

基于相转变理论的形状记忆聚氨酯的本构方程构建

刘 猛¹,付 翔²,朱曜峰¹,赵连英³,傅雅琴¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018;2. 奥克兰理工大学工程学院,新西兰奥克兰;

3. 浙江纺织服装科技有限公司,浙江省新型纺织品研发重点实验室,杭州 310009)

摘 要: 为了预测形状记忆聚氨酯的力学性能,为材料的设计和制备提供理论依据,借鉴聚合物在外力作用下发生强迫高弹形变的理论,假设形状记忆聚氨酯在外力作用下发生了从初始相到激活相的转变;用 Maxwell 模型表示初始相,非线性弹簧表示激活相,采用并联的形式组成一个三元件模型。在温度变化过程中,模量随温度的变化规律采用 WLF 方程表示,而链段运动活化能随温度的演变规律采用一个分段函数描述,构建带有温度场的应力应变本构方程。结果表明,构建的本构方程的理论预测与实验结果有良好的一致性。

关键词: 相转变;三元件模型;WLF 方程;本构方程;形状记忆聚氨酯

中图分类号: TB381 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 04-0559-06 **引用页码:** 070208

0 引 言

形状记忆聚合物是指在外界环境(如温度、光、电、湿度、酸碱度等)的刺激下,能够显示出形状记忆效应的高分子材料。其中,最具代表性的是形状记忆聚氨酯(shape memory polyurethanes, SMPUs)。第一例 SMPU 于 1988 年由日本三菱重工公司制备,随后各种类型的形状记忆聚合物及其复合材料被研发出来^[1-6],并在医疗^[7-8]、纺织^[9-10]、机械^[11]、化工^[12]等领域被广泛应用。

形状记忆的实质是材料在一定外界环境下的应力应变响应行为。因此,构建形状记忆聚氨酯的应力应变响应行为的本构方程,是预测和优化聚氨酯形状记忆性能的基础。为此,许多学者对其进行了深入的研究。Liu 等^[13]首次将相转变理论应用在形状记忆聚合物本构方程中,认为形状记忆聚合物是由冻结相和激活相组成,冻结相内部链段被冻结,在外力的作用下只发生内能变化,而激活相内的链段处于解冻状态,在外力的作用下只发生熵变,并假设在某一低温时(低于玻璃化转变温度)只存在冻结相,在某一高温(高于玻璃化转变温度)时只存在激

活相;随着温度的降低激活相逐渐向冻结相转变,对应激活相的应变被储存在冻结相中。基于 Liu 等提出的相转变理论,李郑发等^[14]认为相转变过程是率相关的,借鉴聚合物结晶学相关理论描述相转变过程;Guo 等^[15]发现相转变过程不仅仅是热引发过程,外力的作用会使相转变温度降低。

经典的三元件模型是在 Maxwell 和 Kelvin 模型的基础上提出的,但由于理想弹簧和理想黏壶的局限性,经典的三元件模型不能有效地模拟各种粘弹性体的力学行为。因此,一些学者^[16-17]对经典的三元件模型进行修正,Diani 等^[16]用一个 Maxwell 模型和一个弹簧并联推导出一个三维的热粘弹性模型,Diani 认为形状记忆聚合物在拉伸过程中引起内能和熵的变化,用 Maxwell 模型和弹簧分别描述内能和熵的变化引起的应力应变响应,并结合热力学第二定律推导出形状记忆聚合物的热粘弹性模型;Ge 等^[18]为了预测形状记忆聚合物恢复行为把 Maxwell 模型和弹簧并联,其中 Maxwell 模型代表着非平衡部分,模量随时间的关系用 Kohlrausch-Williams-Watts(KWW)拉伸指数函数表示,弹簧表示平衡部分,模量随时间变化而

收稿日期: 2015-09-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51473147)

