

甲壳型液晶聚合物纤维的形状记忆效应^{*}

李德利¹ 陈文萍^{1**} 范星河² 成艳华¹ 万里鹰¹ 赵晓东² 徐一丁²
沈志豪² 朱美芳^{1**} 周其凤²

(¹ 纤维材料改性国家重点实验室 东华大学 上海 201620) (² 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 采用 TA-Q800 动态热机械分析仪(DMA)研究了聚乙烯基对苯二甲酸二(对丁氧基苯)酯(PBPCS)纤维的形变回复性能,发现 PBPCS 纤维具有非常好的形状记忆效应,在 145℃ 及以上温度,形状回复速率最好,9 min 左右可以从 400% 的伸长回复到原来的尺寸,于 145℃,重复实验 5 次,结果说明形变回复重复性好.二维 X 衍射(2D X-Ray)研究显示形变前后 PBPCS 柱状分子直径 d 由 2.54 nm 变为 2.42 nm,表明拉伸后 PBPCS 螺旋状的大分子主链处于更为伸直的构象,因此分子主链产生一定的内应力,即形变回复应力.由此可见,PBPCS 相对柔性的聚乙烯主链使纤维具有良好的形变回复性能,而侧基的甲壳效应使得纤维能够保持初始尺寸,即 PBPCS 所具有的类似弹簧的特殊螺旋状分子结构是其纤维具有形状记忆效应的内在原因.

关键词 甲壳型液晶聚合物纤维,形状记忆,螺旋结构

形状记忆聚合物(shape memory polymer, SMP),被定义为能够对外界刺激发生预定响应的高分子材料,属于形状记忆材料的一种.其中热致感应型形状记忆高分子(TSMP)是指在一定温度下变形,能在室温固定形变并长期存放,当升温至某一特定响应温度时,能快速回复到初始形状的聚合物^[1].由于 TSMP 操作简便,加工容易,性能独特,可广泛用于医疗卫生、体育运动、建筑、包装、汽车、军事及航天航空等领域.目前,国外已经开发成功的 TSMP 主要有聚降冰片烯、反式聚异戊二烯(TPI)、交联聚乙烯(XLPE)和聚氨酯(PUs)等.

聚乙烯基对苯二甲酸二(对丁氧基苯)酯(PBPCS)是一类新型的甲壳型液晶高分子(MJLCPS)^[2~16].本文在前期工作基础上合成了高分子量的 PBPCS 并制备成纤维,进一步研究了 PBPCS 纤维的形变回复性能,发现 PBPCS 纤维具有优良的形变回复性能(形状记忆效应),研究表明导致这一性能的机理是其独特的螺旋分子链结构而非传统形状记忆必需的固定相和可逆相的两相结构.

1 实验部分

1.1 聚乙烯基对苯二甲酸二(对丁氧基苯)酯(PBPCS)的合成

乙烯基对苯二甲酸二(对丁氧基苯)酯(BPCS)合成路线参见文献[17].聚合物采用普通自由基聚合得到.

分子量由凝胶渗透色谱(GPC)测定.仪器型号,Agilent 1100;淋洗剂 THF,流速 1 mL/min,温度 35℃,标样,聚苯乙烯.

玻璃化温度 T_g 由示差扫描量热(DSC)测定.仪器型号,TA DSC Q2000,升温速率 10 K/min,氮气流速 50.0 mL/min.

1.2 PBPCS 初生纤维制备

DACA 微型螺杆挤出机,挤出温度 200℃,螺杆转速 120 r/min,喷丝孔径 0.5 mm,初生纤维直径 0.87 mm.

