

形状记忆聚合物 及其应用

朱光明 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

形状记忆聚合物及其应用

朱光明 编著

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

形状记忆聚合物及其应用 / 朱光明编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.10
ISBN 7-5025-4065-2

I. 形… II. 朱… III. 高分子材料, 形状记忆聚合物-研究 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 070514 号

形状记忆聚合物及其应用

朱光明 编著

责任编辑: 白艳云

责任校对: 郑捷

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 287 千字

2002 年 11 月第 1 版 2002 年 11 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4065-2 /TQ·1603

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

形状记忆材料是指能够感知环境变化（如温度、力、电磁、溶剂等）的刺激，并响应这种变化，对其状态参数（如形状、位置、应变等）进行调整，从而回复到其预先设定状态的材料。形状记忆材料的种类很多，包括形状记忆合金、非金属形状记忆材料和形状记忆聚合物等。其中，形状记忆聚合物具有可恢复形变量大、记忆效应显著、加工成型容易、使用面广、价格便宜等特点，自 20 世纪 80 年代以来发展迅速，并日益受到广泛重视。

形状记忆聚合物（shape-memory polymer）包括固态的形状记忆高分子材料和高分子凝胶体系两大类，它们都属于新型功能高分子材料的范畴，研究领域非常广泛，也很活跃，并在电力电子、航空航天、包装、医疗、智能控制系统等领域具有广泛的用途。但目前，还没有见到系统介绍形状记忆聚合物研究的专著。作者从 20 世纪 80 年代末期以来，一直从事形状记忆聚合物的研究开发工作，十多年来，积累了一些知识和经验。为了促进我国在形状记忆聚合物领域的研究与发展，作者曾尝试将 10 多年来收集到的国内外文献资料并结合自己在工作中的经验和教训汇集成册。但要系统、全面地写出一本专著，对我来说还是一次新的挑战。承蒙我的导师梁国正教授的热情鼓励和帮助，才使我有勇气拿起笔来，应对这一挑战。梁老师在高分子材料领域有很深的造诣，发表过一百多篇研究论文，出版过五部专著，为我国的国防建设做出过突出贡献，是西北工业大学最年轻、最有成就的特聘教授和博士生导师之一。有幸和梁老师一起共事并拜他为师，耳濡目染，日积月累，使我受益匪浅。他渊博的知识和积极向上的工作作风都给我启发和鼓舞。梁老师既是我的导师，也是我的朋友。无论在工作、生活、为人处世等各方面都给过我无私的帮助。在本书的写作过程中，更浸透着梁老

师辛勤的汗水，照理应是和梁老师合著，但他坚持不让署自己的名字。他这种虚怀若谷、奖掖后进的美德也使我深受感动。我只能衷心地说一句：谢谢梁老师的鼓励与帮助。

另外，还要感谢我的研究生於秋霞、杜宗罡同学分别撰写了第7章、第11章的部分内容，对他们的辛勤劳动也表示感谢。

作者真诚希望这本小书能起到加强交流和抛砖引玉的作用，由于时间和水平的限制，书中难免存在着错误和不妥之处，如果你有什么好的建议，请不吝赐教。

朱光明

2002年8月6日

内 容 提 要

形状记忆聚合物是一类新型的功能高分子材料，其在电力、电子、军工、包装、医疗、智能系统等高新技术领域的应用日益受到人们广泛的关注。本书系统介绍了形状记忆聚合物的记忆效应原理、形状记忆聚合物的结构特点、合成方法、性能及其应用等，全书共分十二章。第一章，介绍了各种形状记忆材料的特点；第二章，介绍了聚合物的形状记忆效应及其原理；第三章～第十二章，分别介绍了交联聚乙烯、氟塑料、聚氯乙烯、形状记忆聚氨酯、聚酯、反式聚异戊二烯、交联乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚合物凝胶等形状记忆聚合物的制备方法、性能特点及其用途等。

