

聚氨酯改性环氧树脂形状记忆材料

李芝华^{1,2} 陈明^{1,2} 马立³ 程思敏^{1,2}

(1 中南大学材料科学与工程学院,长沙 410083)

(2 中南大学有色金属材料科学与工程教育部重点实验室,长沙 410083)

(3 北京卫星制造厂,北京 100094)

文 摘 以甲基四氢邻苯二甲酸酐(METHPA)为固化剂,利用自制的聚氨酯预聚体(PU)改性环氧树脂(TDE-85)制备形状记忆聚合物。研究了形状记忆环氧树脂的力学性能、 T_g 和形状记忆性能。研究表明,形状记忆环氧树脂的韧性得到明显的提高, T_g 得到了相应的下降,形状记忆性能良好,形状回复率皆在96%以上,形状固定率约达100%。

关键词 形状记忆,环氧树脂,聚氨酯, T_g

中图分类号:TQ323.5

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.01.006

Modified Shape Memory Epoxy by Blending Polyurethane

LI Zhihua^{1,2} CHEN Ming^{1,2} MA Li³ CHENG Simin^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(2 Central South University, Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083)

(3 Beijing Spacecrafts, Beijing 100094)

Abstract Shape memory epoxy resin of PU/TDE-85 was prepared by using tetrahydromethyl-1,3-isobenzofurandione(METHPA) as a curing agent. The characteristics of the blends were investigated by tensile test, SEM, DMA and FTIR. Blends with varying proportions of PU/TDE-85 were studied for their mechanical properties, thermodynamics, glass-transition temperature and shape memory properties. The test results show that the toughness of epoxy resin was improved by adding PU. And the glass-transition temperature also decreased accordingly. Moreover, the material exhibited a good shape memory performance, the shape recovery and the shape fixity of this material can achieve 96% and 100%, respectively.

Key words Shape memory, Epoxy resin, Polyurethane, Glass transition temperature

0 引言

与形状记忆合金相比,形状记忆高分子材料具有记忆效应大、价廉、易加工成型和适应范围广等特点,近年来在医疗器械、电子通讯、智能纺织材料以及航空航天等领域^[1]中得到广泛应用。形状记忆聚合物(SMP)是具有初始形状 of 的聚合物经形状固定后,通过外部刺激可以使其恢复到初始形状的聚合物。根据刺激手段和回复原理的不同,SMP大致可分为热致型、光致型、电致型和化学感应型^[2]等形状记忆聚合物,近年来开发和研究最为活跃的是热致型SMP。

在众多SMP中,环氧树脂基(EP)SMP展现出优秀的形状恢复性能,良好的强度和较强的环境适应性^[3],非常适合于航天航空展开结构^[4]。环氧树脂基形状记忆复合材料的研究开始于20世纪90年代末,研究中人们发现,它的拉伸强度、储存模量以及 T_g 可以在很大范围内进行调节,是非常值得深入研究的高性能形状记忆聚合物材料体系。

聚氨酯(PU)由于分子链中含有强极性的氨基甲酸酯基团($-\text{NH}-\text{COO}-$),可以通过调节异氰酸酯基($-\text{NCO}$)与羟基($-\text{OH}$)的比例和改变PU的交联

收稿日期:2014-12-04

基金项目:中南大学贵重仪器设备开放共享基金(CSUZC2014008)

作者简介:李芝华,1963年出生,博士,教授,主要从事功能高分子材料研究。E-mail:ligfz@mail.csu.edu.cn

密度,从而得到具有不同力学性能的热塑性聚氨酯和热固性聚氨酯,它们都具有耐磨、耐高温、耐腐蚀等特点。聚氨酯分子链与环氧树脂具有一定的相容性,聚氨酯改性环氧树脂是提升环氧树脂性能的一种重要途径。本文采用 PU/EP 得到了 PU/EP 形状记忆材料,探讨了 PU/EP 形状记忆材料的力学性能、 T_g 及形状记忆性能。

1 实验

1.1 聚氨酯预聚体的制备

将称量好的聚醚二元醇(PPG-210)加入至一个洁净的三口烧瓶中,搅拌加热至一定温度,回流脱水一段时间,降温后,加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二月桂酸二丁基锡(DBDTL)缓慢升温至一定温度,保温并匀速搅拌 3 h,出料后得到预聚体。