作者简介: 刘 猛(1992-),男,安徽亳州人,硕士研究生,主要从事材料力学方面的研究。

通信作者: 傅雅琴, E-mail: fyq01@zstu.edu.cn

固定不变。以上理论把形状记忆聚合物的力学行为分成两个部分,但是只考虑到温度的影响而忽略了外力的作用。

本文基于外力使粘弹性体发生强迫高弹形变^[19-20],假设在外力的作用下粘弹性体发生了从初始相到激活相的转变,在恒应变速率的外设条件下,相转变表现为初始相的应变速率逐渐减小,运用 Maxwell 模型与非线性弹簧并联模型构建 SMPU 本构方程,并结合应力松弛、DMA 和拉伸测试,进行参数拟合和实验验证。

1 实验方法

形状记忆聚氨酯(日本 Diary, MS-4510)由日本 Diaplex Co., Ltd 提供,溶剂为 N,N-二甲基乙酰胺(Dimethylacetamide, DMAC),在鼓风干燥箱中固化成型。利用 INSTRON-3367 型万能材料试验机在 30、35、38、40、45、50、60、70 °C 的温度下对样品进行拉伸和应力松弛测试,样品有效长度:15 mm,拉伸速度:10 mm/min;其中,38 °C 和 50 °C 下的拉伸实验,用于验证本构方程;动态热力学性能采用美国 TA 公司的 DMA Q800 进行测试,测试温度范围:20 ~ 80 °C,升温速率:3 °C/min,测试频率为 1 Hz。

2 本构模型的构建

图 1 为 SMPU 在不同温度下的拉伸应力-应变图,从图 1 中可知拉伸曲线总体可以分为两个阶段。在拉伸初始阶段,模量较大,应力-应变几乎呈现出线性变化关系,随着应力的增加,模量逐渐减小。假设 SMPU 在无外力作用时全部由初始相组成,在外力的作用下,发生了强迫高弹形变,外力的作用使链段的运动的位垒降低,使高分子链段沿外力方向运动的松弛时间缩短,导致玻璃态下被冻结的链段能越过位垒而运动,链段被激活;当外力增加到一个定值时,链段运动的松弛时间减少至与实验所设定的拉伸速度相适应时,此时 SMPU 全部由激活相组成。

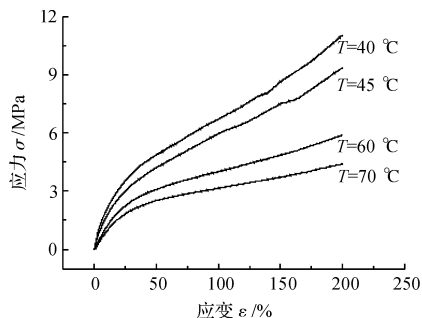


图 1 不同温度下的 SMPU 拉伸曲线

2.1 本构模型的建立

把连续的相转变过程看做是初始相和激活相两个极限相之间的相互转变,在相转变过程中只存在初始相和激活相。假设两相是以并联形式连接在一起的,在初始时刻,两相中的应力大小不同而两相中的应变速率是一样的,应变速率的大小等于外部所施加的应变速率;受到外力作用后,初始相所承担的应力比例逐渐减小,随着外力逐渐增大,最终初始相中的应力不再变化,初始相消失。

图 2 是 SMPU 拉伸的弹簧-黏壶模型图,图 2 中(a)和(b)分别表示相转变过程和激活相的本构模型。图 2(a)中显示初始相和激活相是以并联的形式存在的,初始相是由 Maxwell 模型表示,激活相是用一个非线性弹簧来描述。在外力作用下,两相中的应力是不同的,总应力等于两相中的应力和;Maxwell 模型中的黏壶受到外力时,产生一个粘性应变 ϵ_v ,粘性应变对总应力没有贡献,黏壶的作用是分担了初始相一部分应变速率,使模型中两臂的应变大小相同的同时,初始相应力贡献逐渐减少,直至为零时,初始相也随之消失,此后只有激活相存在,激活相的拉伸本构模型如图 2(b)所示。

