



碳纳米管的加入对聚偏氟乙烯/丙烯酸酯共混物形状记忆性能的影响

富 慧 邱继善 种 宁 王雅晴 田园园 由吉春 李勇进*

(杭州师范大学材料与化学化工学院 杭州 310036)

摘 要 利用聚偏氟乙烯(PVDF)微小结晶的物理交联点作用,制备了形状记忆性能优异的聚偏氟乙烯/丙烯酸酯聚合物(PVDF/ACM)共混材料。为提高其形状回复应力,又将碳纳米管(CNT)引入该共混体系中,系统研究了PVDF/ACM/CNT三元体系纳米复合材料的制备、结构及性能。结果表明,碳纳米管在PVDF/ACM体系中分散均匀;在基本保持其形状记忆性能的前提下,加入质量分数为4%的CNT,材料在25℃时的储能模量由2000 MPa提高至3130 MPa。

关键词 碳纳米管,纳米复合材料,微小结晶,形状记忆高分子

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)02-0134-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20104

形状记忆高分子材料(Shape Memory Polymers, SMP)系指能感知和响应环境变化(如温度、光、电、磁等)的刺激,并对其状态参数(如形状、位置、应变等)进行调整,从而回复其预先设定状态的高分子材料。该材料具有以下特点^[1-2]:1)形变量大,使用方便;2)原料充足,品种多,外形记忆回复温度范围宽;3)质量轻,易包装和运输;4)加工轻易,易制成结构复杂的异型品,能耗低;5)价格便宜,仅是金属形状记忆合金的1%;6)耐腐蚀,电绝缘性和保温效果好。

形状记忆性能高分子通常由记忆起始形状的固定相和随温度变化发生可逆固化和软化的可逆相组成。固定相记忆与回复制品的原始形状,而可逆相则随温度变化使材料发生形变并能使其固定。目前研究的SMP,固定相主要由聚合物的化学交联结构^[3-4]或微相分离的硬段微区^[5-6]构成。前者一般为热固性材料,难以重复利用;而后者虽然可以多次反复使用,但其制备过程复杂,条件苛刻,形状记忆开关温度调控的范围有限^[5-6],力学强度低,形状回复力不足^[7]。制约了该材料的应用范围。

前文^[8]报道了通过适当调节和控制相容性结晶高分子/非晶高分子共混体系的结晶行为,能够制备出性能优异的热塑性形状记忆高分子材料。本文将碳纳米管与上述热塑性形状记忆高分子材料进行复合,制备出新型形状记忆性高分子的纳米复合材料,该材料具有良好的形状记忆与力学性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚偏氟乙烯(PVDF,日本吴羽化学), $M_w = 209000$, $M_w/M_n = 2.0$ 。丙烯酸酯聚合物(ACM,日本长濑化学株式会社), $M_w = 287000$ 。碳纳米管(CNT,日本日机装株式会社),管直径10~30 nm,长度10~20 μm 。

KF70V型熔融混炼机(日本东洋精机);RHEOVIBRON DDV-25FP型DMA分析仪(日本Orientec Corp.),使用拉伸模式。样品测试频率为1 Hz,升温速度为3℃/min,温度测试范围为-150~180℃;DSC-7型DSC分析仪(美国Perkin-Elmer),升降温速率10℃/min;S4800型扫描电子显微镜(日本Hitachi),将待测样品置于液氮中淬断,观察其断面;HH-2型数显恒温水浴锅;手动拉伸器。

1.2 样品制备

将PVDF、ACM和CNT于80℃真空干燥12 h。以不同比例共混,用熔融混炼机在190℃、螺杆转速

为 100 r/min 条件下混炼 10 min。将得到的样品在 200 ℃ 热压机上热压成厚度为 500 μm 左右的薄膜。

1.3 形状记忆性能测试

将 PVDF/ACM/CNT 的薄片试样用切刀切成宽为 7 cm、长约为 50 mm 的待测样。在待测样上进行均匀标记,待测部位的原长为 l_0 。

将之固定在简易手动拉伸器上,两端固定处用砂纸铺垫,以防拉伸时试样滑脱,然后,放入 75 ℃ 的水浴中加热 1 min 后匀速拉伸至适当长度;取出试样,用游标卡尺测定拉伸后待测部位的长度 l_1 ;再将试样放入室温自来水中冷却 1 min 后取出。从手动拉伸器上卸下试样,测定试样待测部位长度 l_2 。