1.2 PU/EP 体系的制备

PU 预聚体合成后,按照配方中所设计的比例(EP/PU 的各组分质量比分别为 100:0,95:5,90:10,85:15,80:20,75:25)加入各组分后,在一定温度下混合搅拌均匀,加入 METHPA,升温固化得到 PU/EP 形状记忆聚合物。

1.3 检测分析

1.3.1 力学性能测试

利用 CBD-300 落锤冲击试验机进行冲击试验,试样横截面积为 15 mm×10 mm。利用 810 Material Test System 做拉伸试验,按 GB/T 2567—2008 标准进行测试,加载速率为 2 mm/min。

1.3.2 红外光谱特征分析

使用 NICOLET6700 傅里叶红外分析光谱仪。

1.3.3 SEM 断口形貌表征

扫描电压为 15.0 kV,放大倍数为 500 倍。

1.3.4 DMA 动态热机械分析

将材料裁成 30 mm×10 mm×2 mm 的试样,采用 DMA Q800 动态热机械分析仪测试其动态热力学性能。测试方法为双悬臂法,升温速率为 5℃/min。施加的静态力为 0.5 N,角频率为 1.0 Hz,温度范围是 25~160℃。

1.3.5 形状记忆性能测试

将材料裁成 80 mm×10 mm×2 mm 的试样,加热至 T_g 以上 20~30℃,施加外力使其弯成 U 型,变形角度为 θ_{max} ,保持外力,冷却至室温,撤除外力,测量其固定时的角度 θ_{fixed} ,则形状固定率为 $R_f(T) = \frac{\theta_{fixed}}{\theta_{max}} \times 100\%$ 。然后再将试样放回 T_g 以上 20~30℃ 的环境中,材料形状回复,最终弯曲的角度为 θ_{final} ,则形状回复率为 $R_r(T) = \frac{\theta_{fixed} - \theta_{final}}{\theta_{fixed}} \times 100\%$ 。为了确保角

度测量的精确性,本文测量角度的方法是待材料形状稳定后,用笔将试样轮廓临摹在纸上,然后用量角器测量。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PU 含量为 $x\%$ 的聚氨酯改性环氧树脂用 E-U x 表示,纯环氧树脂使用固化剂 METHPA 固化后的样品用 E 表示。样品 E 和 E-U25 的红外光谱分析结果如图 1 所示,参考文献[5]分析如下:

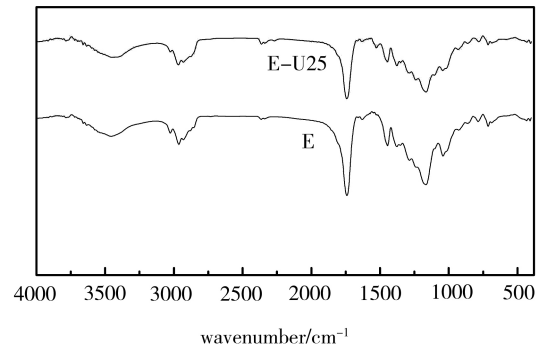


图 1 E-U25 组与 E 组的红外光谱分析图

Fig. 1 FT-IR spectra of E and E-U25

从曲线 E 可以看到,2 931 cm^{-1} 处为饱和 C—H 伸缩振动吸收峰,1 741 cm^{-1} 处为固化剂酸酐与环氧基反应形成的酯基中的 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 666 cm^{-1} 是 C—O—C 的伸缩振动峰,3 457 cm^{-1} 处的吸收峰较宽,也比较弱,推测是酯基中的 C=O 的倍频峰。而环氧基团的特征吸收峰 908 cm^{-1} 也基本消失。这说明环氧树脂和固化剂酸酐发生了反应。