1.3 形状记忆特性测试

PBPCS 纤维形状记忆效应测试在 TA Q800 动态热机械分析仪(DMA)上进行,实验样品为自制的纤维样品.实验过程如图 1 所示.(1)PBPCS 初生纤维在温度 T_h 时定张力拉伸到 ϵ_m ;(2)保持外加张力,固定形变 ϵ_m 冷却到室温 T_L ;(3)除去外

^{*} 2008-10-20 收稿,2008-11-12 修稿;高等学校学科创新引智计划(项目号 111-2-04)、纤维材料改性国家重点实验室开放课题(项目号 0608)和青年学者创新研究(项目号 LQ0807)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: chwp@dhu.edu.cn; zhmf@dhu.edu.cn

加张力,在室温平衡 5 min,测试纤维形变量 ϵ_u ;
(4)在温度 T_r ,将纤维在自由状态下平衡 30 min,
记录形变量 ϵ_p (等于 $\epsilon_u - \epsilon_r$).形状记忆性重复性
测试过程就是多次重复以上(1)~(4)步骤^[18].

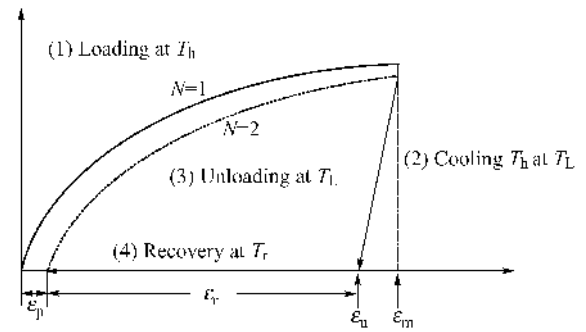


Fig. 1 Process of PBPCS fiber shape memory testing

形变回复温度 T_{sm} ,形变回复温度通常是指
温度-形变回复率曲线上,形变回复率达到 50%时
所对应的温度.形变回复温度和聚合物本身的性
能有关.

形变回复速率 R_v ,在一定温度下纤维变形后
回复到原始状态所用时间长短,即形变回复速率
 R_v . R_v 是表征纤维形状记忆能力的重要指标之
一.

形状记忆表征^[19], (a)形变固定率 R_f 定义为
自由状态下,室温平衡 5 min 后的形变量 ϵ_u 与形
变回复温度下最大形变量 ϵ_m 之比,即 R_f (%形变
固定率) = $\epsilon_u / \epsilon_m \times 100$. (b)形变回复比率 R_r 定义
为在自由状态下,平衡回复的形变($\epsilon_m - \epsilon_p$)与原
固定的形变 ϵ_m 之比,即 R_r (%形变回复比率) =
($\epsilon_m - \epsilon_p$) / $\epsilon_m \times 100$. (c)形变回复应力 F_{sm} .

形状记忆聚合物的形变回复过程实质上是高
弹态熵弹性的恢复过程,因此伴随着拉伸应力的
释放,具体表现为回复应力.回复应力越大,回复
速度越快.

1.4 形状记忆机理探究

用二维 X 光衍射(2D WAXD)分析了纤维形
变之前和形变后的分子链结构变化.

仪器, Bruker D8Discover 衍射仪, DADDS 二维
探测器. X 射线点光源垂直于纤维轴向,衍射背景
从衍射图中扣除.

2 结果与讨论

2.1 PBPCS 分子量及玻璃化温度测定

由 GPC 测定分子量为 63.79×10^4 , DPI 为

2.78. 从 DSC 的第二次升温曲线上由半峰宽得出
玻璃化温度 T_g 为 106.7℃,如图 2 所示.