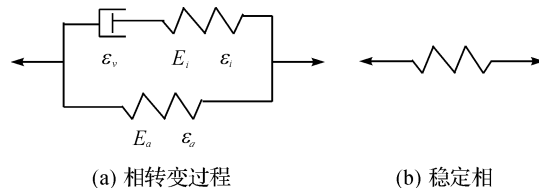


图 2 SMPU 力学模型

总应力与总应变的表达式如下:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_a \quad (1)$$

$$\epsilon = \epsilon_a = \epsilon_i + \epsilon_v \quad (2)$$

其中 σ 代表总应力, σ_i 代表初始相上所承载的应力, σ_a 为激活相上的应力, ϵ 为总应变,应变中不同下标 i 、 a 、 v 分别表示初始相应变、激活相应变、粘性应变。

应变是时间 t 的函数,应变可表示为:

$$\epsilon_n = \int_t \dot{\epsilon}_n dt \quad (3)$$

下标 n 代表 i 、 a 、 v ,分别表示初始相应变速率、激活相应变速率、粘性应变速率。总应变速率和各相中的应变速率的关系为:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_a = \dot{\epsilon}_v + \dot{\epsilon}_i \quad (4)$$

由图 1 知在小应变范围内应力-应变几乎为线性关系,假设初始相的拉伸本构关系符合胡克定律;而在应变超过 50% 以后, SMPU 中只存在激活相,应力-应变的关系不再呈现出线性关系,类似于橡胶的

拉伸曲线,假设激活相拉伸性能符合 Nea-Hookean 定律,则初始相与激活相的本构关系可表示为:

$$\sigma_i = E_i \epsilon_i = E_i (\epsilon - \epsilon_v) \quad (5)$$

$$\sigma_1 = G(\lambda_a - 1/\lambda_a^2) \quad (6)$$

其中 E_i 、 G 是初始相的弹性模量和激活相的剪切模量, λ_a 代表激活相形变率,表示为:

$$\lambda_a = 1 + \epsilon_a \quad (7)$$

SMPU 在外力的作用下,链段运动的位垒降低,链段运动能力增加,链段从非平衡态到平衡态的时间缩短,松弛时间与应力的关系^[21]表示为:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E - \alpha \sigma}{RT}\right) \quad (8)$$

其中: τ 为链段运动的松弛时间, τ_0 表示激活相的松弛时间, ΔE 表示链段运动的活化能, R 为理想气体常数, σ 为外部所施加的应力, α 是与材料有关的参数。

松弛时间是粘弹性体在外力作用下,从一种平衡态通过链段运动达到与外力场相适应的新的平衡态所用的时间,表示链段运动的能力,链段的运动能力在宏观上代表着聚合物的力学状态,因此可以表示外力引发的粘弹性体相转变过程。在外部施加的应变速率为常数时,根据松弛时间的表达式,考虑到粘性应变速率在无外力时为零的情况,在外力的作用下粘性应变速率为:

$$\dot{\epsilon}_v = \dot{\epsilon}_{v,0} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) - \dot{\epsilon}_{v,0} \exp\left(\frac{\Delta E - \alpha \sigma_i}{RT}\right) \quad (9)$$

其中: $\dot{\epsilon}_v$ 表示粘性应变速率; $\dot{\epsilon}_{v,0}$ 是与温度有关的指前参数; σ_i 是初始相应力,即黏壶上的应力。把式(9)等号右边第一项记做等效应变速率,等效应变速率是和温度有关的参数,式(9)可简化为:

$$\dot{\epsilon}_v = \dot{\epsilon}_* - \dot{\epsilon}_* \exp\left(\frac{-\alpha \sigma_i}{RT}\right) \quad (10)$$

其中,

$$\dot{\epsilon}_*(T) = \dot{\epsilon}_{v,0} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (11)$$

把式(5)带入式(10),求解微分方程得:

$$\epsilon_v = \dot{\epsilon} t - \frac{RT}{\alpha G} \log\left(\frac{\dot{\epsilon}_* - \dot{\epsilon}_* \exp(-\alpha G(\dot{\epsilon}_* - \dot{\epsilon})t/(RT))}{\dot{\epsilon}_* - \dot{\epsilon}}\right) \quad (12)$$

结合式(1)、式(2)、式(5)、式(6),可以得出在等温下相转变过程中拉伸应力的表达式:

$$\sigma = G(\lambda_a - 1/\lambda_a^2) + E_i(\epsilon - \epsilon_v) \Delta E \leq \alpha \sigma \quad (13)$$

