

形状记忆聚合物热力学本构方程^{*}

李郑发 王正道^{**} 熊志远 畅若妮

(北京交通大学工程力学所 北京 100044)

摘 要 借鉴聚合物结晶学相关理论,建立了一个针对该类材料的新的热力学本构关系,通过与已有实验结果相比较,发现理论预测值与实验吻合较好.

关键词 形状记忆聚合物, 热力学, 本构方程

世界上首例“形状记忆聚合物”(shape memory polymer, SMP)是由法国 Nippon Zeon 公司于 1984 年开发成功的,随后,各种 SMP 被纷纷研制出来^[1~5].SMP 形状固定和恢复过程可简述为在 SMP 形状转变温度(T_{tran})以上对其施加一变形,维持该变形降温至 T_{tran} 以下,这时初始预变形被冻结,即使外力去除材料仍能基本保持这种变形状态(形状固定);当再次升温至 T_{tran} 以上,内部冻结解除,材料又自动恢复到初始变形前状态(形状恢复).

与形状记忆合金和形状记忆陶瓷相比,SMP 具有密度低(一般约为 $1.0 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$),形状恢复率高(最大形状恢复率可超过 400%,而金属和陶瓷的最大形状恢复率分别不超过 10% 和 1%),成本低、易生产(可通过常规的聚合物制备方法如挤塑、吹塑和注塑等方法 and 后续加工成型),形状转变温度不高且大范围可调(如形状记忆聚氨酯的温度记忆调节范围在 $-30 \sim +70^\circ\text{C}$),而且有些 SMP 还具有生物相容性和可降解性^[3,6].由于具有上述种种优点,SMP 可能应用领域涉及到许多方面,尤其在生物医疗^[7](替代传统绷带、作为伤口缝合线,用作可控药物释放载体、治疗心血管堵塞等)、航天科技^[8](制备具有自展开功能的太阳能帆板和卫星天线等结构)以及微电子行业^[9](微泵和微阀等)的潜在应用前景逐步受到人们的重视.

SMP 功能实现是通过特定热力学过程实现的,因此建立有效的热力学本构方程是研究该类材料的基础.在这方面已有一些研究报道,如 Tobushi^[10]曾在传统用来模拟聚合物粘弹特性的

粘壶-弹簧单元基础上,通过引入不可恢复的滑移单元从而建立了一个表征 SMP 热力学特性的线性本构关系,在此基础上,考虑 SMP 可实现大变形,进一步提出了一个非线性本构关系^[11],但上述模型均为宏观经验型,没有考虑 SMP 热力学变形的微观分子机理. Rao 等^[12]从聚合物结晶学角度也提出过一个针对 SMP 的热力学本构关系.另外比较有影响的是 Liu 等^[13]于 2006 年提出的一个三维、小应变、线弹性、率无关的 SMP 热力学本构模型,利用该模型能基本预测 SMP 在不同约束条件下的形状记忆和恢复变化趋势.

关于 SMP 热力学本构方程虽然已有一些报道,但仍存在许多问题.例如,SMP 热力学变形过程中机械冻结份数和热冻结份数变化趋势是不同的,现有理论采用的单一冻结份数无法解释其形状固定和恢复过程中的各自贡献. SMP 冻结和恢复过程是率相关的,必须考虑其时间延迟性,而现有报道很少涉及. SMP 变温过程中是由冻结态和非冻结态两部分组成的,应采用细观力学方法确定其等效参数更为准确(Liu 等^[13]采用的是仅适用于预测单向连续纤维增强复合材料垂直纤维方向等效参数的串联模型).本文基于上述问题,试图建立一个更为准确的 SMP 热力学本构关系,并与实验结果相比照.

