

# 聚氨酯/超细滑石粉形状记忆复合体系的性能研究

陈亚东 彭振博 张慧波 施凤飞

(宁波职业技术学院, 宁波 315800)

**摘要** 以聚己内酯/聚氨酯(PUR)共聚材料为基体,采用反应共混法制备了一种超细滑石粉改性 PUR 形状记忆复合材料,通过差示扫描量热、X 射线衍射等手段对其性能进行了表征,并研究了超细滑石粉的用量对 PUR 形状记忆复合材料的结晶性能、力学性能及形状记忆性能的影响。结果表明,超细滑石粉对复合材料的结晶度没有明显影响,但能提高结晶温度和刚性,且该复合材料在 30℃ 以下具有较稳定的形状保持性,40℃ 以下时能在 20 s 内恢复。

**关键词** 超细滑石粉 改性 形状记忆 复合材料 性能

随着医学技术的不断发展,采用形状记忆聚合物材料作为医疗新型固定材料受到越来越广泛地关注。形状记忆聚合物材料一般可在高于软段的结晶熔点或玻璃化转变温度时软化,低于该温度时变硬,能起到固定应力和形变的作用,而且这一形变过程具有可重复性。这种新型固定材料主要包括聚氨酯(PUR)<sup>[1]</sup>、聚己内酯(PCL)<sup>[2]</sup>、反式聚异戊二烯<sup>[3]</sup>等,由于该材料具有温度记忆可选择范围宽、质量轻、耐候性好、原料来源和加工容易、形变量大和重复形变效果好、抗震性好、良好的透湿气性等优点<sup>[4]</sup>,是发展较快的形状记忆聚合物材料之一。但其存在力学强度不足、材料刚性差、成型加工困难等缺点,所以研究超细粒子对 PUR 形状记忆复合材料的记忆行为和力学性能的影响,对于提高材料性能,降低成本,具有十分重要的意义。

笔者通过改性滑石粉填充 PUR 形状记忆材料,采用差示扫描量热(DSC)、X 射线衍射(XRD)等手段对改性后的形状记忆材料进行性能表征,并探讨了形状记忆材料中超细滑石粉及其含量对 PUR 复合材料的结晶性能、力学性能、形状记忆性能的影响,以期提高形状记忆复合材料的综合性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

超细滑石粉:1 ~2  $\mu\text{m}$ , 辽宁海城滑石粉厂;

偶联剂:  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550), 南京翔飞化学研究所;

PCL: 230, 工业品, 日本大赛璐化学工业株式会社;

辛酸亚锡: 分析纯, 江苏宜兴助剂厂;

1,4-丁二醇(BDO): 分析纯, 上海化学试剂公司;

甲苯二异氰酸酯(TDI): 2,4/2,6-异构体(质量

比 80:20), 工业品, 日本三井武田株式会社;

邻苯二甲酸二丁酯(DBP): 分析纯 AR, 浙江杭州双林化学试剂厂。

### 1.2 主要设备及仪器

超声波粉碎机: JY92-II 型, 宁波新芝科学仪器研究所;

万能材料试验机: CM5104 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

DSC 仪: DSC-2C 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

XRD 仪: D/Max2400 型, 日本 Rigaku 理学公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) 滑石粉表面偶联剂处理

将偶联剂配制 95% 乙醇溶液, 加入滑石粉放到低频超声空化场发生器中, 调整超声波工作条件: 工作时间 60 s, 间歇时间 20 s, 工作次数为 45 次, 功率为 600 W, 变幅杆为  $\varnothing 15$ ; 工作循环为两次, 总时间为 2 h。处理后取出晾干, 放到 120℃ 的烘箱中干燥 1 h, 备用。

#### (2) 形状记忆 PUR(SMPU)/滑石粉试样制备

将 PCL 加入 500 mL 装有温度计和搅拌器的四口烧瓶中, 在 120℃ 下真空脱水 2 h, 然后降温到 80℃, 加入滑石粉搅拌 30 min 后再加入定量的 TDI 溶液, 在 80℃ 保温反应 1.5 h, 再降温到 55℃ 后加入 DBP 和 BDO, 快速搅拌并控制反应温度不超过 80℃, 10 min 后倒入温度为 80 ~100℃ 涂有脱膜剂的模具中, 在 130℃ 下固化 6 h。材料中添加滑石粉的质量分数分别为: 0、3%、6%、9%, 分别记为 S0、S1、S2、S3。

