

磁、热双重响应的 Fe₃O₄/EUG 形状记忆复合材料的制备及性能

韩雨霏^{1,2}, 李旭^{1,2}, 康海澜^{1,2}, 王娜^{1,2}, 方庆红^{1,2}, 李龙^{1,2*}

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 辽宁省橡胶弹性体重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 通过机械加工使 Fe₃O₄ 纳米粒子分散在杜仲橡胶 (EUG) 基体中, 制得磁、热双响应形状记忆 Fe₃O₄/EUG 复合材料。采用 SEM、万能试验机、DSC、动态热机械分析 (DMA) 仪、感应加热设备和红外热成像仪对 Fe₃O₄/EUG 复合材料进行了表征。探究了 Fe₃O₄ 纳米粒子含量对 Fe₃O₄/EUG 复合材料的升温速率、磁响应形状回复率、Fe₃O₄ 纳米粒子的分散状态及力学性能的影响。结果表明, Fe₃O₄ 纳米粒子含量 ≥ 30% (以 EUG 的质量为基准, 下同) 时, Fe₃O₄ 在硫化 EUG 基体中有轻微团聚现象。Fe₃O₄ 具有补强作用, Fe₃O₄/EUG 复合材料在高温 (60 °C) 下力学性能均有提高, Fe₃O₄/EUG-50 (Fe₃O₄ 纳米粒子含量为 50%) 比 EUG 的 800% 定伸应力提升了 47%。DMA 测试表明, Fe₃O₄/EUG 复合材料在 3 次循环下的形状固定率和形状回复率均 > 98%。随着 Fe₃O₄ 含量的增加, Fe₃O₄/EUG 复合材料在感应磁场中温升速度提高, 可实现快速无接触式加热, 最短在 12 s 即可实现形状回复。

关键词: 杜仲胶; Fe₃O₄ 纳米粒子; 磁响应生热; 形状记忆; 功能材料

中图分类号: TQ332.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 12-2424-07

Preparation and properties of shape memory Fe₃O₄/EUG composites with magnetic and thermal dual response

HAN Yufei^{1,2}, LI Xu^{1,2}, KANG Hailan^{1,2}, WANG Na^{1,2}, FANG Qinghong^{1,2}, LI Long^{1,2*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Liaoning Provincial Key Laboratory of Rubber & Elastomer, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: Shape memory Fe₃O₄/EUG composites exhibiting magnetic and thermal dual response were prepared from mechanical dispersion of Fe₃O₄ nanoparticles in *Eucommia ulmoides* gum (EUG) matrix, and characterized by SEM, universal testing machine, DSC, dynamic thermomechanical analyzer, induction heating equipment and infrared thermal imager. The effects of Fe₃O₄ nanoparticle content on heating rate, magnetic response shape recovery, Fe₃O₄ nanoparticles dispersion state and mechanical properties of Fe₃O₄/EUG composites were then explored. The results demonstrated that Fe₃O₄ showed slight agglomeration in the vulcanized EUG matrix when its content ≥ 30% (based on the mass of EUG, the same below). The mechanical properties of Fe₃O₄/EUG-50 composites were improved at high temperature (60 °C), and the tensile strength was 47% higher compared with that of EUG, indicating the reinforcing effect of Fe₃O₄. DMA test showed that both the fixation and recovery rate of Fe₃O₄/EUG composites remained above 98% after recycled three times. Moreover, the temperature rise rate of Fe₃O₄/EUG composites increased along the Fe₃O₄ content increase in the induction magnetic field, leading to rapid non-contact heating and rapid shape recovery, which could be realized in as short as 12 s.

Key words: *Eucommia ulmoides* gum; Fe₃O₄ nanoparticles; magnetic response heat generation; shape memory; functional materials

收稿日期: 2022-03-21; 定用日期: 2022-06-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220249

基金项目: 国家重点研发计划“科技冬奥”专项 (2019YFF0302004); 辽宁省教育厅青年项目 (LQ2020006); 辽宁省重点研发计划项目

作者简介: 韩雨霏 (1997—), 女, 硕士生。联系人: 李龙 (1984—), 男, 讲师, E-mail: lilong@syuct.edu.cn。

形状记忆聚合物 (SMP) 是一种新型智能材料, 可以通过感知外部的温度^[1-2]、溶剂^[3]、光^[4]、电^[5]和磁^[6]等环境变化, 从临时形状恢复至初始形状。杜仲胶 (EUG) 是一类具有形状记忆特性的生物基高分子材料, 经硫化后的 EUG 同时具有可控的化学交联网络和结晶结构。交联网络作为固定相, 结晶相作为可逆相, 使 EUG 硫化胶具有独特的热致形状记忆特性^[7-8]。与聚氨酯、聚乳酸、聚乙烯醇等形状记忆聚合物相比, EUG 的形状转变温度即结晶熔融温度为 50~60 °C, 较低的相转变温度使 EUG 在操作中更加安全可靠^[9-10]。因此, 其在医用材料、生物传感器等多个领域拥有巨大的潜在应用前景。但目前热致形状回复的环境为热水或者烘箱, 其回复环境温度均高于 70 °C, 会造成人体的烫伤及部分生物蛋白质的变性。因此, 开发一种非接触式、快速和安全的 EUG 形状记忆材料, 可解除回复环境对其应用的限制。