用镊子夹住试样的一端放回 75 ℃ 的水浴中加热 1 min,取出测定其待测部位长度 l_3 。拉伸率 (DR)、形状固定率 (SF) 以及形状回复率 (RR) 分别为:

$$\text{DR} = \frac{l_1}{l_0}; \quad \text{SF} = \frac{l_2 - l_0}{l_1 - l_0} \times 100\%; \quad \text{RR} = \frac{l_2 - l_3}{l_2 - l_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的分散状况

图 1 为碳纳米管在 PVDF/ACM 中分散状况的 SEM 照片。在图 1 中难以找到明显的界面,说明 PVDF 和 ACM 间相容性较好,碳纳米管分散得比较均匀。随着碳纳米管含量的增加,其密度越来越大,但没有导致其自身团聚,也没有导致 PVDF 和 ACM 出现相分离。

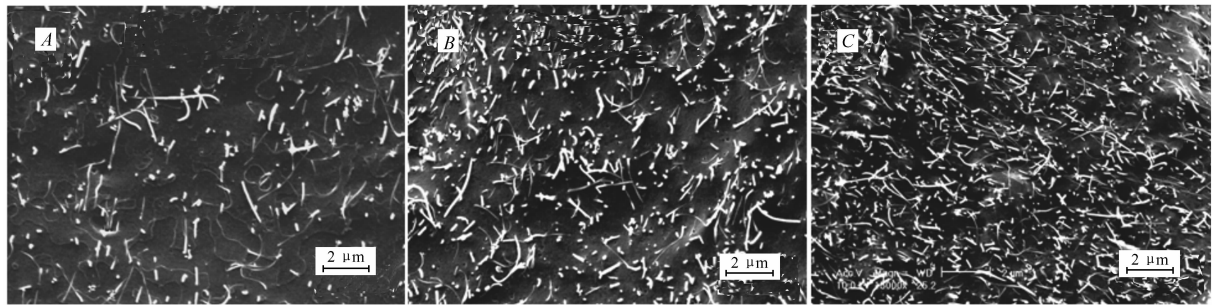


图 1 PVDF/ACM 共混体系中碳纳米管的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of PVDF/ACM blend with different CNT loadings
 $w(\text{CNT})/\%$: A. 1; B. 2; C. 4

2.2 纳米复合材料的热分析

图 2A 和 B 分别为共混物降温 and 升温过程中的 DSC 曲线。在降温曲线中,有 1 个明显的放热峰,是

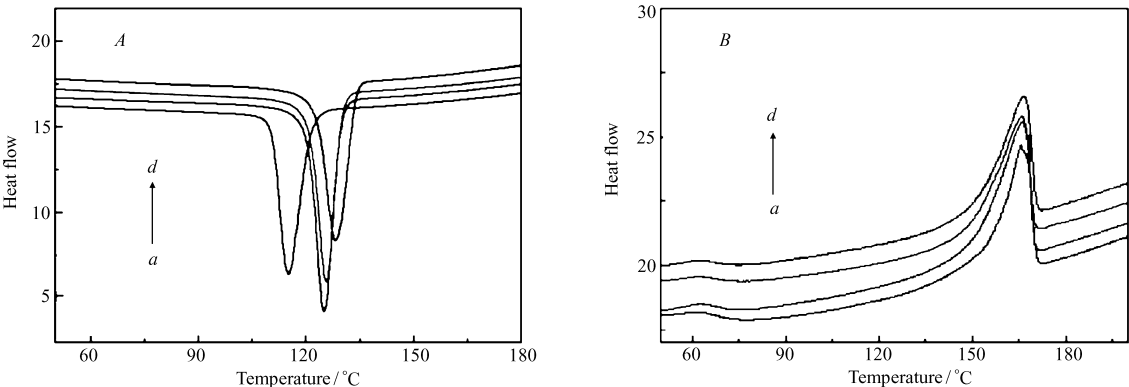


图 2 PVDF/ACM 和碳纳米管体系降温过程(A)和升温过程(B)的 DSC 分析曲线
Fig. 2 DSC curves of PVDF/ACM blends with different CNT loadings in increasing(A) and decreasing(B) process.
 $w(\text{CNT})/\%$: a. 0; b. 1; c. 2; d. 4

