理
Figure 2 The thermal shape memory mechanism of amorphous/crystalline polymer blends

共混型形状记忆材料大多都属于热致型,其刺激方式简单,主要是根据材料分散相的玻璃化温度和固定相的熔点来调节开关温度从而实现刺激。以无定型/结晶共混形状记忆材料为例,其一般的形状记忆循环过程如下:(1)升温至材料熔点以上至 T_{trans} (开关温度)使体系中的结晶部分进入熔融态;(2)在 T_{trans} 条件下施加外力作用使材料变形得到临时形状(ϵ_m);(3)在保持外力作用不变的条件下迅速降温至熔点以下,分散相发生结晶以限制材料的弹性回复来固定临时形状;(4)撤掉外力作用,材料因为一部分内应力的释放也会发生一定的弹性回复,这时将得到最后的临时形状(ϵ_u);(5)再次升温至 T_{trans} ,材料在内应力作用下发生弹性回复至初始形状(ϵ_p)。

遵照形状记忆材料的实际运作过程,一般采用热机械循环测试来获得一个材料的形状记忆性能,并将测试数据绘制为 3-D 图像,如图 3 所示^[34]。

根据图像和测试结果可以计算出对于形状记忆材料而言最重要的两个参数即形状固定率(R_f)和形状回复率(R_r)。其中,形状固定率反映了材料保持临时形状的能力;而形状回复率则代表材料回复至初始形状的能力。计算公式如下:

$$R_f = \frac{\epsilon_u}{\epsilon_m} \tag{1}$$

$$\tag{2}$$

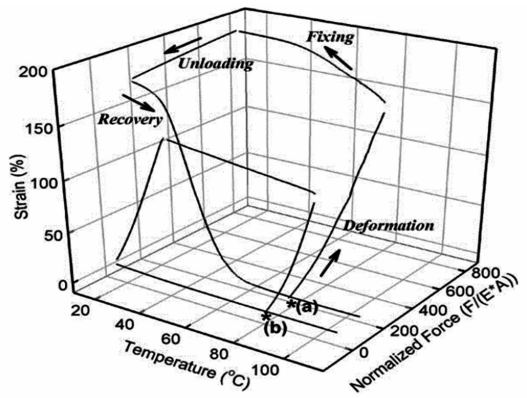


图 3 形状记忆循环 3-D 图像

Figure 3 3-D plot of the shape memory cycles

2 结晶度的影响

对于具备形状记忆性能 of 无定型/结晶聚合物共混体系而言,临时形状的固定是靠结晶相来抑制无定型相的链段运动和应力释放来实现的。固定相在临时形状时呈现晶态,相较于呈无定型态的可逆相具有更大的模量,从而抑制材料内应力的释放,达到固定临时形状的效果^[35]。很明显的,结晶度的增大能提高固定相的模量,从而更好地实现临时形状的固定。但与此同时,结晶度的增大也会导致形变过程中晶体受到的破坏增多,而这种破坏往往是不可逆的,这便会导致形状回复率的降低。另外,材料从临时形状回复到初始形状的驱动力是材料在形变过程中产生的内应力或储能^[36],而可逆相的减少会使得驱动力变小,因此也会导致形状回复率下降。

Eiji 等^[37]将热塑性聚氨酯(TPU)和聚氧化乙烯(PEO)共混并通过调控两相组分比制得了共混型形状记忆材料。如图 4 所示,测试不同组分比样品的形状固定率和形状回复率后可以发现,相较于纯 PU,加入 30% 的 PEO,就可使体系的形状固定率上升至 80% 左右,并且随着 PEO 组分的增多而持续增大,这是由于具有高结晶度的 PEO 起到了对体系临时形状的固定作用。但与此同时,可逆相组分的减少又使得材料的回复率有所下降。