磁响应是一种非接触式的驱动方式, 通常由基体中磁性纳米粒子 (如 Fe₃O₄、Ni、Co、 γ -Fe₂O₃) 在交变磁场的作用下, 对复合材料基体进行电磁感应加热, 当温度达到其形状转变温度时可以激活形状记忆功能从而实现形状回复。与其他类型的形状回复驱动方式相比, 磁响应驱动有着快速回复、选择性加热和远程操控等优势^[11-15]。在这些磁性纳米粒子中, Fe₃O₄ 纳米粒子因具有强磁性、低细胞毒性和生物相容性好等优点^[16-17], 使其成为生物、医学等领域的理想材料。ZHAO 等^[18]为进一步改善传统支架与气管的匹配度, 通过添加质量分数 10% 和 15% Fe₃O₄ 纳米粒子在聚乳酸 (PLA) 基体中制备仿生气管支架, 施加 30 kHz 的交变磁场时复合材料仅需要 30 s 即可完成形状回复。GU 等^[19]制备出具有磁响应形状记忆功能的可生物降解聚氨酯纳米复合材料 [Fe₃O₄/PCLAU, PCLAU 为聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) 和聚 (D,L-丙交酯-co- ϵ -己内酯) (PCLA) 的共聚物], 通过远程控制可在磁场下完成形状变换, 其形状回复率达 82%, 材料形状转变的过程中温度可保持在 40 °C 以下。

本文首次将不同含量的 Fe₃O₄ 纳米粒子引入 EUG 基体中, 制备出具有磁、热双响应形状记忆 EUG 材料。探究了 Fe₃O₄ 纳米粒子在 EUG 基体中的分散性以及复合材料的力学性能、结晶性能和磁、热双响应的形状记忆性能。在实现对 EUG 形状记忆响应功能的同时, 提高磁响应形状记忆复合材料的力学性能、形状回复率以及形状回复速度, 降低磁响应形状记忆复合材料的相转变温度, 并具有间接加热、远程可控、操作安全、瞬时响应的特点, 这对

于其在生物医学领域的应用具有格外重要的意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

EUG, 山东贝隆杜仲生物工程有限公司; Fe₃O₄ (质量分数 99.5%), 上海麦克林生化科技有限公司; 氧化锌 (工业级)、硬脂酸 (工业级)、防老剂 4010NA (工业级)、促进剂 NOBS (工业级)、硫磺 (工业级), 蔚林新材料科技股份有限公司。

RM-200A 型转矩流变仪, 哈尔滨哈普电气技术有限公司; GT-M2000-A 型硫化曲线测试仪, 高铁科技股份有限公司; SS-8160A50-S 型平板硫化仪, 松恕检测仪器有限公司; Instron3365 型万能试验机, 美国英斯特朗公司; SU8010N 型扫描电子显微镜, 日本日立公司; DSC25 型差示扫描量热仪、DMA850 动态热机械分析仪, 美国 TA 公司; XJG-15KW 型感应加热设备, 鑫景智能科技有限公司; Ti400+红外热成像仪, 美国 Fluke 公司。

1.2 方法

将转矩流变仪升温至 70 °C, 待温度恒定后调整转矩流变仪转速到 20 r/min, 将 EUG 加入转矩流变仪中, 再将转数提高到 50 r/min 进行密炼 3 min。当扭矩平衡后将转数调节至 20 r/min 并依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂 4010NA、Fe₃O₄、促进剂 NOBS 和硫磺, 再以 50 r/min 混炼 25 min 后, 取出混炼胶在室温下静置 24 h。使用 2 mm 模具在 150 °C、10 MPa 条件下硫化 17 min, 得到厚度为 2 mm 的 EUG 硫化胶片, 在室温下静置 24 h 后进行材料相关性测试。复合材料具体配方见表 1。

表 1 复合材料的配方
Table 1 Formulation of composites

样品名称	EUG/g	Fe ₃ O ₄ /g
EUG	100	0
Fe ₃ O ₄ /EUG-10	100	10
Fe ₃ O ₄ /EUG-20	100	20
Fe ₃ O ₄ /EUG-30	100	30
Fe ₃ O ₄ /EUG-40	100	40
Fe ₃ O ₄ /EUG-50	100	50

注: 需加入氧化锌 5 g、硬脂酸 2 g、防老剂 4010NA 1.5 g、促进剂 NOBS 2 g、硫磺 0.5 g。

1.3 结构表征与性能测试

采用 SEM 观察样品淬断面粒子分散情况。参照国标 GB/T 528—2009 测试样条的拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速度为 500 mm/min, 每组 5 个样品取平均值。采用 DSC 对样品进行测试, 在 N₂ 保护下, 以 10 °C/min 的速率从 40 °C 升高至 100 °C, 保温

5 min, 再降至 $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 5 min, 再升至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。裁剪 $40\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 复合材料样品, 将其升温到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对折成 U 型后迅速冷却, 再将其放置在磁感应加热线圈固定位置的样品台上, 设定输入电压 220 V , 频率 100 kHz , 利用红外相机测定样品升温速率并进行形状回复过程拍摄。采用动态热机械分析仪进行形状记忆测试, 试样形状记忆性能测试步骤如下:

将试样于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温 15 min 以消除试样内部结晶。初始应变记为 ε_0 。

步骤 1: 对试样缓慢施加 3.5 N 载荷, 速率为 1 N/min 。

步骤 2: 保持载荷, 降温至 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 降温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 此时应变记为 $\varepsilon_{1\text{-load}}$ 。

