

• 研究论文 •

丁腈羟型聚氨酯弹性体的分子结构设计与其电机械性能研究

李德龙¹, 康继航¹, 田双飞¹, 张洪¹, 许诗琪¹, 熊璐璐¹, 崔旭东^{1,2*}, 王锋^{1*}, 黄炎昊^{1*}

(1. 重庆交通大学材料科学与工程学院, 重庆 400074; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要: 本文对端羟基聚丁二烯丙烯腈液态橡胶(丁腈羟, HTBN)进行端基化改性, 合成带不同光活性端官能团的遥爪型丁腈羟(HTBN)预聚物, 并最终通过光固化制备了不同分子链结构的丁腈羟型聚氨酯(BNPU)介电弹性体。研究表明, 随着前驱体 HTBN 分子链长度的增加, 固化交联后 BNPU 弹性体的线性链缠结网络密度增加, 使得弹性体的模量(Y)和断裂伸长率(E_B)分别最高增加到 1.89 MPa 与 112.26%, 同时使弹性体的玻璃化转变温度(T_g)降低。根据活性封端基团的不同, 采用季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)封端的 HTBN 预聚物, 光固化后的 BNPU 弹性体内部形成较大体积位阻的局部交联区域, 可使 BNPU 弹性体的 T_g 升高, 热分解速率降低, 同时相分离导致的界面极化增强, 从而进一步提升弹性体介电性能; 使 BNPU 弹性体样品在 10^3 Hz 频率下介电常数(ϵ')最高达到 807, 介电损耗保持在 1 以下。最终局部大位阻交联结构和一定量的氰基结构可协同赋予 BNPU 弹性体优异的综合电机械性能, 克服了纯聚氨酯和高交联度丁腈橡胶模量大、易击穿的问题。

关键词: 丁腈羟; 聚氨酯弹性体; 分子结构; 局部交联; 介电性能

Molecular Structure Design and the Electromechanical Properties of Hydroxyl Terminal Butyl Nitrile Based Polyurethane Elastomer

LI De-long¹, KANG Ji-hang¹, TIAN Shuang-fei¹, ZHANG Hong¹, XU Shi-qi¹, XIONG Lu-lu¹,
CUI Xu-dong^{1,2*}, WANG Feng^{1*}, HUANG Yan-hao^{1*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: In this work, the hydroxyl-terminated polybutadiene acrylonitrile liquid rubber (HTBN) was modified and blocked different photoactive end functional groups to prepare photoreactive telechelic polybutadiene acrylonitrile oligomers. After compounding with active small molecule and photoinitiator, as well as UV-light curing, polybutadiene acrylonitrile-based polyurethane (BNPU) dielectric elastomers with different molecular chain structures were fabricated. The results showed that with the increase of the molecular chain length in the HTBN precursor, the entanglement network density of the cured BNPU elastomers increased, further to provide a high Young's modulus (Y) of utmost 1.89 MPa and a large elongation at break (E_B) of 112.26% to the elastomer, respectively. The long molecular chain between crosslinking points can also reduce the glass transition temperature (T_g) of the elastomers. The BNPU elastomer which was cured from HTBN oligomer with pentaerythritol triacrylate (PETA) end-blocked can form partial cross-linking domains with large volume steric hindrance, endowing the BNPU elastomers with increased T_g , decreased thermal decomposition velocity and enhanced inter-

收稿: 2022-06-12; 修回: 2022-08-18

基金项目: 重庆市科学技术局面上基金(cstc2021jcyj-msxmX0697)

作者简介: 李德龙(2001-), 男, 本科生, 主要研究方向为光敏性聚氨酯的合成与改性

* 通讯联系人: 崔旭东(1973-), 男, 教授, 主要研究方向为分子动力学与计算化学。E-mail: xudcui@163.com;

王锋(1980-), 男, 教授, 主要研究方向为有机/无机材料表面改性。E-mail: wfbgc@cqjtu.edu.cn;

黄炎昊(1992-), 男, 讲师, 主要研究方向为功能性聚合物材料制备。E-mail: huangyh@cqjtu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.04.007

facial polarization between separated microphase. As a result, the dielectric properties of the BNPU elastomers with partial cross-linking regions were improved. For instance, the dielectric constant (ϵ') of BNPU elastomer sample reached a maximum value of 807 under 10^3 Hz, and its dielectric loss ($\tan\delta$) can be maintained below 1. One can make a conclusion that the synergistic effect between partial cross-linking domains with large volume hindrance and cyan side groups can guarantee the BNPU elastomer an excellent comprehensive electromechanical property, proposing a solution to the issues of high modulus and low breakdown strength for pure polyurethane and highly cross-linked nitrile rubber.

Keywords: Hydroxyl terminated butyl nitrile (HTBN); Polyurethane (PU) elastomer; Molecular structure; Partial crosslinking; Dielectric properties

介电弹性体(dielectric elastomer, DE)是一种在外加电场刺激下发生应变,实现电能和机械能相互转换的柔性材料,具有柔性大、敷贴性好、驱动应变较大、变形速度快、能量转换效率高等优势^[1~3],在柔性机器人、传感、人工肌肉、能源收集等领域具有应用前景,被称为是新一代的电话性功能材料。

目前用于制备介电弹性体的聚合物基材料主要有硅橡胶类、丙烯酸酯类、聚氨酯类、嵌段型热塑性弹性体等,并可根据实际应用场景,通过化学改性^[4]、分子结构设计^[5]、复配共混^[6]等方式设计制备具有平动双稳态^[7]、自修复^[8]、无预拉伸驱动^[9]等功能的介电弹性体。例如:美国 3M 公司通过脂肪族丙烯酸酯的混合物经光学固化而制成了断裂伸长率高、能量密度高、介电常数高及变形量大的 VHB 系列丙烯酸酯弹性体^[10]。除丙烯酸酯外,硅橡胶具有高力电耦合效率、低蠕变、响应时间短、湿热耐受性好和使用寿命长等优势^[11];聚氨酯在电场刺激下的响应回复速度快,具有较小的粘弹应变响应滞后及更高的介电常数^[12],在介电弹性体领域也都受到了广泛关注。但是以上三种常用介电弹性体聚合物材料都存在使用寿命短、介电性能低或稳定性较差^[13]、不耐候等共性问题^[14],限制了其在介电器件上的进一步应用。

嵌段型热塑性弹性体材料是另一类极具潜力的介电弹性体材料,其交替的软硬嵌段结构可为材料提供较低的模量、较高的介电常数和优异的耐候性^[15,16]。因此通过分子结构设计并调控软硬段比例,抑或选择极性高的单体作为中间软段,可进一步提升嵌段型弹性体的介电驱动响应性能。Zhang 等^[17]采用巯基乙酸甲酯(methyl thioglycolate, MT)对 SBS 进行接枝改性,改性后弹性模量减小,介电常数提高,介电损耗增加,击穿场强降低,电致形变性能获得极大提升。Chen 等^[18]采用

六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)合成了具有不同硬段的端羟基聚丁二烯-丙烯腈共聚物(HTBN)基聚氨酯(PU)。研究发现 HTBN 基 PUs 在 $1\sim 10^6$ Hz 的频率范围内表现出高介电常数(>6.4)和低耗散因子(0.077)。以上方法虽然都能制备出高介电性能的弹性体材料,仍这些弹性体仍存在介电性不可控、交联硫化密度大、模量高驱动困难、介电损耗大、制备步骤繁琐等问题,因此需要对目前常规的嵌段热塑性弹性体分子结构进行进一步设计^[19],以平衡高介电性能和大驱动应变之间的矛盾并简化制备工艺。

光固化技术是通过一定波长紫外光使光敏树脂交联聚合成型的一种技术^[20],具有快速低耗、特征分辨率高、成型速度快、结构设计简便^[21]等特点。因此通过结合分子链结构设计和光固化来快速制备嵌段热塑性弹性体并进一步提升性能理论上是可行的。但在目前研究中分子结构对最终光固化介电弹性体电机械性能之间的关系尚不清楚,亟待开展研究。

本工作设计制备了一种光活性丁腈羟型(HTBN)预聚物:利用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、丙烯酸羟乙酯(HEA)和季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)对 HTBN 进行封端改性处理。将获得的 HTBN 预聚物与聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)及 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)进行复配,并利用光固化成型快速制备了丁腈羟型聚氨酯(BNPU)介电弹性体。利用凝胶渗透色谱(GPC)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)与核磁共振波谱仪($^1\text{H-NMR}$)研究了 HTBN 预聚物及固化后 BNPU 弹性体的分子结构;利用宽频介电阻抗谱仪、万能试验机、差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TGA)研究了 BNPU 弹性体的电机械性能和热性能,发现随着主链丙烯腈链