本书可供化工新材料领域的研究人员、技术人员阅读，也可供高等院校相关专业的师生参考。

目 录

第一章 绪论——形形色色的形状记忆材料	1
1.1 形状记忆合金	1
1.1.1 形状记忆合金和金属形状记忆效应的原理	1
1.1.2 镍-钛系列合金	3
1.1.3 铜基形状记忆合金	4
1.1.4 铁基形状记忆合金	5
1.1.5 磁致形状记忆合金	6
1.2 无机非金属形状记忆材料	7
1.2.1 粘弹性形状记忆陶瓷	7
1.2.2 具有马氏体转变的形状记忆陶瓷	9
1.2.3 铁电形状记忆陶瓷	10
1.2.4 铁磁性形状记忆陶瓷	12
1.3 形状记忆聚合物和凝胶	12
1.3.1 形状记忆高分子材料的发展简史	14
1.3.2 形状记忆聚合物的应用	16
1.4 形状记忆效应的方向性	19
参考文献	21
第二章 聚合物的形状记忆效应及其原理	26
2.1 聚合物的形状记忆效应	26
2.2 聚合物形状记忆效应的基本原理	27
2.3 聚合物形状记忆效应的机械粘弹性模型	29
2.4 聚合物的聚集态结构和记忆效应的关系	35
2.5 聚合物记忆效应的热力学分析	36
2.6 影响聚合物形状记忆效应的因素	39
2.6.1 施加应力时速度的影响	39
2.6.2 蠕变性能对记忆效应的影响	39
2.7 形状记忆效应的表征和测量	41

2.7.1	形变回复比率	41
2.7.2	形变回复速率	42
2.7.3	回复应力	43
2.7.4	形变回复温度	43
2.7.5	扩张(拉伸)比(率)	43
2.7.6	形变保持比率	44
	参考文献	44
第三章	热收缩性聚乙烯	46
3.1	聚乙烯的结构与性能	46
3.2	聚乙烯的辐射交联	51
3.2.1	聚乙烯的辐射交联规律	53
3.2.2	辐射交联对聚乙烯性能的影响	63
3.3	聚乙烯的化学交联	66
3.3.1	过氧化物交联	66
3.3.2	硅烷交联	68
3.4	交联聚乙烯热收缩材料的性能	72
3.5	聚乙烯热收缩材料的生产工艺	73
3.5.1	混炼	73
3.5.2	成型	74
3.5.3	交联	75
3.5.4	扩张或拉伸	78
3.6	聚乙烯系热收缩材料的抗辐射着色	80
3.6.1	偶氮类颜料的抗辐照特性	81
3.6.2	酞菁类颜料的抗辐照特性	81
3.6.3	无机颜料的抗辐射特性	82
3.7	聚乙烯热收缩材料的应用	83
3.7.1	电线电缆的接续——热缩型电缆附件	83
3.7.2	石油化工管道的防腐保护	108
3.7.3	电缆封帽	110
3.7.4	热收缩聚乙烯护套管	111
	参考文献	113
第四章	氟塑料的形状记忆特性	116
4.1	氟塑料的种类	116

4.1.1	聚四氟乙烯	116
4.1.2	聚全氟乙丙烯	119
4.1.3	聚偏氟乙烯	120
4.1.4	乙烯-四氟乙烯共聚物	121
4.1.5	聚氟乙烯	121
4.1.6	乙烯-三氟氯乙烯共聚物	122
4.2	氟塑料的形状记忆特性	122
4.2.1	氟塑料的形状记忆特性	122
4.2.2	氟塑料产生形状记忆效应的结构基础	123
4.3	聚四氟乙烯热收缩管的制备工艺与性能	124
4.3.1	聚四氟乙烯坯管的挤出成型	124
4.3.2	聚四氟乙烯热收缩管	128
4.4	聚全氟乙丙烯热收缩管的制备工艺与性能	129
4.4.1	工艺流程	129
4.4.2	FEP热收缩管的加工工艺对性能的影响	132
4.4.3	FEP热收缩管的主要技术指标	132
4.4.4	FEP热收缩管的收缩率和温度的关系	132
4.5	氟塑料的辐射交联	133
4.5.1	聚四氟乙烯的辐射交联研究	133
4.5.2	氟塑料-46的辐射交联	139
4.5.3	氟塑料的辐射交联与其分子结构的关系	142
4.6	形状记忆氟塑料的应用	144
4.6.1	管道内衬与翻边	144
4.6.2	防腐、防粘、自润滑辊套筒	145
4.6.3	电线电缆的接续和电子元器件保护等	145
	参考文献	146
第五章	聚氯乙烯	148
5.1	非交联型聚氯乙烯热收缩材料	148
5.1.1	聚氯乙烯树脂的结构特点与性能	148
5.1.2	聚氯乙烯树脂的配合	149
5.1.3	聚氯乙烯热收缩材料的典型配方与性能	160
5.1.4	聚氯乙烯热收缩薄膜的生产工艺	162
5.2	交联聚氯乙烯	163

