

形状记忆聚合物

肖建华

(南昌航空工业学院材料系, 南昌 330034)

摘要 综述了形状记忆聚合物的 4 种基本类型: 热致、电致、光致和化学感应型, 介绍了热致形状记忆聚合物的记忆机理, 概述了聚降冰片烯、反式聚异戊二烯、交联聚乙烯及聚氨酯等形状记忆聚合物研究进展, 同时介绍了形状记忆聚合物材料在医疗、包装、建筑、玩具、汽车、报警器材等领域的应用。

关键词 形状记忆 聚降冰片烯 反式聚异戊二烯 交联聚乙烯 聚氨酯

形状记忆聚合物(SMP)是指具有初始形状的聚合物制品经形变固定后, 通过加热等外部刺激手段的处理又可使其恢复初始形状的聚合物^[1]。SMP 是一种新型的功能材料, 近十几年来引起了人们的很大关注, 并且得到了迅速发展。1984 年法国 CdF-Chimie 公司(现在的 ORKEM 公司)成功开发了聚降冰片烯 SMP^[2], 自此, SMP 在国外进入高速发展阶段, 目前日本已拥有 4 种 SMP 的工业化生产技术: 聚降冰片烯、反式聚异戊二烯、(苯乙烯/丁二烯)共聚物和聚氨酯(PUR)。其它品种还有聚烯烃、含氟树脂、聚乙酸内酯和聚酰胺等。与形状记忆合金、形状记忆陶瓷相比, 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, 具有广泛的应用范围, 近年来在国内外发展很快。

1 SMP 的类型

SMP 的品种繁多, 根据形状恢复原理分为 4 类。

(1) 热致 SMP

热致 SMP 是在室温以上变形, 并能在室温固定形变且可长期存放, 当再升温至某一特定响应温度时, 制件能很快恢复初始形状的聚合物。热致形状记忆聚合物广泛应用于医疗卫生、体育运动、建筑、包装、汽车及科学实验等领域, 如医疗器械、泡沫塑料、座垫、光信息记录介质及报警器等。

(2) 电致 SMP

电致 SMP 是热致 SMP 与具有导电性能的物质(如导电碳黑、金属粉末和导电高分子等)的复合材料。该复合材料通过电流产生的热量使体系温度升高, 致使形状恢复, 所以既具有导电性能, 又具有良好的形状记忆功能, 主要用于电子通讯及仪器仪表等领域, 如电子集束管、电磁屏蔽材料等。

(3) 光致 SMP

光致 SMP 是将特定的光致变色基团(PCG)引入高分子的主链和侧链中, 当受到紫外光照射时, PCG 发生光异构化反应, 使分子链的状态发生显著变化, 材料在宏观上表现为光致形变; 光照停止时, PCG 发生可逆的光异构化反应, 分子链的状态恢复, 材料也恢复原状。该材料用作印刷材料、光记录材料、光驱动分子阀和药物缓释剂等。

(4) 化学感应型 SMP

化学感应型 SMP 是利用材料周围介质性质的变化来激

发材料变形和形状恢复。常见的化学感应方式有 pH 值变化、平衡离子置换、螯合反应、相转变反应和氧化还原反应等, 这类物质有部分皂化的聚丙烯酰胺、聚乙烯醇和聚丙烯酸混合物薄膜等。该材料用于蛋白质或酶的分离膜、‘化学发动机’等特殊的领域。

2 形状记忆原理

下面以热致 SMP 为例说明形状记忆原理^[3,4]。如图 1 和图 2 所示。

热塑性 SMP 是将粉末状或颗粒状树脂加热熔化时, 可逆相和固定相均处于软化状态, 原料中原有的物理交联点消失, 将其注入模具中成型、冷却成为希望的形状, 在新的条件下产生新的物理交联点, 形成制品中的固定相和可逆相, 得到起始态。当加热到适当的温度时, 如玻璃化转变温度(T_g), 可逆相的布朗运动加剧, 材料由玻璃态转为橡胶态, 制品发生很大的形变。而固定相仍处于固化状态, 作为物理交联点, 其分子链被束缚, 整体呈现出有限的流动性。因此, 以一定的加工方法可使橡胶态的 SMP 在外力作用下变形。当在外力保持下冷却, 可逆相在形变以后的条件下固化, 解除外力后可得到变形态。此时的形状由可逆相维持, 其分子链沿外力方向取向, 而固定相处于高应力形变状态。当变形态被加热到形状恢复温度如 T_g , 可逆相软化而固定相保持固化。可逆相分子链运动复活, 在固定相的恢复应力作用下解除取向, 并逐步达到热力学平衡状态, 即宏观上表现为恢复原状。

$$\begin{array}{ccc}
 L & T > T_g \text{ (或 } T_m) & L + L' & T < T_g \text{ (或 } T_m) \\
 & \text{变形} & & \text{固定} \\
 L + L' & T > T_g \text{ (或 } T_m) & & L \\
 & \text{恢复} & &
 \end{array}$$