由于 PVDF 的结晶造成的^[9]。随着碳纳米管加入量的增大,其结晶温度逐渐提高,从无碳纳米管时的 114.9 °C 提高至碳纳米管含量 4% 时的 128.3 °C。升温曲线在 165 °C 附近有 1 个吸热峰,其位置对碳纳米管的加入量并不敏感。据此可以认为,碳纳米管在 PVDF 结晶过程中起到了成核剂的作用,使该结晶过程更容易发生,其结晶温度随碳纳米管量的增加而升高。但因碳纳米管的含量较低(不超过 4%),所以对 PVDF/ACM 的熔融过程没有明显的影响。

2.3 纳米复合材料的动态力学粘弹谱

碳纳米管与 PVDF 和 ACM 共混体系的动态力学粘弹谱(DMA)如图 3 所示。由图 3 可见,随着温度的升高,共混体系的储存模量降低,在 50 °C 附近降得较快,因为这是该体系的玻璃化转变区域。随着碳纳米管含量的增加,在整个温度范围内其模量均有显著提高,未加碳纳米管样品 25 °C 时的模量为 2000 MPa,加入 4% CNT 后的储能模量上升到 3130 MPa。材料模量的提高尤其出现在玻璃化转变之后(高温区),表明碳纳米管加入能显著提高材料的形状回复力。图 3B 为 $\tan \delta$ 对温度的曲线。从图 3B 可见,共混体系只有 1 个 T_g (约 50 °C),说明 PVDF 和 ACM 间的相容性很好,这与 SEM 图中观察到的 PVDF 和 ACM 间没有明显界面的结果相一致。并且,碳纳米管的加入也没有破坏这种相容性,玻璃化转变的温度区间没有发生明显的改变。

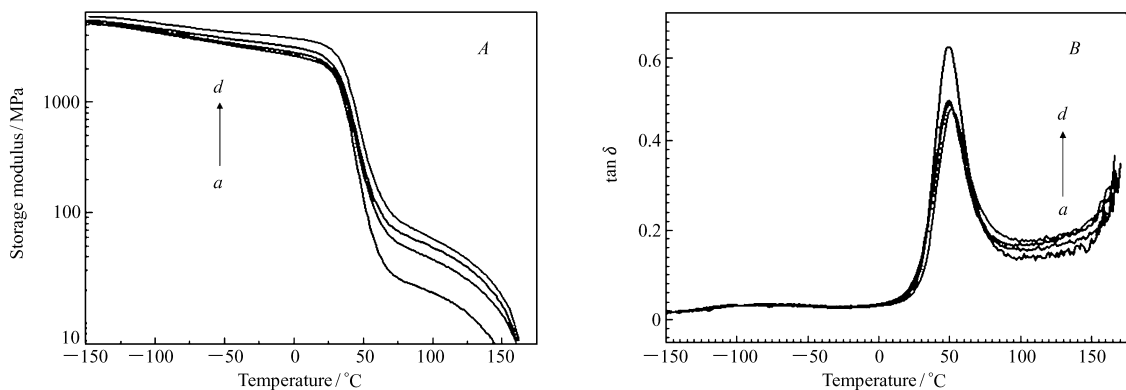


图 3 含不同碳纳米管的 PVDF/ACM 的 DMA 分析

Fig. 3 Storage modulus(A) and $\tan \delta$ (B) of PVDF/ACM blended as a function of temperature with different CNT loadings
 $w(\text{CNT})/\%$: a. 0; b. 1; c. 2; d. 4

2.4 形状记忆性能

由不同拉伸比(DR)的 PVDF/ACM 和碳纳米管共混材料计算得到的形状固定率(SF)以及形状回复率(RR)对拉伸比作图,如图 4 所示。从图 4 可以观察到,SF 对拉伸比并不敏感。并且碳纳米管的加入对 SF 的影响也很小,SF 始终在 95% 以上,这说明该材料有良好的形状固定率性能。RR 则随着 DR 的提高而降低,即较大的拉伸比不利于形状的回复。碳纳米管的加入对 RR 的影响并不显著。