当初始相完全消失,只剩下激活相时,此时拉伸应力可表示为:

$$\sigma = \sigma_0 + G(\lambda_a - 1/\lambda_a^2) \quad \Delta E \geq \alpha \sigma \quad (14)$$

其中 σ_0 为在相转变结束时初始相中的应力,即当初始相中的应力达到这一值时,初始相中的应变速率完全转化为粘性应变速率,初始相消失。根据式(3)和式(5)并假设 t_0 时刻完成相转变, σ_0 可表示为:

$$\sigma_0 = E_i \left(\int_{t_0}^{\infty} (\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_v) dt \right) \quad (15)$$

2.2 参数的演变方程

聚合物的一些参数在玻璃化转变过程中发生剧烈变化,在玻璃态下,链段处于被冻结状态,在外力的作用下,只有侧基、支链、小链节等较小的运动单元运动;在高弹态下,链段被激活,受到外力时,分子链可以通过单键的内旋转和链段改变构象以适应外力的作用。如图 3 所示,在玻璃化转变温度范围内模量发生巨大的变化,这是因为链段运动比小单元运动所需的能量要小得多。

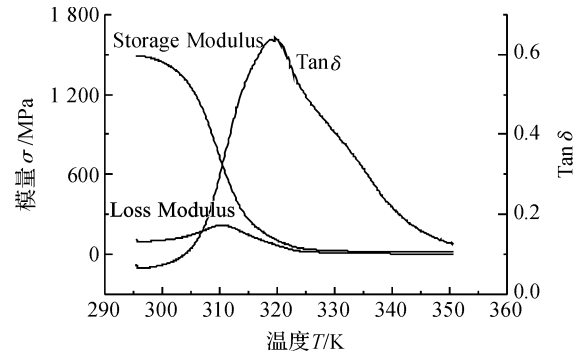


图 3 SMPU 的动态力学测试

WLF 方程是用来描述松弛时间随着温度变化的关系,松弛时间反应链段运动能力。链段的运动能力越强,在外力作用下越容易被拉伸,对应的模量就越小,因此可用 WLF 方程来描述模量随温度的变化的关系。设玻璃化转变温度为参考温度,则描述 SMPU 的模量随温度变化的关系:

$$X(T) = X_g 10^{\frac{-C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g}} \quad (16)$$

其中: T_g 为玻璃化转变温度, $X(T)$ 代表温度 T 下的模量, X_g 代表玻璃化转变温度下的模量, C_1 与 C_2 为 WLF 方程参数。由于 G 与 E_i 分别代表初始相拉伸模量和激活相的剪切模量,因此对应的参数值是不一样的。

在玻璃化转变温度以下, SMPU 被拉伸时主要是改变内能,随着温度的升高, SMPU 内能升高,相应链段运动的活化能降低;而在玻璃化转变温度以上,假设 SMPU 为“理想高弹体”,外力克服熵而使 SMPU 发生形变,则可以把链段运动的活化能简单的认为与温度成线性关系。在不同的温度下,链段运

动活化能的表达式为:

$$\Delta E(T) = \Delta E_g 10^{\left(\frac{-C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g}\right)} T \leq T_g \quad (17)$$

$$\Delta E(T) = \Delta E_g - b(T-T_g) T > T_g \quad (18)$$

假设材料参数 a 不随温度的变化而变化, 根据式(9), 当 $(\Delta E - a\sigma)$ 的值为零时, SMPU 从初始相完全转化为激活相。如式(17)、式(18)所示, 随着温度升高链段运动的活化能是降低的, 在参数 a 不变的情况下, 完成相转变所需的外力减小。

3 参数确立

根据图3中损耗角正切随温度的变化曲线的峰值, 可以得到 SMPU 的玻璃化转变温度为 $T_g = 319.2 \text{ K}$ 。图4是在 70°C (343.15 K) 下不同外力下的应力松弛曲线, 从图4中可知, 应力越大 SMPU 的应力松弛时间越小, 结合式(8) 可以得 α 值为 $563.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