1 SMP 热力学本构方程

1.1 冻结份数

对于具有一定初始预变形的 SMP,随着温度的降低,其初始预变形将被逐步冻结.因此,冻结

^{*} 2008-03-13 收稿,2008-05-19 修稿 国家自然科学基金(基金号 10872025)和教育部新世纪人才基金资助项目; ^{**} 通讯联系人,

E-mail: zhdwang@bjtu.edu.cn

份数的确定是建立 SMP 热力学本构方程的最关键参数之一.图 1 是 Liu 等^[13]升温实验得到的形状记忆环氧冻结应变与温度的变化关系,其中 ϵ^M 为机械初始预应变.从图中可以看出,其冻结变化主要发生在 T_{tran} 附近的很小区间内.当温度高于材料的 T_{tran} 时,材料基本不发生冻结;当温度处于 T_{tran} 附近时,初始机械预应变迅速被冻结;当温度远低于 T_{tran} 时,冻结应变基本维持在一个恒定值.因此,这一变化趋势类似于半结晶聚合物的结晶过程,可以借鉴相关结晶理论来确定其冻结份数.

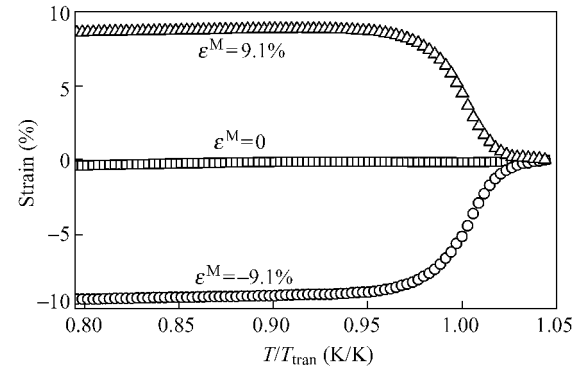


Fig. 1 Frozen strains versus the temperature

借用结晶学中的 Avrami^[14] 方程及 Ozawa^[15] 修正, SMP 冻结份数随温度的变化关系可类似的表示为

$$\Phi_f(T, \beta) = \alpha \exp[-F(T)/\beta^n] \tag{1}$$

这里 α 为最终冻结份数; $F(T)$ 是一个温度函数,可具体表示为 $F(T) = (T_{\text{tran}}/T)^m$, β 和 n 分别为冷却率和 Avrami 指数.

公式 (1) 表明 SMP 冻结过程是一个率相关的.如果忽略升降温速度的影响,其热平衡条件下冻结份数表达式可简化为

$$\Phi_f(T) = \alpha \exp[-K(T_{\text{tran}}/T)^m] \tag{2}$$

这里 $K = 1/\beta^n$ 是一材料参数.作为高分子材料, SMP 的热冻结变形并不是瞬间完成的,其响应具有时间延迟性.因此,当以某一个恒定变速率 β 对 SMP 进行冻结/恢复变形时,其实际冻结份数可分别表示为

$$\Phi_f(T) = \alpha \exp[-K(T_{\text{tran}}/T + \tau)^m] \tag{3}$$

$$\Phi_f(T) = \alpha \exp[-K(T_{\text{tran}}/T - \tau)^m] \tag{4}$$

这里 τ 是无量纲化延迟时间,其值是由具体 SMP 的材料性质决定的.

1.2 等效刚度

SMP 变温过程中是由冻结态和高弹态两项组成的.在初始高温条件下,材料内部没有任何冻结.随着温度降低,冻结态体积份数逐步从零达到最大值.因此,可以将 SMP 的高弹态和冻结态分别看成复合材料的基体和增强体,其等效刚度矩阵可用细观力学中的 Mori-Tanaka 方法确定^[16]

$$\tilde{L} = L_a(I + \Phi_f A)^{-1} \tag{5}$$

其中 $A = \{L_a + (L_f - L_a)\} [\Phi_f I + (1 - \Phi_f) S]^{-1} (L_a - L_f)$

这里黑体表示张量, L_a 和 L_f 分别表示高弹和冻结组份的刚度张量, I 为单位张量, S 是 Ashelby 张量^[17].对于球形夹杂和各向同性基体, Ashelby 张量可进一步简化为^[18]

$$S_{1111} = S_{2222} = S_{3333} = \frac{7 - 5\nu}{15(1 - \nu)} \tag{6}$$

$$S_{1122} = S_{2233} = S_{3311} = S_{1133} = S_{2211} = S_{3322} = \frac{5\nu - 1}{15(1 - \nu)} \tag{7}$$

$$S_{1212} = S_{2323} = S_{3131} = \frac{4 - 5\nu}{15(1 - \nu)} \tag{8}$$

这里 ν 为高弹态的泊松比.本文假设 SMP 高弹态和冻结态均是各向同性弹性体,冻结态(增强项)为球形夹杂,并忽略界面性能影响.因此,由公式 (5) ~ (8) 确定的 SMP 等效张量具有各向同性特征.