步骤 3: 恒温 15 min 后以 1 N/min 卸掉载荷。此时应变记为 $\varepsilon_{1\text{-fix}}$ 。

步骤 4: 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 15 min。此时应变记为 ε_1 。

步骤 5: 重复步骤 1~步骤 4 两次, 并记录 $\varepsilon_{2\text{-load}}$ 、 $\varepsilon_{2\text{-fix}}$ 、 ε_2 和 $\varepsilon_{3\text{-load}}$ 、 $\varepsilon_{3\text{-fix}}$ 、 ε_3 。

复合材料的形状固定率(SF)、形状回复率(SR)及永久变形(PD)按照下式计算:

$$\text{SF} / \% = \frac{\varepsilon_{x\text{-fix}}}{\varepsilon_{x\text{-load}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{SR} / \% = \frac{\varepsilon_{x\text{-fix}} - \varepsilon_x}{\varepsilon_{x\text{-fix}} - \varepsilon_{x-1}} \times 100 \quad (2)$$

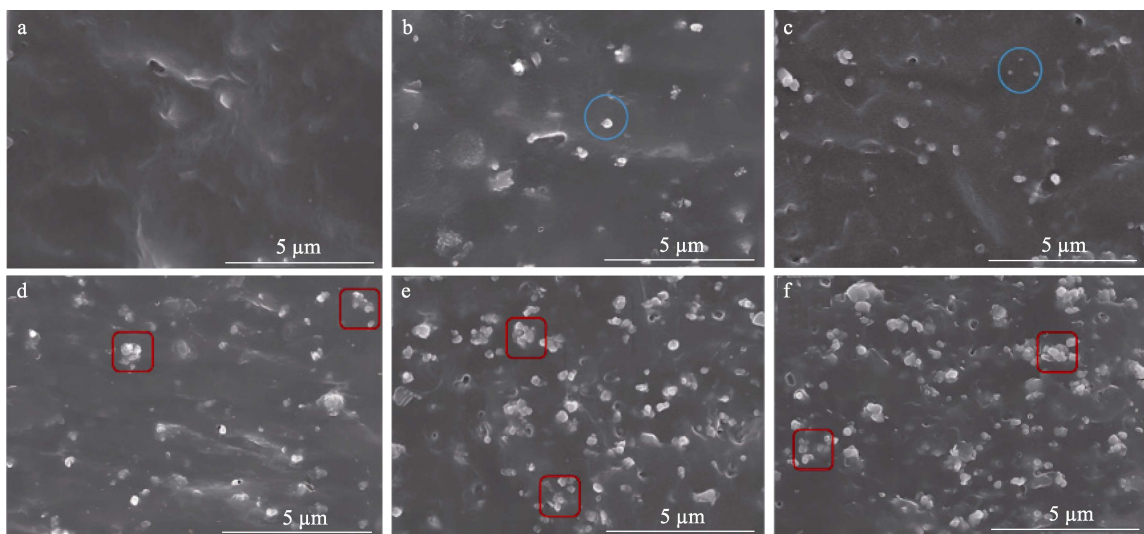
$$\text{PD} = \varepsilon_3 - \varepsilon_0 \quad (3)$$

式中: x 为实验的循环次数, 取 1、2、3。

2 结果与讨论

2.1 复合材料形貌分析

不同 Fe_3O_4 含量的复合材料淬断面的 SEM 照片见图 1。如图 1 所示, 未加入 Fe_3O_4 纳米粒子的 EUG 基体断面较光滑; 图 1b 与 c 中圆圈部分为 Fe_3O_4 纳米粒子, 粒径为 $100\sim 300\text{ nm}$; 当添加 10%、20% 的 Fe_3O_4 纳米粒子时, 无明显团聚, 分散性较好; 当添加量 $\geq 30\%$ 时, 如图 1d、e 和 f 中方框所示, Fe_3O_4 纳米粒子在 EUG 基体中已开始出现轻微团聚现象, 且 Fe_3O_4 纳米粒子含量越多, 其在基体中团聚现象越明显。纳米级的粒子粒径较小, 粒子的比表面积与比表面能大易产生团聚。所以, 在制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EUG}$ 复合材料时, 应控制 Fe_3O_4 纳米粒子添加量在 30% 以内, 避免 Fe_3O_4 纳米粒子在基体中产生团聚。



a—0; b—10%; c—20%; d—30%; e—40%; f—50%

图 1 不同 Fe_3O_4 含量的复合材料淬断面的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of fracture of composites with different Fe_3O_4 contents

2.2 复合材料力学性能分析

图 2a 和 b 分别为不同含量 Fe_3O_4 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EUG}$ 复合材料室温下与高温下($60\text{ }^{\circ}\text{C}$)的应力-应变曲线。从图 2a 可知, EUG 在常温下为具有明显屈服现象的结晶材料, 未添加 Fe_3O_4 的 EUG 硫化胶在室温下屈服强度为 6.6 MPa , 应变软化阶段较短(图 2a 插图), EUG 硫化胶拉伸强度为 32.3 MPa , 断裂伸长率为 528% 。10%、20% 的 Fe_3O_4 纳米粒子添加

量下复合材料力学性能保持较好, 拉伸强度下降幅度较小; 而当 EUG 添加量上升至 50% 时, 与 EUG 相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EUG}-50$ 的拉伸强度下降 6.0 MPa 、断裂伸长率下降了 30% 。虽然选用的磁性填料 Fe_3O_4 粒子为纳米级, 但是由于 EUG 和 Fe_3O_4 纳米粒子相容性较差, 且 Fe_3O_4 在 EUG 基体中易发生团聚、分散不均的情况, 易产生应力集中点导致 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EUG}$ 复合材料的力学性能下降。所以, 在常温条件下