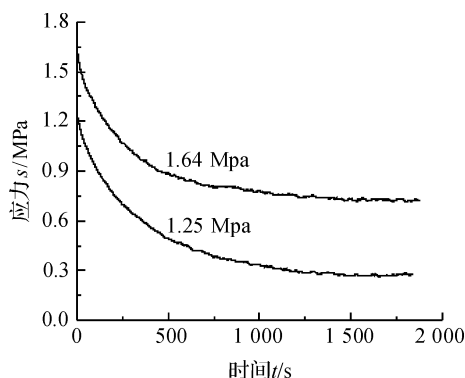


图4 不同应力下的应力松弛

利用 Matlab(矩阵实验室) 软件^[22-23], 结合式(14) 和式(15) 对不同温度 ($303.15, 308.15, 313.15, 318.15, 333.15 \text{ K}$ 和 343.15 K) 下的拉伸

曲线进行参数拟合, 取 $\epsilon = 200\%$, 得到各个温度下初始相、激活相的模量和等效应变速率。结合式(11) 可以求出不同温度下的活化能, 如图5所示, 根据不同温度下的活化能利用式(17) 和式(18) 进行拟合, 拟合结果如表1所示。

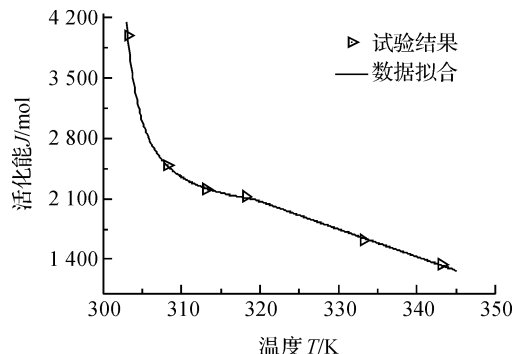


图5 活化能相关参数拟合

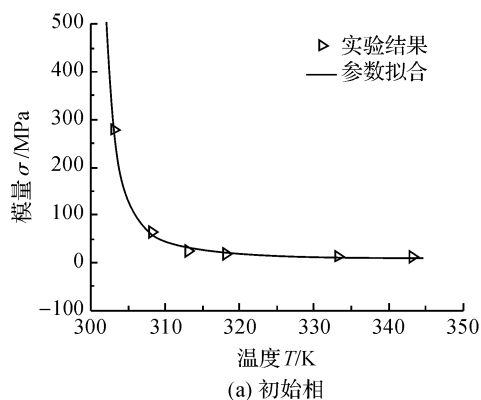
采用式(16) 分别对初始相和激活相在不同温度下的模量进行参数拟合, 如图6所示, 初始相和激活相的模量随温度变化的趋势是不同的。激活相模量 G 较小, 变化较慢; 而初始相模量 E_i 在低温时发生剧烈变化, 当温度升到 $T_g = 319.2 \text{ K}$ 以后, 曲线变化趋势减缓, 模量几乎保持恒定, 参数拟合结果如表2所示。

表1 活化能相关参数拟合结果

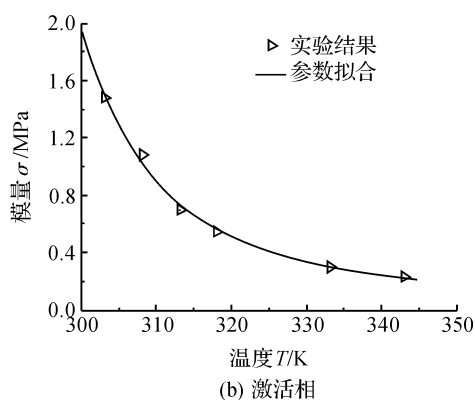
参数	$X_g /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	C_1	C_2 / K	$b /$ ($\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$)
活化能(ΔE)	2096	0.05476	19.19	32.13

表2 模量相关材料参数的拟合结果

参数	X_g / MPa	C_1	C_2 / K
模量(E_i)	18.70	0.6503	24.89
模量(G)	0.5321	1.585	72.66



(a) 初始相



(b) 激活相

图6 不同相态下模量的参数拟合

4 实验验证

利用表1和表2中的拟合结果,对38℃与50℃下的拉伸进行理论预测并与实验结果进行对比。对比结果如图7所示,从图7中可以看出,理论预测与实验数据较为符合。在拉伸的初始阶段,理论预测和实验数据符合较好;随着时间的增大,理论预测应力稍微低于实验结果。这可能由