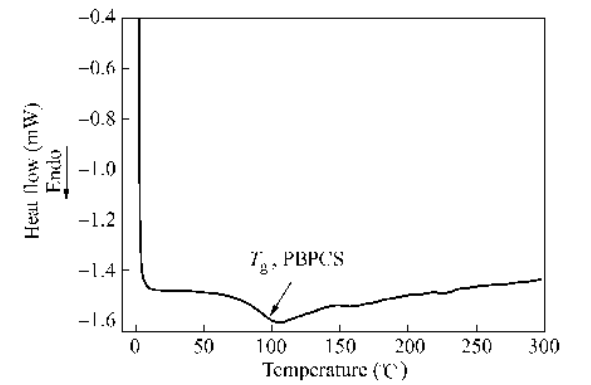


Fig. 2 DSC curve of PBPCS powder

2.2 形状记忆性能测试

2.2.1 形变回复与温度的关系 PBPCS 初生
纤维在 135℃下定张力拉伸 4 倍后,固定长度冷却
到室温.然后从 85℃到 175℃范围内,于不同温度
下将样品自由平衡 30 min,测定形状回复率.发现
在 95℃以下,纤维形状回复对温度没有大的响
应,回复曲线保持平直;温度超过 105℃,特别
是高于 PBPCS 的 T_g (106.7℃)时,大分子链段开
始解冻,分子链记忆初始位置,链段运动向原位回
复,形状回复比率提高;随着温度进一步升高,链
段运动更加活跃,形变回复不断加快,回复比率迅
速上升,到 145℃以上,回复比率保持稳定.如表 1
和图 3 中箭头所示.

从图 3 中还可以看出,形变回复率达到 50%
时所对应的温度在 110℃左右,所以形变回复温
度 T_{sm} 为 110℃.

Table 1 Reversion ratio of PBPCS fiber at different temperatures												
Temperature (°C)	85	95	105	115	125	135	145	155	165	175		
Reversion ratio(%)	1.03	1.12	7.14	69.6	82.7	93.5	97.8	98.7	97.7	98.1		

2.2.2 形变回复与时间的关系 图 4 是
PBPCS 纤维在 145℃时,形变回复比率和时间的关
系图.从图中可以看出,前 3 min 内,形变回复比
率达到 60%,以后回复速率趋缓,9 min 达到最大
回复比率 98%左右,此后形变没有变化.因此
PBPCS 纤维形变回复速率 R_v 在 9 min 左右.

2.2.3 形状记忆重复性 形状记忆性重复性
测试过程是重复图 1 中(1)~(4)步骤.室温下的
纤维($D = 0.87$ mm, $L = 10$ mm),加热到 PBPCS 玻

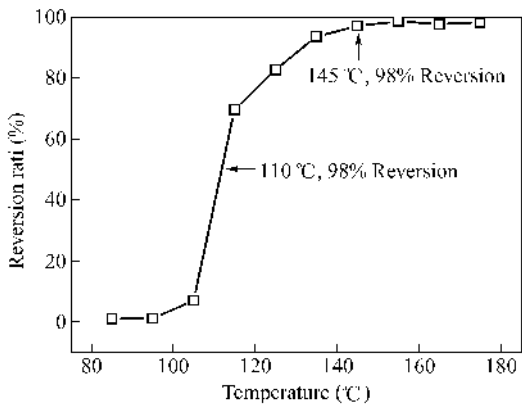


Fig. 3 Reversion ratio versus temperature of PBPCS fiber

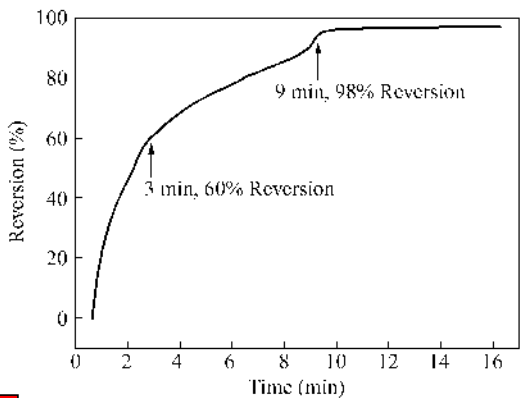


Fig. 4 Reversion versus time at temperature 145 °C of PBPCS fiber

璃化温度以上至 145℃;在此温度下,施加 0.3 N 的力,将纤维拉伸,形变量 ϵ_m 400% 左右;保持张力,冷却到室温(25℃);去掉外加张力,5 min 后记录形变量 ϵ_u ;无外加张力条件下,加热到 145℃ 以上,保持 30 min,记录形变回复率 ϵ_p ,如此重复 5 次,结果见表 2.从表 2 可以看出,5 次重复后,平均形变回复率为 98.3%,说明 PBPCS 纤维有很好的形状记忆重复特性.