1.3 热力学本构方程

具有一定初始预变形的 SMP 随着温度降低,其应变满足如下关系式:

$$\epsilon = \epsilon^M + \epsilon^T = \Phi_f^M \epsilon^M + (1 - \Phi_f^M) \epsilon^M + \Phi_f^T \epsilon^T + (1 - \Phi_f^T) \epsilon^T \tag{9}$$

这里 ϵ^M 和 ϵ^T 分别表示机械预应变和由于温度降低产生的热应变; Φ_f^M 和 Φ_f^T 分别表示机械冻结份数和热冻结份数,其值可由公式 (3) 或 (4) 确定.

因为已冻结应变不需外力维持,在一定温度条件下,维持 SMP 实现特定宏观变形所需的外力实际是用来约束未冻结的变形.因此, SMP 热力学本构方程可最终表示为

$$\sigma = \tilde{L} (\epsilon - \epsilon_f^M - \epsilon_f^T) = \tilde{L} [\epsilon^M (1 - \Phi_f^M) + \epsilon^T (1 - \Phi_f^T)] \tag{10}$$

其中等效刚度张量 $\tilde{L}$ 可由公式 (5) ~ (8) 确定.

需要特别指出的是,以往报道往往将 SMP 的冻结份数用一个统一参数来表示,这种用一个统一冻结份数表示实际存在许多问题,从变形机理

上说,机械预应变是在材料 T_{tran} 以上施加的,在温度从 T_{tran} 以上降到 T_{tran} 以下的过程中将基本全部冻结,而热应变是在材料变温过程中逐步累积的,其在 T_{tran} 以下累积的热应变基本上无法冻结,二者函数值在同一温度下是不同的;从理论模型分析效果来说,SMP 的机械预应变往往较热应变大很多,用一个统一冻结份数表示往往无法有效体现热应变的作用,由于 SMP 形状恢复过程中的驱动力主要是由升温过程中的热变形提供的(见后面进一步解释),因此采用统一参数会造成在预测恒应变下 SMP 的瞬间恢复力时与实验结果有较大偏差,具体实例可参见 Liu 等^[13]的相关结果.

本文将任一温度下 SMP 的机械冻结份数和热冻结份数用两个函数表示,机械冻结份数可直接由公式(3)或(4)确定,但热冻结份数由于变温过程中总热应变值是一变化量,则要由公式(3)或(4)的微分形式逐步计算,即随着温度的降低,确定每一 ΔT 产生的新热冻结份数 $\Delta\Phi_f$,所有累加得到总的热冻结份数.

2 参数确定和理论预测结果

这里我们用 Liu 等^[13]于 2006 年发表的关于形状记忆环氧热力学实验结果进行相关材料参数确定,并以他们的实验为基础,将我们的理论预测结果与他们的实验和理论预测结果进行比照.材料是由美国 CTD 公司提供的商用 DP5.1 形状记忆环氧,其 $T_{\text{tran}} = 343\text{ K}$,热力循环过程中的上下限温度分别为 $T_h = 358\text{ K}$ 和 $T_l = 273\text{ K}$,关于该材料的热膨胀系数随温度的变化关系、高弹态和冻结态弹性常数等可具体参见 Liu 等^[13]的实验报道.

冻结份数由材料升温过程中的应变恢复曲线和对应的公式(4)确定.如上文所述,升温过程中的应变实际包含热应变和机械应变两部分.因此,将上文图 1 中的总冻结应变减去热冻结应变,即得到图 2 所示的初始预应变为 $\pm 9.1\%$ 的纯机械冻结应变 ϵ_f^M .根据公式(4)得到的冻结份数乘以初始机械预应变 $\pm 9.1\%$,即为不同温度下该材料的理论机械冻结应变值.图 3 给出了机械冻结应变的最终拟合结果,具体拟合参数值见表 1.从图中可以看出,拟合曲线和实验结果非常接近.