曲线 E-U25 与曲线 E 相比,有些特征吸收峰是相近的,比如 3 433 cm^{-1} 处的 C=O 倍频峰,1 742 cm^{-1} 处的是酯基中的羰基的振动吸收峰,2 931 cm^{-1} 是 C—H 的伸缩振动吸收峰,同样 908 cm^{-1} 处的环氧基的特征吸收峰基本消失,这些都说明环氧树脂和固化剂发生了反应,形成了环氧树脂网络体系。另一方面,加入的聚氨酯由 PPG 聚醚二元醇和 IPDI 反应制备的 PU 预聚体是异氰酸酯基封端,并有大量的氨基甲酸酯基团(—NHCOO—),因此在红外光谱图上可以观察到位于 1 528 cm^{-1} 左右的 C—N 伸缩振动吸收峰和 N—H 的弯曲振动吸收峰,这说明聚氨酯被引入环氧体系。同时可以看到位于 2 267 cm^{-1} 处的异氰酸酯基(—NCO)特征吸收峰也基本消失。实验中加入的 1,4-BDO 含有能够与端异氰酸酯基反应的羟基,因此在反应过程中,PU 预聚体中的异氰酸酯基一部分与少量 1,4-BDO 反应,形成聚氨酯网络体系。环氧树脂的固化会形成环氧树脂网络体系,环氧树脂中的羟基也会与 PU 预聚体的异氰酸酯基(—NCO)

反应,从而聚氨酯的柔性链会引入环氧树脂体系中,PU 预聚体和 EP 的官能团之间的反应使得 PU 和 EP 之间形成化学交联,对体系的力学性能和热力学性能都产生了极大的改善作用。

2.2 扫描电镜 (SEM) 分析

样品 E、E-U5、E-U25 的冲击断面 SEM 扫描分析结果如图 2 所示。从图 2(a) 可以看到断口平整光滑

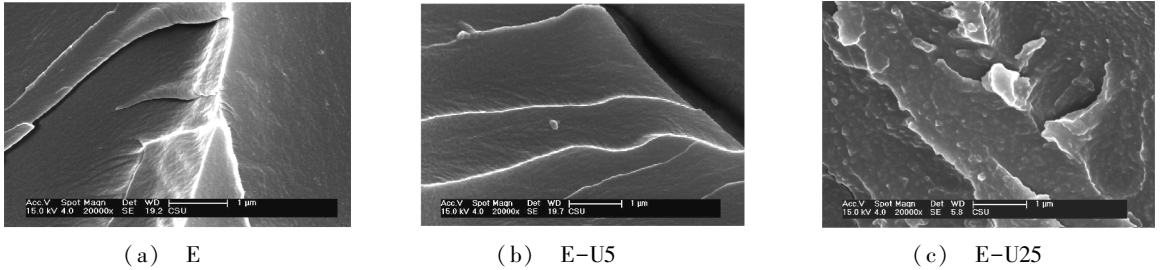


图 2 E、E-U5 和 E-U25 体系的断口 SEM 扫描照片
Fig. 2 SEM images of different systems E, E-U5, E-U25

2.3 动态热力学分析 (DMA)

不同 PU 含量的 E-U 体系的力学、动态热力学以及形状记忆性能的检测数据见表 1。

表 1 不同 E-U 体系的动态热力学、力学和形状记忆性能

Tab.1 Thermodynamics, mechanical and shape memory performance of different systems

体系名称	T_g / $^{\circ}\text{C}$	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率/%	冲击强度 / $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	形状固定率/%	形状回复率/%
E	175.50	48.85	3.83	23.67	97.2	100
E-U5	175.23	43.72	3.38	23.67	97.8	100
E-U10	171.62	56.36	5.30	26.00	98.3	100
E-U15	168.65	48.39	5.29	28.00	98.3	99.4
E-U20	169.47	45.28	5.46	31.37	98.3	100
E-U25	167.00	41.83	6.29	30.30	97.8	100

图 3 是对 E-U5 体系的 DMA 分析。根据聚合物玻璃化转变理论,将 $\tan\delta$ 出现最大值的温度视为 T_g 。对于热固性树脂而言,通常认为树脂的 T_g 是形状记忆的一个“开关”温度,形状记忆聚合物形变的产生、固定以及回复都要通过控制温度 $>$ 或 $<$ T_g 来达到。根据 Xie 等人^[6]已经证实的依据,可以通过调节聚合物的交联密度以及引入柔性链段等方法来改变 T_g 。