Table 2 Repeatability of the shape memory effect of PBPCS fiber with 5 cycles

Repeat times	ϵ_m (%)	ϵ_u (%)	R_f^* (%)	ϵ_p (%)	Reversion ratio(%)
1	404.5	402.8	99.6	1.7	98.3
2	404.5	403.3	99.7	1.3	98.7
3	404.5	403.9	99.8	2.1	97.9
4	404.5	402.9	99.6	1.8	98.2
5	404.5	403.3	99.7	1.6	98.4
Average	404.5	403.2	99.7	1.7	98.3

* $R_f = (\epsilon_u/\epsilon_m) \times 100\%$

2.3 形状记忆效应表征量

从表 2 中得出 PBPCS 纤维 ϵ_m 为 404.5%, ϵ_u 为 403.2%,所以形变固定率为 99.7%;形变回复比率为 0.32%.可以看出,PBPCS 纤维保持初始形状的能力非常优异.

用 DMA 测试,145℃施加 $f = 0.8$ cN 的外力可以抵御纤维的形变回复,由 f/s (s 为纤维截面积)得形变回复应力 F_{sm} 在 1.6 MPa 左右,如图 5 所示.

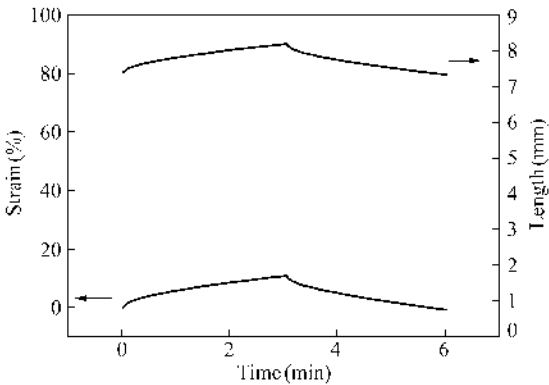


Fig. 5 Strain-time and length-time curves for PBPCS fiber with 0.8 cN load at 145 °C

2.4 与其他纤维松弛热定型收缩比较

一般的纤维在松弛热定型时也有一定的收缩,但是收缩比率相对较小,表 3 列出了 PBPCS 纤维与聚丙烯腈(PAN)纤维、聚对苯二甲酸丙二酯(PIT)纤维、聚酰胺(PA)纤维以及高收缩聚对苯二甲酸二乙酯(HS PET)纤维收缩率^[20,21],从中可以看出 PBPCS 纤维的热收缩比一般纤维要高很多,几乎可以回缩到原长.

Table 3 Comparison between PBPCS and other polymer fiber in reversion ratio

Fiber	PAN	PIT	PA	HS PET	PBPCS
Reversion ratio(%)	3 ~ 23	22	26	55	98

2.5 形状记忆原理分析

石田正雄,徐修成等^[22,23]认为,具有形状记忆性能的高分子可看作是两相结构,即由记忆起始形状的固定相和随温度变化能可逆固化和软化的可逆相组成.固定相可为聚合物的交联结构、部分结晶结构、超高分子链的缠绕等结构.可逆相可以是产生结晶与结晶熔融可逆变化的部分结晶相,或发生玻璃态与橡胶态可逆转变(玻璃化温度 T_g)的相构成,可逆相和固定相是微相相分离结构.热致感应型形状记忆高分子材料,可逆相必

须在室温范围内是结晶的,或玻璃化温度高于室温,这样当温度达到其结晶态熔点或高于其玻璃化温度时,可逆相的微观布朗运动加剧,由玻璃态或结晶态转为橡胶态或无定形形态,而固定相仍处于玻璃态或结晶态,阻止分子链产生滑移,抵抗形变,从而产生回弹性,即记忆性。

但是,PBPCS 为非晶的均聚物,既无化学交联结构,也不具有结晶结构,更不具备相分离结构,其纤维的形状记忆效应无法用两相结构模型解释.研究证明 PBPCS 分子主链成螺旋状结构,庞大刚性侧基依特定角度围绕在聚烯烃柔性主链周围,主链在众多大侧基作用下,被迫采取一定的伸直链构象并具有较大刚性^[24,25,17],如图 6 所示.可以形象地说甲壳型液晶高分子的大分子链结构类似“柱状弹簧”。

