

辐照交联 SBS/LDPE 共混物的形状记忆效应研究

王永坤¹ 朱光明¹ 张磊² 刘婷婷¹ 谢建强¹

¹ (西北工业大学应用化学系 西安 710129)

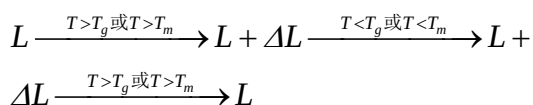
² (西北核技术研究所 西安 710024)

摘要 以苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)热塑性弹性体和低密度聚乙烯(LDPE)为主要原料,使用混炼机将SBS与LDPE按80:20的比例共混并在硫化机上模压制成SBS/LDPE共混物,利用 γ 射线辐照上述共混物使之交联。通过DSC分析、力学性能和形状记忆性能测试,研究了辐照交联SBS/LDPE共混物材料的结构对形状记忆性能的影响。结果表明,SBS/LDPE共混物随吸收剂量的增加,交联度增大,拉伸强度与断裂伸长率均逐渐降低;此外,适度交联的SBS/LDPE共混物呈现良好的形状记忆效应,形变回复率高于95%。

关键词 SBS/LDPE共混物,辐照交联,力学性能,形状记忆行为

中图分类号 TL13, TB381

形状记忆聚合物是指对已赋形的聚合物在一定的条件下(如热、光、电和PH等)实施变形,这种变形可被保存下来,当对其再进行刺激时,聚合物又可以恢复到原来的赋形状态的材料^[1-3]。自20世纪80年代以来,形状记忆聚合物得到很大的发展,并以热致性形状记忆聚合物的发展最为成熟,其形状记忆过程如下所示。



目前关于形状记忆聚合物主要有两个研究方向:(1)具有交联网络的形状记忆聚合物;其中,交联聚合物又分化学交联聚合物和物理交联(辐照)聚合物。Khonakdar等^[4]采用过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂,研究了交联聚乙烯聚合物的形状记忆行为,发现随DCP含量的增加,材料的熔融温度略有降低,凝胶含量明显增大,但是当DCP含量高于1.5%时,聚合物的凝胶含量基本趋于稳定;此外,形变回复至原始形状的速度明显加快。朱光明等^[5]采用辐照的方法对聚己内酯(PCL)进行辐照,研究PCL的结构、力学性能以及形状记忆行为,通过实验研究指出辐照能够将PCL形成交联的网状结构,并指出随吸收剂量的增大,聚合物的凝胶含量显著增大,交联PCL具有较好的形状记忆行为。(2)共混形状记忆聚合物。Zhang等^[6]将三嵌段聚合物SBS与PCL进行混合,他发现当PCL的含量为

30%–70%时,共混物具有较好的形状记忆效应,这是由于不同含量的PCL在共混物中所处的状态不同,发挥的作用也不同,在共混物中一种以基体相存在,另一种以连续相存在,其作用类似于晶区与非晶区的,能够赋予共混物具有较好的形状记忆效应。此外,目前许多学者也致力于功能型形状记忆聚合物的研究。其中本实验室的秦瑞峰等^[7]采用PCL为基体,将一定量的炭黑掺杂到PCL中,制成一种电致形状记忆PCL/炭黑的导电的高分子材料。

本文将苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)与低密度聚乙烯(LDPE)进行共混,其中SBS/LDPE=80/20。采用辐照交联的方法,将两种物质形成交联网络,研究交联共混物的形状记忆行为。本研究综合了交联与共混的优势,使之形成一种软硬相互穿的凝聚态结构的新物质,为其在石油管道的密封防腐方面的应用提供了一个新的发展方向,同时也为丰富橡塑共混型SMP的理论和其推广应用提供了实验数据。

1 材料与方法

1.1 材料设备

SBS, YH791, 湖南岳阳巴陵石化有限公司; LDPE, 苏州市九方塑料有限公司; 甲苯, 天津市津东天正精细化学试剂厂; 丙酮, 天津市津东天正精细化学试剂厂。

第一作者: 王永坤, 男, 1986年3月出生, 2011年3月获天津工业大学硕士学位, 西北工业大学应用化学系博士研究生, 主要从事形状记忆高分子及其复合材料的研究, E-mail: wangyongkun2008@sina.com

收稿日期: 初稿 2013-07-21, 修回 2013-10-16

开放式炼胶机: X(S)K-400, 青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司; 平板硫化机: XLZ-25T 型, 青岛第三橡胶机械厂; 拉力试验机: AI-7000M 型, 高铁科技股份有限公司; 差示扫描量热仪, DSC-200 F3, 德国耐驰公司。