段含量的增加,HTBN 预聚物分子链长度增加,最终固化后弹性体的电机械性能上升;而三官能度 PETA 封端剂的引入使得固化后的 BNPU 弹性体具有局部微交联结构,进一步提升了材料的介电性能。本工作的研究结果有助于理解分子拓扑结构对可光固化介电弹性体电机械性能的影响,并为解决目前常用聚氨酯类及橡胶类介电弹性体介电性能难以平衡及成型等问题提供一种有效的解决方案。

1 实验部分

1.1 主要原料

端羟基聚丁二烯丙烯腈液态橡胶(丁腈羟, HTBN),牌号分别为 HTBN-I、HTBN-II、HTBN-IV,对应粘度分别为 20.0, 30.0, 15.0 Pa·s,对应丙烯腈含量分别为 7 wt%~13 wt%, 13 wt%~17 wt%, 3 wt%~7 wt%,淄博齐龙化工有限公司。

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,99%),丙烯酸羟乙酯(HEA,96%,含 200~600 ppm MEHQ),季戊四醇三丙烯酸酯(PETA,96%),聚乙二醇二丙

烯酸酯(PEGDA, $M_w = 400$ g/mol,含 400~600 ppm MEHQ)以及 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO, $\geq 97\%$),由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。四氢呋喃(THF),AR 分析纯,成都科隆化学品有限公司。所有试剂均未经过进一步处理。

1.2 试样制备

1.2.1 HTBN 预聚物的制备

(1)以 PETA 封端 HTBN-I, HTBN-II, HTBN-IV 制备 HTBN 预聚物:将 HTBN-I, HTBN-II, HTBN-IV 分别充分溶解于足量 THF 中,在 55 °C 氮气氛围下加入 IPDI(摩尔比 HTBN : IPDI = 1 : 2.1)和 0.05 wt% DBTDL 反应 3 h。随后将体系升温至 60 °C 加入 PETA(摩尔比 IPDI : PETA = 1 : 1)和 0.05 wt% DBTDL 反应 3 h。反应结束后采用无水乙醇溶解再生 2 次以去除产物中小分子,根据预聚物 HTBN 氰基含量由少至多的顺序,将获得的预聚物分别命名为 HTBN-1, HTBN-2, HTBN-3(分别对应前驱体 HTBN-IV, HTBN-I, HTBN-II)。官能化封端反应路径如图 1 所示。

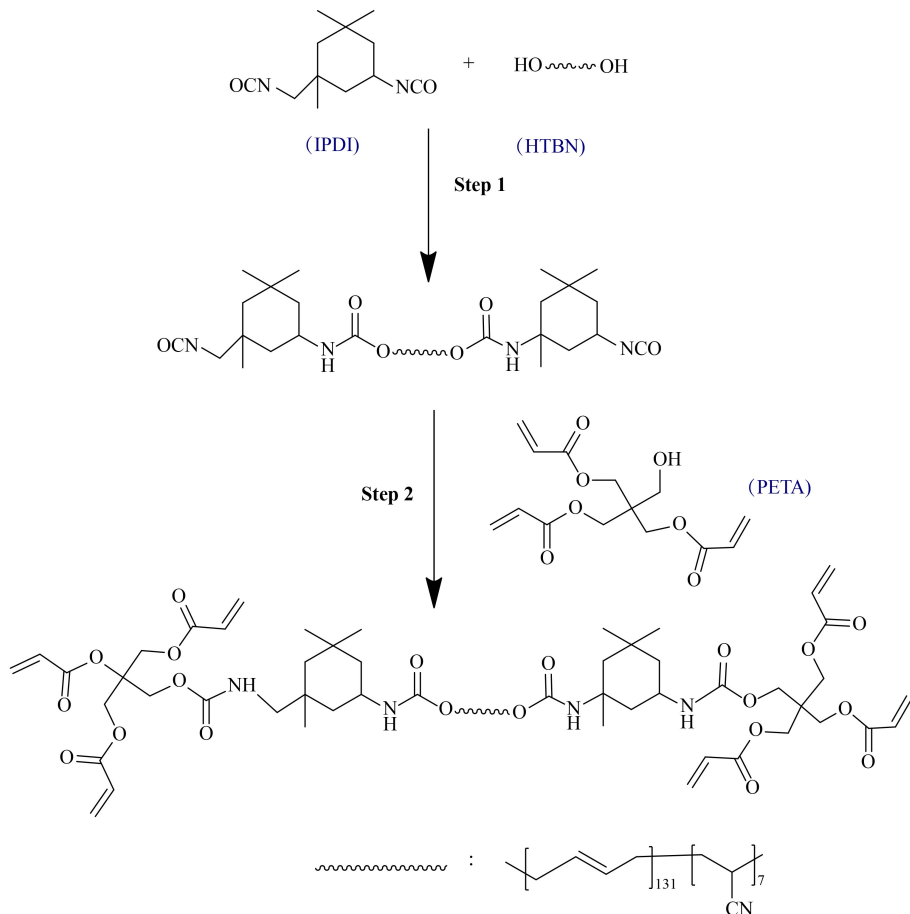


图 1 IPDI 和 PETA 改性 HTBN 的反应路径

Figure 1 The route of HTBN blocking by IPDI and PETA

(2)以 HEA 封端 HTBN-IV 制备 HTBN 预聚物:将 HTBN-IV 充分溶解于足量 THF 中,在 55 ℃氮气氛围下加入 IPDI(摩尔比 HTBN : IPDI = 1 : 2.1)和 0.05 wt% DBTDL,氮气氛围下反应 2.5 h,将反应后溶液升温至 60 ℃加入 HEA(摩尔比 IPDI : HEA=1 : 1)和 0.05 wt% DBTDL 反应 2.5 h。反应结束后采用无水乙醇溶解再生 2 次以去除产物中小分子,所得预聚物命名为 HTBN-4。

1.2.2 光敏型 HTBN 浆料的制备

将一定量的 PEGDA 和 TPO 球磨混合 5 min,并将 HTBN 预聚物与 5~7 mL THF 手动混合 5 min 后,与 PEGDA/TPO 混合液混合后继续球磨混合 30 min 得到 HTBN 浆料。封端改性及浆料制备的流程图如图 2 所示。浆料各组分分配比如表 1 所示。

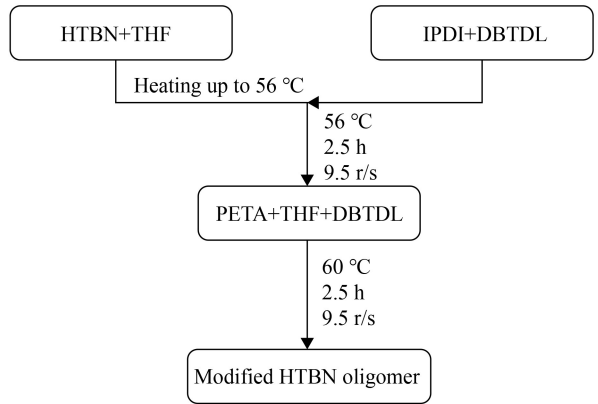


图 2 PETA/HEA 封端 HTBN 预聚物合成流程图

Figure 2 Flow diagram of synthesizing process of PETA/HEA blocked HTBN oligomers

表 1 HTBN 光敏浆料的组分及含量

Table 1 The components and their contents of the HTBN photosensitive slurry

Material	Mass (g)	Mass fraction (wt%)
HTBN (oligomer)	31.72	52.78
PEGDA (diluent)	21.15	35.16
TPO (photoinitiator)	7.21	12.06

1.2.3 光固化 BNPU 弹性体的制备

将混合均匀的 HTBN 浆料均匀涂覆在玻璃板上并用刮刀刮成厚度约为 0.15 mm 的膜,采用波长 375 nm 的紫外光源垂直照射浆料膜 40 min 以上获得光固化后的 BNPU 介电弹性体薄膜材料,利用指触表干法判断固化过程是否完成。根

据预聚物的名称依次将固化后的 BNPU 弹性体命名为 BNPU-1,BNPU-2,BNPU-3,BNPU-4。

1.3 凝胶渗透色谱(GPC)表征

采用凝胶渗透色谱仪(GPC,PL-GPC 220,Agilent)表征不同 HTBN 的分子量及分子量分布情况。色谱柱型号为 PLgel-10 μm MIXED-B-LS (300×7.5 mm 三根串联),测试温度为室温,溶剂选择二甲基亚砷(DMSO),测试容积 200 L,流动速率为 1 mL/min。

1.4 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

采用傅里叶红外变换光谱(FTIR,Nicolet 6700,Nicolet Instrument Company, USA)表征 HTBN 及 BNPU 的分子结构。测试采用反射模式,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,最后利用 OMINIC 数据处理软件对所得特征图谱曲线进行平滑校正并扣除空气背景。

1.5 核磁共振波谱(¹H-NMR)分析

使用核磁共振波谱仪(AV-400,Bruker,Germany)记录封端后 HTBN 预聚物在室温下的 ¹H-NMR 图谱。取 5 mg 样品溶解于 0.6 mL 含有四甲基硅烷(TMS,0.03%)的 DMSO-d₆ 中,以 TMS 为内标记录样品的化学位移,扫描次数为 64 次。并对 ¹H-NMR 谱图进行积分处理判断基团含量。

