



光热响应型 $Ti_3C_2T_x$ /环氧树脂形状记忆复合材料的制备及性能分析

池张易, 董余兵

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为改善形状记忆环氧树脂(EP)的力学性能并丰富其驱动形式,以形状记忆 EP 为基体, $Ti_3C_2T_x$ 纳米材料为填料,通过溶液共混和热压成型法制备光热响应型 $Ti_3C_2T_x$ /EP 形状记忆复合材料。系统探讨 $Ti_3C_2T_x$ 对 EP 的形貌、结构、力学性能、热力学性能、光热转换性能以及光热响应形状记忆性能的影响。结果表明:层状结构 $Ti_3C_2T_x$ 的加入会显著提高 EP 的力学性能,相比纯 EP, $Ti_3C_2T_x$ 含量为 2.0%(按质量分数计)的 $Ti_3C_2T_x$ /EP 复合材料的拉伸强度和储能模量分别提高了 40%和 125%;此外, $Ti_3C_2T_x$ 赋予了 EP 光驱动性能,且随着 $Ti_3C_2T_x$ 负载量的提高,复合材料的光热转换效率逐渐提高, $Ti_3C_2T_x$ 含量为 2.0%(按质量分数计)的 $Ti_3C_2T_x$ /EP 复合材料在近红外光和天然日光照下,可分别在 13 s 和 40 s 内完成形状回复。该复合材料具有较高的光热转换效率和快速的光响应驱动性能,在光驱动执行器领域具有应用潜力。

关键词: 环氧树脂; $Ti_3C_2T_x$; 复合材料; 光热转换; 光响应形状记忆

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 07-0503-09

Preparation of photothermal responsive $Ti_3C_2T_x$ /epoxy shape memory composites and the property analysis

CHI Zhangyi, DONG Yubing

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the mechanical properties of shape memory epoxy (EP) and enrich its driving modes, the photo-thermal responsive $Ti_3C_2T_x$ /EP shape memory composites were prepared through solution blending and hot pressing molding method using shape memory EP as matrix and $Ti_3C_2T_x$ nanomaterial as filler. The effects of $Ti_3C_2T_x$ on the morphology, structure, mechanical properties, thermomechanical properties, photo-thermal conversion properties, and photo-thermal response shape memory properties of EP were systematically investigated. The results showed that the addition of $Ti_3C_2T_x$ with layered structure significantly improved the mechanical properties of EP, and compared with pure EP, the tensile strength and energy storage modulus of $Ti_3C_2T_x$ /EP composites with $Ti_3C_2T_x$ content of 2.0% (by mass fraction) increased by 40% and 125%, respectively. In addition, EP was endowed with light-driven properties by $Ti_3C_2T_x$, and the photo-thermal conversion efficiency of the composites gradually increased with the increase of $Ti_3C_2T_x$ loading capacity. $Ti_3C_2T_x$ /EP composites with $Ti_3C_2T_x$ content of 2.0% (by mass fraction) completed shape recovery within 13 s and 40 s under near-

收稿日期:2021-12-14 网络出版日期:2022-03-18

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LGC22E030008,LY19E030010)

作者简介:池张易(1996—),男,湖北孝感人,硕士研究生,主要从事形状记忆高分子复合材料方面的研究。

通信作者:董余兵, E-mail: dyb19831120@zstu.edu.cn

infrared light and natural daylight irradiation, respectively. The composites have high photo-thermal conversion efficiency and fast photo-response performance, and have application potential in the field of light-driven actuators.

Key words: epoxy; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; composites; photo-thermal conversion; photo-response shape memory

0 引言

形状记忆聚合物(Shape memory polymers, SMPs)因其可智能改变形状而受到广泛关注。当受到外部刺激(如热、光、电流或溶剂)时, SMPs 可以从临时形状恢复到预先设计的原始形状^[1-3]。与其他刺激条件相比,光作为清洁能源,具有使用方便、可远程精准控制、对周围环境干扰少等诸多优势,使得光诱导的SMPs在软执行器、软机器人、生物医学设备和微流体设备领域展现出广阔的应用前景^[4-5]。

