

CTBN/CE 共聚体系形状记忆性能研究

牛磊, 朱光明, 王坤, 魏堃, 宋蕊

(西北工业大学 应用化学系, 西安 710129)

摘要: 用液体端羧基丁腈 (CTBN) 和氰酸脂 (CE) 在一定条件下, 经适度共聚, 制备出一种新型具有较高玻璃化转变温度 (T_g) 的氰酸酯树脂形状记忆体系。运用红外, 动态力学性能分析, 力学性能分析, 形状记忆性能分析等方法对该体系进行了研究。结果表明: CTBN 适当含量可以使氰酸酯树脂具有优异的形状记忆性能; 最低的 T_g 为 138℃, 体系的最大形变回复率为 100%, 最大形变恢复速率 0.024 s^{-1} , 最大拉伸形变为 51%。在 120℃/2h + 140℃/2h + 160℃/2h + 180℃/1h 的固化工艺下体系基本完全反应。

关键词: 氰酸酯树脂; 端羧基液体丁腈; 形状记忆效应

doi: 10.3969/j.issn.1005-5053.2013.3.013

中图分类号: TB381

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2013)03-0069-05

形状记忆聚合物 (SMP) 是一种具有广阔应用前景的新型智能材料, 自 20 世纪 90 年代以来发展迅速, 并受到广泛重视。该种材料在外界环境变化 (温度、光照、电、磁、酸碱等) 的刺激下, 可以从刚性的玻璃态状态转变为柔软的弹性态, 当外界条件恢复到初始状态时, SMP 又能恢复初始状态。目前研究最多的是热致形状记忆材料, 这类高聚物都具有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地固化和软化的可逆相组成; 固定相一般为具有交联结构的无定型区, 也可以是结晶温度或玻璃化转变温度 (T_g) 较高的一相; 可逆相可以是产生结晶与结晶熔融可逆变化的结晶相, 也可以是发生玻璃态与橡胶态可逆转变的相结构。但是现在研究最多的形状记忆材料 T_g 都比较低, 从而限制了材料的使用和研究进展^[1-5]。

氰酸酯树脂是材料领域最新研发的高性能树脂基体, T_g 可以达到 250℃ 左右。由于其优异的力学、耐热、介电、耐环境等性能, 在航空航天, 机械电子及国民经济的诸多领域都得到了广泛的应用。但是由于结晶度高、固化物较脆、韧性较差等缺点, 其应用就有了一定的限制^[6]。CTBN 是一种低聚物, 分子

结构中含有两个—COOH 端基, 反应活性比较高, 而且其性能优良, 被广泛应用于增韧改性热固型树脂。本研究通过 CE 分子结构中含有的两个—OCN 端基与 CTBN 分子中的—COOH 进行嵌段共聚反应, 制备一种具有较高玻璃化转变温度的形状记忆材料, 其次可以改善体系的力学性能^[7-11]。

1 实验部分

双酚 A 型氰酸酯树脂 (CE), 白色粉末状, 工业级; 端羧基液体丁腈 (CTBN), 浅褐色粘稠液体, 分子量 3000 ~ 4000, 工业级; 对苯二酚 (HQ), 白色针状晶体, 分析纯。

1.2 实验仪器

GMT6303 型微机控制电子万能试验机; Instron DMAQ800 型动态力学测试仪; WG71 型电热鼓风干燥箱; WQF-310 傅立叶红外光谱仪。

1.3 体系制备

按照表 1 中的配方, 将 CTBN 与 CE 在 90℃ 进行加热熔融成透明状后, 加入对苯二酚搅拌至完全熔融。浇入提前预热的模具中, 在 100℃ 下抽真空 30min 左右, 然后按 120℃/2h + 140℃/2h + 160℃/2h + 180℃/1h 工艺进行固化。

1.4 测试与表征

(1) 红外表征: 采用 KBr 压片法, 用 WQF-310 测试 IR。

收稿日期: 2012-06-08; 修订日期: 2013-03-07

作者简介: 牛磊 (1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事功能材料研究, (E-mail) niulei11.ok@163.com