式中: L ——试样原长;

L' ——形变量, $L' > 0.5 L$ ^[5]。

3 SMP 的重要品种

下面是几种已经工业化的 SMP^[6~9]。

(1) 聚降冰片烯

法国 CdF Chimie 公司于 1984 年开发的环戊烯橡胶, 是

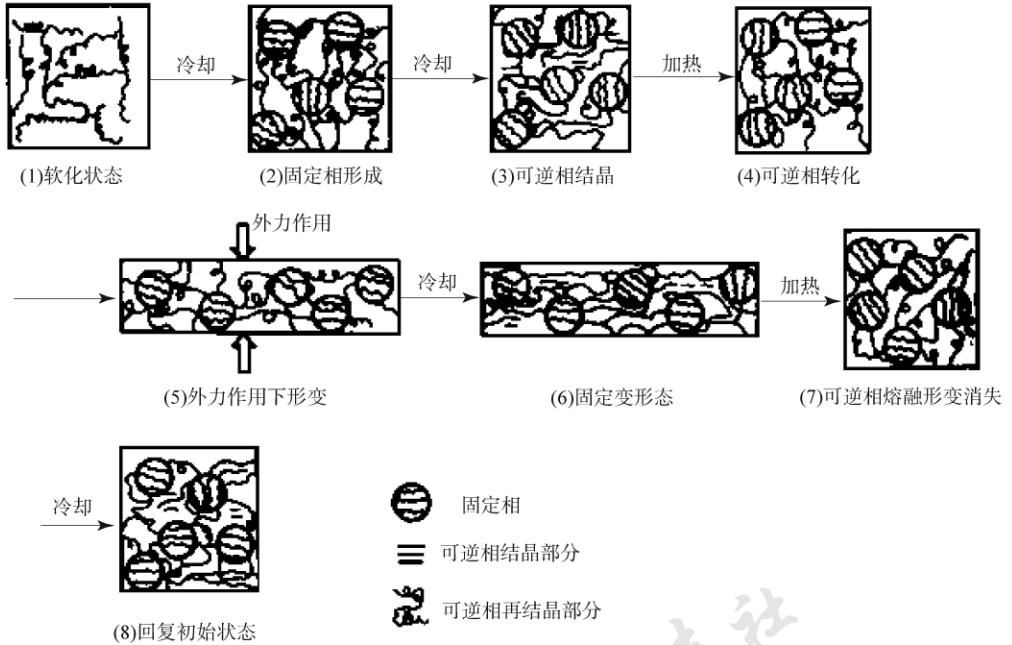


图1 热塑性 SMP 的形状记忆示意图

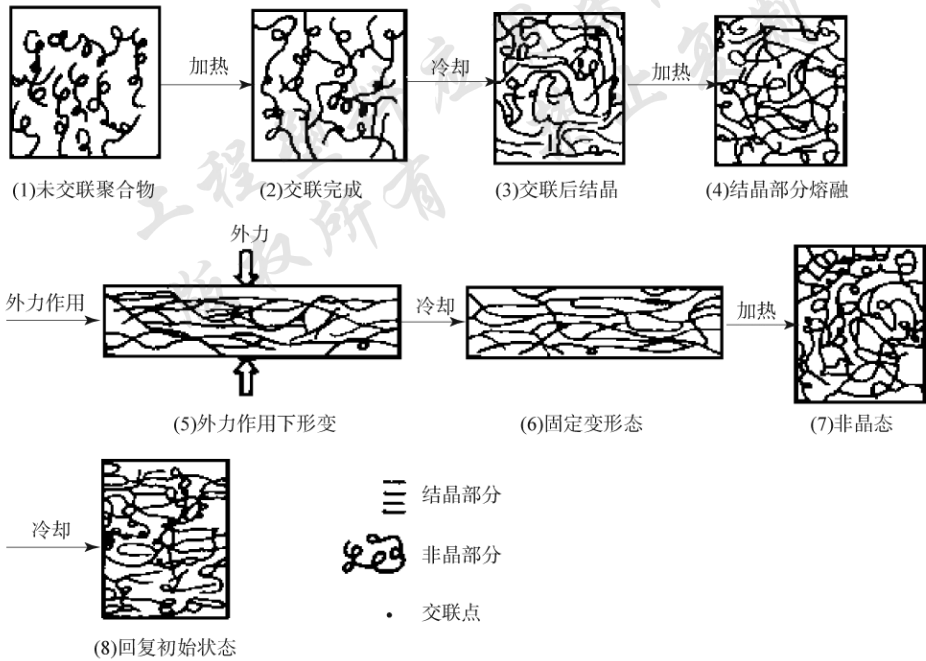


图2 热固性 SMP 的形状记忆示意图

由乙烯和环戊二烯在 Dies - Aldeer 催化条件下合成降冰片烯, 然后开环聚合得到含双键和五元环交替结合的无定型聚合物。日本杰昂公司首先发现它具有形状记忆功能并投入市场, 商品名称为 NORSOREX。该聚合物的平均分子量在 300 万以上, 比普通塑料高 100 倍, T_g 为 35°C 。受热 250°C 以上时, 试样可以任意改变形状, 固化后只要环境温度超过 40°C , 在很短的时间就能恢复原来的形状, 而且温度越高恢复越快^[7]。其固定相为高分子链的缠绕交联, 而以玻璃态转变为可逆相。

由于聚降冰片烯具有超高分子链结构, 因此与其它 SMP 相比, 具有以下特点:

①分子内没有极性官能团和一般橡胶具有的交联结构, 它属于热塑性树脂, 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, 加工较为困难。

② T_g 接近人体温度, 室温下为硬质, 适于制作人用织物, 但此温度不能任意调整。

③充油处理后变成 JIS 硬度 15 的低硬度橡胶, 具有较好的耐湿气性和滑动性。

④未经硫化的片材强度高,具有减震功能。

(2) 反式聚异戊二烯

形状记忆聚异戊二烯是聚异戊二烯树脂、填料和交联剂等原料用双辊混炼机或密炼机和挤出机等混炼成混炼胶,然后在模具中热压硫化而成。