Fe₃O₄ 纳米粒子对基体未起到明显补强效果。

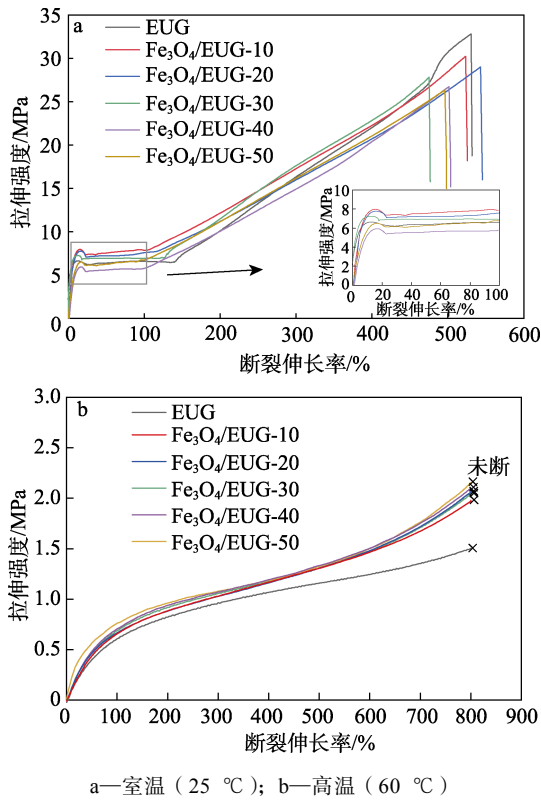


图 2 Fe₃O₄ 含量对复合材料应力-应变曲线的影响
Fig. 2 Effects of content of Fe₃O₄ on stress-strain curves of composites

从图 2b 可看出, 在高温 (60 °C) 下, 基体中结晶消失, 此时复合材料屈服现象及平台消失, 分子链的活动性增加, 呈现出橡胶态的拉伸曲线。高温下, EUG 材料 800% 的定伸应力为 1.5 MPa, 而 Fe₃O₄/EUG-50 复合材料的 800% 定伸应力为 2.2 MPa, 比 EUG 提升了 47%。结果表明, 在高温下 Fe₃O₄ 纳米粒子在 EUG 基体中起到一定补强作用。这是由于, 无机粒子作为填料比表面积较大, 使橡胶与填料间的界面面积较大, 两者间相互作用产生的结合较多, 这种现象对非自补强橡胶更加明显。因为 Fe₃O₄/EUG 复合材料在高温 (60 °C) 条件下结晶消失而无自补强效果, 而纳米级的 Fe₃O₄ 颗粒因比表面积大产生的补强作用才能显现出来, 所以在高温条件下 Fe₃O₄/EUG 复合材料力学性能有所提高。

2.3 复合材料热性能分析

图 3a 为不同含量 Fe₃O₄ 的 Fe₃O₄/EUG 复合材料 DSC 一次降温曲线。从图 3a 可以看出, 降温过程中, 随 Fe₃O₄ 纳米粒子含量增加, 复合材料结晶温度 (T_c) 对应的峰逐渐向低温区移动。表 2 为结晶峰进行积分所得结晶焓 (ΔH_c)。随着 Fe₃O₄ 纳米粒子的加入量不断增加, ΔH_c 由 EUG 的 50.1 J/g 逐渐下降至 Fe₃O₄/EUG-50 的 43.1 J/g, T_c 先降低后增加。这是

由于 Fe₃O₄ 粒子加入 EUG 基体中有两种作用, 一是可以作为成核剂, 促进 EUG 大分子结晶, 另外一种形成填料网络, 限制大分子的运动, 对结晶起到阻碍作用, 当 Fe₃O₄ 填充量较低 (Fe₃O₄/EUG-10、Fe₃O₄/EUG-20、Fe₃O₄/EUG-30、Fe₃O₄/EUG-40) 时, Fe₃O₄ 粒子主要作为成核剂, 促进了 EUG 结晶, 因此结晶温度下降; 当 Fe₃O₄ 填充量较高 (Fe₃O₄/EUG-50) 时, 填料网络起主要作用, 阻碍了 EUG 结晶, 因此, 结晶温度上升。

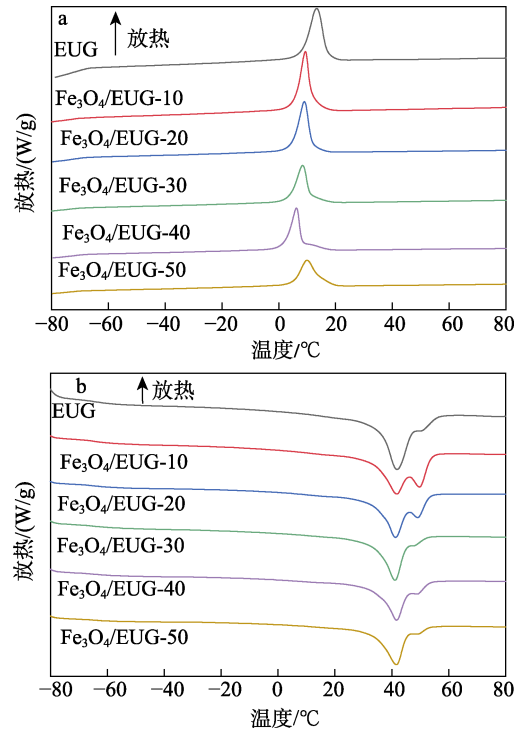


图 3 不同 Fe₃O₄ 含量复合材料的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of composites with different Fe₃O₄ content