根据形状记忆机理不同,光驱动SMPs可以分为两类,即光化学响应型SMPs和光热响应型SMPs。但是,光化学响应型SMPs大多需要进行复杂的化学合成反应,制备成本较高。相比之下,通过在热响应型SMPs基体中引入光热转换填料从而实现光致响应的方法更加简单有效,常见的光热转换填料有金属纳米颗粒、碳纳米材料和稀土有机配合物等^[6-8]。然而,由于光热转换填料与聚合物基体相容性差,少量的光热转换填料会导致响应速度和活化效率低,而加大填料量会导致填料聚集,从而降低SMPs机械性能和形状记忆性能。为了解决这个限制,目前已有几种解决方案,例如对传统光热填料进行化学改性或使用有机溶剂帮助填料分散^[9-10]。然而,这些方法通常都需要复杂的化学合成或修饰过程,这将大幅增加制备的成本和复杂性。目前,通过简单的方法获得具有高光热响应效率的SMPs仍然是一个挑战。

MXene是一种新型的二维纳米材料,其通式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ ($n=1, 2, 3$),其中:M是前过渡金属;X是碳或氮;T是表面终止基团,通常是—OH、—O和—F^[11-12]。MXene具有良好的电磁波吸收能力,能有效吸收光辐射,这一特性保证了MXene在较宽的太阳光谱范围内可有效吸收太阳能以实现光热转换效果^[13]。与氧化石墨烯、二硫化钼等二维纳米材料不同,MXene纳米片结合了金属相与陶瓷相的特性,其表面局部等离子体共振效应使其在近红外光区域呈现强吸收特性,因此MXene可以作为高效的光热转换材料^[14-15]。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为最常见的MXene纳米片之一,已被广泛用于制备

高性能光热转换材料,例如 Shao 等^[16]以三聚氰胺泡沫为骨架, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 为涂层,聚乙二醇为封装材料,制备了相变复合材料,该材料太阳光热转换效率达到 92.7%。

本文以形状记忆环氧树脂为基体, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米材料为填料,通过溶液共混和热压成型法制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料。采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线衍射仪和傅里叶红外光谱对制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP复合材料的微观形貌和结构进行表征,并通过万能试验机、热机械分析仪和红外热成像仪分析了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米材料对复合材料的力学性能、光热转换性能、热响应和光响应形状记忆性能的影响。本文为环氧树脂的力学性能改性和具有高效光热转换效果的驱动器的制备提供了参考。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

钛铝碳(Ti_3AlC_2 , 400目)购于山东烯研新材料科技有限公司;盐酸(HCl)和氟化锂(LiF)购于杭州高晶精细化工有限公司;水性环氧树脂(AB-EP20,固含量50%)和水性胺基固化剂(AB-HGF100,固含量50%)购于浙江安邦新材料开发有限公司;去离子水为实验室自制。上述试剂均为分析级,无需进一步纯化即可使用。

1.1.2 实验仪器

电子天平(YP1201 N, 上海精密科学仪器有限公司);水浴锅(SHJ-2AB, 常州金坛良友仪器有限公司);数控超声波清洗机(KQ-400KDE, 昆山市超声仪器有限公司);真空冷冻干燥机(美国 Labconco 公司);高速离心机(YB-TG1W, 杭州耀博生物科技有限公司);透射式电子显微镜(TEM, JEM-2100F, 日本电子公司);扫描电子显微镜(SEM, Ultra 55, 德国 Carl Zeiss SMT Pte Ltd 公司);X射线衍射仪(250XL, 美国 Thermo Fisher 公司);傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700, 美国 Thermo Electron 公司);动态热机械分析仪(DMA Q800, 美国 TA 公司);红外热成像仪(Vario CAM hr, 德国英福泰克

公司); 万能试验机(Instron-3367, 美国英斯特朗公司); 热机械分析仪(TMA Q400, 美国 TA 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的制备

首先利用盐酸(HCl)和氟化锂(LiF)对 Ti_3AlC_2 进行刻蚀, 将 1.0 g LiF 粉末溶解于 15 mL 12 mol/mL 的 HCl 和 5 mL 去离子水中, 并在上述混合溶液中分多次缓慢加入 1.6 g Ti_3AlC_2 粉末, 将这一混合体系置于 40 °C 恒温水浴锅中, 以 400 r/min 的速度搅拌 36 h; 待反应完成后, 用去离子水对刻蚀后的溶液进行多次离心洗涤, 直至上层溶液 $\text{pH} \geq 6$, 得到多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 溶液; 最后, 将多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 溶液置于超声波清洗仪中超声处理 90 min 后, 转移至高速离心机中, 以 3500 r/min 的转速离心 30 min 后, 所得混合体系的上层溶液即为单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片胶体溶液。