1.6 差示扫描量热(DSC)分析

采用差示扫描量热仪(型号 TA-Q200)在高纯氮气氛围下采集不同 BNPU 弹性体薄膜样品的升温曲线,以钢化物标样作为校正,升降温度精度为±0.1 ℃。温度程序为-50~280 ℃,升降温速率设置为 10 ℃/min。

1.7 热重分析(TGA)

使用热重分析仪(TGA2,Mettler Toledo,Switzerland)测试样品在 N₂ 气氛中从 30~800 ℃的热分解行为,测试过程中的升温速率为 10 ℃·min⁻¹。记录 TGA 曲线中重量损失 10%的温度为试样的起始分解温度(T_d)。

1.8 力学性能测试

取长×宽为 5 mm×45 mm 的条状薄膜样品置于万能试验机(5567,美国 Instron)夹具上,测试 BNPU 样品在拉伸过程中拉伸应力的变化。夹具间标距为 20 mm,拉伸速度为 5 mm/min。每组样品至少测量 5 个试样取平均值。

1.9 宽频介电谱分析

取直径为 25 mm,厚度为 0.5 mm 弹性体测

试样品放于宽频介电谱仪 (German Novocontrol, 型号 Concept 50) 上,测试介电常数和介电损耗随频率的变化。测试电压控制在 1 V,测试频率范围 $1\sim10^7$ Hz。

1.10 小角 X 射线散射(SAXS)分析

取长×宽为 5 mm×10 mm 的条状薄膜样品置于样品台,采用 X 射线小角散射仪(BRUKER NanoSTAR U SAXS)对样品的相分离情况进行表征。光源采用 Cu 靶($K\alpha$ 线),加速电压 50 kV,电流 0.6 mA。射线波长 0.154 nm,样品到探测器距离 1070 mm,最终获得样品在 X 射线照射下的二维散射图案。

2 结果与讨论

2.1 预聚物及弹性体的分子链结构

如图 3 所示,从三组 HTBN 预聚物的分子量分布上可以看出,当 HTBN 中丙烯腈链段含量增加,HTBN 预聚物的分子量逐渐增加,其中 HTBN-IV 具有较低的数均分子量(M_n)和较窄的分子量分布(MWD)宽度,分别为 7353 g/mol 与 2.28,而具有最多丙烯腈链段的 HTBN-II 分子量较高,MWD 也较宽,分别为 8540 g/mol 与 3.08。说明丙烯腈含量的增加将会直接导致 HTBN 分子链长度的增加,同时分子链长度的不均匀性也明显增加。

为了分析 HTBN 封端改性前后分子结构的变化,分别对改性前与改性后的浆料进行 FTIR

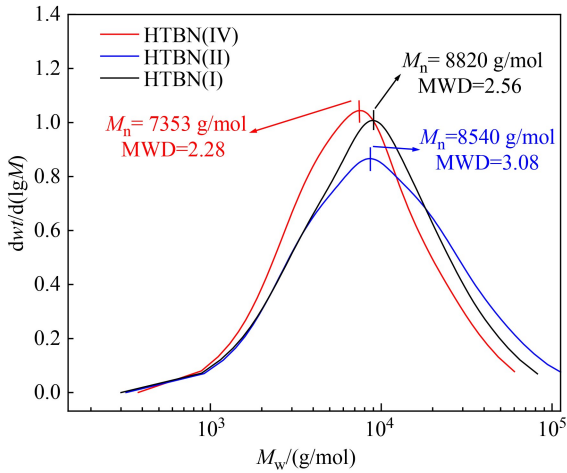


图 3 HTBN 预聚物的分子量分布曲线

Figure 3 Molecular weight distribution curves of the HTBN oligomers

表征,如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,改性后的 HTBN,即 HTBN-1~HTBN-4 四组封端预聚物的红外吸收谱图在 2238 cm^{-1} 位置处都出现氰基($\text{—C}\equiv\text{N}$)的伸缩振动吸收峰^[18,22],并且吸收峰的强弱顺序为 $\text{HTBN-3} > \text{HTBN-2} > \text{HTBN-1} > \text{HTBN-4}$,证明前 3 组 PETA 封端改性的 HTBN 预聚物的氰基含量逐渐增加。4 组样品在图谱 1738 cm^{-1} 位置处都出现了羰基(—C=O)的吸收峰,在 $1560\sim1480\text{ cm}^{-1}$ 处出现酰胺 II 键的吸收峰^[22];同时在图谱 $2260\sim2280\text{ cm}^{-1}$ 的位置未出现异氰酸根(—N=C=O)的不对称伸缩振动吸收峰^[23],说明 IPDI 已与 HTBN 或 PETA/HEA

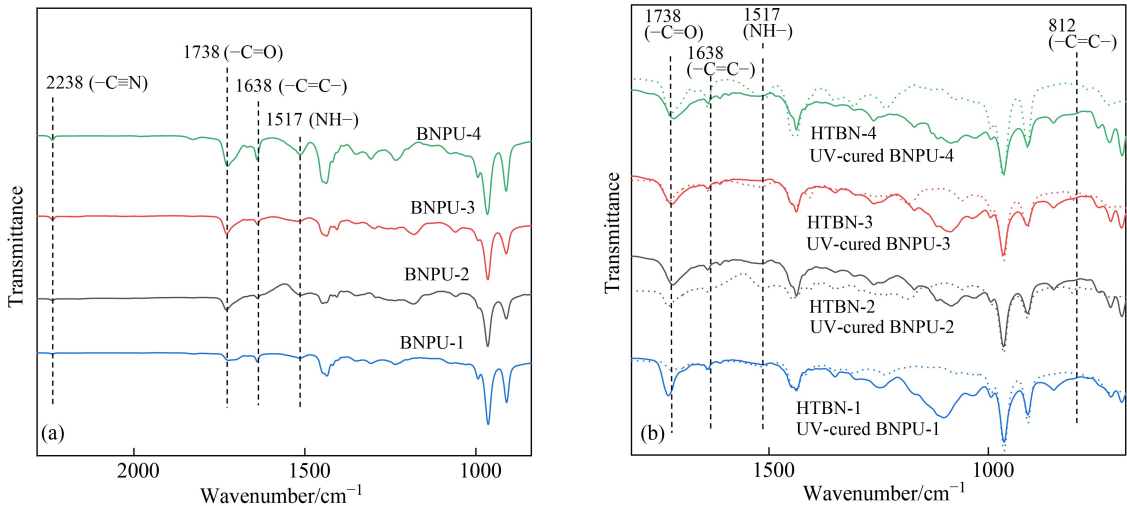


图 4 (a)封端改性 HTBN 预聚物红外图谱;(b)封端改性 HTBN 预聚物和紫外光固化后 BNPU 的红外图谱比较

Figure 4 (a) FTIR spectra of HTBN oligomers blocked by PETA and HEA; (b) Comparison of FTIR spectra between end blocked HTBN oligomers and UV-cured BNPU

完全反应形成氨基甲酸酯键。进一步地,所有预聚物红外谱图上 1638 cm^{-1} 位置均出现了双键 (—C=C—) 的吸收峰,这说明 PETA 与 HEA 被成功用于封端 HTBN 预聚物^[24],最终得到了封端改性后的 HTBN 预聚物。

如图 4(b)所示为 HTBN 与固化后 BNPU 弹性体的红外吸收谱图。可以看出, 1738 、 1638 和 2238 cm^{-1} 位置处 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 收峰强度相对减少^[24],但在 1089 cm^{-1} 位置处却出现了类似于醚键 (—O—) 结构的吸收振动峰^[25],推测可能是在浆料混合过程中部分光引发剂部分裂解,诱导不饱和和官能团发生交联。另外, 1726 与 1528 cm^{-1} 位置处分别出现了代表 —C=O 与 —NH 官能团的信号峰,说明聚氨酯中的氨基甲酸酯基团的形

成。以上结果都说明成功获得了不同封端基团的遥爪型 HTBN 预聚物并获得了相应的光敏性浆料。

为了进一步探究 HTBN 预聚物的分子链结构,对 HTBN 预聚物进行了 $^1\text{H-NMR}$ 表征分析。以 HTBN-1 和 HTBN-4 为例,其 NMR 谱图结果如图 5(a) 所示。可以看出,采用 PETA 封端的 HTBN 预聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图在化学位移 $\delta = 3.61$ 和 1.24 处出现信号峰,分别对应 IPDI 上连接异氰酸根的直链亚甲基和六元脂环链上的亚甲基(如图 3(a)中结构 a、结构 b 与结构 d)上的质子信号。 $\delta = 1.06$ 处的信号峰则代表 IPDI 脂环链上对称甲基 (—CH_3 , 结构 c) 上的质子型号或脂环链异氰酸根处的 H(结构 e)^[26];而 $\delta = 3.75$ 处的信