通讯作者: 朱光明, 男, 教授, (E-mail) gmzhu@nwpu.edu.cn。

表1 CTBN 不同含量的配方

Table 1 Formulas of different contents of CTBN

Sample	CE/g	CTBN/g	HQ/g
1	100	20	5
2	100	25	5
3	100	30	5
4	100	35	5
5	100	40	5

(2) 凝胶时间: 采用平板小刀法进行测定。

(3) 弯曲强度: 按照 GB/T 2567—2008 标准采用电子万能试验机进行测定。

(4) 动态力学性能: 采用动态力学分析(DMA)法进行分析(表征频率为 1Hz, 升温速率为 5℃/min, 试样尺寸为 15mm × 5mm × 2mm, 升温范围在 20 ~ 200℃)。

(5) 形状记忆性能: ① 弯曲形变表征: 将试样(80mm × 15mm × 4mm)加热至高弹态($\geq T_g$)后对折, 使试样两端相互平行, 试样两端夹角为 θ_0 ($\theta_0 = 0^\circ$), 弯曲形变量为 E_0 ($E_0 = 180^\circ - \theta_0$), 在外力作用下将试样冷却至室温, 弯曲形变被冻结; 室温放置 24h 后, 试样两端夹角为 θ_1 , 冻结形变量为 E_1 ($E_1 = 180^\circ - \theta_1$), 定义形变固定率 $R_f = E_1/E_0$ 。将变形试样放入一定温度的烘箱中, 记录试样展开至两端夹角分别为 $\pi/6, \pi/3, \pi/2, 2\pi/3, 5\pi/6, \pi$ 的时间(t), 定义形变恢复速率 $V_r = \pi/2t$ 。继续保持在此温度下, 直至试样两端夹角为 θ_2 , 且保持不变, 最终形变量为 E_2 ($E_2 = \theta_2$), 最大形变回复率 $R_r = (E_1 - E_2)/E_1$ [12]。② 拉伸形变表征: 将试样(80mm × 15mm × 4mm)加热至高弹态($\geq T_g$)后, 在一定应力下拉伸使试样(初始长度 L_0)发生最大形变(L_1), 在外力作用下将试样冷却至室温, 形变被冻结; 室温放置 24h 后, 此时试样的长度(最终长度 L_2), 定义最大形变率 $\nabla = (L_2 - L_0)/L_0$ [13]。

2 结果与讨论

2.1 体系的红外谱图分析(IR)

图 1 为 CTBN/CE 固化体系傅立叶红外吸收光谱图, 图中显示的是体系分别经过不同的温度进行固化的红外测试; 由图中可观察到在 2970 cm^{-1} 左右的峰是甲基、亚甲基的伸缩振动峰。位于 2270 cm^{-1} 和 2238 cm^{-1} 处 [14] 的强吸收峰分别是氰酸酯基(—OCN)和氰基(—CN)的吸收峰, 它们会逐渐消失 [14, 15], 同时会在 1570 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} 处出现峰, 并且迅速增强, 主要是部分氰酸酯生成三嗪环结

构的原因, 此两峰分别是三嗪环中的 C—N 和 C=N 结构 [16, 17]; 位于 1735 cm^{-1} 处的羧基吸收峰逐渐消失, 说明 CTBN 发生了反应, 同时可观察到图 1 中分别在 1210 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 处产生强烈的酯基特征吸收峰, 这种反应是主导反应。可以断定经过 120℃/2h + 140℃/2h + 160℃/2h + 180℃/1h 的固化工艺过程, 一 OCN 已基本上反应完全。CE 中的一 OCN 与 CTBN 中的一 COOH 反应示意图如图 2。

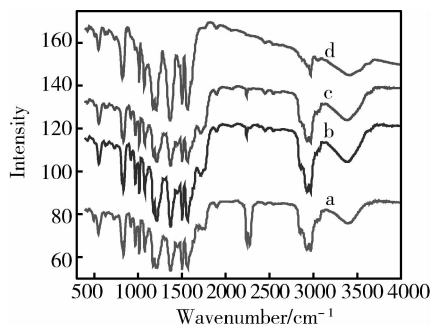


图1 CTBN/CE 体系的红外分析

Fig. 1 IR analysis of CTBN/CE system (a—120℃/2h; b—120℃/2h + 140℃/2h; c—120℃/2h + 140℃/2h + 160℃/2h; d—120℃/2h + 140℃/2h + 160℃/2h + 180℃/1h)