5.2.1	聚氯乙烯辐射交联的机理	163
5.2.2	影响聚氯乙烯辐射交联的因素	164
5.2.3	聚氯乙烯辐射交联后的性能	171
5.3	聚氯乙烯热收缩材料的应用	171
5.3.1	包装薄膜	171
5.3.2	阻燃热收缩母线排套管与电缆封帽	175
	参考文献	176
第六章	形状记忆聚氨酯	178
6.1	聚氨酯的化学结构	178
6.1.1	软段的化学组成	179
6.1.2	硬段的化学组成	181
6.2	聚氨酯的聚集态结构	183
6.2.1	聚氨酯的氢键	183
6.2.2	聚氨酯的结晶	190
6.2.3	聚氨酯的相分离	197
6.3	聚氨酯形状记忆效应的原理	205
6.4	形状记忆聚氨酯的合成	206
6.4.1	异氰酸酯单体的选择	207
6.4.2	聚醚、聚酯的选择	208
6.4.3	异氰酸酯/聚醚、聚酯/扩链剂比例的确定	208
6.4.4	聚合方法研究	209
6.4.5	催化剂的选择	211
6.4.6	温度的影响	212
6.4.7	防老化措施	212
6.5	形状记忆聚氨酯的特性	212
6.5.1	形状记忆聚氨酯的热收缩温度	212
6.5.2	形状记忆聚氨酯的形变回复比率	213
6.5.3	形状记忆聚氨酯的热收缩速度	217
6.6	形状记忆聚氨酯的应用	218
	参考文献	219
第七章	形状记忆聚酯	222
7.1	聚对苯二甲酸乙二醇酯热收缩膜	222
7.1.1	聚对苯二甲酸乙二醇酯的合成	222

7.1.2	聚对苯二甲酸乙二醇酯的结构与性能	224
7.1.3	聚对苯二甲酸乙二醇酯热收缩膜的生产工艺	228
7.1.4	聚对苯二甲酸乙二醇酯热收缩膜的性能	232
7.2	辐射交联聚己内酯的形状记忆特性	233
7.2.1	聚己内酯的合成与性能	233
7.2.2	聚己内酯的辐射交联	235
7.2.3	聚己内酯的形状记忆特性	237
7.3	聚乳酸的形状记忆特性及应用	241
7.3.1	聚乳酸的合成	242
7.3.2	聚乳酸的结构与性能	244
7.3.3	聚乳酸的形状记忆特性	245
7.3.4	聚乳酸的形状记忆特性的应用	247
	参考文献	250
第八章	反式聚异戊二烯	253
8.1	反式聚异戊二烯的结构及记忆效应的机理	253
8.2	反式聚异戊二烯的制备	254
8.2.1	反式聚异戊二烯的合成与性能	254
8.2.2	形状记忆反式聚异戊二烯的配方与制法	255
8.2.3	反式聚异戊二烯形状记忆材料的制备工艺	256
8.3	形状记忆反式聚异戊二烯的性能及应用	257
8.3.1	TPI的热收缩特性	257
8.3.2	形状记忆TPI的应用	258
	参考文献	260
第九章	交联乙烯-醋酸乙烯共聚物热收缩材料	261
9.1	乙烯-醋酸乙烯的结构与性能	261
9.1.1	乙烯-醋酸乙烯共聚物的合成	261
9.1.2	EVA的结构与性能	262
9.2	EVA热收缩薄膜	264
9.2.1	生产EVA热收缩薄膜的原料	264
9.2.2	生产工艺	264
9.2.3	EVA热收缩膜的应用	266
9.3	交联EVA的热收缩特性	266
9.3.1	EVA的化学交联	266