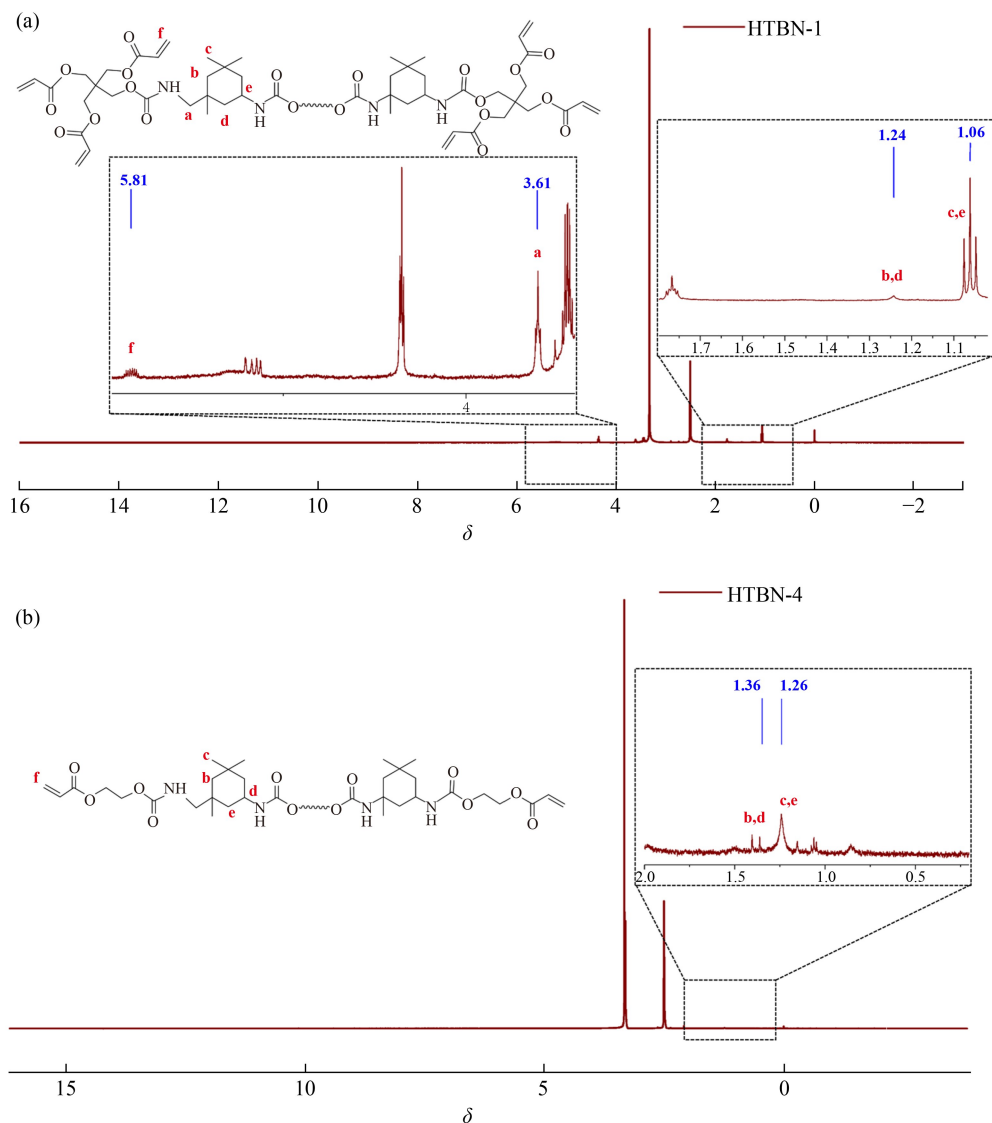


图 5 (a) HTBN-1 预聚物的核磁氢谱图; (b) HTBN-4 预聚物的核磁氢谱图

Figure 5 (a) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of HTBN-1 oligomer; (b) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of HTBN-4 oligomer

号峰则是由直链异氰酸根取代脂环链位点上的甲基(结构 f)质子型号所造成。进一步地,可以在 $\delta=7.15$ 处观察到较为微弱的信号峰,该信号峰对应氨基甲酸酯上亚氨基($-\text{NH}-$)上的质子信号^[27]。更重要的是, $\delta=5.81$ 处出现了对应丙烯酸双键($-\text{C}=\text{C}-$)结构的信号。以上结果都充分说明了具有双活性异氰酸根结构的 IPDI 已被成功用于连接 HTBN 预聚物及封端剂 PETA,具有 3 官能度丙烯酸酯结构的 HTBN 遥爪型预聚物被成功合成。如图 5(b)所示,图谱中依然存在如图 5(a)中结构 b、c 与 d 上的质子信号,但亚甲基(结构 a)的信号较弱,这可能是溶剂信号干扰所致。但仍然可以说明 BNPU-4 与 BNPU-1 具有类似主链结构,因此可以看出,具有双活性异氰酸根结构的 IPDI 及 HEA 已被成功用于封端改性 HTBN 预聚物,最终成功得到单官能度丙烯酸酯结构的 HTBN 预聚物。

2.2 BNPU 弹性体薄膜热性能分析

如图 6 所示,样品 BNPU-2 的玻璃化转变温度(T_g)最低,为 $-25.22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。BNPU-3 的玻璃化转变温度为最高,为 $-20.41\text{ }^{\circ}\text{C}$,是由于 BNPU 中氰基含量较高加剧了弹性体的低温脆性。相比于 BNPU-3, BNPU-1 样品的玻璃化转变温度为 $-21.09\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这说明在相同的局部交联结构下,交联点间分子链长度增加使得弹性体的 T_g 降低。而采用 HEA 封端固化的 BNPU-4 样品的 T_g 也相对较低,为 $-20.55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可能是由于 BNPU-4 样品固化后主要为线性链结构,分子链运动能力相对较强。由此可见,较长的线性链结构或较长的交联点间分子链结构有利于提高 BNPU 膜分子运动能力,拓宽其使用温度窗口。

光固化后 BNPU 弹性体膜质量随温度的改变曲线如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出,随着温度的升高,所有 BNPU 膜都在约 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近开始发生降解,在约 $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时降解结束。其中 BNPU-3 在大约 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现较明显的质量降低现象(图 7b),这应该是由 BNPU-3 的改性前驱体采用的是分子量较大、氰基含量较高的 HTBN-II,在降解初期发生较明显的氰基交联环化和脱氰基现象^[28];而分子量较低,且氰基含量也较低的 BNPU-1 则在 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时质量降低不明显。随着温度的继续升高,所有弹性体在大约 $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时完成了降解,残余质量趋于恒定,如图 7(c)所示。这一

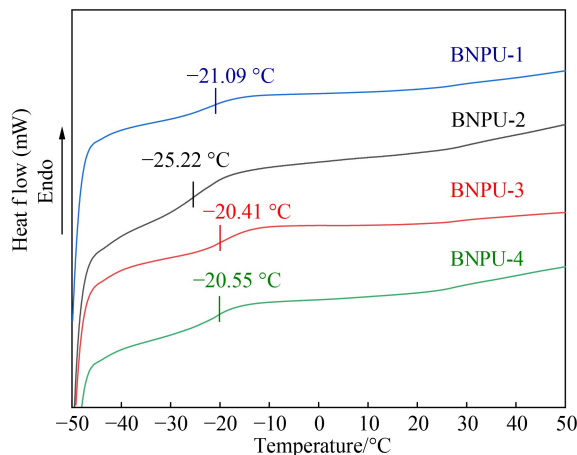


图 6 BNPU 弹性体的 DSC 曲线

Figure 6 DSC curves of BNPU elastomers

过程主要发生的是主链碳链的断裂,而最终 BNPU-3 的残余质量最大(约 3%),BNPU-1 的残余质量最小(约 1%),说明合成的 BNPU-3 主链碳含量较 BNPU-1 更高。4 组样品中, BNPU-3 在 $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近达到最大分解速率,而 BNPU-1、BNPU-2 与 BNPU-4 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近达到最大分解速率,如图 7(d)所示。这表明虽然 BNPU-3 的分解速率低于其他三组样品,但大量氰基的引入使得其最大分解速率温度降低。以上结果都说明,引入长线性分子链和氰基虽然能降低弹性体分解速率,但在一定程度上也会降低弹性体整体的耐热性;同时局部交联结构的引入会有效抑制弹性体的分解。