1.2 试样制备与辐照

将 SBS 和 LDPE 按 80/20 的比例混合后加入到 X(S)K-400 炼胶机中混炼, 在 160 °C 温度下, 使之成为混炼均匀的料。在 XLZ-25T 型平板硫化机上进行模压, 控制模具温度 160 °C, 压力 10 MPa, 然后冷却 10 min, 制得厚度约 2 mm 的共混物薄片, 然后制成哑铃型试样供性能测试用。

将样品封装在塑料袋中, 在限量空气的条件下采用辐照源为 ^{60}Co 的 γ 射线辐照, 吸收剂量分别为 50、100、150、200 和 250 kGy。

1.3 性能测试

1.3.1 拉伸强度参照 GB/T528-1992 测定。

1.3.2 凝胶含量测定 取交联样品 0.5 g, 用 300 目铜网包住后称量, 放入回流装置中, 以甲苯为溶剂, 沸腾回流 72 h, 取出试样包, 用丙酮冲洗 2 遍, 80 °C 真空干燥 6 h, 取出称重, 凝胶含量计算见式 (1):

$$\text{凝胶含量} = (m_2 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 为试样原质量, g; m_1 为铜网的质量, g; m_2 为凝胶和铜网的质量, g。

1.3.3 DSC 分析 从室温升温至 130 °C, 升温速率 10 °C·min⁻¹。

1.3.4 形状记忆测试 在哑铃型试样中间处取 30 mm (ξ_0) 并标记; 将试样加热至 120 °C 保持 5 min; 将试样拉伸至 300% (ξ_m) 迅速冷却至室温并保持 5 min; 移除载荷, 记录形变 (ξ_u); 再次加热至 120 °C 保持 5 min, 记录形变 (ξ_p) 和形变回复时间 (R_t)。形状回复率 (R_r) 和形状固定率 (R_f) 分别用式 (2) 和 (3) 计算, 每组测试 5 个试样取平均值。

$$R_r = \frac{\xi_u - \xi_p}{\xi_u - \xi_0} \quad (2); \quad R_f = \frac{\xi_u - \xi_0}{\xi_m - \xi_0} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 SBS/LDPE 共混物交联度分析

辐照交联 SBS/LDPE 共混物的凝胶含量如图 1

所示。由图 1 可知, SBS/LDPE 共混物随吸收剂量的增加交联度增大, 当吸收剂量达到 200 kGy 时, 共混物的凝胶含量趋于平衡, 交联度达到约 85%。这是由于钴-60 在衰变时会发射出两条 γ 射线, 能量分别是 1.173 MeV 和 1.332 MeV, 这种高能的 γ 射线足以打开高分子链段中的化学键, 使其产生自由基, 进而引发自由基交联反应。但当辐照剂量较小的时候, SBS/LDPE 共混物中产生的自由基少, 自由基引发的交联反应也少, 因此交联度较低, 反之则交联度增大。

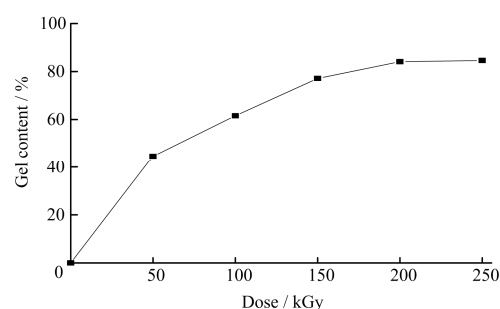


图 1 辐照交联 SBS/LDPE 共混物的凝胶含量
Fig.1 Gel content of radiation-crosslinked SBS/LDPE blends

2.2 辐照交联 SBS/LDPE 共混物的力学性能

2.2.1 拉伸强度 辐照交联 SBS/LDPE 共混物的拉伸强度如图 2 所示。由图 2 可知, SBS/LDPE 共混物的拉伸强度随吸收剂量的增大出现了逐渐降低的趋势。当吸收剂量为 50–200 kGy 时, 共混物的拉伸强度略有降低, 而当吸收剂量达到 250 kGy 时, 共混物的拉伸强度急剧下降到约 10.5 MPa。这是由于在共混物辐照过程中, SBS 是一种以聚苯乙烯为分散相、聚丁二烯为连续相的嵌段聚合物, 聚丁二烯相的丁二烯排列不规则。采用高能射线对 SBS/LDPE 共混物进行辐照处理引发的交联反应属于自由基交联反应, 在聚丁二烯链段上就会同时发生剧烈的交联和断链反应, 严重时甚至还出现“胶烧”, 经过交联后的 SBS 将失去一定的力学性能。