9.3.2 化学交联 EVA 的形状记忆特性	268
参考文献	271
第十章 其他热致形状记忆聚合物	272
10.1 苯乙烯-丁二烯共聚物	272
10.1.1 形状记忆苯乙烯-共轭二烯共聚物的合成	272
10.1.2 嵌段苯乙烯-共轭二烯烃共聚物的相分离	273
10.1.3 嵌段苯乙烯-共轭二烯烃共聚物的形状记忆效应与性能	274
10.2 聚降冰片烯	275
10.3 双向拉伸聚丙烯	276
参考文献	277
第十一章 具有形状记忆功能的聚合物凝胶	279
11.1 聚合物凝胶的体积相变与溶胀行为	280
11.1.1 体积相变化和形状记忆机理	280
11.1.2 溶胀动力学和热力学	282
11.1.3 聚合物凝胶性能的表征	284
11.2 SMG 的制备	286
11.3 形状记忆聚合物凝胶的种类	287
11.3.1 温度敏感性凝胶	288
11.3.2 pH 敏感性 SMG	295
11.3.3 化学物质敏感性 SMG	300
11.3.4 电场敏感性 SMG	306
11.4 SMG 的应用	308
11.4.1 物料分离	308
11.4.2 动力和机械系统	310
11.4.3 药物的控制释放	312
参考文献	316
第十二章 感光型形状记忆聚合物	318
12.1 含偶氮苯的光致变色功能高分子	318
12.2 含螺苯并吡喃的光致变色高分子	321
12.3 光致变色高分子的形状记忆现象	324
参考文献	327
附录 I 聚合物缩写代码的中英文名称对照	328
附录 II 本书所用物理量及单位缩写代码的中英文名称对照	330

第一章 绪论——形形色色的形状记忆材料

形状记忆材料是指能够感知环境变化（如温度、力、电磁、溶剂等）的刺激，并响应这种变化，对其力学参数（如形状、位置、应变等）进行调整，从而回复到其预先设定状态的材料。由于形状记忆材料在智能结构（intelligent structure，或称机敏结构，smart structure）中具有非常重要的潜在应用价值，因此在最近的 20 多年获得了长足的进展，形状记忆材料也因此被称为智能材料（intelligent materials）或机敏材料（smart materials）^[1,2]。到目前为止，人们发现的形状记忆材料已很多，仅形状记忆合金的专利就有 4500 多个。除金属外，还发现了具有形状记忆行为的陶瓷、聚合物、凝胶等。按材料的化学组成对形状记忆材料所进行的分类包括以下几种：

形状记忆合金：如镍-钛合金、铜-镍-钛、铁-锰-硅等；

无机非金属形状记忆材料：如石榴石、云母玻璃等；

形状记忆聚合物：如形状记忆聚氨酯、交联聚乙烯等；

形状记忆复合材料：如包埋形状记忆镍-钛合金丝的铝等。

1.1 形状记忆合金

1.1.1 形状记忆合金和金属形状记忆效应的原理

一般来说，给金属施加外力使它变形后取消外力或改变温度，金属通常都不会恢复原形。而某些具有热弹性或应力诱发马氏体相变的材料处于马氏体状态，并进行一定限度的变形后，再加热并超过马氏体相消失温度时，材料能恢复到变形前的状态和体积，如图 1-1 所示。这种现象叫做金属的形状记忆效应，具有这种效应的合金称为形状记忆合金。