Table 1 Estimation of material constants

α	K	τ	m
0.99	2.8	0.0192	75.5

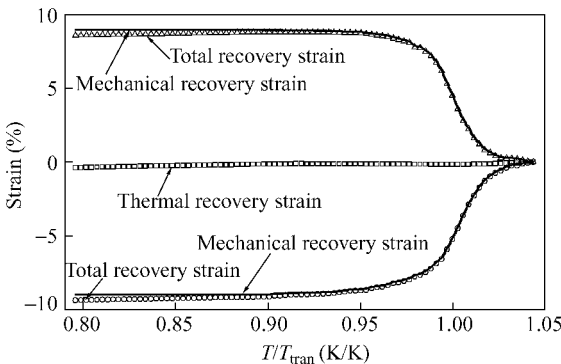


图 2 Total-, thermal- and mechanical-recovery strains as a function of the temperatures

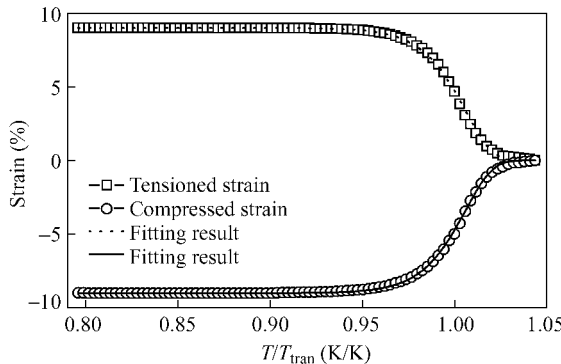


图 3 Mechanical tensioned and compressed frozen strains and the fitting results

根据表 1 得到的拟合参数,图 4 给出了该材料的热冻结份数和机械冻结份数随温度的变化关系.从图中可以清楚看出,材料的机械冻结应变在温度低于 T_{tran} 时基本全部冻结,因此机械冻结应变主要决定 SMP 的形状保持率.而热应变由于是随温度变化逐步累积的,其在 T_{tran} 以上累积的热应变值基本能全部冻结,而 T_{tran} 以下产生的热应变则处于自由状态.由于 SMP 在 T_{tran} 前后弹性模量相差近 2 个数量级^[13],在 T_{tran} 以下,随着温度上升,虽然热应变累积值较小,但由于这时材料弹性模量较高,仍能产生较大的弹性恢复力;当温度接近 T_{tran} 时,机械应变解冻恢复,但由于这时材料的弹性模量迅速下降,瞬间弹性恢复力反而有所降低.因此,如上文所述,为 SMP 形状恢复所提供的驱动力主要为热应力.

图 5 给出了该类材料在不同恒定应变条件下随温度降低其应力变化的理论预测和实验结果.从图中可以清楚看出,相比较 Liu 等^[13]的理论预测结果,本文给出的理论预测值与他们所报道的