2.2.2 断裂伸长率 辐照对 SBS/LDPE 共混物的断裂伸长率的影响也非常明显 (见图 3)。由图 3 可知, 随吸收剂量的增加, 共混物的断裂伸长率逐渐减小。这是由于吸收剂量的增加, 共混物的交联度也逐渐增大, 这将致使共混物中 SBS 与 LDPE 的分子链相互缠结, 使得分子运动受限制, 从而使共混物受力后变形量减小, 故断裂伸长率逐渐减小。

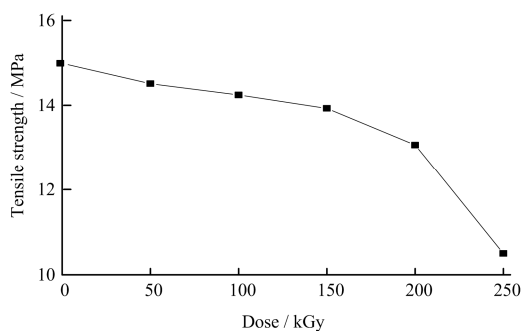


图2 交联 SBS/LDPE 共混物的拉伸强度
Fig.2 Tensile strength of crosslinked SBS/LDPE blends

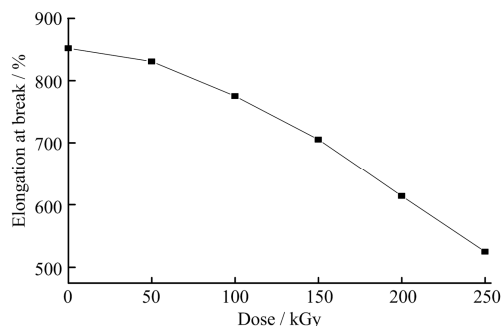


图3 交联 SBS/LDPE 共混物的断裂伸长率
Fig.3 Elongation at break of crosslinked SBS/LDPE blends

2.3 辐照交联 SBS/LDPE 共混物的 DSC 分析

SBS/LDPE 共混物的形状记忆转变温度由差热量仪 (DSC) 测试。图 4 显示的是交联共混物的 DSC 图, 图中的峰值为共混物的熔融温度 (T_m), 这实际上也是形状记忆的转变温度。由图 4 可知, SBS/LDPE 具有较好的相容性, 形状记忆转变温度

为 110 °C 左右。此外, 图 4 还表明当交联度增大时, 共混物的熔融温度略有降低。这可能是由于随辐照剂量增大时, 共混物的交联程度增大, 使得 SBS 与 LDPE 分子链间的缠结点增加, 致使分子链运动受阻, 并使分子链难以进行有序的排列, 规整度降低。因此, 形状记忆转变温度呈现略有降低的趋势。

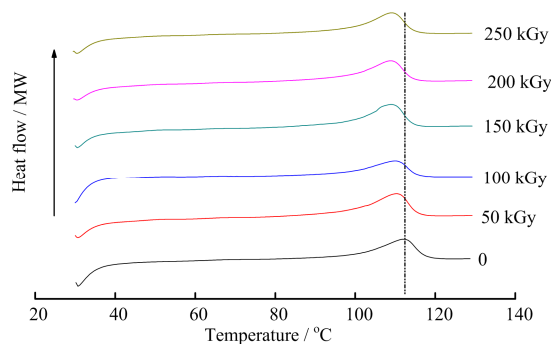


图4 交联 SBS/LDPE 共混物的 DSC 曲线
Fig.4 DSC plots of crosslinked SBS/LDPE blends

2.4 辐照交联 SBS/LDPE 共混物的形状记忆特性

由表 1 可知, 当吸收剂量为 50–150 kGy 时, 即交联度为 44.63%–77.12%时, 共混物具有较好的形状记忆行为, 而当吸收剂量高于 150 kGy 时, 由于共混物的交联度过大, 引起分子链相互缠结严重, 韧性降低, 刚性变大, 在受热拉伸时极易断裂, 拉伸形变无法达到 300%, 无法显示形状记忆效应。

表 1 SBS/LDPE 共混物的形状记忆性能
Table1 Shape memory properties of SBS/LDPE blends

样品 Sample	ξ_m / mm	ξ_u / mm	ξ_p / mm	R_f / %	R_t / s	R_r / %
SBS/LDPE / 50kGy	90	89.3	30.3	98.83	167	99.49
SBS/LDPE / 100kGy	90	89.6	30.1	99.33	146	99.83
SBS/LDPE / 150kGy	90	90	30	100	118	100

从表 1 中还可知, 当吸收剂量由 50 kGy 增至 150 kGy 时, 由于 SBS/LDPE 共混物的交联度逐渐增加, 故共混物的形状固定率和形状回复率均增大, 且回复速度加快。