2.3 BNPU 弹性体薄膜力学性能分析

如图 8(a)所示,随着拉伸应力的增加, BNPU 弹性体膜材料的应变逐渐增加。其中 BNPU-3 的断裂拉伸应力(σ_M)最大可达到约 1.5 MPa ,而 BNPU-1 的断裂拉伸应力最小,仅有 1 MPa 左右。这可能是 BNPU-1~BNPU-4 所使用的 HTBN-I、HTBN-II、HTBN-IV 预聚物中, HTBN-II 分子量较高、氰基含量也较高,而 HTBN-IV 分子量较低,分子链中的氰基也相对较少所致。统计后发现,对于 BNPU-1~BNPU-3,当 HTBN 预聚物中的氰基含量上升,分子量增加时,最终光固化后的 BNPU 弹性体膜材料的杨氏模量(Y)增加,断裂伸长率显著降低。例如,丙烯腈含量为 $13\text{ wt}\%\sim 17\text{ wt}\%$ 的 HTBN-II 制备的 BNPU-3,其最终固化后膜的模量达到 1.89 MPa ,断裂伸长率(E_B)却仅为 73.19% ;相比于 BNPU-3,丙烯腈含量为 $3\text{ wt}\%\sim 7\text{ wt}\%$ 的

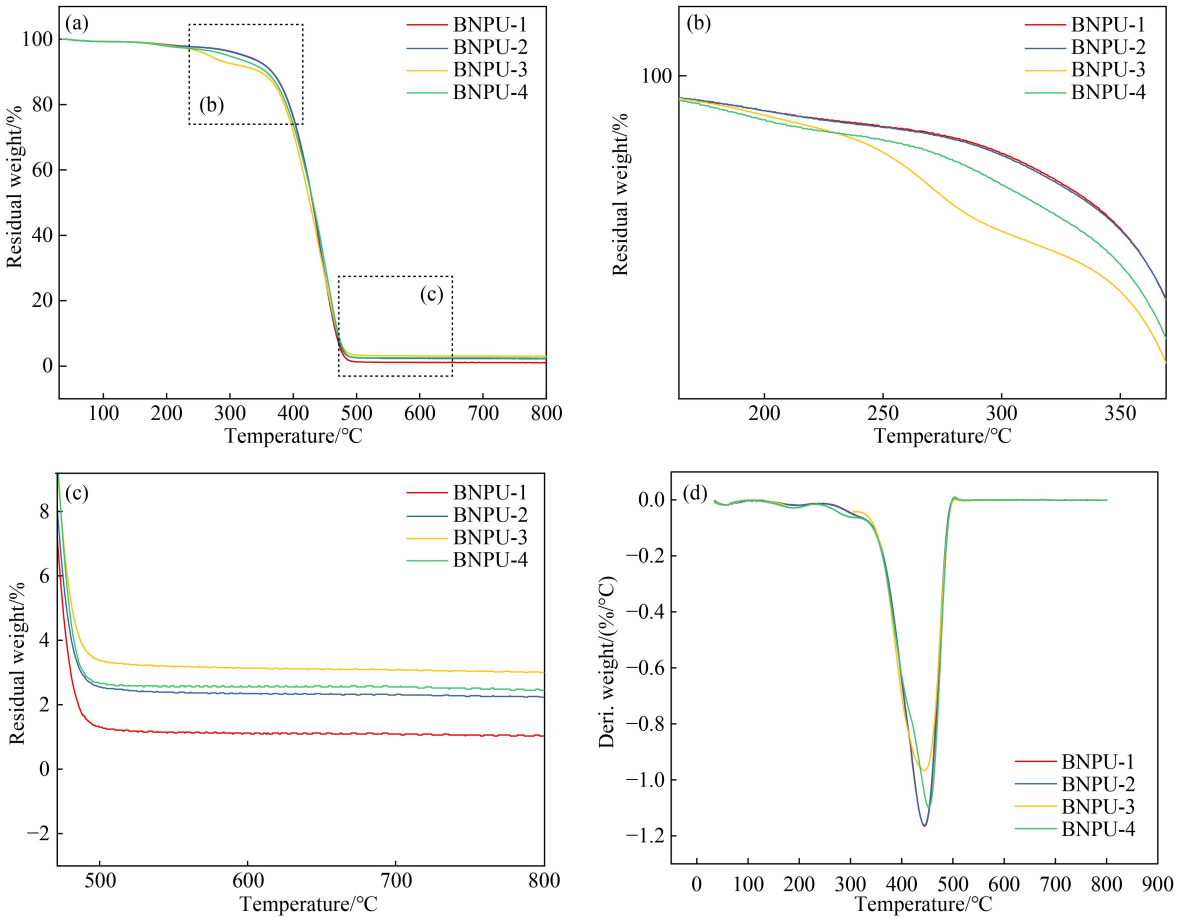


图 7 (a) BNPU 弹性体的热失重曲线;(b)和(c)为图 7(a)中虚线框放大图;(d) BNPU 弹性体的热失重导数曲线
Figure 7 (a) Mass loss curves of BNPU samples; (b) and (c) are the enlarged views of the dotted boxes in Fig. 7(a); (d) derivative of the mass loss curves of BNPU samples

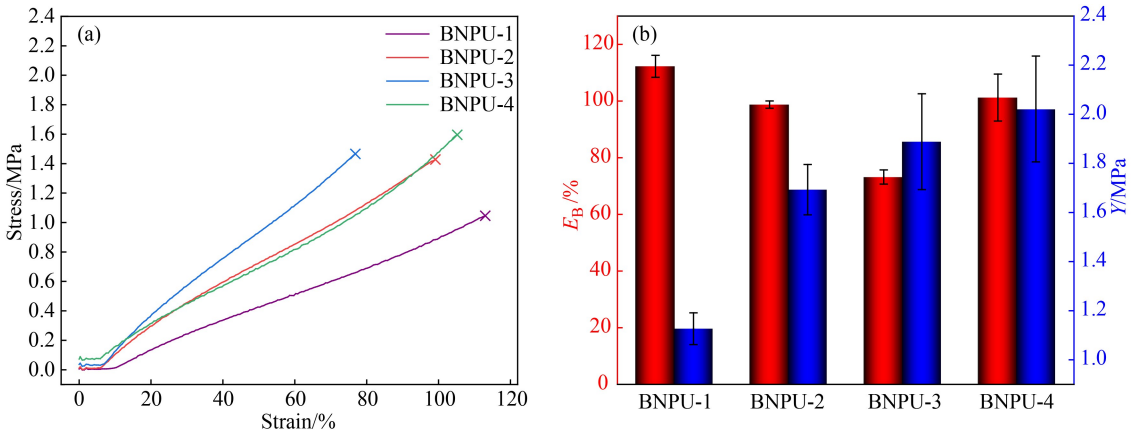


图 8 (a) BNPU 弹性体的应力应变曲线;(b) 4 组 BNPU 弹性体杨氏模量及断裂伸长率的柱状统计图
Figure 8 (a) Representative stress-strain curves of photocured BNPU elastomers; (b) tensile properties (σ , Y , E_B) of various BNPU elastomers

HTBN-IV 预聚物所制备的 BNPU-1 的模量为 1.13 MPa,断裂伸长率则增加到 112.26%。这说明在局部交联结构下,交联点间分子链长度对固化后制品的断裂伸长率影响较小,但对制品的模

量影响较大,也即,随着交联点间分子量的增加,最终固化后制品的模量增加较为明显;另外通过比较 BNPU-1 与 BNPU-3 可发现,氰基也会进一步增加最终 BNPU 的模量并降低其断裂伸长率。

除分子链长度以外,交联结构也会显著影响固化膜的力学性能:通过比较 BNPU-1 与 BNPU-4 样品的力学性能测试结果可以发现,采用 HEA 进行封端并固化后的 BNPU-4 样品的平均模量飙升至 2.02 MPa, E_B 保持在约 101.24% 的较高水平。这可能是由于 BNPU-4 样品固化后主要为线性链

结构,而非 BNPU-1~3 样品所具有的局部交联结构,较长的线性链结构导致分子链间的缠结(entanglement)加剧,增加制品模量的同时降低了其断裂伸长率。相较而言,低模量和高断裂伸长率的 BNPU-1 有利于制备驱动应变较大的介电弹性体。不同样品的力学性能参数如表 2 所示。

表 2 BNPU 弹性薄膜的拉伸性能总结

Table 2 Summarization of tensile properties of the BNPU elastic films

Sample	Maximum tensile stress (σ_M , MPa)	Young's modulus (Y , MPa)	Elongation at break (E_B , %)
BNPU-1	1.05	1.13	112.26
BNPU-2	1.43	1.69	98.75
BNPU-3	1.47	1.89	73.19
BNPU-4	1.60	2.02	101.24