3 结 论

PVDF 微晶在形状记忆中起着十分重要的作用,于其中加入碳纳米管可以在保证形状记忆性能基本不受影响的前提下,较大程度地提高其储能模量。从而拓宽了材料的应用范围。

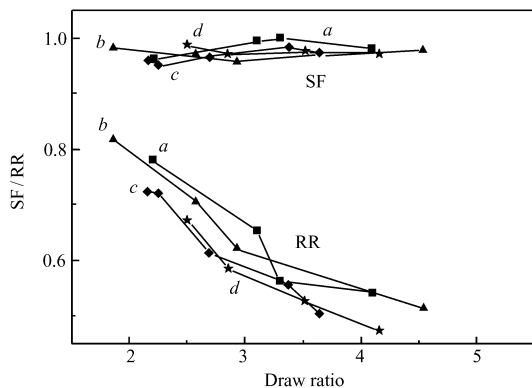


图 4 含不同量碳纳米管的 PVDF/ACM 共混体系形状记忆性能

Fig. 4 Shape fixity and recovery ratio of PVDF/ACM nanocomposites blended with different CNT loadings
 $w(\text{CNT})/\%$: a. 0; b. 1; c. 2; d. 4

参 考 文 献

- [1] Lendlein A, Langer R. Biodegradable, Elastic Shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications[J]. *Science*, 2002, **296**:1673-1678.
- [2] Wel Z G, Sandstrom R, Mlyazaki S. Shape-memory Materials and Hybrid Composites for Smart Systems: Part I Shape-memory Materials[J]. *J Mater Sci*, 1998, **33**(15):3743-3762.
- [3] Kolesov I S, Radusche H J. Multiple Shape-memory Behavior and Thermal-mechanical Properties of Peroxide Cross-linked Blends of Linear and Short-chain Branched Polyethylenes[J]. *Express Polym Lett*, 2008, (2):461-473.
- [4] Sajkiewicz P, Phillips P J. Peroxide Crosslinking of Linear Low-density Polyethylenes with Homogeneous Distribution of Short Chain Branching[J]. *J Polym Sci Polym Chem*, 1995, **33**(5):853-862.
- [5] Xie T. Tunable Polymer Multi-shape Memory Effect[J]. *Nature*, 2010, **464**(7286):267-270.
- [6] Wang W, Jin Y, Ping P, *et al.* Structure Evolution in Segmented Poly(ester urethane) in Shape-Memory Process[J]. *Macromolecules*, 2010, **43**(6):2942-2948.
- [7] Ohki T, Ni Q, Ohsako N. Mechanical and Shape Memory Behavior of Composites with Shape Memory Polymer[J]. *Composites*, 2004, **35**(9):1065-1073.
- [8] You J, Dong W, Zhao L, *et al.* Crystal Orientation Behavior and Shape-Memory Performance of Poly(vinylidene fluoride)/Acrylic Copolymer Blends[J]. *J Phys Chem B*, 2012, **116**:1256-1264.
- [9] Baskaran R, Selvasekarapandian S, Kuwata N, *et al.* AC Impedance, DSC and FT-IR Investigations on (x)PVAc-(1-x)PVdF Blends with LiClO₄[J]. *Mater Chem Phys*, 2006, **98**(1):55-61.

Effect of Carbon Nanotubes on the Shape Memory Performance of Poly(vinylidene fluoride)/Acrylic Blends

FU Hui, QIU Jishan, CHONG Ning, WANG Yaqing, TIAN Yuanyuan, YOU Jichun, LI Yongjin*
(College of Material, Chemistry and Chemical Engineering,
Hangzhou Normal University, Hangzhou 310036, China)

Abstract Shape memory poly(vinylidene fluoride)/acrylic (PVDF/ACM) blends, in which tiny crystals of PVDF serve as the net points, were fabricated. Furthermore, carbon nanotubes (CNTs) were introduced to enhance the shape recovery properties. Fabrication, structure and performance of nanocomposites were investigated systemically. Our results show that PVDF and ACM are miscible, and the CNTs are all well dispersed. The resultant storage modulus of the shape memory materials is improved remarkably from 2000 MPa to 3130 MPa at 25 °C, while the shape memory performance of them remains stable.

Keywords carbon nanotubes, nanocomposite, microcrystal, shape memory polymer