SBS/LDPE 共混物的形状记忆循环次数对形变回复率的影响如图 5 所示。图 5 表明, 随着循环次数的增加, 共混物的形变回复比率略有降低, 这可能是由于共混物的交联不足、塑性形变以及蠕变造成的。然而, 在交联共混物经历 5 次的形状记忆测试后, 其形变回复率依然大于 95%, 这足以说明辐

照交联 SBS/LDPE 共混物的形状记忆特性较好。

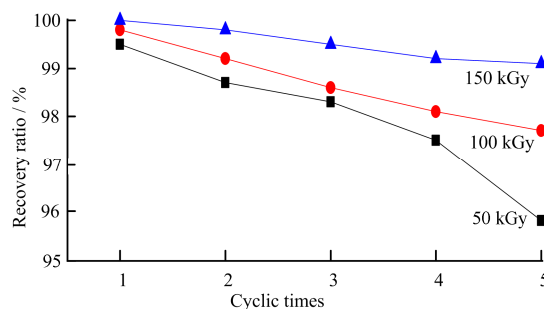


图5 循环次数对形状回复率的影响
Fig.5 Effect of cyclic times on recovery ratio

3 结论

将含量为 20% 的 LDPE 与 SBS 进行共混, 经辐照交联后制得以 SBS 为连续相的交联共混物。随辐照剂量的增加, 共混物的交联度逐渐增大, 形状记忆转变温度略有降低, 而拉伸强度与断裂伸长率均逐渐减小。交联度为 44.63%–77.12% 时, 交联共混物表现出较好地形状记忆效应。当辐照剂量为 50–150 kGy 时, 随辐照剂量的增大, 共混物的形状回复率和形状固定率均提高, 且回复速度明显加快。对共混物进行多次循环形状记忆测试发现, 共混物的回复比率略有降低, 但是依然具有良好的形状记忆特性, 形变回复率可达 95% 以上。

参考文献

- 1 Meng Q H, Hu J L. A review of shape memory polymer composites and blends [J]. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2009, **40**(11): 1661-1672
- 2 Lendlein A, Kelch S. Shape-memory polymers [J]. *Angewandte Chemie Int Ed*, 2002, **41**(12): 2034-2057
- 3 朱光明. 形状记忆聚合物及其应用 [M]. 化学工业出版社. 2002
ZHU Guangming. Shape memory polymer and its application [M]. Chemical Industry Press, 2002
- 4 Hossein Ali Khonakdar, Seyed Hassan Jafari, Sorour Rasouli, *et al.* Investigation and modeling of temperature dependence recovery behavior of shape memory crosslinked polyethylene [J]. *Macromol Theory Simul*, 2007, **16**: 43-52
- 5 朱光明, 许硕贵, 费敬银, 等. 辐照对聚己内酯结构和性能的影响 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, **22**(6): 349-355
ZHU Guangming, XU Shuogui, FEI Jingyin, *et al.* Nonisothermal crystallization kinetics of radiation crosslinked polycarolactone [J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2004, **22**(6): 349-355
- 6 Heng Zhang, Haitao Wang, Wei Zhong, *et al.* A novel type of shape memory polymer blend and the shape memory mechanism [J]. *Polymer*, 2009, **50**(6): 1596-1601
- 7 秦瑞丰, 朱光明, 杜宗罡, 等. 电致形状记忆聚己内酯/炭黑复合导电高分子材料的研究 [J]. 中国塑料, 2005, **19**(5): 23-28
QIN Ruifeng, ZHU Guangming, DU Zonggang, *et al.* Study on PCL/Carbon black conductive composites with electro-induced shape memory effect [J]. *China Plastic*, 2005, **19**(5): 23-28

Shape memory effect of radiation cross-linked SBS/LDPE blends

WANG Yongkun¹ ZHU Guangming¹ ZHANG Lei² LIU Tingting¹ XIE Jianqiang¹

¹ (Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

² (Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

ABSTRACT A novel shape memory polymer material was fabricated by γ -ray irradiating the blending thermoplastic styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS) with low density polyethylene (LDPE), and SBS/LDPE=80/20. The relationship between the structure and shape memory properties of SBS/LDPE blends was investigated by the analysis of gelation level, DSC, mechanical properties and shape memory performances. The results show that with increasing absorbed dose, the gelation level of SBS/LDPE blends increases, meaning that the degree of cross-linking of SBS/LDPE blends increases; while the tensile strength of blends and the elongation at break decrease gradually. In addition, the radiation cross-linked SBS/LDPE blends exhibited good shape memory effect, and the shape recovery ratio is more than 95%.

KEYWORDS SBS/LDPE blends, Radiation cross-linking, Mechanical properties, Shape memory effect

CLC TL13, TB381