图 7 是纤维形变前后二维 X 射线衍射(2D WAXD)图.(a)是形变前和回复后 X-ray 光束垂直于纤维轴向的 2D WAXD 图, $2\theta = 4.10^\circ$ 相应的 d -

spacing = 2.2 nm,柱状分子的直径 $d = 2.5$ nm(d -spacing = $d\sqrt{3}/2$);(c)是发生 4 倍形变后纤维样品 2D WAXD 图, $2\theta = 4.20^\circ$,相应的 d -spacing = 2.1 nm,柱状分子的直径 $d = 2.4$ nm,说明形变前后由侧基和主链构成的柱状分子的直径 d 缩小了 0.12 nm,也就是有近 5% 的变化,由此可见,拉伸后纤维中大分子主链处于更为伸直的构象,分子主链产生一定的内应力,即形变回复应力 F_{sm} .图 4(c)中衍射弧的出现,说明拉伸后纤维中的柱状大分子有了一定程度的取向。

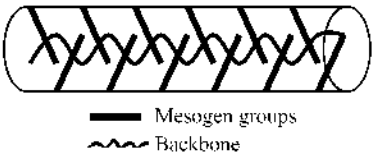


Fig. 6 Schematic drawing of the molecular chain conformation of PBPCS

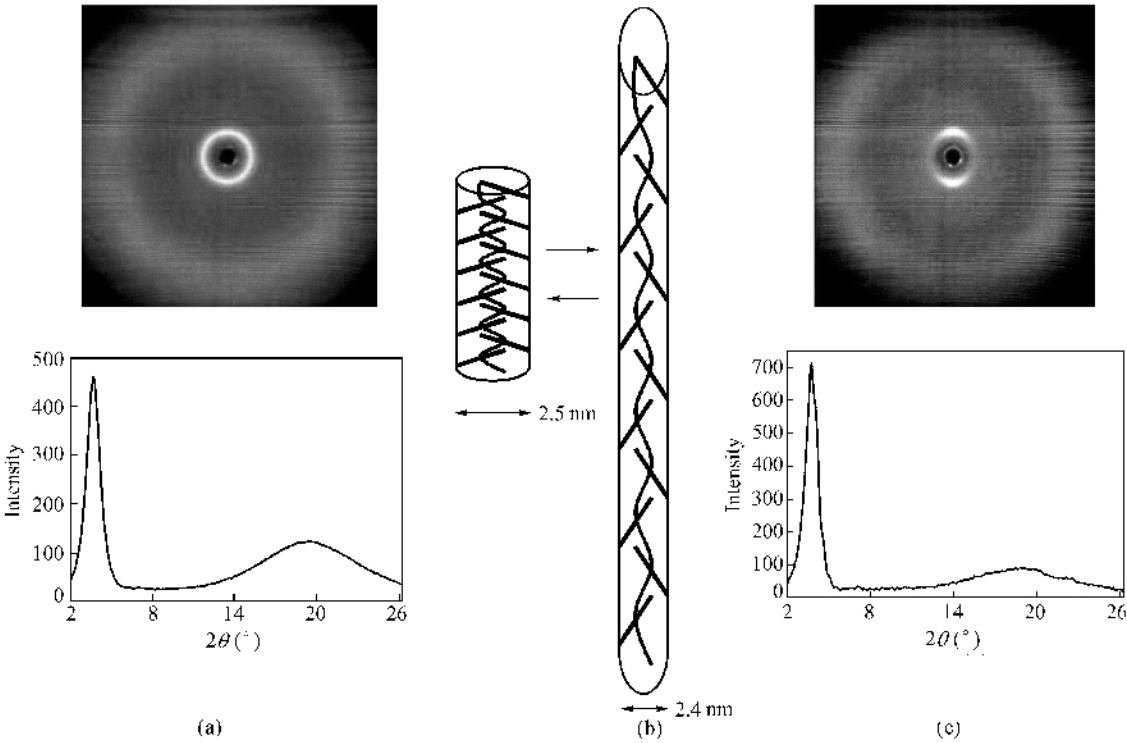


Fig. 7 2D WAXD spectra for PBPCS fiber (a) before deformation, (b) the corresponding schematic drawing of the molecular chain conformation and (c) after deformation