1988 年日本可乐丽公司采用 $\text{AlR}_3 - \text{VCl}_3$ 系列的 Ziegler 催化剂,经溶液聚合,其反式 1,4-聚异戊二烯聚合率接近 100%,成功开发了形状记忆聚异戊二烯。该材料以其形变恢复力大(1~3 MPa)、形变速度快、恢复精度高等特点十分引人注目。但由于主链上双键的存在,成型时已有部分发生化学交联,因此无法再度成型。

(3) 交联聚乙烯(XLPE)

XLPE 在 20 世纪 70 年代得到发展,低密度聚乙烯(LDPE)可通过两种方法使之交联:(1)加入交联剂如过氧化物;(2)使用高能电子束辐射 LDPE。如果在交联的同时保持一定的结晶度,则可制造热致形状记忆材料,其特点是在软化点具有橡胶的特性,即拉伸变形可回复。Ota 等用辐射交联法制得第一例热致形状记忆 XLPE。

聚乙烯(PE)和交联剂在一定温度下混合造粒成型,然后在高温下进行化学交联,可制得热致形状记忆材料。另外,在过氧化物存在下,PE 与乙烯基三乙氧基硅烷接枝共聚,形成接枝共聚物^[11],将接枝共聚物和含有机锡催化剂的聚乙烯(95/5)混合造粒,即可得到具有形状记忆功能得 XLPE。制造热收缩管常用的形状记忆材料主要是 XLPE。将成型后的 PE 制品交联,再加热至熔点以上,使结晶熔化,呈橡胶态。这时进行二次成型并冷却,依靠结晶的形成将二次成型的形状固定下来,对于热收缩管,其形变量可达 200% 以上。如将二次成型的制品再加热至熔点以上,结晶熔化,形变消失并恢复到初始的形状。

(4) PUR

日本三菱重工业公司于 1988 年开发的形状记忆 PUR 是由异氰酸酯、多元醇和扩链剂三种单体原料聚合而成的含有部分结晶的线性聚合物^[12]。该聚合物以其部分结晶相为固定相,在 T_g 发生玻璃态与橡胶态可逆变化的 PUR 软段为可逆相。形状恢复温度为 -30~70℃,可在宽广范围内选择适宜的原料种类和配比以调节 T_g ,目前已制得 T_g 分别为 25、35、45℃和 55℃的形状记忆 PUR 品种。由于分子链为直链结构,具有热塑性,因此可通过注射、挤出和吹塑等方法加工成型。此外,该 SMP 还具有质轻、价廉、着色容易、形变量大等特点,耐候性和重复形变效果亦较好。