1.2.2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /环氧树脂复合材料的制备

采用溶液共混和热压成型法制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /环氧树脂(EP)复合材料。首先将水性环氧树脂和水性胺基固化剂按 4:1 的质量比混合, 磁力搅拌 30 min; 然后将一定量的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 胶体溶液加入混合物中, 经 30 min 超声处理后, 再磁力搅拌 30 min, 后将所得混合物冷冻干燥 5 d; 最后将干燥后的粉末在 120 °C、10 MPa 下热压 120 min, 即可得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料。制备得到的纳米复合材料中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的质量分数分别为 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0%。

1.3 测试与表征

1.3.1 纳米片与复合材料的形貌与结构表征

采用场发射扫描电子显微镜与透射电子显微镜, 对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的微观形貌和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的断面形貌进行观察。采用 X 射线衍射仪对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的晶体结构进行分析。利用傅里叶红外光谱对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料(ATR 法)的化学结构进行表征。

1.3.2 复合材料的力学与热机械性能测试

采用万能试验机对复合材料的力学性能进行测试。将试样裁剪成哑铃型, 试样长 25 mm, 宽 4 mm, 在 5 mm/min 的拉伸速度下进行拉伸力学性能表征。通过动态热机械分析仪对试样的储能模量与玻璃化转变温度进行表征, 测试温度为 20~120 °C, 升温速率为 5 °C/min。

1.3.3 复合材料的形状记忆性能表征

将试样裁剪成长为 8 mm, 宽为 1.5 mm 的样条, 使用热机械分析仪在 Dynamic 模式下对试样的热致形状记忆性能进行表征, 对试样重复 6 次形状记忆循环, 测试试样的形状记忆循环稳定性。

1.3.4 复合材料的光热转换效果和光致形状记忆性能表征

使用红外光发射装置, 照射试样表面, 利用红外热成像仪记录试样表面温度变化, 以评估试样的光热转换性能。将试样裁剪成 30 mm×5 mm 的样条, 然后将试样加热到 80 °C, 弯曲成 U 型, 随后冷却至室温以固定临时形状, 使用红外光发射装置照射试样, 记录试样的光响应形状恢复过程。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片微观形貌分析

通过 SEM 与 TEM 图表征 Ti_3AlC_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的微观形貌。从图 1(a)中可以看出, 原料 Ti_3AlC_2 具有紧密的层状结构。为观察原料的刻蚀情况, 对刻蚀后的样品进行 SEM 表征, 结果发现经刻蚀后样品变为疏松的风琴状结构, 如图 1(b)所示。这是由于在 HCl 和 LiF 的作用下, 原料 Ti_3AlC_2 中的 Al 原子层被刻蚀, 导致原本紧密的层状结构被破坏, 得到多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。为进一步得到少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片, 对样品进行超声剥离处理, 并用 TEM 图观察所制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的微观形貌。从图 1(c)中可以看出, 制得的单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有典型的二维片层结构, 且表面相对平整, 片径约 500 nm。

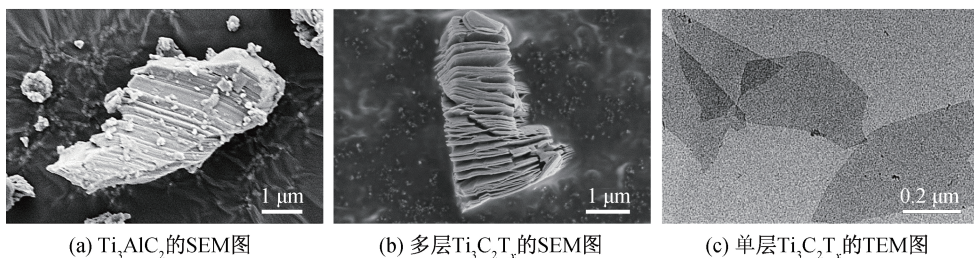


图 1 Ti_3AlC_2 和多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 SEM 图与单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 TEM 图

2.2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的结构分析

利用X射线衍射对所制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的结构进行分析。图2为 Ti_3AlC_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的XRD图。原料 Ti_3AlC_2 存在特征峰(002)、(004)、(101)、(104)、(105)、(107)和(110);而对于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片,除了(002)特征峰保留外, Ti_3AlC_2 的大部分特征峰消失,尤其是(104)峰的消失,证明Al层被完全刻蚀。此外,与原始 Ti_3AlC_2 相比, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米材料的(002)特征峰从 9.5° 移至 6.4° ,并且峰宽变大,表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的结晶度降低^[17]。根据布里格方程可知, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间距由 0.93 nm 增加到 1.38 nm,进一步表明经刻蚀和超声剥离后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间距变大, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片被成功剥落。上述结果表明,成功制备得到了少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片。