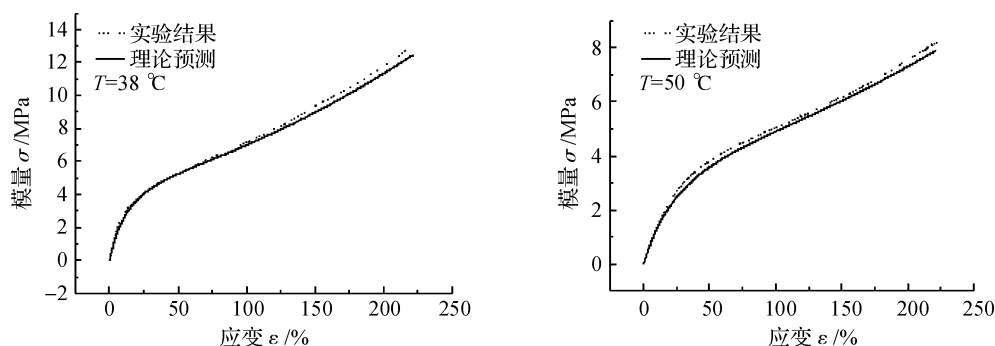


图7 等温拉伸测试结果与理论预测的比较

5 结 论

借鉴链段松弛时间随外力增加而减小的理论,构建了一个基于相转变的 SMPU 拉伸过程的非线性粘弹性本构方程。该本构方程是基于一个并联的三元件模型,用黏性应变速率的变化描述从初始相到激活相的转变过程。Maxwell 模型代表初始相力学行为,用链段松弛时间与外力的关系描述黏性应变速率随外力变化的规律;线性弹簧(遵循 Neo-Hookean 定律)表示激活相的应力应变响应关系。运用最小二乘法对拉伸曲线、模量及链段运动的活化能进行参数拟合,用此本构模型预测 38℃与 50℃下 SMPU 拉伸应力-时间曲线,并用实际的拉伸曲线进行验证,结果显示理论预测和实验具有良好的相符性。

参考文献:

- [1] LI T, LI J, PAN Y, et al. A new approach to shape memory polymer: design and preparation of poly (methyl methacrylate) composites in the presence of star poly (ethylene glycol)[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(5): 1641-1643.
- [2] LIN J R, CHEN L W. Study on shape-memory behavior of polyether- based polyurethanes. I. Influence of the hard-segment content[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69(8): 1563-1574.
- [3] 韩春韶,傅雅琴,倪庆清. 气相生长碳纤维/形状记忆聚氨酯复合薄膜的力学及形状记忆性能研究[J]. *高分子学*

于预测的激活相的剪切模量偏小导致预测应力偏小造成的,在拉伸的初始阶段,由于初始相占的比重较大且初始相的模量远远大于激活相的模量,因此拉伸初始阶段理论预测与实验数据有较好的符合;随着初始相逐渐向激活相转变,激活相对总应力的贡献起主导作用,而预测的激活相的剪切模量偏小,从而导致理论预测应力低于试验结果。

报, 2010(2):167-172.

- [4] GUO W, SHEN Z, GUO B, et al. Synthesis of bio-based copolyester and its reinforcement with zinc diacrylate for shape memory application[J]. *Polymer*, 2014, 55(16):4324-4331.
- [5] MO F, ZHOU F, CHEN S, et al. Development of shape memory polyurethane based on polyethylene glycol and liquefied 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate using a bulk method for biomedical applications[J]. *Polymer International*, 2014, 64(4):477-485.
- [6] 徐龙彬,傅雅琴,倪庆清. 芳纶纤维/SMPU-SiO₂ 复合材料的界面性能研究[J]. *高分子学报*, 2011(10):1132-1137.
- [7] AJILI S H, EBRAHIMI N G, SOLEIMANI M. Polyurethane/polycaprolactane blend with shape memory effect as a proposed material for cardiovascular implants[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(5):1519-1530.
- [8] JUNG Y C, CHO J W. Application of shape memory polyurethane in orthodontic[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2010, 21(10): 2881-2886.
- [9] CHEN W, ZHU C, GU X. Thermosetting polyurethanes with water-swollen and shape memory properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(8):1504-1512.
- [10] MONDAL S, HU J L. Water vapor permeability of cotton fabrics coated with shape memory polyurethane [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(3):282-287.