另据报道,日本三洋化成工业公司也开发了一类液态 PUR 系列 SMP,分为热固性和热塑性两大类。除加工成片材及薄膜外,还可通过注射成型加工成各种形状,将形变后的制品加热至 40~90℃,又恢复到原来的形状。

(5) SMP 的其它品种

目前已发现的 SMP 还有(聚乙烯/丁二烯)共聚物、聚酯系聚合物合金、交联聚乙烯基甲基醚、聚乙烯醇缩醛凝胶、

(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物、聚己酸内酯、聚酰胺、聚氟代烯烃等。

日本杰昂公司 1989 年开发出以聚酯为主要成分的聚合物合金系 SMP,通过改变聚合物的组分,可将其形状恢复温度控制在 4~80℃。这种 SMP 具有较高的力学强度、耐候性、耐油性、耐化学腐蚀性,可以通过挤出、注射、吹塑等方法成型加工。此外业已发现,某些高分子凝胶也具有形状记忆效应,可望应用在医用人造器官的制造等领域。

4 形状记忆聚合物的应用

尽管形状记忆高分子的开发时间短,但由于其具有质轻、价廉、形变量大、成型容易、赋形容易、形状恢复温度便于调整等优点,目前已在医疗、包装、建筑、玩具、汽车、报警器材等领域应用,并可望在更广泛的领域开辟其潜在的用途。

(1) 异型管接合材料

先将其加热软化成管状,并趁热向内插入直径比该管子内径大的棒状物,以扩大口径,冷却后抽出棒状物,得到的制品为热收缩管。使用时,将直径不同的金属管插入收缩管中,用热水或热吹风加热,套管即收缩紧固。此法广泛用于仪器内部线路集合、线路终端的绝缘保护、通讯电缆的接头防水,以及钢管线路结合处的防护等工程。

(2) 医疗器材

具有低温形状记忆特性的聚降冰片烯、反式聚异戊二烯、PUR 等可以代替传统的石膏绷带用于创伤部位的固定材料。将 SMP 加工成创伤部位的形状,用热水或热风使其软化,施加外力为易装配的形状,冷却后装配到创伤部位,再加热便恢复原状起固定作用。同样,加热软化后变形,取下也极为方便。这种固定器材质轻、强度高、容易做成复杂的形状,操作简单,易于卸下。

聚合物凝胶在药物缓释领域具有非常重要的应用,聚(异丙基丙烯酸酯-甲基丙烯酸烷基酯)为载体,在温度为 5℃时,由于凝胶表面体积变化,可实现药物的通/断控制。

(3) 缓冲材料

SMP 可以应用于汽车的外壳、缓冲器、保险杠、安全帽等领域,当汽车突然受到冲撞时,保护装置会发生变形,变形以后,只需加热就可恢复原状。

(4) 包装材料

SMP 可以很容易制成筒状的包装薄膜,套到需要包装的产品外面,经过一个加热工序, SMP 便可牢固的收缩包装在产品外面,可以很方便地实现连续自动化包装生产。如电池、药品、书籍、高档服装等都可以利用 SMP 进行封装,以提高产品的档次和价值。常用材料有 PE 薄膜、聚酯薄膜。

(5) 火灾报警器

先制成接通时的形状,在一次成型为断开时的形状。当火灾发生时,由于温度上升,连接器自动恢复原状而使电路接通,报警器就开始工作。

(6) 涂料

用形状记忆 PUR 配置的涂料,不但具有普通涂料的功

能,还能在受到划伤、碰伤后,经加热处理可自动除去痕迹,保护外观不受影响。另外,也可制成美观高雅的立体涂料,可赋予涂饰面立体感,用于高档家具、乐器、皮革等各种警示性标志和仪表等。

(7) 其它

由于 PUR 独特的湿气渗透性,当它被用作布料时,在室温以下可以保暖,在室温以上又可透湿气,并且无论冷热都可防水,所以可作尿布、运动服等。形状记忆 PUR 的 $\tan \delta$ 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,利用其阻尼性质可作鞋底、保护装置和阻尼材料,利用其折射系数的变化可作温度感应器。