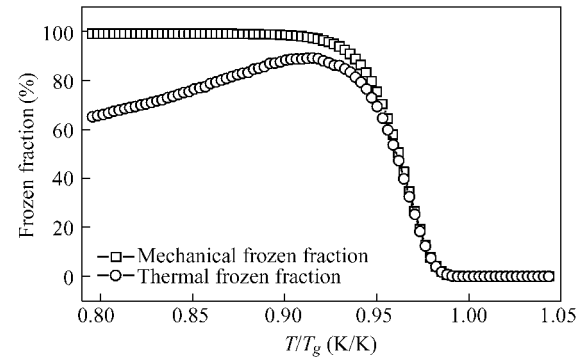


图 4 Mechanical and thermal frozen fractions as a function of the temperature

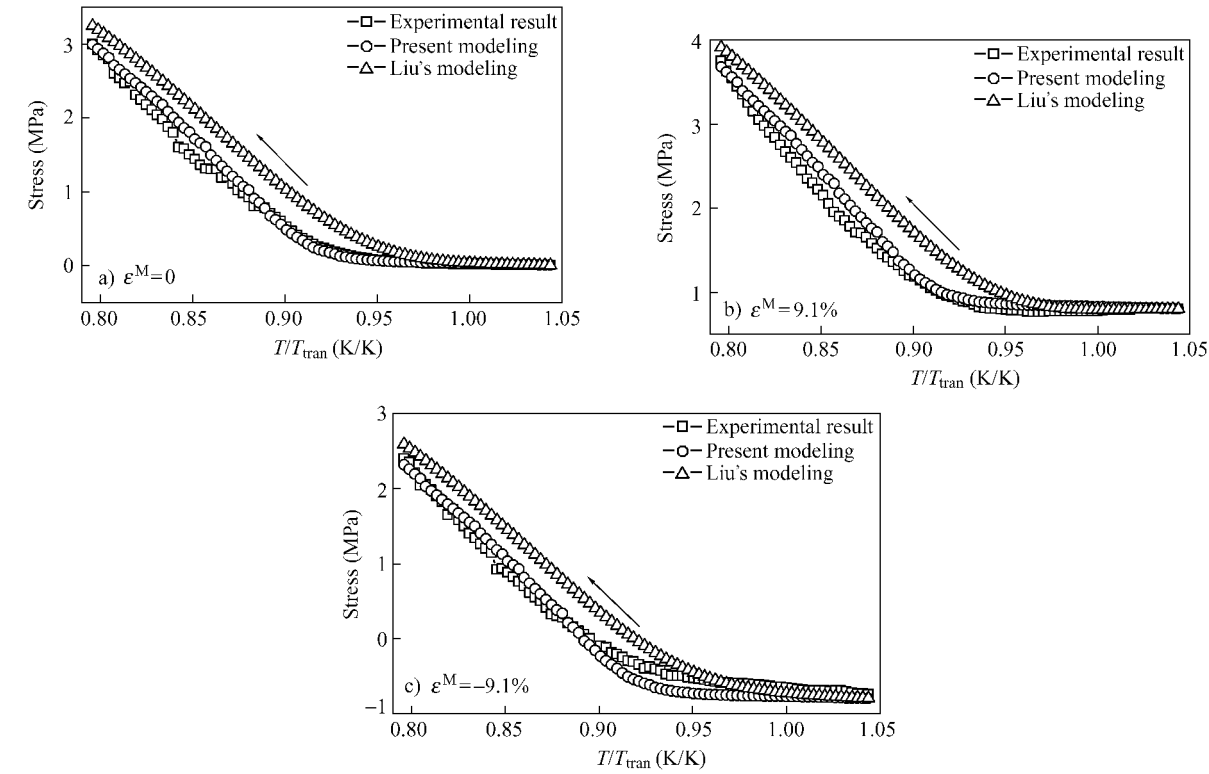


Fig. 5 Stress responses of SMPs under different pre-strains

3 结论

借鉴聚合物结晶学相关理论,对 SMP 建立了一个新的热力学本构模型.该模型中考虑了 SMP 冻结和恢复过程中的时间延迟,热冻结份数和机械预应变冻结份数随温度变化趋势的不同,以及各自所起的作用不同,并用细观力学方法确定了

实验结果更为接近.主要原因是 Liu 等^[13]给出的实验结果是以恒定变温速度得到的,比较图 1 和图 5 的升/降温实验曲线可清楚看出,其升/降温过程中形状转变温度区间是不完全一致的(图 1 的升温转变区间相比较图 5 略右移).因此,必须考虑 SMP 冻结/恢复过程中的延迟时间,否则以恢复应变(图 1)确定的材料热冻结函数在分析图 5 不同恒定应变降温过程中的应力响应曲线会产生较大误差.

材料的等效刚度.通过与已有实验结果比较,发现理论预测结果与实验较为吻合.但本文建立的是线弹性热力学本构关系,考虑到 SMP 最大形状记忆应变可达到百分之几百,进一步的工作应考虑建立适合该类材料的大变形热力学本构关系,从而更为精确地描述其形状记忆和恢复特性.