1.4 性能测试与表征

力学性能按 GB/T 1042 - 1992 测试, 拉伸速度 50 mm/min, 环境温度 25 ℃, 湿度 30 %;

DSC 测试: 在 DSC 仪上测定胶膜热转变温度, 样品重 4 ~10 mg, 气氛为 N<sub>2</sub>, 气流量为 50 mL/min, 测试温度范围为 - 50 ~150 ℃, 升温速率为 8 ℃ / min。

XRD 分析: 实验条件为 Cu 靶( Ka 射线), 后单色管, 管电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速率 2(°) / min, 样品为 10 mm ×10 mm ×1 mm 的光滑小片。

形状固定率测试: 采用厚 1 mm 哑铃型试样, 在样条上取 10 mm 间距, 标记为 L<sub>0</sub>, 浸入到 60 ℃ 恒温水浴中, 加载荷拉伸至 100 %, 在外力作用下, 迅速冷却室温, 标注间距 L<sub>1</sub>, 然后去除外力在室温下放置 24 h, 测得间距 L<sub>2</sub>, 固定率按式 (1) 计算:

固定率 =  $\frac{L_2 - L_0}{L_1 - L_0} \times 100\%$  (1)

形状回复率测试: 将形状固定的试样放回恒温水浴中, 试样将形状回复, 60 s 后取出, 记录试样间距 L<sub>3</sub>, 回复率按式 (2) 计算:

回复率 =  $\frac{L_2 - L_3}{L_2 - L_0} \times 100\%$  (2)

2 结果与讨论

2.1 结晶性能

为了研究添加滑石粉后 PUR 形状记忆材料的结晶性能, 对不同试样进行 XRD 测试分析。图 1、图 2 为纯滑石粉、PUR 及添加不同用量滑石粉的 PUR 复合材料的 XRD 谱图。由图 1、图 2 可以看出, 添加不同用量的滑石粉后, PUR 谱图中仍然存在两个比较尖锐的衍射峰, 其对应的衍射角仍为 2 θ = 21.2° ~21.6° 及 2 θ = 23.6° ~23.8°, 文献[ 5 ]研究表明这两个衍射峰对应形状记忆 PUR 的软段相和硬段相, 这两个衍射峰的出现, 说明滑石粉填充后形状记忆 PUR 软、硬段结晶性能保持不变, 并在 2 θ = 31.3° 处又出现了一个小的结晶衍射峰, 这是滑石粉

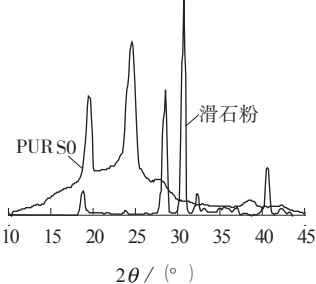


图 1 纯滑石粉与 PUR 的 XRD 谱图

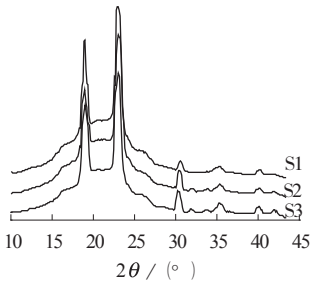


图 2 添加不同用量滑石粉 PUR 复合材料的 XRD 谱图

的特性谱线。计算聚合物结晶度, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 随滑石粉用量的增加, 结晶度提高, 但影响不明显。

表 1 滑石粉用量对 PUR 复合材料结晶度的影响

| 材料编号    | S0   | S1   | S2   | S3   |
|---------|------|------|------|------|
| 结晶度 / % | 37.7 | 37.8 | 38.9 | 40.0 |