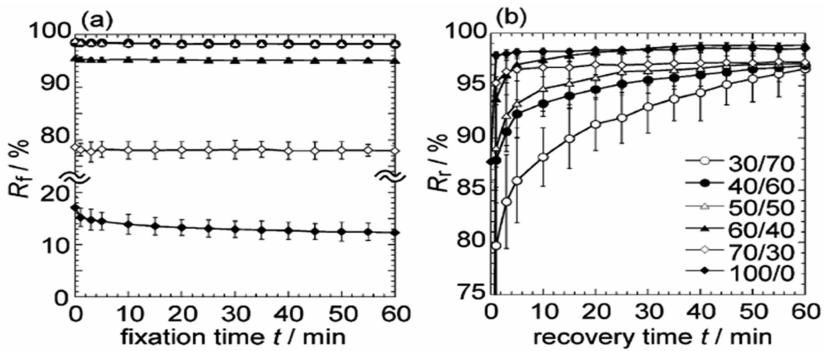


图 4 组分比对 PU/PEO 共混体系形状固定率和形状回复率的影响

Figure 4 Dependence of the R_f and R_r on the compositions of PU/PEO blends

Zhang 等^[38]对聚己内酯(PCL)和聚苯乙烯-丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物(SBS)共混物的形状记忆性能进行研究后也发现了相似的规律。如图 5 所示,随着结晶性聚合物 PCL 含量的增加,材料的形状固定率逐渐增大,并当其含量超过 30%(wt)后趋于稳定。而当 PCL 含量超过 50%(wt)后,材料的形状回复率开始迅速下降。由此看出,当 PCL 含量介于 30~50%(wt)时,共混样可以同时具有高的形状固定率

和形状回复率。

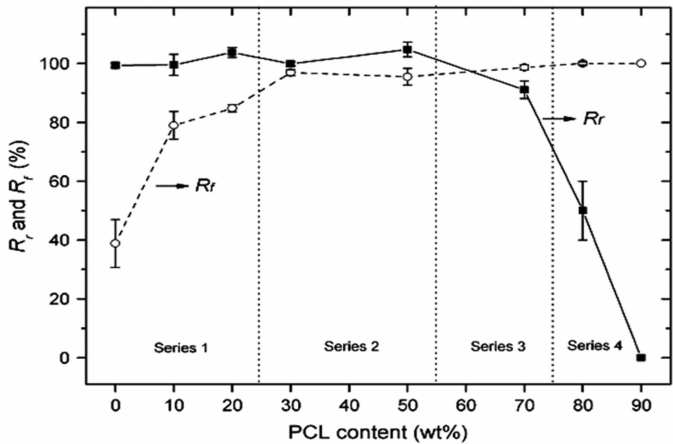


图 5 PCL/SBS 共混体系形状记忆性能
Figure 5 Shape memory properties of PCL/SBS blends

以 PCL 含量为 50%(wt)的体系为例,其形状回复率接近 100%,形状固定率也在 90%以上。将处于临时形状的样品置于 70℃热水中,可以发现在 10s 内便可以从临时形状回复到初始形状(如图 6 所示)。

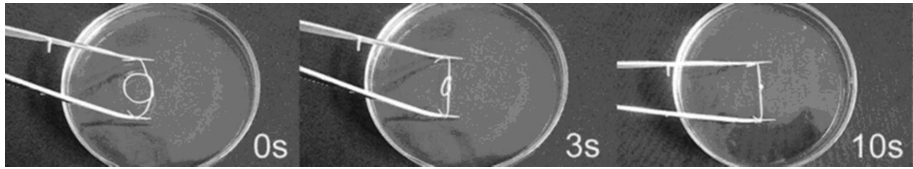


图 6 PCL/SBS(50/50, wt/wt)体系的形状记忆回复过程
Figure 6 The recovery progress of PCL/SBS (50/50, wt/wt) blend

Cha 等^[39]通过将无定型的聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)和微结晶的乙交酯丙交酯共聚物(PLCL)共混后发现,两者在共混过程中由于微晶区域发生缠结使得体系的整体结晶度增大,实现了无定型态向结晶态的转变,这不仅有利于增大固定相模量,同时也利于物理交联网络的形成。结果显示(如图 7 所示),当两相组分为 50/50(wt/wt)时,体系具有最高的结晶度以及最大的形状固定率和回复率。对该体系的形状记忆性能进行测试发现,其开关温度为 37℃。由于 PLCL 和 PLGA 均具有良好生物相容性,这为其在人体内的相关应用提供了可能。

3 晶体尺寸对形状记忆性能的影响

共混型形状记忆材料以晶相作为固定相可以很大程度地保证高的形状固定率,但同时对材料的形状回复率也有很大影响。结晶分散相晶粒尺寸的增大会使得材料在形状记忆循环使用过程中晶体结构受到的破坏增大,而这种破坏往往是不可逆的,这就会使得材料的形状回复率降低;但如果分散相的晶体尺寸过小,体系无法形成良好的物理交联网络,这又无法有效限制分散相分子链的相互滑移,这也会造成不可逆变形的增大,因而分散相结晶尺寸对材料的形状记忆性能也有着重要的影响^[40~41]。