REFERENCES

- 1 Zhu Guangming(朱光明). Shape Memory Polymers and Their Applications(形状记忆聚合物及其应用). Beijing(北京) :Chinese Chemical Industry Press(化学工业出版社),2002. 12 ~ 27
- 2 Lee B S, Chun B C, Chung Y C. Macromolecules, 2001, 34(18) : 6431 ~ 6437
- 3 Langer R S, Lendlein A, Schmidt A. US patent, 6 160084. 2000-05-26
- 4 Zhu Guangming(朱光明), Liang Guozheng(梁国正), Fei Jingyin(费敬银), Ma Xiaoyan(马晓燕), Zhang Longbin(张龙彬). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2) : 275 ~ 280
- 5 Cao Y P, Guan Y, Du J, Peng Y X, Yip C W, Chan A S C. Chinese J Polym Sci, 2003, 21(1) : 29 ~ 33
- 6 Lendlein A, Kelch S. Angew Chem Int, 2002, 41 : 2034 ~ 2057
- 7 Lendlein A, Langer R. Science, 2002, 296 : 1673 ~ 1676
- 8 Tupper M, Gall K, Mikulas M. IEEE, 2001, 5 : 2541 ~ 2547
- 9 Gall K, Kreiner P, Turner D. J Microelectromech Syst, 2004, 13(3) : 472 ~ 483
- 10 Tobushi H, Hashimoto T, Hayashi S, Yamada E. J Intel Mater Sys Struct, 1997, 8 : 711 ~ 718
- 11 Tobushi H, Okumura K, Hashimoto T, Ito N. Mechanics of Materials, 2001, 33 : 545 ~ 554
- 12 Rao I J, Rajagopal K R. Z Angew Math Phys, 2002, 53 : 365 ~ 406
- 13 Liu Y P, Gall K, Martin L, Dunn L, Greeberg N R. Int J Plasticity, 2006, 22 : 279 ~ 313
- 14 Avrami M J. Chem Phys, 1940, 8 : 212 ~ 216
- 15 Ozawa T. Polymer, 1971, 12 : 150 ~ 157
- 16 Mori T, Tanaka K. Act Metal, 1973, 21 : 571 ~ 574
- 17 Eshelby J D. Proc Roy Soc, 1957, A240 : 367 ~ 396
- 18 Eshelby J D. Proc Roy Soc, 1959, A252 : 561 ~ 569

THERMOMECHANICAL CONSTITUTIVE EQUATIONS OF SHAPE MEMORY POLYMERS

LI Zhengfa, WANG Zhengdao, XIONG Zhiyuan, CHANG Ruoni

(Institute of Mechanics, School of Civil Engineering, Beijing Jiao-Tong University, Beijing 100044)

Abstract Since the shape memory and recovery characteristics of shape memory polymers (SMPs) are realized by a certain thermalmechanical cycling process, the thermomechanical constitutive equations are critical for predicting the deformation and recovery of this class of materials at different constraint conditions. In this study, a new physical-based, temperature and time-dependent constitutive model was proposed. The crystallization theory was used for reference to describe the frozen fraction of SMPs, and the frozen retardant time at the cooling/heating cycle was considered in the constitutive equations. In order to consider both matrix/reinforcement and reinforcement/reinforcement actions during the shape changing process, Mori-Tanaka approach was used to predict the effective elastic modulus. Moreover, the thermal- and mechanical-frozen fractions as a function of the temperature were compared. The mechanical strain determines the shape storage characteristics of SMPs and will be frozen mostly at the temperature to be lower than the shape changing temperatures (T_{tran}) of SMPs. The thermal strain, however, mainly determines the instant recovery stress of SMPs during the shape recovery stage, and the part accumulated at $T < T_{\text{tran}}$ can hardly be frozen. Hence, the values of the mechanical and thermal frozen fractions at the same temperature are different. Finally, the stress responses at different strain conditions during the cooling process were predicted by the new model, and the results exhibited to be much agreeable with the testing values.

Keywords Shape memory polymer, Thermomechanics, Constitutive equation