形状记忆合金可恢复的应变量达到 7%~8%，比一般金属材料

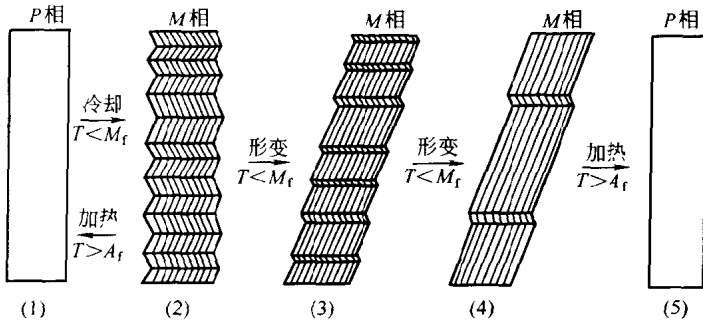


图 1-1 金属形状记忆效应的原理（热弹性型马氏体相变）

(1)和(5)为母相；(2)~(4)均表示马氏体相

料要高得多（但比形状记忆聚合物的变形量要小得多），对一般金属材料来说，这样大的变形量早就发生永久变形了。但许多形状记忆合金系统中存在两种不同结构状态，高温时称之为奥氏体相（Austenite），是一种体心立方晶体结构的 CsCl 相（又称母相），而低温时称之为马氏体相（Martensite），是对称性的单斜晶体结构。合金在马氏体状态时比较软，屈服强度也比母相奥氏体要低得多，且含有许多孪晶，一旦给它施加外力就容易变形，此时所产生的变形与一般金属材料的塑性变形（滑移变形）不同，其原子结合并没有产生变化。正如同图 1-1 那样，若加热时在较高温度下就会逆转变为稳定的母相，此时的原子活动被限定于特定方位内，因而也就恢复到原状。合金成分的改变可以使马氏体形成和消失的温度在 173~373K 之间变化。这类相变还具有热滞后现象，如图 1-2 所示。图中四个相变特征温度分别为马氏体转变开始温度 M_s 、终了温度 M_f 、母相转变（也称逆转变）开始温度 A_s 和终了温度 A_f ，相应的晶体结构变化在图中标出。热滞后回线间的热滞后大小一般为 20~40K，热滞后的大小也可以通过合金组分的调整进行调节。

已发现的形状记忆合金种类很多，具有使用价值的形状记忆合金大致可归纳为 3 类：镍-钛系形状记忆合金、铜基形状记忆合金

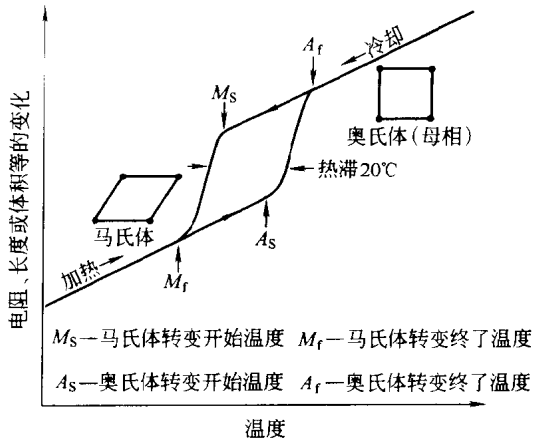


图 1-2 形状记忆合金在冷-热循环过程中呈现的热滞后现象

和铁基形状记忆合金。

1.1.2 镍-钛系列合金

形状记忆合金的发现最早要追溯到 20 世纪 50 年代, 1951 年, 美国依里诺依大学的 Read 和 Chang 研究小组首先发现 Au_{47.5}Cd (%原子) 在塑性变形后具有自行恢复变形前原有形状的现象, 但当时这个现象乃是该合金的一种特性而没有引起人们足够的重视。直到 10 多年以后, 在美国海军武器研究所工作的比尤勒 (W. J. Bueler) 获得了一项 Ni-Ti 形状记忆合金的专利, 才引起人们的广泛关注, 具有工程意义的形状记忆合金材料才算真正诞生^[3]。但 Ni-Ti 合金的记忆效应的发现纯属偶然, 当时这种材料是作为对温度敏感的震动衰减材料加以研究的, 在一次试验中, 用镍钛合金丝作成圆圈, 加热到 150℃再冷却, 随后把它拉直到笔直的形状, 当把这条笔直的合金丝加热到 95℃时奇迹出现了, 研究人员惊奇地发现这条笔直的合金丝又重新恢复了圆圈的形状。后来他们又把这种镍钛合金丝弯曲加工成 Nitinol 的字样, 然后加热、冷却, 再把该字样弄乱成一团, 但只要给这团镍钛合金丝通上交流电加热到一

定温度，奇迹便会立即发生，它完全恢复了原状，Nitinol 英文字样又呈现在人们眼前。于是以 Ni-Ti 加上美国海军武器研究所 (Naval Ordnance Laboratory) 头一个英文字母组合成的 “Nitinol”，作为镍钛形状记忆合金的商品名称。等原子比的镍钛合金除具有形状记忆特性外，还具有非常好的力学性能和加工工艺性能，更重要的是它还具有优异的抗腐蚀和生物相容性，因此在微电子机械、医疗再植、智能系统等领域具有重要的应用价值。30 多年来，科学家们对镍钛为基础的形状记忆合金的特性和应用作了广泛而深入的研究，并在镍钛合金中混入其他金属元素制备出了许多具有不同性能的形状记忆合金^[4~11]，以满足不同的工程技术的需求。如 Ni-Ti 合金中的镍被部分铜取代后制成的 $\text{Ni}_{50-x}\text{-Ti}_{50-x}\text{-Cu}_x$ ($x=0\sim10$) 三元合金，其形变滞后现象大大降低，形状记忆的敏感性大大提高，可以作为灵敏的传感器件。另外铜的引入还降低了成本。与此相反，当向 Ni-Ti 合金中引入铌 ($\text{Ni}_{43}\text{-Ti}_{49}\text{-Nb}_9$)，则使形状记忆合金的形变滞后变宽，这对形状记忆合金作为管接头使用是有利的。当 Ni-Ti 合金中的镍部分被钯、铂、金 (0~50%) 取代后，或钛被铪或锆 (0~20%) 取代后，形状记忆的转变温度可大大提高，最高形变温度可达到 893K，这些合金可应用在需要高温转变的场合^[12~17]。