You 等^[42]研究了 PVDF/丙烯酸酯类共聚物(ACR)组分为 50/50(wt/wt)的共混体系淬火后在不同温度下退火所得样品的形状记忆性能。如图 8 所示,随着退火温度的升高,材料的形状固定率逐渐增大,而形状回复率则先升高后下降。因此,根据退火温度对形状回复率的影响,可以分为三个阶段:上升区、峰值区和下降区。PVDF 在这三个阶段对应的结晶形貌也显示于图 8 中。可以看到,随着退火温度的升高,晶体尺寸逐渐增大,因而材料在临时形状时固定相拥有更高的模量;另一方面,小晶粒也可起到

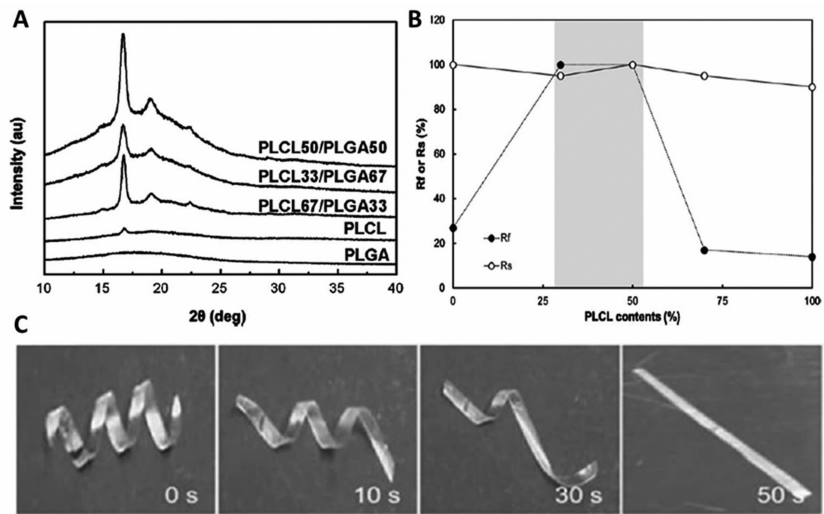


图 7 PLCL/PLGA 共混样的(A)XRD 曲线;(B)形状固定率和回复率;(C)37℃时的形状记忆回复过程
Figure 7 (A) XRD images; (B) R_f and R_r ; (C) recovery progress at 37℃ of PLCL/PLGA blends

物理交联点的作用。因此,材料的形状固定率和回复率均有不同程度的增加。但是,继续升高退火温度将使晶体尺寸进一步增大,这将加大其对无定型组分链段运动的限制作用,从而导致材料的形状回复率出现大幅降低。由此看出,选择适当的晶体尺寸有利于同时获得较高的形状固定率和回复率。

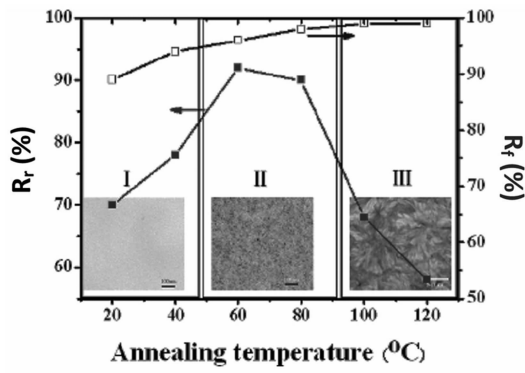


图 8 PVDF/ACR (50/50, wt/wt)体系不同退火温度处理后的形状固定率、回复率以及 TEM 照片
Figure 8 R_f , R_r and TEM images of PVDF/ACR (50/50, wt/wt) blends annealed at different temperatures

4 晶体取向的影响

除了结晶度和晶体尺寸会对无定型/结晶聚合物形状记忆材料的形状固定率和形状回复率有着重要影响外,晶体取向也被认为是影响材料形状记忆性能的关键因素。

Baer 等^[43]利用多层共挤出技术制备了 TPU/PCL 交替层状材料。该技术的最大特点是可以方便的通过材料层数和总层厚的调控,改变单层的厚度且最低可至数十纳米^[44]。研究发现,通过构筑这种特殊的受限层空间,晶体逐渐从无规取向朝平行于层界面方向取向发展^[45, 46]。如图 9 是具有不同 PCL 层厚的层状试样的广角 X 射线衍射图,可以看到,当层厚度降低至 400nm 以下时,PCL 晶体的取向度得以大幅度提高。显然,这将使得材料在临时形状时固定相的模量增大,从而提高了材料的形状固定率(见图 10)。