2.4 BNPU 弹性体薄膜电学性能分析

如图 9(a)所示,在 1 Hz 频率下几乎所有样品的介电常数(ϵ')都高于 10^3 ,这有赖于前驱体 HTBN 中的氰基($-C\equiv N$)具有较大偶极矩,为 BNPU 弹性体提供了较好的极化性能^[22];而在 $10^0\sim10^7$ Hz 频率范围内所有样品的介电常数随电场交变频率的增加都出现了逐渐下降的趋势,呈现明显的频率依赖行为,这是由于交联后 BNPU 中的线性分子链较长,电场下分子主链的振动及氰基的极化频率难以匹配电场的交变频率,因而出现高频下介电常数较低的现象^[18]。有趣的是,在全波段频率下,样品的 ϵ' 呈现出了一定的大小关系,即 BNPU-3>BNPU-1>BNPU-2>BNPU-4,这可能是由于 BNPU-3 以 HTBN-II 为改性前驱体,其中 $-CN$ 含量较高,而 BNPU-1 与 BNPU-4 的改性前驱体为 HTBN-IV, $-CN$ 含量较低,极化性能较差;同时由于 BNPU-4 采用了 HEA 为封端剂,致使 BNPU-4 最终固化交联后的分子结构仍为线性结构,其相分离程度远低于采用 PETA 作为封端剂的 BNPU-1~BNPU-3 样品,因此界面极化程度也受到限制,最终介电常数最低。不仅如此,所有样品的 ϵ' 变化曲线在高频下皆出现了 α 松弛峰,这也进一步说明了侧基 $-CN$ 在提高样品介电常数上起到了重要作用。

根据图 9(b)样品在不同频率下电导率(σ')的变化情况来看,随着频率的增加,几乎所有样品的都从 10^{-9} S/cm 增加到了 10^{-3} S/cm,说明高频电场对于样品导电性能的影响较大,在较高频率下

容易出现击穿现象。同时如图 9(c)所示,所有样品的损耗角($\tan\delta$)也都出现了严重的频率依赖性,说明 HTBN 虽然极性侧基较多,且以 PETA 封端并交联的 HTBN,其交联区域与基质缠结区可能发生明显的相分离,但其基质缠结区与交联区相间由于内摩擦等造成的损耗增大,使得相应频率下的介电松弛及损耗也进一步增加。但总的来说,除 BNPU-2 在 1 Hz 下以外,其余所有样品的介电损耗角均未超过 1,满足其作为介电弹性体材料的基本要求。综上所述,所获得的含较多 $-CN$ 侧基的 BNPU 弹性体因为 PETA 端基交联所获得的大交联位阻结构而呈现出较高的介电常数,但介电损耗及电导率等性能同样受到一定影响。

四组 BNPU 的综合电机械性能如表 3 所示。从对比结果可以看出,虽然 BNPU-3 具有较高的介电常数,但由于交联点间的长链以及大量氰基的引入又增加了其模量,降低了其断裂伸长率,从而削弱了其介电驱动因子 $\beta(\beta=\epsilon'/Y)$;而 BNPU-1 在具有较高介电常数的同时还具有较低的模量和较高的断裂伸长率,使 BNPU-1 的 β 值达到 714.16,提升了其应用在介电驱动器上的潜力。同时横向对比结构、组分类似的聚氨酯介电弹性体材料^[22, 33, 34],BNPU-1 在综合电机械性能,尤其是介电性能方面有明显优势。

2.5 BNPU 链结构与电机械性能之间的关系

在充分考虑了分子链结构、弹性体热性能及电机械性能的基础上,有必要进一步阐明改性固

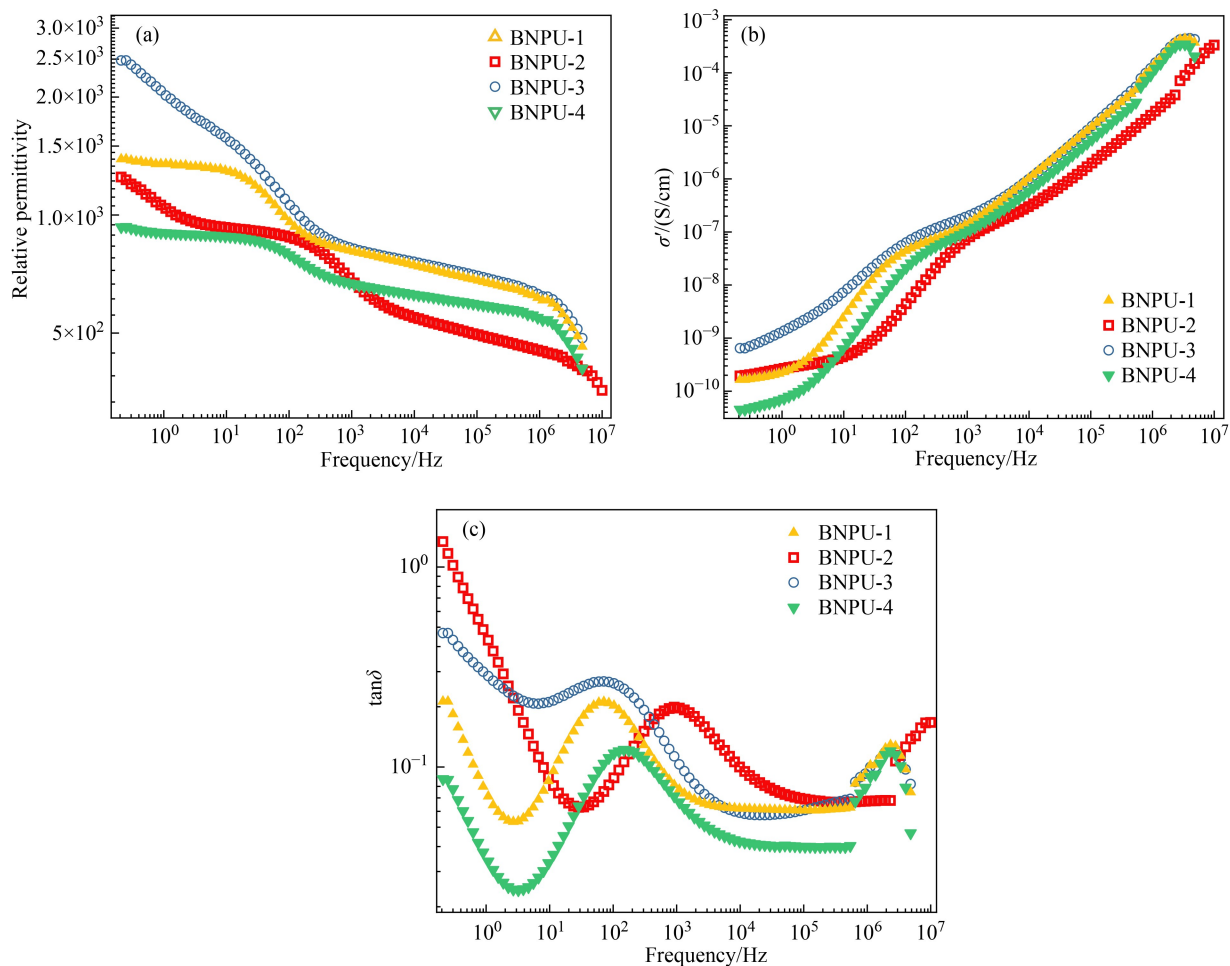


图9 BNPU弹性体(a)介电常数、(b)电导率和(c)介电损耗角随频率变化曲线

Figure 9 (a) Dielectric permittivity curves; (b) electric conductivity curves and (c) dielectric loss angle curves of BNPU elastomers varied by frequency

化后的BNPU弹性体电机械性能提高的机理,从而寻找分子结构与弹性体基本性能之间的关系。

通过小角X-射线衍射(SAXS)对BNPU样品的凝聚态结构及相分离情况进行研究。如图10(a)所示,分别对BNPU-2、BNPU-3、BNPU-4三组样品的二维散射图案进行一维积分后发现,三组试样的散射强度 I 随着散射矢量 q 的增加而逐渐降低,这一降低曲线对应着BNPU内部大量的缠结网络结构。而BNPU-2样品的 I - q 曲线在 q 约为 0.23 nm^{-1} 位置处出现微弱的侧峰,BNPU-3则在 q 为 0.27 nm^{-1} 位置处出现更明显的侧峰;相反BNPU-4则未出现明显侧峰,这说明BNPU-2与BNPU-3样品中确实还存在着第二相微观结构,这一微观相结构对应上述局部交联区域所形成的微相区(domain),其尺寸可由 $L=2\pi/q$ 进行大致估算^[29,30]。进一步利用相关函数法对三组试样的 I - q 特性曲线进行傅里叶逆变换处理,得到电子密

度相关分布函数 $K(z)$,并最终计算出BNPU-2与BNPU-3局部交联区相畴的大致尺寸 d_a ^[31,32],分别约为13.18与11.88 nm(图10b),说明随着交联区域间的线性分子链长度增加,交联微相区域在基质中的体积分数减小,相分离程度逐渐降低。这也充分证明了引入局部交联结构有利于相分离的发生及微相畴的形成,有望提升材料的极化性能。

根据以上结果可推测出BNPU电机械性能提升的机制。如图11所示,以HTBN-IV为前驱体,HEA为端基的BNPU预聚物在固化后其内部分子链形成线性物理缠结结构,造成BNPU-4模量较高并且增加了其介电损耗,同时HTBN-IV的—CN基团含量较少,导致了最终BNPU-4的介电常数较低。当采用分子量较大,—CN基团含量较多的HTBN-I、HTBN-II作为前驱体,多官能度的PETA作为封端剂和交联点时,固化后的BNPU