2.2 体系的凝胶时间

从图 3 可以看到随着温度的不断增加凝胶时间逐渐减小; 在低温阶段随着 CTBN 含量的增加凝胶时间反而增加, 在高温阶段凝胶时间大体一致。主要是因为: 随着温度的升高, 体系反应活性不断增加, 在 150℃ 以前凝胶时间比较长, 证明体系的反应活性很小, CTBN 与 CE 的反应比较慢, 当温度达到 160℃, 体系的活性得到了很大的改善, 当温度继续升高时, 反应活性增大, 树脂体系的凝胶时间缩短, 证明氰酸酯在催化剂和高温的条件下, 能够迅速固化。随着 CTBN 用量的增加, 凝胶时间反而增加, 可以得出: CTBN 的加入降低了 CE 的反应活性, 在低温阶段 CTBN 中的端羧基与 CE 中的氰酸酯基反应比较缓慢, 主要是生成比较短的分子链, 所以体系凝胶比较慢, 所以更高 CTBN 含量的体系, 凝胶时间就更加长; 在高温阶段主要生成长的分子链和交联结构, 体系的凝胶速率加快, 所以此时所有体系的凝胶时间基本相同。

2.3 体系的力学性能

图 4 为不同 CE/CTBN 配比体系的共聚物弯曲强度的变化趋势, 可以看出, 随着 CTBN 用量的增加体系的弯曲强度逐渐下降。因为 CTBN 结构中含有大量的柔性链段, CTBN 用量越多, 共聚结构中所含柔性链的比例就会增加, 而 CE 的三嗪环刚性结构