表 2 不同 Fe₃O₄ 含量复合材料的 DSC 数据
Table 2 DSC data of composites with different Fe₃O₄ contents

样品	降温曲线		升温曲线		X_c /%	
	T_c /°C	ΔH_c /(J/g)	T_g /°C	T_m /°C		ΔH_m /(J/g)
EUG	13.4	50.1	-62.5	41.9	53.8	28.8
Fe ₃ O ₄ /EUG-10	9.4	49.6	-63.6	41.8	51.5	27.6
Fe ₃ O ₄ /EUG-20	9.0	47.6	-63.9	41.3	49.6	26.5
Fe ₃ O ₄ /EUG-30	8.4	44.5	-63.8	41.9	49.1	25.9
Fe ₃ O ₄ /EUG-40	6.2	43.7	-63.4	41.7	47.2	25.3
Fe ₃ O ₄ /EUG-50	10.0	43.1	-63.4	41.6	45.6	24.4

注: T_c —结晶温度; ΔH_c —结晶焓; T_g —玻璃化转变温度; T_m —熔融温度; ΔH_m —熔融焓; X_c —结晶度。

图 3b 为不同含量 Fe₃O₄ 的 Fe₃O₄/EUG 复合材料的 DSC 二次升温曲线。在 41 °C 出现双峰结构分别

为 EUG 材料的 α -晶型和 β -晶型熔融温度 (T_m) 对应的峰^[20]。随 Fe_3O_4 纳米粒子含量增加, 熔融温度无明显变化, 对熔融峰面积进行积分所得熔融焓 (ΔH_m) 呈下降趋势, 由 EUG 的 53.8 J/g 下降至 $Fe_3O_4/EUG-50$ 的 45.6 J/g。进一步证明了 Fe_3O_4 纳米粒子含量越高, 对 EUG 分子链的运动阻碍越大, 导致高聚物结晶不完善, 使 Fe_3O_4/EUG 复合材料的结晶度 (X_c) 从 28.8% 下降到 24.4%。

2.4 复合材料热响应形状记忆性能分析

对不同 Fe_3O_4 含量的 Fe_3O_4/EUG 复合材料的形状记忆性能进行进一步表征, 利用 DMA 进行循环热机械分析。图 4a 和 b 分别为 EUG 和 $Fe_3O_4/EUG-20$ 的循环热机械曲线。由 DSC 测试结果确定, $Fe_3O_4/EUG-20$ 复合材料熔融温度为 41.3 $^{\circ}C$, 设置实验温度为 60 $^{\circ}C$ (根据 DSC 曲线可知, 在 60 $^{\circ}C$ 时杜仲胶的结晶完全消失, 测试需在结晶消失时进行, 因此设置实验温度为 60 $^{\circ}C$)。从图 4 可观察出, 在 60 $^{\circ}C$ 时施加外力, 材料被拉伸产生一定形变; 降温至 -10 $^{\circ}C$ 时, 将施加的外力撤出, EUG 与 $Fe_3O_4/EUG-20$ 复合材料的形状被固定; 在未施加外力条件下进一步升温, 当温度上升至 40 $^{\circ}C$ 以上时, 复合材料逐渐向其初始形状回复。经计算可知, $Fe_3O_4/EUG-20$ 复合材料的永久变形为 2%, 表现出良好的回复性能。

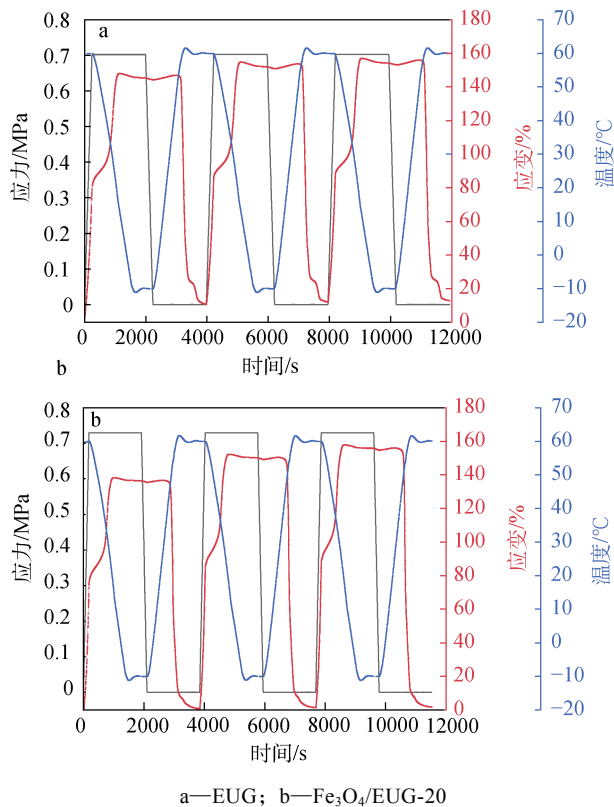


图 4 不同 Fe_3O_4 含量复合材料的循环热机械曲线
Fig. 4 Cyclic thermomechanical curves of composites with different Fe_3O_4 contents