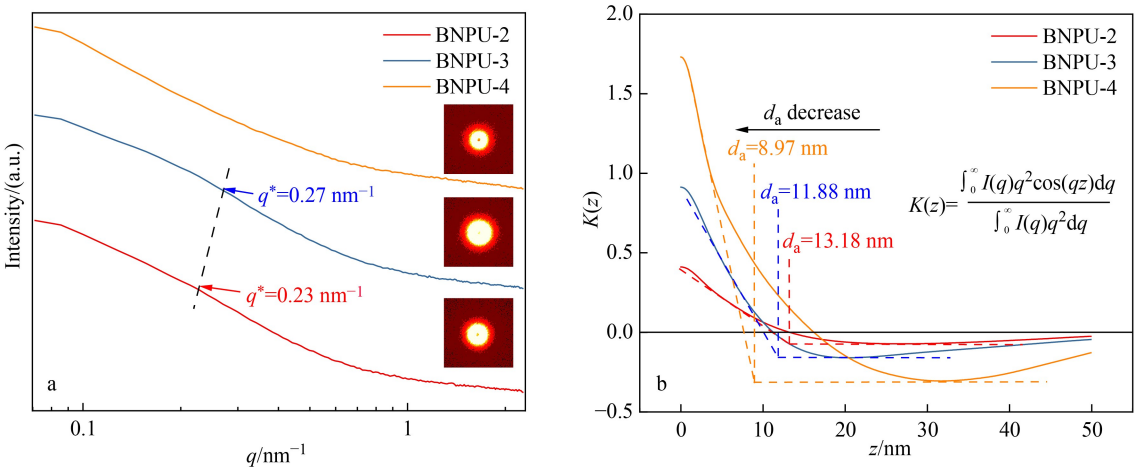


图 10 (a)BNPU-2、BNPU-3 和 BNPU-4 的 SAXS 曲线及其对应的 $I-q$ 积分曲线;(b)傅里叶逆变换处理后得到的 BNPU-2、BNPU-3 和 BNPU-4 的电子密度相关函数曲线

Figure 10 (a) SAXS patterns and the corresponding $I-q$ integral curves of BNPU-2, BNPU-3 and BNPU-4; (b) the correlation function curves of BNPU-2, BNPU-3 and BNPU-4 obtained by inverse Fourier transformation

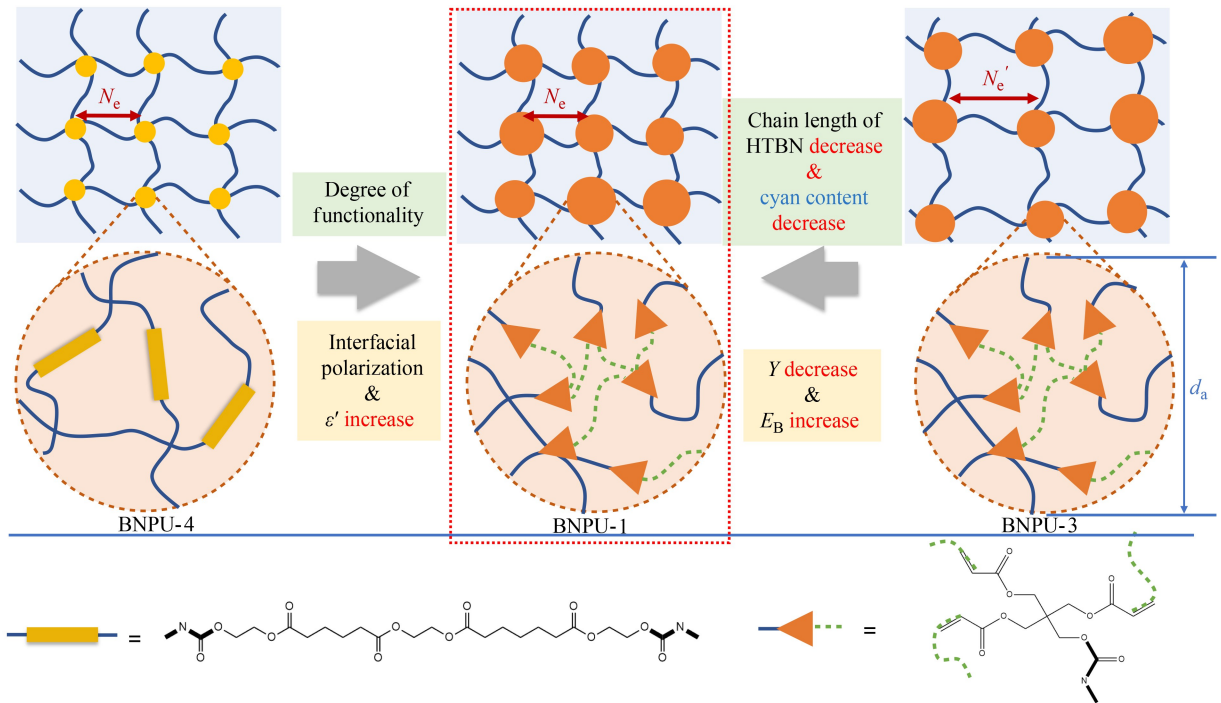


图 11 BNPU 弹性体的分子结构与电机械性能之间的关系示意图

Figure 11 Schematic diagram of the relation between molecular structure and electromechanical properties of the BNPU elastomer

弹性体虽然体现出较高的极化率,并显示出较高的介电常数,但交联点间较高的分子量和较高含量的氰基也提升了弹性体最终的模量。而 BNPU-1 固化后既具有少量氰基带来的极化效应,同时还具备 PETA 部分交联网络带来的相分

离界面极化增强的效果,使得 BNPU-1 具有较高介电常数的同时还保持了较低的模量,显示出优异的电驱动潜力。这一结论也可由表 3 中横向对比的数据得出。

表 3 介电薄膜的电机械性能比较

Table 3 Comparison of electromechanical performance of the elastic films

Sample	Young's modulus (Y, MPa)	Elongation at break (E_B , %)	Dielectric permittivity @ 10^3 Hz (ϵ')	Dielectric loss@ 10^3 Hz ($\tan \delta$)	Actuation factor@ 10^3 Hz (β)
BNPU-1	1.13	112.26	807.00	0.08	714.16
BNPU-2	1.69	98.75	671.00	0.20	397.04
BNPU-3	1.89	73.19	820.00	0.10	433.86
BNPU-4	2.02	101.24	666.00	0.07	329.70
PU-HS-20 ^[22]	2.10	466.00	10.20	\	4.86
PUU-HS-13 ^[33]	0.70	681.00	7.20	\	10.29
PU-4amPCL-0.29 ^[34]	1.50	1048.00	8.00	0.032	5.33

3 结论

本文利用异氰尔酮二异氰酸酯(IPDI)和季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)/丙烯酸羟乙酯(HEA)对羟基封端的丁腈液态橡胶预聚物(HTBN)进行封端改性,获得了可光固化交联的丁腈羟型聚氨酯(BNPU)弹性体材料,并研究了封端改性HTBN预聚物及光固化后的BNPU弹性体的分子结构,以及BNPU弹性体材料的热性能及电机械性能,并归纳出改性BNPU电机械性能提高的机理,得到了以下结论。

(1)随着前驱体HTBN分子链长度的增加,固化后BNPU弹性体的物理缠结网络密度增加,从而使得弹性体的模量(Y)和断裂伸长率(E_B)增加,同时还降低了弹性体的玻璃化转变温度(T_g)。另外,氰基含量的增加虽然提升了弹性体的介电常数,但也会增加弹性体模量,降低了材料的耐热性,增加了材料的介电损耗。

(2)在长链分子作为主体结构 and 引入适量氰基的前提下,使固化后的BNPU弹性体形成局部交联结构,可使得弹性体的 T_g 增加,同时抑制其热分解速率,并进一步提升介电常数,降低介电损耗,克服完全交联结构对弹性体力学性能的影响。

(3)综合局部交联结构和氰基含量两者之间的优势,可使最终所得的BNPU弹性体克服纯聚氨酯和高交联度丁腈橡胶模量较大、介电损耗高易于被击穿的问题,获得了综合电机械性能较为优异,介电驱动因子较高的BNPU弹性体材料。进一步精确调控交联区域的密度与氰基含量比例,将有望构筑出电机械性能更加优异,应用在高性能介电弹性体驱动器领域的BNPU弹性体材料。

参考文献:

[1] Bauer, S.; Bauer-Gogonea, S.; Graz, I.; Kaltenbrunner, M.; Keplinger, C.; Schwödauuer, R. 25th Anniversary article: a soft future: from robots and sensor skin to energy harvesters. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(1), 149-162.

[2] Pelrine, R.; Kornbluh, R.; Pei, Q. B.; Stanford, S.; Oh, S.; Eckerle, J.; Meijer, K. Dielectric elastomer artificial muscle actuators: toward biomimetic motion. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2002**, 4695, 126-137.