从表 1 中可以看到,随着 PU 含量的增加,E-U 体系的 T_g 总体趋势是降低的。这是因为 PU 的 T_g 低于环氧树脂的,PU 量的增加能够逐渐降低聚氨酯改性环氧树脂体系的 T_g 。同时柔性聚氨酯链段的引入会使环氧树脂固化时的交联密度降低,另一方面柔性链段侧链的引入会为主链分子的运动争取更多的自由空间,减小了分子链运动的位阻,使得分子链的运

滑,呈阶梯状,说明纯环氧树脂是脆性断裂。从图 2 (b) 可以看到断口表面有少量白色絮状物质,并且不如纯环氧树脂的断口光滑,这说明材料有韧性断裂的成分,但总体来说仍然是脆性断裂。从图 2(c) 可以看到该体系的表面粗糙,有许多小颗粒,裂纹发生弯曲,在条纹断裂处吸收了部分冲击能量,发生典型的韧性断裂。

动更为灵活,主链的运动更加容易,导致 T_g 的下降。

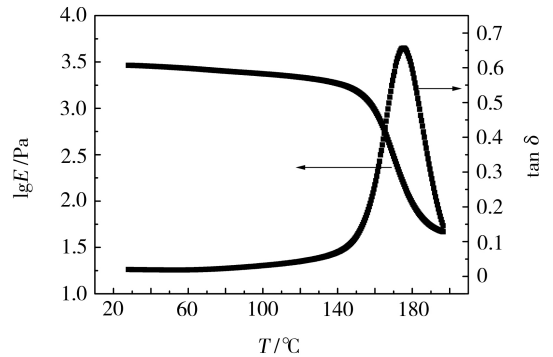


图 3 E-U5 体系的 DMA 分析

Fig. 3 Dynamic thermomechanical analysis curves of E-U5

2.4 力学性能分析

2.4.1 拉伸性能

从表 1 可以看出,随着 PU 量的增加,PU/EP 固化物拉伸强度先增加后减小。当增韧比为 10% 时,拉伸强度达到最大,为 56.36 MPa,比纯环氧体系提高 15.4%,但当 PU 含量继续增加时,体系的拉伸强度反而降低,这说明在一定的含量范围内,PU 的加入能够增强体系的拉伸性能。

PU 的加入对提高断裂延伸率有很大的帮助,最大的断裂延伸率为 6.29%,比未增韧时增加了 64.2%,并且可以看到,不论 PU 的加入量为多少,对体系的断裂延伸率都有不同程度的提高。这说明聚醚聚氨酯对体系的韧性有较好的改善作用。

拉伸强度和断裂延伸率的改善说明了 PU 和 EP 在一定条件下可以形成互穿网络(IPN)。二者分子链由于 IPN 的存在而强迫互容,从而使得 PU/EP 固化物增强了拉伸强度,提升了断裂延伸率。但也可以

看到,随着 PU 含量的继续增加,两相的相容性变差使得 PU 相不能很好地分散于 EP 的网络中,PU 发生团聚形成更大的 PU 相或者 PU 连续相,使得 PU/EP 固化物拉伸强度下降,断裂延伸率上升。

2.4.2 冲击性能

从表 1 可知,随着 PU 含量的逐渐增加,PU/EP 体系的冲击强度是先上升后降低的。当 PU 含量达到 20% 时,冲击强度达到最大值 31.37 kJ/m^2 ,比未增韧体系增加 32.5%。可以看出,PU 含量在一定的范围内,E-U 体系的冲击强度有所增加。这是因为随着 PU 含量的增加,PU 与 EP 之间形成的互穿网络程度逐渐增加,当 PU 含量达到 20% 时,达到最高的互穿网络程度,既形成紧密的化学交联,也给予了分子链一定的自由空间,当经受外力冲击时,体系能够很好地分散应力,吸收冲击能量,具有良好的柔韧性。但是当 PU 的比例继续增加时,体系的冲击强度和拉伸强度都有所下降。这是因为,当 PU 的比例过大时,不能形成很好的互穿网络,过量 PU 分子链游离