此外,You 等^[47]研究了 PVDF/ACR 共混体系中 PVDF 含量变化对其晶体的取向以及整个体系形状记忆性能的影响。研究发现(如图 11 所示),当 PVDF 组分低于 30%(wt)时,PVDF 晶粒间距离较远,

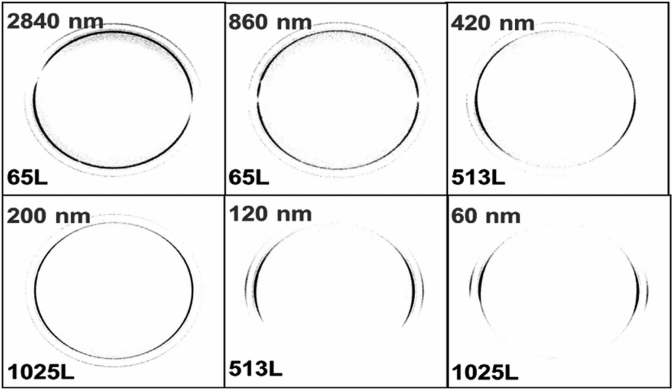


图 9 TPU/PCL 交替多层试样的广角 X 射线衍射图

Figure 9 WAXS patterns of TPU/PCL multilayered specimens

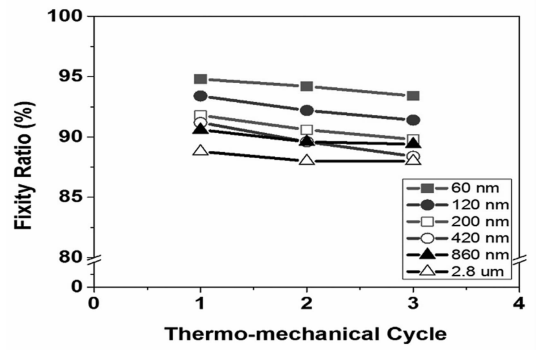


图 10 PCL 单层厚度对 TPU/PCL 交替多层材料形状固定率的影响

Figure 10 Influence of the thickness of a PCL layer on the R_f of TPU/PCL multilayered specimens

且晶粒间缚结分子较少^[48],导致外界应力无法从无定型的基体相传导至晶相,故晶体取向度小;随着 PVDF 含量的增加,晶粒间的缚结分子随之增多,因而在外力作用下 PVDF 晶体的取向度大幅提高^[49,50]。形状记忆性能测试结果显示,PVDF 含量从 50%(wt)增至 80%(wt),形状回复率则从 90%降至了 75%。

5 结语

综上所述,分散相结晶行为对共混型形状记忆材料的影响主要体现在以下几个方面:(1) 结晶度的增大有利于体系物理交联网络的形成和临时形状的固定,可以同时提高形状固定率和回复率。但结晶度过高会引起形状记忆循环过程中晶体受到的不可逆形变增大以及无定型区链段运动受限,从而导致材料的形状记忆性能变差。结晶度以能形成稳定的物理交联网络为好,物理交联点数目即晶体密度不宜过大;(2) 较小的晶体尺寸不利于物理交联网络的形成和临时形状的固定,但晶体尺寸过大将限制无定型区链段的运动,导致形状回复率降低,晶体尺寸以能充当稳定的物理交联点为好;(3) 晶体取向度的增加可明显增大临时形状时固定相的模量,从而提高体系的形状固定率,但晶体在取向过程也伴随着一定的晶体破坏以及晶型转变,这都会增加体系的不可逆形变,使得形状回复率降低。