5 结语

总之,随着形状记忆材料的理论研究和应用开发的不断深入,将使 SMP 向多品种、多功能和专业化方向发展,进一

步拓宽其应用领域,形状记忆聚合物材料可能成为 21 世纪重点发展的新型功能材料。

参考文献

- 1 吴嘉民,等. 北京化工大学学报,2003,30(1):89
- 2 于明昕,等. 清华大学学报,2002,42(5):607
- 3 徐祖耀,等. 形状记忆材料. 上海:上海交通大学出版社,2000.
- 4 权衡. 印染助剂,2004,21(3):5
- 5 吴嘉民,等. 化工新型材料,2002,30(11):32
- 6 詹茂盛,等. 合成橡胶工业,2000,23(1):53
- 7 朱光明,等. 化工新型材料,2002,30(2):22
- 8 封严,等. 化工进展,2002,21(2):107
- 9 胡金莲,等. 印染,2004,11(3):45
- 10 朱光明. 形状记忆聚合物及其应用,北京:化学工业出版社,2002.
- 11 左兰,等. 弹性体,2002,12(6):34
- 12 朱光明,等. 中国塑料,2004,18(4):8

SHAPE MEMORY POLYMER

Xiao Jianhua

(Department of Material, Nanchang Aviation Industry Institute, Nanchang 330034, China)

ABSTRACT Four basic types of shape memory polymer (SMP) which are heatinduced, electricinduced, photoinduced and chemical reaction were summarized. The memory mechanism of heatinduced SMP were discussed. The histories of experimental and theoretical development of all kinds of SMP, such as polynorbornene, trans-polyisoprene, crosslinked polyethylene and polyurethane were given and the applications of SMP in medical treatment, packaging, building, toy, autocar and equipment of alarm were presented.

KEYWORDS shape memory, polynorbornene, trans-polyisoprene, crosslinked polyethylene, polyurethane

金路 20 万 t PVC 树脂扩能工程竣工

被列为 2004 年度四川省重点技改项目之一的年产 PVC 树脂 20 万 t 扩能工程 10 月 29 日在四川省金路树脂有限公司一次性开车成功。

据了解,PVC 树脂扩能至 20 万 t 工程项目在吸收国内国际先进技术方面又向前迈进了一大步,从国外企业引进的设备装置又使工艺设备上了一个新台阶,整套装置的自动化程度较以往有很大的提高,装置的节能及生产能力属业内目前较先进的水平。这一工程完工后,金路树脂公司又马不停蹄开始进行树脂扩能至 30 万 t 的技改项目建设,目前的所有工作已进入正式实施阶段。

(王吉龙)

五层钢塑复合管备受关注

在近日召开的深圳“高交会”期间,广州励进公司的一种五层结构钢塑复合管吸引了来自国内、欧美及中东等地观众的关注。该公司在展会现场展出了钢塑管设备模型和各种规格、五颜六色的样品管材。这种管材的内外层是塑料,中间夹层是钢管。据介绍,这种管可以输送 95℃ 的流体,长期应用环境温度在 90℃ 以下。广州励进公司拥有多种配套成熟的管件联接技术,并拥有自己的专利。

近年来,钢塑复合管产品被国家建设部重点推荐使用,尤其在民用供水领域逐渐取消镀锌管的规范要求下,钢塑管的市场占有率将快速递增。

(莫丽)

德固赛推出尼龙专用料新品

德国德固赛公司在 K2004 展览会上展示了其尼龙(PA)专用料新产品,应用目标为汽车工业和个人护理产品。

德固赛公司开发出汽车多层冷却管系统用尼龙系列专用料 Vestamid,冷却管线系统最粗的管径达 30 mm,壁厚 1 ~ 1.5 mm,冷却管由三层组成:Vestamid 外层、粘结层和耐老化 PP 层。

德固赛公司还推出牙刷丝专用尼龙 612 专用料 Vestamid D,优点是使用寿命长,牙科配料(如氟化钠或抗菌剂)可掺入其中起保健作用。

(唐伟家)

美研制出可循环利用塑料原料

美国麻省理工学院日前研制出一种可以在室温及标准制造压力下进行循环利用和再成型的新型塑料,为解决“白色污染”问题提供了新的途径。

目前使用的部分塑料制品,要被加热到 200℃ 或是更高温度才能够充分软化,不但需要消耗大量能源,而且带来一定环境污染,还会破坏塑料的聚合体分子链,降低塑料的强度,使其不能进行循环再利用。而麻省理工学院的安妮·梅斯等人利用硬度较高的聚苯乙烯和另一种比较柔软的塑料混合物开发出了一种新型物质,这种物质经过处理,能软化成一种可以被模塑成各种形状的透明塑料,并在重复利用 10 次后韧性和强度保持不变。

(冯新)