图 3 为含不同用量滑石粉的形状记忆 PUR 的 DSC 谱图, 表 2 为添加不同用量滑石粉试样的热性能数据。在图 3 所示的升温区间内, 各自出现一个吸热峰, 并随着滑石粉用量的增加, 对应的结晶熔融峰温度也增加, 分别为 42.3、46.5、46.7、50.8 ℃, 有研究表明 TDI 作为硬段的熔融温度一般在 220 ~ 240 ℃<sup>[ 6 ]</sup>, 因此图 3 中对应的吸热峰应该为材料结晶软段相的熔融峰。

滑石粉作为一种具有层状结构的单斜晶系填料, 它的加入提高了材料的结晶温度, 说明在一定的范围内, 滑石粉的加入对 PUR 大分子的软段起到了一定的异相成核作用<sup>[ 7 ]</sup>, 但是当滑石粉加入过多时, 它将对 PUR 软段大分子的运动起到限制作用, 反而影响 PUR 的结晶, 表现为结晶热焓及结晶温度下降( 如表 2 )。

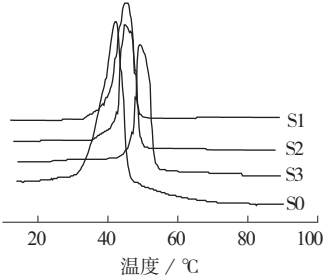


图 3 含不同用量滑石粉的 PUR 复合材料的 DSC 谱图

表 2 添加不同用量滑石粉 PUR 复合材料的热性能数据

| 材料编号 | T <sub>ms</sub> / ℃ | ΔH <sub>m</sub> / J · g <sup>-1</sup> | T <sub>c</sub> / ℃ | ΔH <sub>c</sub> / J · g <sup>-1</sup> |
|------|---------------------|---------------------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| S0   | 42.3                | 46.6                                  | 4.3                | 20.6                                  |
| S1   | 46.5                | 48.5                                  | 7.5                | 26.5                                  |
| S2   | 46.7                | 54.3                                  | 12.7               | 48.3                                  |
| S3   | 50.8                | 65.1                                  | 9.8                | 36.1                                  |

注: T<sub>ms</sub>—软段相结晶熔融温度; ΔH<sub>m</sub>—材料熔融热焓; ΔH<sub>c</sub>—材料结晶热焓; T<sub>c</sub>—材料结晶温度。

## 2.2 力学性能

图4、图5分别为滑石粉用量对PUR/滑石粉形状记忆材料拉伸性能、弯曲性能的影响。从图4可以看出,随着滑石粉的加入,材料的拉伸强度有所提高,当滑石粉质量分数为5%~10%时达到最大,此后拉伸强度急剧下降。这可能是因为超细滑石粉粒子增多后,粒子间分散效果受到影响,易产生粒子的表面与PUR结合部位的缺陷<sup>[8]</sup>,外力作用时容易引起基体树脂损伤而产生应力集中,从而使材料拉伸强度下降;断裂伸长率随滑石粉含量的增加呈线性下降,但降幅不大。从图5可以看出,随滑石粉含量的增加,弯曲强度及弯曲弹性模量同步上升,表现出良好的线性关系。因此适量超细滑石粉的加入,在一定程度上提高了复合材料的强度及弯曲弹性模量,从而提高了PUR/滑石粉基形状记忆材料的使用性能。