图 5a 和 b 为不同 Fe_3O_4 含量 Fe_3O_4/EUG 复合材料的形状固定率与形状回复率的变化趋势, Fe_3O_4/EUG 复合材料的数据由循环热机械测试中 3 次循环曲线计算获得。从图 5a 可知, EUG 与复合材料的形状固定率随 Fe_3O_4 纳米粒子含量的增加而下降。这是由于 Fe_3O_4 纳米粒子使 EUG 定向聚合物链段的结晶受阻, 复合材料的形状固定率主要由 EUG 分子链有序排列所形成的结晶进行控制, 所以 Fe_3O_4/EUG 复合材料的形状固定率呈下降趋势^[21]。

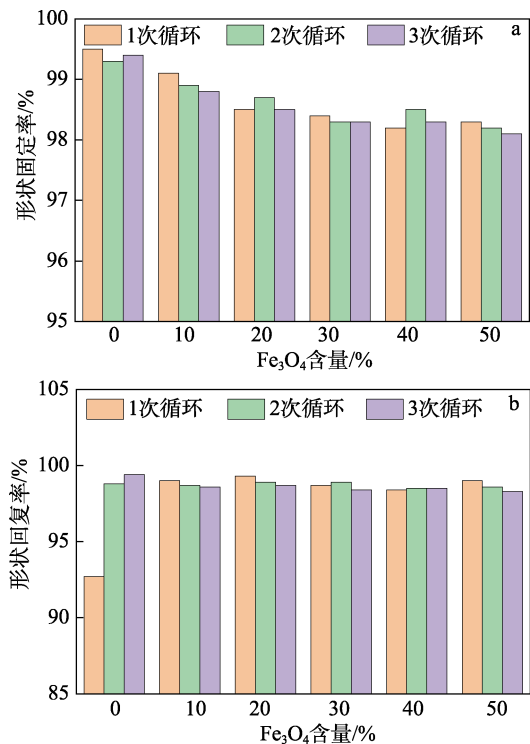


图 5 不同 Fe_3O_4 含量复合材料的形状固定率 (a) 和形状回复率 (b)
Fig. 5 Shape fixation rate (a) and shape recovery rate (b) of composites with different Fe_3O_4 contents

由图 5b 可知, Fe_3O_4/EUG 复合材料的一次循环形状回复率高于 EUG, 随 Fe_3O_4 含量和循环次数增加形状回复率略有下降。这是由于橡胶的变形归因于交联分子链的伸展和回缩, 表现出弹性行为, 在循环拉伸过程中, 如果伴随着交联网络的破坏以及分子链间的相对流动, 则会产生永久变形。 Fe_3O_4 粒子表面的羟基在橡胶交联过程中可与高分子链发生物理-化学交联, 形成橡胶交联网络之外的交联结构, 从而进一步限制了高分子链之间的相对流动, 因此降低了橡胶的永久变形程度。 Fe_3O_4/EUG 复合材料形状回复率主要由 EUG 固定相提供回复力来进行形状回复过程, 随 Fe_3O_4 纳米粒子含量的增加, Fe_3O_4 纳米粒子在基体中使 EUG 分子链运动受限, 导致形状回复能力略有下降。经 3 次循环后 Fe_3O_4/EUG 复合材料的形状固定率和形状回复率均保持

在 98%以上,具有优秀的形状固定率和形状回复率。

2.5 复合材料磁响应生热性能分析

将 EUG 和 Fe₃O₄/EUG 复合材料样品置于交变磁场中的样品台上,对其施加 60 s 的磁场,每隔 15 s 记录样品表面的温度,结果见图 6。如图 6 所示,EUG 中无感应生热粒子,因此在磁场中无热响应,表面温度无变化。复合材料在磁场中 60 s 内升温为 17~110 °C,随 Fe₃O₄ 的添加量增加,Fe₃O₄/EUG 复合材料升温变快。同一样品则随着时间的延长温度逐渐上升。因此,Fe₃O₄/EUG 复合材料可以在交变磁场中通过控制 Fe₃O₄ 含量和加热时间控制试样温度。此外,由于橡胶材料导热性能较差,且 EUG 内部的残余结晶在熔融的过程中会吸收一部分热量,因此试样内部温度会高于试样表面温度,存在一定的温度梯度。

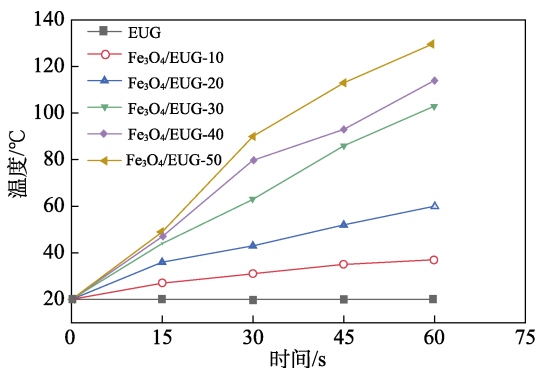


图 6 Fe₃O₄/EUG 复合材料在磁场中的生热过程

Fig. 6 Heat generation process of Fe₃O₄/EUG composites in magnetic field

2.6 复合材料磁响应形状记忆性能分析

Fe₃O₄/EUG 复合材料在磁场中的形状记忆行为通过 U 型弯曲样条的回复实验进行表征,其回复过程通过高清红外摄像机记录,结果如图 7 所示。由图 7 可知,在交变磁场的作用下,EUG 在磁场中无法生热不能进行形状回复;Fe₃O₄/EUG-10 样条在磁场中生热效率较慢,82 s 时形状完全回复;Fe₃O₄/EUG-20