1.1.3 铜基形状记忆合金

一些铜基合金如 Cu-Zn-Al、Cu-Ni-Al、Cu-Al-Mn、Cu-Al-Be 等也具有形状记忆特性。其中最容易制造且性能优良的 Cu-Zn-Al 合金已获得实际使用。Cu-Zn-Al 合金的热导率较高且对周围温度的变化很敏感，很适合于制作热敏元件，动作灵敏度较高。但 Cu-Zn-Al 合金的电阻率比镍-钛合金要小一个数量级，因此，铜基合金不宜用于通电加热升温的场合中，不过在电器和电子器件方面也有不少地方需要使用电阻率小的形状记忆合金，那么在这样的场合，Cu-Zn-Al 合金也可以大显身手。铜基合金只有马氏体相变，比较单纯，而镍-铁合金则有马氏体相变和 R 相变，比较复杂，因此，它们的记忆特性也有所不同。转变温度主要取决于合金成分，

铜基合金为 $-100\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，而镍-钛合金则较窄。铜系合金的上限转变温度受其耐热性的限制，下限温度则随制造条件而定，但原则上只要改变成分就能扩大其转变温度范围，也能制造转变温度高达 200°C 以上的合金。铜基形状记忆合金和镍钛形状记忆合金相比还具有价格低、制备工艺简单等特点。但铜基合金中一些粗晶粒的存在使其延展性和加工工艺性能变差，结晶相的热稳定性也比较低。为了克服这些缺点，近年来，还制备出一些四元合金和五元合金，如Cu-Al-Ni-Mn、Cu-Al-Mn-Ti(B)。这些合金的工艺性和Cu-Al-Ni合金相比确实得到了很大改善，但合金的热稳定性能仍有待提高^[18~20]。

1.1.4 铁基形状记忆合金

基于价格方面的考虑，铁基的形状记忆合金也一直是人们研究开发的热点，其中Fe-Mn-Si、Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co、Fe-Ni-Mn、Fe-Ni-C合金已接近实用化阶段^[21~23]。人们早就发现铁-镍系合金发生 γ （面心立方晶体） $\rightarrow\epsilon$ （密排六方晶体）的转变时，会显示出形状记忆效应。通过向铁-锰合金中添加对生成 ϵ 相起促进作用的

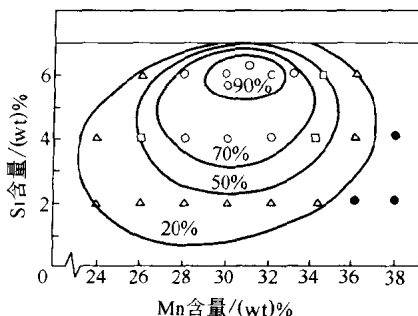


图 1-3 锰和硅含量对 Fe-Mn-Si 形状记忆合金形变恢复率的影响
(在室温弯曲 45° 之后加热到 A_r 点以上时的恢复率)

硅，还获得了具有良好形状记忆效应的铁-锰-硅合金，如图1-3锰和硅含量对合金形状记忆特性的影响，说明含锰28%~32%，硅约6%范围内的铁-锰-硅合金可获得最佳的形状记忆特性。没有经过热处理的Fe-Mn-Si合金，除了 γ （面心立方晶体） $\rightarrow\epsilon$ （密排六方晶体）相变之外，还会发生 γ 本身的滑移变形，或由于变形而产生的 ϵ 并不一定能恢复到原状。在这种情况下，一方面添加促进 $\gamma\rightarrow\epsilon$ 转变的元素，同时还应采取适当的热处理，就能得到形状记忆恢复率可达100%的合金。这就是靠应力诱发马氏体相变而产生形状记忆效应的