于环氧树脂聚合物网络之外,材料的冲击性能反而下降。

2.5 形状记忆性能

由表 1 可以看出,随着 PU 含量的增加,PU/EP 固化物形状固定率呈现出先增大后减小的变化趋势。PU/EP 中 E-U10 和 E-U15、E-U20 的形状固定率最大,达到了 98.3%。这是因为随着 PU 含量的上升,EP 含量的逐渐下降,材料的强度增大,材料的回弹力逐渐下降,形状固定率也就上升。但 PU 含量继续增加达到 25% 时,过量的 PU 和 EP 的相容性下降,过量的分子链游离在网络之外,形状固定率又有所下降。不同增韧比的材料回复率基本都是 100%,这也说明材料回复性能很好。图 4 显示了材料形状记忆的整个过程。(a) 是材料的初始形状;在加热到 T_g 以上后,将材料弯曲成(b) 的形状并冷却固定形状;之后重新加热到 T_g 以上,并恒温一段时间,发现材料基本恢复原始形状,如(c) 所示。结果表明,PU/EP 体系的形状记忆性能较好。

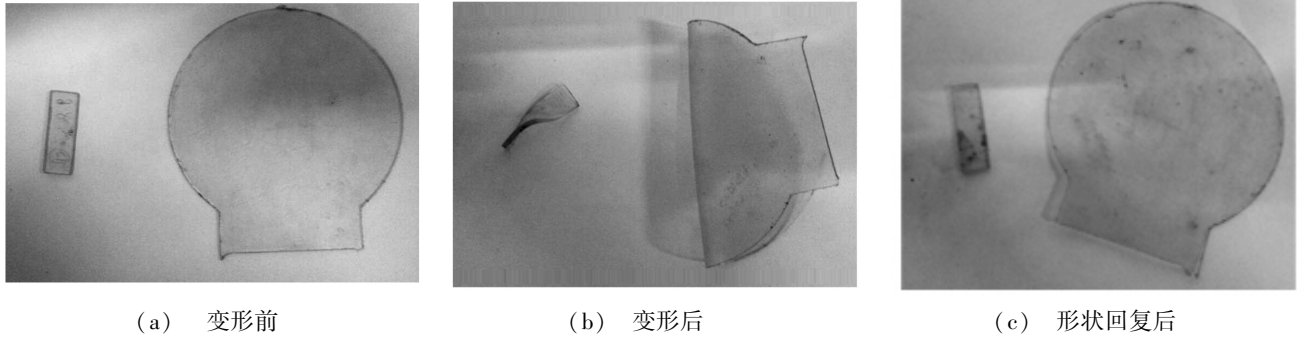


图 4 试样形状记忆功能过程

Fig. 4 Shape memory process

3 结论

(1) PU/EP 形状记忆材料随着 PU 组分含量的增加,材料的韧性得到了提升,拉伸强度整体有所下降; T_g 随着 PU 含量的增加有一定程度上的下降。

(2) 制备的 PU/EP 形状记忆材料的形状回复率都很高,几乎全部达到 100%,材料的形状固定率也很高,能够达到 96% 以上,说明材料具有良好的形状记忆性能。

参考文献

[1] 田光明,朱光明. 环氧树脂的增韧及其作为形状记忆聚合物的研究进展[J]. 材料导报,2012,26(7):79-82
 [2] Andrews Lendlein, Steffen Kelch. Shape memory poly-

mer[J]. Angewandte Chemie-International Edition,2002,41:2034-2057

[3] Liu Y,Han C, Tan H. Thermal,mechanical and shape memory properties of shape memory epoxy resin[J]. Mater. Sci. Eng.,2010,527(10/11):2510

[4] 马立. 形状记忆复合材料的最新研究进展[J]. 宇航材料工艺,2013,43(5):11-16

[5] 李芝华,任冬燕,等. 聚氨酯改性环氧树脂的制备及红外光谱分析[J]. 热固性树脂,2006,21(1):8-11

[6] Xie Tao,Rousseau I A. Facile tailoring of thermal transition temperatures of epoxy shape memory polymers[J]. Polymer,2009,50:1852-1856

(编辑 李洪泉)