- [11] 胡金莲, 杨卓鸿. 形状记忆高分子材料的研究及应用[J]. 印染, 2004, 30(3): 44-47.
- [12] GONZÁLEZ-GARCÍA Y, MOL J M C, MUSELLE T, et al. SECM study of defect repair in self-healing polymer coatings on metals [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(2): 169-173.
- [13] LIU Y, GALL K, DUNN M L, et al. Thermomechanics of shape memory polymers: uniaxial experiments and constitutive modeling [J]. International Journal of Plasticity, 2006, 22(2): 279-313.
- [14] 李郑发, 王正道, 熊志远, 等. 形状记忆聚合物热力学本构方程[J]. 高分子学报, 2009(1): 23-27.
- [15] GUO X, LIU L, LIU Y, et al. Constitutive model for a stress-and thermal-induced phase transition in a shape memory polymer[J]. Smart Materials and Structures, 2014, 23(10): 105019.
- [16] DIANI J, LIU Y, GALL K. Finite strain 3D thermoviscoelastic constitutive model for shape memory polymers[J]. Polymer Engineering & Science, 2006, 46(4): 486-492.
- [17] MORSHEDIAN J, KHONAKDAR H A, RASOULI S. Modeling of shape memory induction and recovery in heat-shrinkable polymers[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2005, 14(7): 428-434.
- [18] GE Q, YU K., DING Y, et al. Prediction of temperature-dependent free recovery behaviors of amorphous shape memory polymers[J]. Soft Matter, 2012, 8(43): 11098-11105.
- [19] LAZURKIN J S. Cold-drawing of glass-like and crystalline polymers[J]. Journal of Polymer Science, 1958, 30(121): 595-604.
- [20] QUINSON R, PEREZ J, RINK M, et al. Components of non-elastic deformation in amorphous glassy polymers[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(16): 4387-4394.
- [21] 陳維孝, 董西俠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2006: 196-205.
- [22] CAMACHO J, PÉREZ-VILLEGAS A, RODRÍGUEZ-GÓMEZ R A, et al. Multivariate Exploratory Data Analysis (MEDA) Toolbox for Matlab [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2015, 143(15): 49-57.
- [23] FU X, WANG J, DING J, et al. Quantitative evaluation of carbon nanotube dispersion through scanning electron microscopy images[J]. Composites Science and Technology, 2013, 87(18): 170-173.

Construction of Constitutive Equation of SMPU Based on Theory of Phase Transformation

LIU Meng¹, FU Xiang², ZHU Yao feng¹, ZHAO Lianying³, FU Yaqin¹

(1. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Engineering, Auckland University of Technology, Oakland, New Zealand; 3. Zhejiang Province New Textile Research & Development Emphasised Laboratory, Zhejiang Textile & Garment Science & Technology Co., Ltd., Hangzhou 310009, China)

Abstract: In order to predict mechanical property of shape memory polyurethane (SMPU) and offer theoretical basis for material design and preparation, based on the theory that forced high-elastic deformation will happen to polymer under external force, this paper proposes the hypothesis that the change from initial phase to activated phase happens to SMPU under external force. Maxwell model represents the initial phase and a nonlinear spring represents the activated phase. A three-element model is constituted in the multiplied form. In temperature change process, the change law of modulus with the temperature is expressed with WLF equation, while the evolvment rule of segment motion activation energy with the temperature is described with a segmented function. Thus, a stress-strain constitutive equation is constructed with temperature field. As a result, theoretical predictions acquired by the constitutive equation show a good agreement with experimental results.

Key words: phase transformation; three-element model; WLF equation; constitutive equation; shape memory polyurethanes

(责任编辑: 唐志荣)