[3] Carpi, F.; Rossi, D. D.; Kornbluh, R.; Pelrine, R. E.; Sommer-Larsen, P. Dielectric elastomers as electromechanical transducers: fundamentals, materials, devices, models and applications of an emerging electroactive polymer technology. Oxford, UK; Amsterdam, Netherlands; Boston [Mass.]; Elsevier, **2011**.

[4] Perju, E.; Ko, Y. S.; Dünki, S. J.; Opris, D. M. Increased electromechanical sensitivity of polysiloxane elastomers by chemical modification with thioacetic groups. *Mater. Des.*, **2020**, 186, 108319.

[5] Kofod, G.; Stoyanov, H.; Kollosche, M.; Risse, S.; Ragusch, H.; McCarthy, D. N.; Waché, R.; Rychkov, D.; Dansachmüller, M. Molecular level materials design for improvements of actuation properties of dielectric elastomer actuators. In: Bar-Cohen, Y.; Carpi, F. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, Vol. 7976-79760J. San Diego: SPIE, **2011**. 1-12.

[6] Ghosh, D.; Al Masud, M. A.; Gupta, R. Novel boron nitride filler polymer matrix dielectric elasto-

- mer composites with enhanced actuation performance. *MRS Commun.*, **2021**, 11(3), 244-248.
- [7] Meng, J.; Qiu, Y.; Hou, C.; Zhang, Q.; Li, Y.; Wang, H. Bistable dielectric elastomer actuator with directional motion. *Sensor Actuat. A-Phys.*, **2021**, 330, 112889.
- [8] Sun, H.; Liu, X.; Liu, S.; Yu, B.; Ning, N.; Tian, M.; Zhang, L. A supramolecular silicone dielectric elastomer with a high dielectric constant and fast and highly efficient self-healing under mild conditions. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(44), 23330-23343.
- [9] Iannarelli, A.; Ghaffarian, Niasara, M. Mechanical stretch influence on lifetime of dielectric elastomer films. In: Bar-Cohen, Y. *Proceedings of SPIE*, 0277-786X, 10163. Bellingham: SPIE, **2017**. 1016326.
- [10] Bae, J. H.; Chang, S. H. PVDF-based ferroelectric polymers and dielectric elastomers for sensor and actuator applications: a review. *Funct. Compos. Struct.*, **2019**, 1(1), 012003.
- [11] Yu, L. Y.; Madsen, F. B.; Skov, A. L. Degradation patterns of silicone-based dielectric elastomers in electrical fields. *Int. J. Smart Nano Mater.*, **2018**, 9(4), 217-232.
- [12] Yin, G. L.; Yang, Y.; Song, F. L.; Renard, C.; Dang, Z. M.; Shi, C. Y.; Wang, D. R. Dielectric elastomer generator with improved energy density and conversion efficiency based on polyurethane composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(6), 5237-5243.
- [13] Shi, J. D.; Liu, S.; Zhang, L. S.; Yang, B.; Shu, L.; Yang, Y.; Ren, M.; Wang, Y.; Chen, J. W.; Chen, W.; Choi, Y.; Tao, X. M. Smart textile-integrated microelectronic systems for wearable applications. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(5), 1901958.
- [14] Skov, A. L.; Yu, L. Y. Optimization techniques for improving the performance of silicone-based dielectric elastomers. *Adv. Eng. Mater.*, **2018**, 20(5), 1700762.
- [15] Yan, J. *Physico-chemical Modifications of Block Copolymers and their Gels for Enhanced Functionality*. Raleigh: North Carolina State University, **2021**.
- [16] Xiao, Y.; Chen, Z.; Mao, J.; Cao, X.; He, J.; Yang, T.; Chen, L.; Yang, X.; Zhao, J.; Li, T.; Luo, Y. Self-strengthening dielectric elastomer of triblock copolymer with significantly improved electromechanical performance under low voltage. *Macromol. Mater. Eng.*, **2021**, 306(5), 1-8.
- [17] 张占喜, 王有元, 祝小松, 李玉栋, 张艳芳. 接枝改性 SBS 介电弹性体的电致形变与损伤修复研究. *中国电机工程学报*, **2021**, 41(11), 3951-3962.
- [18] Chen, G.; Liang, Y.; Xiang, D.; Wen, S.; Liu, L. Relationship between microstructure and dielectric property of hydroxyl-terminated butadieneacrylonitrile copolymer-based polyurethanes. *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52(17), 10321-10330.
- [19] 刘雷鹏, 刘锦茹, 吕生华, 雷颖, 谢蕊颖, 张康宁. 高电驱动应变介电弹性体材料研究进展. *陕西科技大学学报*, **2020**, 38(4), 121-134.
- [20] Kuhnel, D. T.; Rossiter, J. M.; Faul, C. F. J. 3D printing with light: towards additive manufacturing of soft, electroactive structures. In: BarCohen, Y. *SPIE 20th Conference on Electroactive Polymers Actuators and Devices (EAPAD)*, Vol. 10594. Denver: SPIE, **2018**, 1059411.
- [21] Zhou, F.; Zhang, M.; Cao, X.; Zhang, Z.; Chen, X.; Xiao, Y.; Liang, Y.; Wong, T. W.; Li, T.; Xu, Z. Fabrication and modeling of dielectric elastomer soft actuator with 3D printed thermoplastic frame. *Sensor Actuat. A-Phys.*, **2019**, 292, 112-120.
- [22] Xiang, D.; Liu, L.; Liang, Y. Effect of hard segment content on structure, dielectric and mechanical properties of hydroxyl-terminated butadieneacrylonitrile copolymer-based polyurethane elastomers. *Polymer*, **2017**, 132, 180-187.
- [23] Patil, D. M.; Phalak, G. A.; Mhaske, S. T. Design and synthesis of bio-based UV curable PU acrylate resin from itaconic acid for coating applications. *Des. Monomers. Polym.*, **2017**, 20(1), 269-282.
- [24] Paraskar, P. M.; Hatkar, V. M.; Kulkarni, R. D. Facile synthesis and characterization of renewable dimer acid-based urethane acrylate oligomer and its utilization in UV-curable coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2020**, 149, 105946.
- [25] Guo, H.; Wang, M.; Xue, R.; Yao, J.; Wang, X.; Zhang, L.; Liu, J.; Yang, W. A new COF linked by an ether linkage (—O—), synthesis, characterization and application in supercapacitance. *RSC Adv.*, **2019**, 9(24), 13458-13464.
- [26] Boyer, A.; Lingome, C. E.; Condassamy, O.;

- Schappacher, M. ; Moebis-Sanchez, S. ; Queneau, Y. ; Gadenne, B. ; Alfos, C. ; Cramail, H. Glycolipids as a source of polyols for the design of original linear and cross-linked polyurethanes. *Polym. Chem.*, **2013**, 4(2), 296-306.
- [27] Liu, G. ; Wu, G. ; Jin, C. ; Kong, Z. Preparation and antimicrobial activity of terpene-based polyurethane coatings with carbamate group-containing quaternary ammonium salts. *Prog. Org. Coat.*, **2015**, 80, 150-155.
- [28] 贾慧青, 杨芳, 姚自余, 李淑萍. 丁腈橡胶热失重和热解动力学研究. *当代化工*, **2014**, 43(4), 518-519, 575.
- [29] Dahmouche, K. ; Santilli, C. V. ; Pulcinelli, S. H. ; Craievich, A. F. Small-angle X-ray scattering study of sol-gel-derived siloxane-PEG and siloxane-PPG hybrid materials. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103(24), 4937-4942.
- [30] Ushimaru, K. ; Koga, M. ; Morita, T. ; Fukuoka, T. SAXS-based study of crosslinking homogeneity in bio-based complexes prepared *via* the Maillard reaction between cationic polyelectrolytes and fructose. *Polymer*, **2022**, 251, 124929.
- [31] Slusarczyk, C. Time-resolved SAXS investigations of morphological changes in a blend of linear and branched polyethylenes during crystallization and subsequent melting. *J. Alloys Compd.*, **2004**, 382, 68-74.
- [32] Hai, Y. ; Huang, C. ; Ma, M. ; Liu, Q. ; Wang, Y. ; Liu, Y. ; Tian, F. ; Lin, J. ; Zhu, Z. SAXS investigation of latent track structure in HDPE irradiated with high energy Fe ions. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **2015**, 356-357, 129-134.
- [33] Xiang, D. ; Liu, M. ; Chen, G. ; Zhang, T. ; Liu, L. ; Liang, Y. Optimization of mechanical and dielectric properties of poly(urethane-urea)-based dielectric elastomers *via* the control of microstructure. *RSC Adv.*, **2017**, 7(88), 55610-55619.
- [34] Liang, Y. ; Cui, T. ; Liu, L. Effect of multi-armed chain extender on microphase morphology, stress-strain behavior and electromechanical properties of polyurethane elastomers. *Polymer.*, **2021**, 235, 124279.