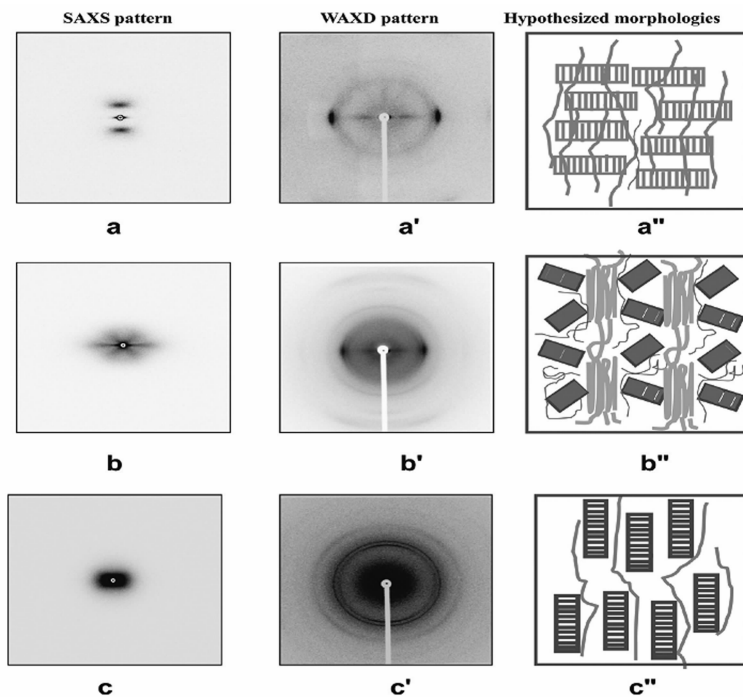


图 11 PVDF/ACR 共混体系小角和广角 X 射线衍射图及晶体取向示意图

a. PVDF 含量大于 80%(wt); b. PVDF 含量介于 30 至 80%(wt)之间; c. PVDF 含量小于 30%(wt)

Figure 11 SAXS, WAXD and hypothesized morphologies of PVDF/ACR blends with PVDF compositions;

a. more than 80%(wt); (b) between 30 and 80wt%; (c) less than 30wt%

参考文献:

- [1] Sun L, Huang W M, Ding Z, Zhao Y, Wang C C, Purnawali H, Tang C. Materials & Design, 2012, (33): 577~640.
- [2] 朱光明. 形状记忆聚合物及其应用, 北京: 化学工业出版社, 2002; 26~45.
- [3] M Kohl, Dittmann D, E Quandt, B Winzek. Sensors and Actuators A-Physical, 2000, (83): 214~219.
- [4] Hyashi S. Int Prog Urethanes, 1993, (6): 90~115.
- [5] Rousseau I A. Polym Eng Sci, 2008, (48): 2075~2089.
- [6] Yang J H, Chun B C, Chung Y C, Cho J H. Polymer, 2003, (44): 3251~3258.
- [7] Hu J L, Ji F L, Wong Y W. Polym Int, 2005, (54): 600~605.
- [8] Xie T, Rousseau I A. Polymer, 2009, (50): 1852~1856.
- [9] Lendlein A, Langer R. Science, 2002, (96): 1673~1676.
- [10] Metcalfe A, Desfaits A C, Salazkin I, Yahia L, Sokolowski W M, Raymond J. Biomaterials, 2003, (24): 491~497.
- [11] Charlesby A. Atomic radiation and polymers, New York: Pergamon Press; 1960: 198.
- [12] Leng J, Lu H, Liu Y, Du S. Nanosensors and microsystems for bio-systems, San Diego, CA, United States, vol. 6931; 2008: 693109.
- [13] Jin Z X, Pramoda K P, Xu G Q, Goh S H. Chem Phys Lett, 2001, (337): 43~47.
- [14] Hu J L, Ding X M, Tao X M. J China Textile Univ, 2002, (19): 89~93.
- [15] Lendlein A, Kelch S. Angew Chem Int Ed, 2002, (41): 2034~2057.
- [16] Lendlein A, Jiang H, Junger O, Langer R. Nature, 2005, (434): 879~882.
- [17] Lua H, Liang F, Yao Y, Gou J, Hui D. Composites; Part B, 2014, (59): 191~195.
- [18] Han X J, Dong Z Q, Fan M M, Liu Y, Li J H, Wang Y F, Yuan Q J, Li B J, Zhang S. Macromol Rapid Commun, 2012, (33): 1055~1060.
- [19] Zhu G, Liang G, Xu Q. J Appl Polym Sci, 2003, (90): 1589~1595.
- [20] Lee K M, Knight P T, Chung T, Mather P T. Macromolecules, 2008, (41): 4730~4738.