从甲壳型液晶高分子类似“柱状弹簧”的分子链结构进而可以进行合理推测,即甲壳型液晶高分子的大分子链可以随温度和外力的改变,处于

多种不同的构象状态.由于其主链上庞大而众多侧基的存在,必须给予一定的能量,才能克服不同构象间的能垒,实现这些不同构象之间的转变.如

PBPCS 纤维经高温拉伸后,螺旋状的聚乙烯主链处于更为伸展的构象,在张力下冷却到 T_g 以下时,大分子链段运动被冻结,高温和应力赋予的形变得以保持;当温度超过 T_g 后,大分子链段能自由运动,经过一定时间后,内应力得以释放,大分子链回到势能较低的构象状态,纤维恢复到初始尺寸.即相对柔性的聚乙烯主链使纤维具有良好的形变回复性能,而侧基的甲壳效应使得纤维能够保持初始尺寸.据此,我们认为甲壳型液晶高分子所具有的这种类似弹簧的分子链结构、以及分子链的取向与解取向等聚集态结构的变化,可能是其纤维具有形状记忆效应的主要原因.

3 结论

DMA 研究了 PBPCS 纤维的形状记忆效应,表明 PBPCS 纤维在 $T_g(106.7^\circ\text{C})$ 以上形变回复率随温度升高而加快,超过 145°C 后形变回复率基本保持固定,9 min 左右可以从 400% 伸长回复到原来的尺寸.在 145°C 时,形变回复应力在 1.6 MPa 左右.2D WAXD 表明 PBPCS 相对柔性的聚乙烯主链使纤维具有良好的形变回复性能,而侧基的甲壳效应使得纤维能够保持初始尺寸.该材料可望在航空航天和生物医用领域获得潜在性应用.

REFERENCES

- 1 Zuo Lan(左兰), Chen Dajun(陈大俊). China Elastomerics(弹性体), 2002, 12(6): 56 ~ 60
- 2 Zhou Q F, Li H M, Feng X D. Macromolecules, 1987, 20: 233 ~ 235
- 3 Zhang D, Liu Y, Wan X, Zhou Q F. Macromolecules, 1999, 32: 4494 ~ 4496
- 4 Li C Y, Tenneti K K, Zhang D, Zhang H, Wan X, Chen E Q, Zhou Q F, Carlos A O, Igos S, Hsiao B S. Macromolecules, 2004, 37: 2854 ~ 2860
- 5 Zhang H, Yu Z, Wan X, Zhou Q F, Woo E M. Polymer, 2002, 43: 2357 ~ 2361
- 6 Yin X Y, Ye C, Ma X, Chen E Q, Qi X Y, Duan X F, Wan X H, Cheng S Z D, Zhou Q F. J Am Chem Soc, 2003, 125: 6854 ~ 6855
- 7 Gopalan P, Zhang Y, Li X, Wiesner U, Ober C K. Macromolecules, 2003, 36: 3357 ~ 3364
- 8 Tu Y F, Wan X H, Zhang H L, Fan X H, Chen X F, Zhou Q F, Chau K C H. Macromolecules, 2003, 36(17): 6565 ~ 6569
- 9 Yi Y, Wan X H, Fan X H, Chen X F, Zhou Q F. J Polym Sci, Part A-Polym Chem, 2003, 41(12): 1799 ~ 1806
- 10 Yi Y, Fan X H, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. Macromolecules, 2004, 37(20): 7610 ~ 7618
- 11 Yi Y, Fan X H, Zhao Y F, Chen X F, Wan X H, Zhou Q F. Chinese J Polym Sci, 2005, 24(3): 249 ~ 253
- 12 Zhao YF, Yi Y, Fan X H, Chen X F, Wan X H, Zhou Q F. J Polym Sci, Part A-Polym Chem, 2005, 43: 2666 ~ 2674
- 13 Zhang D, Liu Y X, Wan X H, Zhou Q F. Macromolecules, 1999, 32(13): 4494 ~ 4496
- 14 Xu G, Hou J, Zhu S, Yang X, Xu M, Zhou Q F. Polymer, 1994, 35: 5441 ~ 5446
- 15 Yu Zhenning(于振宁), Wan Xinhua(宛新华), Tu Huilin(涂慧琳), Chen Xiaofang(陈小芳), Zhou Qifeng(周其凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (3): 430 ~ 433
- 16 Zhao Yongfeng(赵永峰), Fan Xinghe(范星河), Chen Xiaofang(陈小芳), Wan Xinhua(宛新华), Zhou Qifeng(周其凤). Science in China Ser. B Chemistry(中国科学 B 辑 化学), 2005, 35(6): 446 ~ 454
- 17 Zhao Yongfeng(赵永峰). Research of Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymers Unusual Thermotropic Behavior and Material Abilities(甲壳型液晶高分子非寻常液晶行为及材料性能研究). Doctoral Dissertation of Peking University(北京大学博士论文), 2005
- 18 Jasmeet K, Agrawal K. J Appli Polym Sci, 2007, 103: 2172 ~ 2182
- 19 Zhu Guangming(朱光明). Shape Memory Polymer and Application(形状记忆聚合物及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002
- 20 Wu Huiying(吴惠丽). Synthetic Technology and Application(合成技术及应用), 2007, 22(4): 12 ~ 14
- 21 Yang Maowei(杨茂伟), Wang Chengguo(王成国), Wang Yanxiang(王延相). Materials Review(材料导报), 2006, 20(10): 156 ~ 158
- 22 Ishida S(石田正雄). Tubing Technology(配管技术), 1989, 31(8): 110 ~ 112
- 23 Xu Xiucheng(徐修成), Wang Shiren(王诗任), Guo Meili(过梅丽). Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics(北京航空航天大学学报), 2000, 26(1): 1 ~ 4
- 24 Ye C, Zhang H L, Huang Y, Chen E Q, Lu Y, Shen D, Wan X H, Shen Z, Cheng S Z D, Zhou Q F. Macromolecules, 2004, 37: 7188 ~ 7196
- 25 Tu H L, Wan X H, Liu Y X, Chen X F, Zhang D, Zhou Q F, Shen Z H, Ge J J, Jin S, Cheng S Z D. Macromolecules, 2000, 33(17): 6315 ~ 6320