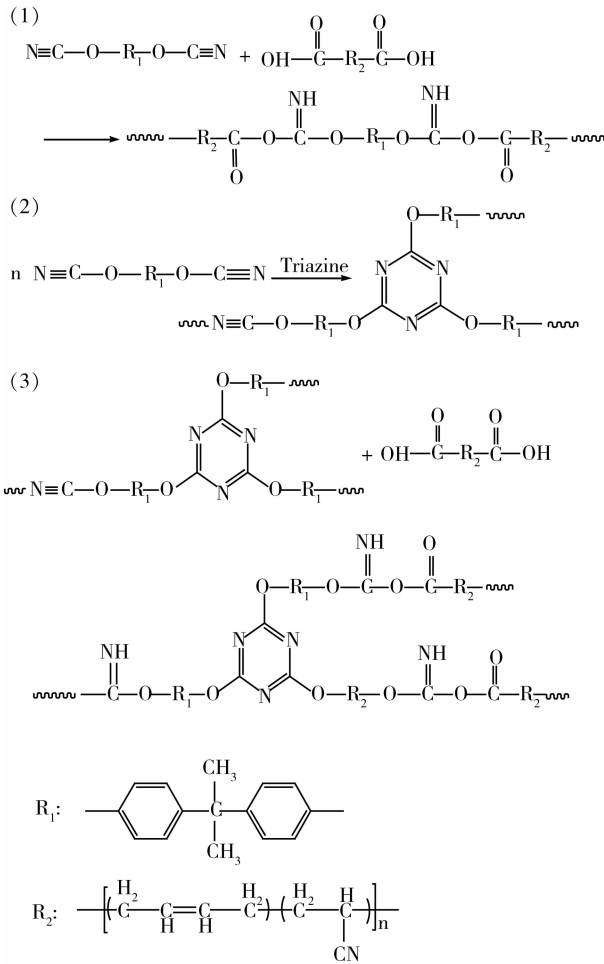


图 2 CE 与 CTBN 的反应过程

Fig. 2 Pathway of the reaction of CE with CTBN

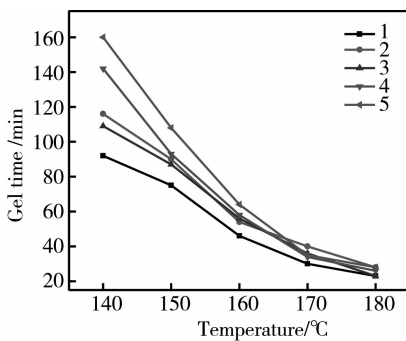


图 3 CTBN 含量对 CTBN/CE 体系凝胶时间的影响

Fig. 3 Effect of the content of CTBN on Gel time - temperature of CTBN/CE system

相对比例就会减少,同时刚性链起到交联点的作用,交联密度下降,所以促使体系的弯曲强度下降。

2.4 体系的形状记忆性能

图 5 反映的是在 165°C 的环境下试样两端夹角 (θ_t) 随着时间的变化趋势,随着时间的增加 θ_t 不断增加,并且最终达到 180°;同时从图中可以看到形变恢复过程也是呈现先缓慢、后快速线性变形、再

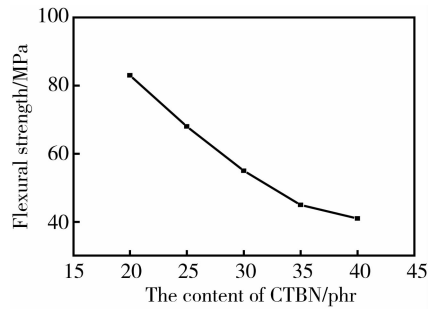


图 4 CTBN 含量对 CTBN/CE 体系弯曲强度的影响

Fig. 4 Effect of the content of CTBN on bend strength of CE/CTBN system

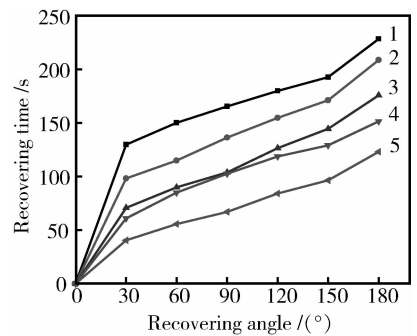


图 5 CTBN 含量对 CTBN/CE 体系形变回复时间的影响

Fig. 5 Effect of the content of CTBN on shape recovery time of CTBN/CE system

缓慢的状态。分析原因:当外界温度在 T_g 以上时,分子链段开始运动,解取向,最初是较少量的的小分子链段在有限的自由体积内运动,所以试样的恢复速率比较慢;随着时间的增加,大量的小分子链段和大分子链同时运动,在这个阶段试样的恢复速率比较快;最后就只剩下少量的大分子链运动,大分子链运动,要克服很多的阻力,所以相对来说运动比较慢,试样的恢复速率也就比较小,总体分析才得到此种现象。

CTBN 含量对 CTBN/CE 体系形状记忆性的影响(弯曲形变)见表 2。

表 2 CTBN 含量对 CTBN/CE 体系形状记忆性能的影响(弯曲形变)

Table 2 Effect of the content of CTBN on shape memory properties of CTBN/CE system (flexural deformation)

Sample	V_r/s^{-1}	$R_1/\%$	$R_r/\%$
1	0.010	100	100
2	0.012	100	100
3	0.014	100	100
4	0.015	100	100
5	0.024	100	100

CTBN 含量对 CTBN/CE 体系形状记忆性能的影响(拉伸形变)见表 3。

表 3 CTBN 含量对 CTBN/CE 体系形状记忆性能的影响(拉伸形变)

Table 3 Effect of the content of CTBN on shape memory properties of CTBN /CE system (tensile deformation)

Sample	L_0 /mm	L_1 /mm	L_2 /mm	∇ /%
1	10	12.0	12.0	20
2	10	12.8	12.8	28
3	10	13.1	13.1	31
4	10	13.9	13.9	39
5	10	15.1	15.1	51

由表 2 可以看出,CTBN/CE 体系的形状恢复速率基本随着 CTBN 用量的增加而增加,形状固定率和最大形变恢复率基本保持不变。这主要是因为随着 CTBN 用量的增加,体系中可逆相含量增加,同时 CTBN 中含有大量的双键、单键使得共聚物分子链的柔顺性增加,分子链响应温度变化的时间就会大大减少,形状恢复所用的时间也同样减小。同时也说明此体系的配比是比较好的,硬段软段的比例适中。