- [21] Peng Ping, Wen shou Wang, Xue si Chen, Xia bin Jing. *Biomacromolecules*, 2005, (6): 587~592.
- [22] Li S, Lu L, Zeng W. *J Appl Polym Sci*, 2009, (112): 3341~3346.
- [23] Lee B S, Chun B C, Chung Y C, Sul K I, Cho J W. *Macromolecules*, 2001, (34): 6431~6437.
- [24] Qing hao Meng, Jin lian Hu. *Composites; Part A*, 2009, (40): 1661~1672.
- [25] Behl M, Lendlein A. *Mater Today*, 2007, (10): 20~28.
- [26] Lendlein A, Kelch S. *Angew Chem*, 2002, (41): 2034~2057.
- [27] Sayena Rezanejad, Mehrdad Kokabi. *European Polymer Journal*, 2007, (43): 2856~2865.
- [28] Liu C, Chun S B, Mather P T, Zheng L, Haley E H, Coughlin E B. *Macromolecules*, 2002, (35): 9868~74.
- [29] Cao Y P, Guan Y, Du J, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, (12): 29~57.
- [30] Liu G Q, Ding X B, Peng X Y. *Macromolecules*, 2004, (37): 228~232.
- [31] Liu C, Qin H, Mather P T. *J Mater Chem*, 2007, (17): 1543~1558.
- [32] Liu C, Mather P T. *Proceedings of the annual technical conference-society of plastics engineers*, 61st, vol. 2. Brookfield, CT, USA: Society of Plastics Engineers;2003: 1962~1966.
- [33] Liu C, Qin H, Mather P T. *J Mater Chem*, 2007, (17): 1543~1558.
- [34] Ingrid A, Rousseau P, Mather T. *J Am Chem Soc*, 2003, (125): 15300~15301.
- [35] Sun L, Huang W M. *Soft Matter*, 2010, 6,(18): 4403~4406.
- [36] Huang W M, Ding Z, Wang C C, Wei J, Zhao Y, Purnawali H. *Mater Today*, 2010, (13): 54~61.
- [37] Eiji Kurahashi, Hideki Sugimoto, Eiji Nakanishi, Kenji Nagata, Katsuhiro Inomata. *Soft Matter*, 2012, (8): 496~503.
- [38] Zhang H, Wang H T, Zhong W, Du Q G. *Polymer*, 2009, (50): 1596~1601.
- [39] Cha K J, Lih E, Choi J, Joung Y K, Ahn D J, Han D K. *Macromol Biosci*, 2014, (14): 667~678.
- [40] Hiss R, Hobeika S, Lynn C, Strobl G. *Macromolecules*, 1999, (32): 4390~4403.
- [41] Fua Q, Menb Y, Strobl G. *Polymer*, 2003, (44): 1927~1933.
- [42] You J, Fu H, Dong W, Zhao L, Cao X, Li Y. *Appl Mater Interfaces*, 2012, (4): 4825~4831.
- [43] Du J, Armstrong S R, Baer E. *Polymer*, 2013, (54): 5399~5407.
- [44] Ji S Z, Yin K Z, Mackey M, Brister A, Ponting M, Baer E. *Optic Eng*, 2013, (52): 112105-1-112105-13.
- [45] Wang H, Keum J K, Hiltner A, Baer E, Freeman B, Rozanski A, Galeski A. *Science*, 2009, (323): 757~760.
- [46] Armstrong S R, Du J, Baer E. *Polymer*, 2014, (55): 626~631.
- [47] You J, Dong W, Zhao L, Cao X, Qiu J, Sheng W, Li Y. *J Phys Chem B*, 2012, (116): 1256~1264.
- [48] Nitt K Ha, Takayanagi M. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1999, (37): 357~368.
- [49] Luo H, Huang Y, Wang D. *Polymer*, 2013, (54): 4710~4718.
- [50] Steinmann W, Walter S, Seide G, Gries T, Roth G, Schubnell M. *J Appl Polym Sci*, 2011, (120): 21~35.

Recent Progress in Studies of the Influence of Crystalline Behaviors on Shape Memory Properties of Amorphous/Crystalline Polymer Blends

ZHENG Yu¹, LI Ying², SHEN Jia-bin^{1*}, GUO Shao-yun^{1*}

(1. *Polymer Research Institute of Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China;*

2. *The Center of Gerontology and Geriatrics, West China Hospital of Sichuan University, Chengdu 610041, China*)

Abstract: Shape memory polymers (SMPs) have attracted extensive attention because they have several advantages: light; low cost; highly recoverable deformation; high shape fixity ratio; designable structure and diverse stimulus ways, etc. Compared with other methods, polymer blending is believed to be more convenient for fabricating SMPs. For amorphous/crystalline polymer blends, the crystalline behavior is the key to the shape memory performances. Based on the current research status in this area, this paper presents a review of the influence of the crystallinity, crystal size and crystal orientation on shape memory properties of polymer blends.

Key words: Shape memory; Blend; Crystallinity; Crystal size; Crystal orientation