SHAPE MEMROY EFFECT OF MESOGEN-JACKEDTED
LIQUID CRYSTAL POLYMER FIBER

LI Deli¹, CHEN Wenping¹, FAN Xinghe², CHENG Yanhua¹, WAN Liying¹,
ZHAO Xiaodong², XU Yiding², SHEN Zhihao², ZHU Meifang¹, ZHOU Qifeng²

(¹ State Key Lab for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620)

(² College of Chemistry and MolecularEngineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The shape memory effect of poly {2,5-bis[(4-butoxyphenyl)oxycarbonyl]-styrenes} (PBPCS), one of the classical mesogen jacketed liquid crystal polymers (MJLCPs), fiber was studied by dynamic mechanical analysis (DMA). According to the results, the outstanding shape recovery ability of PBPCS fiber was found. The reversion rate of PBPCS fiber was improved with the increase of temperature apparently when it was above T_g (106.7℃). Especially when temperature above 145℃, the rate of shape recovery was the best. The time of recovery from 400% draw ratio to origin length was about 9 min. The repeatability of shape memory was good in 5 repeated times. 2-Dimensional wide angle X-ray diffraction(2D WAXD) experiments showed the diameter of helical cylindrical blocks changed from 2.5 nm to 2.4 nm after deformation. This result indicated that the helical main-chain of PBPCS was in a more straight conformation. So, there would be a certain inner stress in the molecular chain, namely the shape memory force(F_{sm}). It was about 1.6 MPa. There was no stable and memory phase structure of traditional shape memory polymers(SMP) in PBPCS because it was an amorphous polymer. The reason of PBPCS fiber with the shape memory effect is its special helical molecular chain structure just as a spring, say, the flexible polystyrene main chain makes PBPCS fiber present a good strain reversion ability, and the mesogenic effect of side chains makes the fiber keep its original dimension.

Keywords Mesogen-jacketed liquid crystal polymer fiber, Shape memory polymer, Helical structure