样条可在 30 s 时完成形状回复;Fe₃O₄/EUG-30、Fe₃O₄/EUG-40 和 Fe₃O₄/EUG-50 样条仅在 13 s 以内就可完成形状回复。随着 Fe₃O₄ 含量增多,Fe₃O₄/EUG 复合材料在感应磁场中升温速度提高,可实现快速无接触式加热,最短在 12 s 即可实现形状回复。这是由于交变磁场可穿透基体而无任何强度的损失,使分散在基体中的 Fe₃O₄ 纳米粒子快速升温加热基体实现形状回复。与传统的热响应回复相比,磁响应缩短了热传导路径。因此,随着基体中 Fe₃O₄ 纳米粒子含量的增加,基体的温度上升速率和形状回复速率也随之增加。

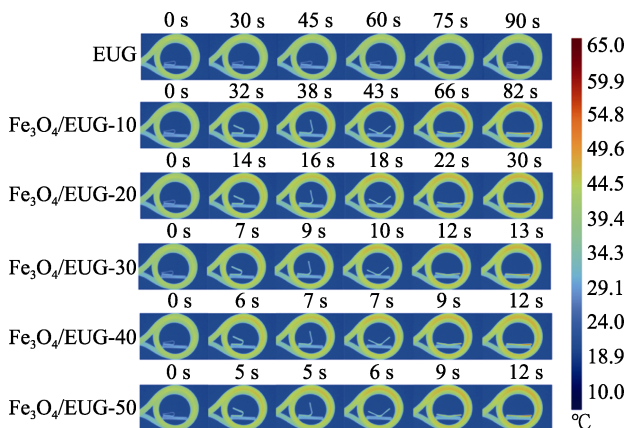


图 7 Fe₃O₄/EUG 复合材料样条在磁场中形状回复过程
Fig. 7 Shape recovery process of Fe₃O₄/EUG composites specimen in magnetic field

2.7 磁响应形状记忆复合材料的综合性能对比分析

目前,磁响应形状记忆复合材料基体以合成材料为主,在生产过程中易产生环境污染问题,在应用过程中会出现力学性能较差、形状回复率较低、回复速度慢和相转变温度高等问题,限制了磁响应形状记忆复合材料的应用及发展。将 Fe₃O₄/EUG 复合材料与已报道的不同基体的磁响应复合材料的力学性能、转变温度、形状回复率和回复时间进行对比分析,结果如表 3 所示。

表 3 磁响应形状记忆材料的性能对比

Table 3 Properties comparison of magnetic responsive shape memory materials

磁响应复合材料	相转变温度/°C	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	形状回复率/%	回复时间/s
Fe ₃ O ₄ /PDLLA-100 ^[22]	48 ~ 53	44.0	2	98.3	35
MagSilica 50-H8/PDC-10 ^[23]	40	15.4	574	98	—
MNP/OPDL-11 ^[21]	80	14.0	155	97	—
Fe ₂ O ₃ /PEVA-13.6 ^[24]	94	90.0	100	89	—
NdFeB/PE-15 ^[25]	131	22.0	100	85	70
Fe ₃ O ₄ /PLLA-10 ^[26]	60	93.1	175	83	200
Fe ₃ O ₄ /PCLAU-15 ^[19]	40	19.3	101	82	30
Fe ₃ O ₄ /EUG-20	41	29.0	545	98	30

注: PDLLA 为 D,L-丙交酯; PDC 为多嵌段共聚物; PCLAU 为聚四亚甲基醚二醇(PTEG)和聚(D,L-丙交酯-co-ε-己内酯)(PCLA)的共聚物; PE 为聚乙烯; PLLA 为左旋聚乳酸; PEVA 为聚乙烯-醋酸乙烯酯; OPDL 为聚(ω-十五醛内酯); MNP 为磁性纳米粒子; MagSilica 为硅胶磁性微球。

由表 3 可知,转变温度在人体安全温度以下的基体材料包括聚 Fe₃O₄/PDLLA-100、MagSilica 50-H8/PDC-10、Fe₃O₄/PCLAU-15 和 Fe₃O₄/EUG-20。在这几种基体中,Fe₃O₄/EUG 复合材料和 Fe₃O₄/PDLLA-100 的拉伸强度较高,均超过 20 MPa,但 Fe₃O₄/EUG-20 复合材料具有更高的断裂伸长率和回复速度。综合对比已报道的磁响应形状记忆材料可知,Fe₃O₄/EUG-20 复合材料具有最佳的综合性能。

3 结论

(1) 采用机械加工将 Fe₃O₄ 纳米粒子引入 EUG 基体中。当 Fe₃O₄ 纳米粒子含量 $\geq 30\%$ 时,易在基体中产生团聚,导致分布不均,产生应力集中,使复合材料的力学性能小幅下降。

(2) 通过 DMA 验证了 Fe₃O₄/EUG 复合材料在热响应下的形状回复过程,经应变曲线计算,3 次循环后 Fe₃O₄/EUG 复合材料的形状固定率和形状回复率均保持在 98% 以上,表现出良好和稳定的形状记忆性能。

(3) 利用感应加热装置验证了 Fe₃O₄/EUG 复合材料在磁响应下的形状回复过程,结果表明,含有 Fe₃O₄ 纳米粒子的复合材料可在交变磁场中快速升温至相应温度,最快在 12 s 内即可实现形状的回复。

磁、热双响应的 Fe₃O₄/EUG 形状记忆复合材料实现了磁场中快速、安全、无接触式加热,在已报道的磁响应形状记忆材料中具有最佳的综合性能,使其有望在生物医学及智能高分子材料等领域得到应用。

参考文献:

- [1] LIN N (林娜), BIAN J H (边江海), SONG Y F (宋雨方), *et al.* Preparation of fluorescent shape memory polymer materials by self-drying membrane in aqueous solution at room temperature[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1103-1108.
- [2] HAI C J (海春杰), SONG Y F (宋雨方), LIN N (林娜), *et al.* Preparation of an amphiphilic epoxy resin-based fluorescent shape memory polymer film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 898-905.
- [3] LIAO J X, HUANG J H, WANG T, *et al.* Rapid shape memory and pH-modulated spontaneous actuation of dopamine containing hydrogels[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35(10): 1297-1306.
- [4] SUN J Q (孙俊奇). Design and construction of novel light-driven shape memory ordered porous films[J]. *Journal of Functional Polymers (功能高分子学报)*, 2018, 31(4): 299-301.
- [5] SUN Y C, CHU M, HUANG M, *et al.* Hybrid electroactive shape memory polymer composites with room temperature deformability[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(10): 1900196.
- [6] BAI S, ZOU H, DIETSCH H, *et al.* Functional iron oxide nanoparticles as reversible crosslinks for magnetically addressable shape-memory polymers[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 215(5): 398-404.
- [7] KANG H L, XU M Z, WANG H Y, *et al.* Heat-responsive shape memory *Eucommia ulmoides* gum composites reinforced by zinc dimethacrylate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(38): 49133.
- [8] WANG Y (王彦), XIA L (夏琳), XIN Z X (辛振祥). Effect of crosslinking degree on properties of foamed *Eucommia ulmoides* gum shape memory materials[J]. *China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业)*, 2018, 41(5): 383-388.
- [9] LIU Q (刘奇), YU H (于欢), YANG F (杨凤), *et al.* Comparative study on isothermal crystallization behaviors of eucommialmoide gum and trans-1,4-polyisoprene[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2015, (12): 71-79.
- [10] TSUJIMOTO T, TOSHIMITSU K, UYAMA H, *et al.* Maleated trans-1, 4-polyisoprene from *Eucommia ulmoides* oliver with dynamic network structure and its shape memory property[J]. *Polymer*, 2014, 55(25): 6488-6493.
- [11] URBAN M, STRANKOWSKI M. Shape memory polyurethane materials containing ferromagnetic iron oxide and graphene nanoplatelets[J]. *Materials*, 2017, 10(9): 1083.
- [12] XIA S (夏爽), LIU T (刘拓), LI J (李晶), *et al.* Synthesis and characterization of magnetically responsive shape memory polymer with fast magnetic responsiveness[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2013, 29(4): 117-120.
- [13] XIAO Q (肖乾), WANG B (王斌), HUANG Y W (黄月文), *et al.* Preparation and performance of a magnetic-superhydrophobic cotton fiber[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1473-1479.
- [14] LIU R R, ZHANG Q, ZHOU Q, *et al.* Nondegradable magnetic poly (carbonate urethane) microspheres with good shape memory as a proposed material for vascular embolization[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, 82: 9-17.
- [15] YU K, WESTBROOK K K, KAO P H, *et al.* Design considerations for shape memory polymer composites with magnetic particles[J]. *Journal of Composite Materials*, 2012, 47(1): 51-63.
- [16] ZOU T (邹涛), GUO C X (郭灿雄), DUAN X (段雪), *et al.* Preparation and characterization of nano-size Fe₃O₄ particles with strong magnetism[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2002, 19(12): 707-710.
- [17] XIA L (夏雷), QUAN J S (全姬善), YU T (于婷), *et al.* Preparation of oleic acid modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(7): 735-739, 779.
- [18] ZHAO W, ZHANG F H, LENG J S, *et al.* Personalized 4D printing of bioinspired tracheal scaffold concept based on magnetic stimulated shape memory composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 184(10): 107866.
- [19] GU S Y, CHANG K, JIN S P. A dual-induced self-expandable stent based on biodegradable shape memory polyurethane nanocomposites (PCLAU/Fe₃O₄) triggered around body temperature[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017: 45686.
- [20] LI D H, YANG C, HUANG Y Q, *et al.* Novel green resource material: *Eucommia ulmoides* gum[J]. *Resources Chemicals and Materials*, 2022, 1(1): 114-128.
- [21] RAZZAQ M Y, BEHL M, NOCHEL U, *et al.* Magnetically controlled shape-memory effects of hybrid nanocomposites from oligo (ω -pentadecalactone) and covalently integrated magnetite nanoparticles[J]. *Polymer*, 2014, 55(23): 5953-5960.
- [22] ZHENG X T, ZHOU S B, XIAO Y, *et al.* Shape memory effect of poly (D, L-lactide)/Fe₃O₄ nanocomposites by inductive heating of magnetite particles[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 71(1): 67-72.
- [23] WEIGEL T, MOHR R, LENDLEIN A. Investigation of parameters to achieve temperatures required to initiate the shape-memory effect of magnetic nanocomposites by inductive heating[J]. *Smart Materials and Structures*, 2009, 18(2): 025011.
- [24] RAZZAQ M Y, BEHL M, LENDLEIN A. Magnetic memory effect of nanocomposites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(1): 184-191.
- [25] GOLBANG A, KOKABI M. Temporary shape development in shape memory nanocomposites using magnetic force[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(8): 1709-1719.
- [26] ZHANG X M, LU X L, WANG Z M, *et al.* Biodegradable shape memory nanocomposites with thermal and magnetic field responsiveness[J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2013, 24(9): 1057-1070.