由表 3 可以看出,CTBN/CE 体系的最大形变率随着 CTBN 用量的增加而增加,大致呈直线上升趋势。分析原因:随 CTBN 用量的增加,体系中柔性链段的长度和数目也相应增加,而且交联密度也相应的降低,两交联点之间的 M_c 增加,所以分子链在外力的作用下取向的程度也有了很大的增加,进而最大形变率就会不断上升。也与图 4 所示体系的弯曲强度逐渐下降的结论相吻合。

2.5 体系的动态力学性能

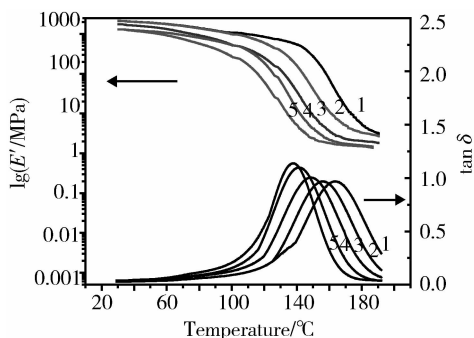


图 6 CTBN/CE 形状记忆体系的 DMA 曲线图

Fig. 6 DMA curves of the shape memory CTBN/CE system

图 6 是形状记忆体系的动态力学分析,材料 T_g 定义的一种方式就是损耗因子($\tan\delta$),其中 $\tan\delta$ 的峰值大小就代表材料的 T_g 大小;从图中可以得出,

随着 CTBN 用量的增加体系的 $\tan\delta$ 的峰值不断向低温移动,储能模量(E')也随之降低, T_g 不断减小。这主要是因为共聚物结构中三嗪环是网状结构,而 CTBN 是线性分子结构,随着 CTBN 用量的增加,线性分子结构增多,交联密度减小,交联点之间的分子链段增长,聚合物网络内的自由体积增多,聚合物分子链段的运动受到较小限制,链段运动的内摩擦阻力减小,内耗逐渐减小,因此 $\tan\delta$ 的峰值向低温移动;试样 1,2,3,4,5 所对应的 T_g 依次为 165°C , 156°C , 149°C , 141°C , 138°C 。所以实施变形的温度($T \geq T_g$)时,分子链可以自由运动,在作用力的存在下试样发生宏观的形变;同样形变恢复温度($T \geq T_g$)时,被冻结的分子链解取向,慢慢地又恢复到无规的状态。通过橡胶黏弹理论,储能模量与交联密度有一定的关系,可以通过下面的公式来计算:

$$N = E'/3kT \quad (1)$$

式中, N 为交联密度; E' 为储能模量(E' 为 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 所对应的值); k 为玻尔兹曼常数; T 为相应储能模量所对应的温度。

CTBN/CE 形状记忆体系的交联密度见表 4。

表 4 CTBN/CE 形状记忆体系的交联密度

Table 4 The cross-link densities of the shape-memory CTBN/CE system

Sample	T /K	E' /MPa	N/nm^{-3}
1	457.1	4.08	0.215
2	449.1	3.54	0.190
3	442.1	2.39	0.130
4	434.1	2.04	0.113
5	431.1	1.58	0.088

从表 4 中可以得到,随着 CTBN 用量的增加,体系的交联密度 N 呈现下降趋势。同时反映出 T_g 也在不断降低。

3 结论

(1) 将适量的 CTBN 与 CE 进行嵌段共聚,制备出一系列具有优良性能的形状记忆氰酸酯树脂体系,试样 1,2,3,4,5 所对应的 T_g 依次为 165°C , 156°C , 149°C , 141°C , 138°C ;同时体系的交联密度也降低为 0.088 nm^{-3} 。

(2) 体系的弯曲强度随着 CTBN 含量的增加而减小,而最大拉伸形变率随 CTBN 含量的增大而增大,最大形变率达 51%。

(3) 在 CTBN/CE 体系中,体系的形状固定率和最大形变恢复率均达到 100%,当 CTBN 用量在 40

份时,体系的形状恢复速率 V_r 达到最大 0.024s^{-1} 。

参考文献:

- [1] LENG J S, LAN X, LIU Y J, *et al.* Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56: 1077 – 1135.
- [2] 兰鑫. 形状记忆聚合物复合材料及其力学基础研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [3] 朱光明. 形状记忆聚合物及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [4] WEI K, ZHU G M, TANG Y S, *et al.* Thermomechanical properties of shape-memory hydro-epoxy resin[J]. *Smart Materials and Structures*, 2012, 21: 1 – 9.
- [5] 唐瑞敏. 热致感应型形状记忆高聚物共混改性[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2008.
- [6] 牛磊, 朱光明, 王坤, 等. 氰酸酯树脂增韧改性研究进展[J]. *中国胶粘剂*, 2011, 20(11): 49 – 53.
(NIU L, ZHU G M, WANG K, *et al.* The research progress in toughening cyanate ester resin[J]. *China adhesives*, 2011, 20(11): 49 – 53)
- [7] SHI H H, FANG Z P, GU A J, *et al.* Carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile rubber modified cyanate ester resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106: 3098 – 3104.
- [8] ZENG M F, SUN X D, WANG Y, *et al.* A positron annihilation study on the microstructure of cyanate ester resin toughened by carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile rubber system[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19: 1664 – 1671.
- [9] HUANG Y, MA X Y, WANG X, *et al.* Modification of di-cyanate ester resin by liquid carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile copolymer[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 121: 241 – 248.
- [10] CEVDET K, ONUR C. Rubber toughening of phenolic resin by using nitrile rubber and amino silane[J]. *Polymer Testing*, 2006, 25: 296 – 305
- [11] FENG Y, FANG Z P, GU A J, *et al.* Toughening of cyanate ester resin by carboxyl terminated nitrile rubber[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, 15: 628 – 631.
- [12] 魏堃, 朱光明. 热固性环氧树脂形状记忆效应研究[J]. *中国胶粘剂*, 2011, 20(2): 26 – 29.
(WEI K, ZHU G M. Study on shape memory effect of thermosetting epoxy resin[J]. *China Adhesives*, 2011, 20(2): 26 – 29.)
- [13] 胡金莲. 形状记忆纺织材料[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2006: 130.
- [14] 朱雅红, 马晓燕, 姚雪丽, 等. 液体端羧基丁腈橡胶改性氰酸酯树脂的结构与性能[J]. *青岛科技大学学报*, 2005, 3(26): 234 – 238.
(ZHU Y H, MA X Y, YAO X L, *et al.* Studies on toughening modification of polycyanurate esters by liquid CTBN[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology*, 2005, 3(26): 234 – 238.)
- [15] 戴善凯, 顾媛娟, 梁国正, 等. 氰酸酯树脂的固化催化研究新进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(5): 57 – 64.
(DAI S K, GU A Y, LIANG G Z, *et al.* New research progress on catalytic curing of cyanate ester resin[J]. *Journal of Materials*, 2009, 23(5): 57 – 64.)
- [16] 黎绍学. 2-(4-1,2,4-三嗪基)苯基-咪唑衍生物的合成及发光性能的研究[D]. 广州: 中山大学, 2010.
- [17] 武迪蒙, 曾科, 韩勇, 等. 含均三嗪结构新型烯丙基醚化合物的合成及其对双马来酰亚胺树脂改性[C]//第十四届全国复合材料学术会议论文集(上), 2006: 270 – 275.

Shape Memory Effects of CTBN/CE Copolymers

NIU Lei, ZHU Guang-ming, WANG Kun, WEI Kun, SONG Rui

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: A novel shape memory resin system with high glass transition temperature (T_g) was prepared by the appropriate copolymerization of carboxy-terminated butadiene acrylonitrile copolymer (CTBN) and cyanate ester (CE). This system was characterized by IR, dynamic mechanical analysis (DMA). And its shape memory properties, mechanical properties were also investigated. The results show that the block copolymer of proper content of CTBN and cyanate ester resin could exhibit excellent shape memory performance. The lowest T_g is in the temperature of 138°C , the largest deformation recovery rate of system is 100%, the maximum deformation recovery rate is 0.024s^{-1} ; the maximum tensile deformation is 51%. And under the curing process of $120^\circ\text{C}/2\text{h} + 140^\circ\text{C}/2\text{h} + 160^\circ\text{C}/2\text{h} + 180^\circ\text{C}/1\text{h}$, the system tends to be completely cured.

Key words: cyanate ester resin; carboxy-terminated butadiene acrylonitrile copolymer; shape memory effects