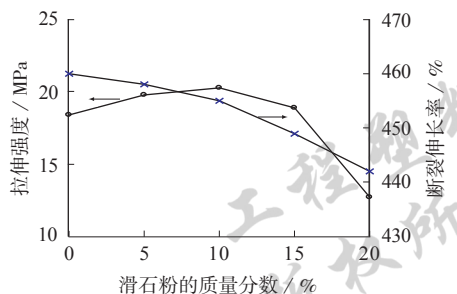


图4 滑石粉用量对PUR复合材料拉伸性能的影响

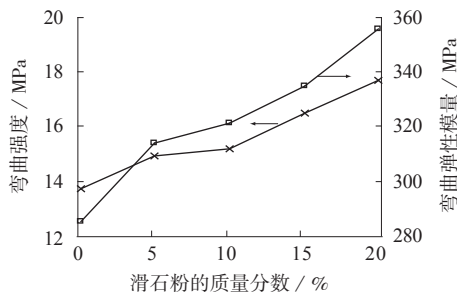


图5 滑石粉用量对PUR复合材料弯曲性能的影响

## 2.3 形状记忆性能

### (1) 形状回复率和固定率测试

形状回复率和形状固定率是评价形状记忆材料的两个重要性能指标。图6为滑石粉的用量对形状记忆材料形状固定率及形状回复率的影响规律。从图6可以看到,随滑石粉用量的增加,材料的形状固定率提高,当滑石粉含量大于15%时形状固定率开始下降,而形状回复率则随滑石粉用量的提高下降,但降幅较小,材料形状回复率基本保持在94%以上。由于超细滑石粉独特的表面效应和体积效应,

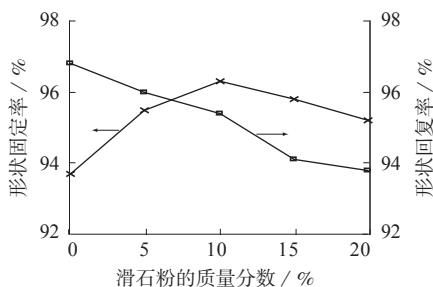


图6 滑石粉用量对形状记忆材料形状固定率、回复率的影响

使得粒子在聚合物中起到异相成核作用,在软段中充当物理交联点,当其质量分数在5%~10%时,在一定程度上提高了材料的形状固定率,而没有降低形状记忆性能;当其用量较大时,颗粒之间及颗粒与聚合物基体之间的摩擦碰撞增加,阻碍可逆相的变形,使得链段的运动跟不上应力变化速度,变形滞后,导致其形状固定率下降。而发生形状回复是材料的可逆相的内应力释放,固定相作为骨架回复到原来的状态,滑石粉粒子使可逆相释放应力的变形受到阻碍,使材料的整体回复应力增大。综合两方面因素得出,滑石粉粒子的添加对材料的形状回复率的影响较小,其质量分数在5%以内时,对材料的最终使用不会造成明显影响。

### (2) 形状回复率与温度、时间的关系

作为热致形状记忆材料,温度、时间与回复率的关系同样为形状记忆材料的重要指标,笔者加入质量分数为8%的滑石粉对PUR形状记忆复合材料形状回复率与温度、时间之间的响应关系进行研究,结果如图7、图8所示。从图7、图8可知,该形状记忆

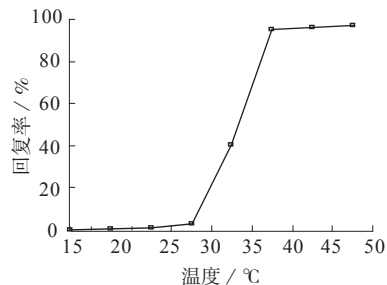


图7 温度与形状回复率之间的关系

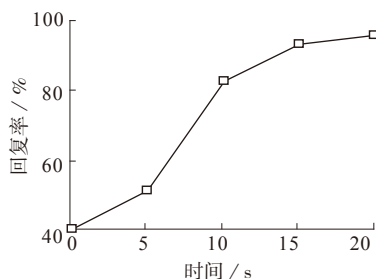


图8 37℃时材料形状回复率与时间的关系

材料在 30℃ 以下时, 形状的回复对温度几乎没有响应, 在 30 ~ 40℃ 时, 随温度的升高, 高分子链段开始解冻, 形状回复急剧变化, 40℃ 时形状回复率达到 95% 以上, 升温速率达到 10℃/min 时, 该材料软段开始解冻温度为 31℃, 熔点为 46℃。在 37℃ 时, 形状记忆材料在 20 s 内回复到 95% 以上, 表现出良好的时间、温度响应关系。

### 3 结论

(1) 超细滑石粉的加入对 PUR 形状记忆材料的结晶度没有明显影响。适量的超细滑石粉能明显提高 PUR 材料的熔融、结晶放热焓及结晶温度。

(2) 采用超细滑石粉改性 PUR 形状记忆复合材料, 能提高复合体系的材料的刚性, 可以在保持原有形状记忆性能基本不变的情况下, 解决 PUR 材料刚性差的弱点, 从而满足材料的多种使用要求。

(3) 滑石粉粒子的添加对材料的形状回复率的影响较小, 其质量分数在 5% 以内时, 对材料的最终使用不会造成明显影响。

(4) 该形状记忆材料在 30℃ 以下具有较稳定的形状保持性, 40℃ 以下, 形状能在 20 s 内恢复。

### 参考文献

- [1] Lendlein A, Kelch S. Shape-memory polymers[ J ]. Angew Chem Int Edit, 2002, 41( 12 ): 2 034 - 2 057.
- [2] Yan Manqing, Wang Pinghua. Advance in the research of polymer-based nanocomposites[ J ]. Modern Plastics Process and Applications, 2002, 14( 5 ): 61 - 64.
- [3] 宋景社, 黄宝深, 潘若盛, 等. 高反式-4, 4-聚异戊二烯形状记忆材料的研究[ J ]. 弹性体, 1998, 8( 1 ): 1 - 5.
- [4] Tobushi H, Okumura K, Hayashi S. Thermo-mechanical constitutive model of shape memory polymer[ J ]. Mechanics of Materials, 2001, 33( 10 ): 545 - 554.
- [5] Wang Zhifen, Wang Bo, Qi Ning. Free volume and water vapor permeability properties in polyurethane membranes studied by positrons[ J ]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 88: 212 - 216.
- [6] Chen L W, Lin J R. Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes ( I ): Influence of the hard-segment content[ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69( 8 ): 1 563 - 1 574.
- [7] 李宏鹏, 何素芹, 曹应民, 等. 滑石粉的成核作用对尼龙 66 的力学性能及非等温结晶行为的影响[ J ]. 塑料科技, 2006, 34( 4 ): 64 - 68.
- [8] Zhou Shuxue, Wu Limin, Sun Jian, et al. Effect of nanosilica on the properties of polyester-based polyurethane[ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88( 1 ): 189 - 193.

## RESEARCH ON PERFORMANCE OF SUPERFINE TALCUM TOWDER/POLYURETHANE SHAPE MEMORY COMPOSITE

Chen Yadong, Peng Zhenbo, Zhang Huibo, Shi Fengfei

( Ningbo Vocational and Technical College, Ningbo 315800, China )

**ABSTRACT** Reactive blending was employed to synthesize polyurethane shape memory composite materials modified by superfine powder with polyurethane polycaprolactone copolymer as matrix. The structure was characterized by differential scanning calorimetry ( DSC ) and wide X-ray Diffraction ( WAXD ). The effect of amount of superfine powder on crystallinity, mechanical properties and shape memory of polyurethane shape memory materials composite were studied. The results of research indicated that superfine powder had less effect on crystallinity of composite, however crystal temperature and rigidity of materials were improved, and the composite had stable shape retain below 30℃, shape of composite could recover in 20s below 40℃.

**KEYWORDS** superfine powder, modification, shape memory, composite property

## 福建省二轻工业研究所

福建省二轻工业研究所、福建省高达新技术开发中心最新研发成功再生塑料管材增韧、增强改性剂。该改性剂内含高分子材料调节剂、表面分散剂、功能树脂、热稳定剂、弹性体、补强剂等材料。经塑料管材厂家试用, 相同配方下, 添加少量( 5 - 8 份 ) 改性剂可使塑料管材的伸长率提高 4 - 6 倍, 拉伸强度提升 10%, 效果明显。该改性剂可增加再生塑料在塑料管材的使用比例, 具有较好的实际应用效果。

联系人: 李伟光 13805065107 陈侃 15259128657

电话: 0591 - 83702347 83702346

地址: 福州市杨桥中路 50 号西城公寓 2 座

网址: www.fjerqing.com

传真: 0591 - 83702321

邮编: 350001

Email: cyz233@sina.com