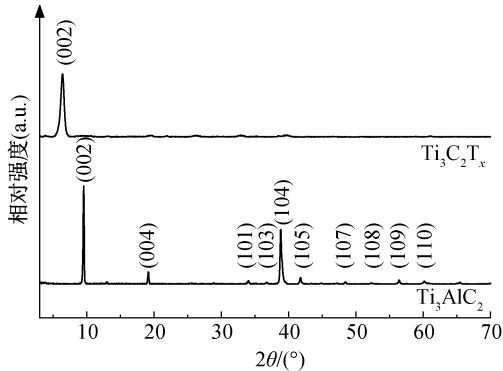


图2 Ti_3AlC_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的X射线衍射图谱

为研究 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面化学结构以及与环氧基体界面的相互作用情况,利用傅里叶红外光谱仪对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的化学结构进行表征。如图3所示, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米材料在 3434 cm^{-1} 、 1625 cm^{-1} 和 1163 cm^{-1} 处所显示的吸收峰分别归因于纳米片表面 O—H、C=O 和 C—F 键的伸缩振动峰;在 1093 cm^{-1} 左右存在明显的吸收峰,这归因于 C—O—C 的伸缩振动峰。这些结果证明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片表面存在—OH、—O 和—F 等极性基团^[18]。纯 EP 试样在 3399 cm^{-1} 处所显示的较宽的吸收峰,可能是 N—H 和 O—H 键伸缩振动的特征吸收峰叠加所引起的;在 2925 cm^{-1} 左右存在的特征峰归因于甲基和亚甲基中 C—H 键的伸缩振动;在 1606 cm^{-1} 和 1508 cm^{-1} 处显示的吸收峰归因于环氧分子链中苯环骨架的振动;在 1739 cm^{-1} 处显示的吸收峰归因于 C=O 的伸缩振动;在 1182 cm^{-1} 和 1039 cm^{-1} 处显示的特征峰分别

对应 C—O—C 键的反式和顺式伸缩振动^[19]。与纯 EP 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米材料相比, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的红外光谱中没有新的特征峰出现,这表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 EP 之间没有发生化学反应。此外,随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片含量的增加,复合材料中 N—H、O—H 和 C=O 键的伸缩振动吸收峰向低波数方向偏移,以 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数为 2% 的复合材料为例,上述吸收峰分别偏移到了 3386 cm^{-1} 和 1729 cm^{-1} ;这是由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面存在的大量极性基团与环氧分子链形成氢键相互作用所引起的^[20];上述实验结果表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与 EP 之间存在良好的界面相互作用。

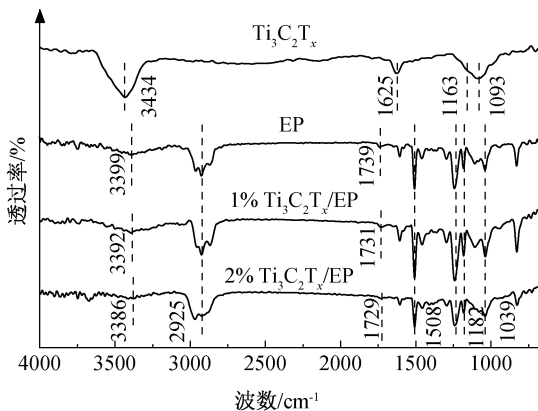


图3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的红外光谱图

2.3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的形貌分析

纳米填料的分散性以及与基体的界面作用是影响纳米复合材料性能的关键要素。为研究 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片在 EP 基体中的分散性以及填料与基体的界面性能,对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的断面形貌进行表征。图4(a)为 EP 的 SEM 图,可以观察到 EP 的断面相对平整光滑,裂纹扩展方向均一,说明 EP 中裂纹快速扩展,表现出典型的脆性断裂形貌。图4(b)—(e)分别是填料含量为 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的断面 SEM 图,从图中可以观察到,随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片含量的增加,复合材料的断面变得更加粗糙,存在许多不规则的凸起,这是由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的存在抑制裂纹迅速扩展,这意味着复合材料中裂纹的形成和扩展需要消耗更多的能量^[20]。因此, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的加入有助于提高复合材料的断裂强度。另外,在复合材料的断面 SEM 图中,未观察到明显的片层结构,说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片被包裹在环氧基体中,这是由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面存在大量极性基团与环氧分子链形成氢键相互作用,使填料与基体呈现良好的界面黏附

效果^[21],这一结果与红外光谱表征结果一致。此外,在 SEM 图中,填料未出现明显的聚集现象,表

明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片在环氧基体中具有良好的分散性,有助于防止复合材料中应力集中现象的出现。

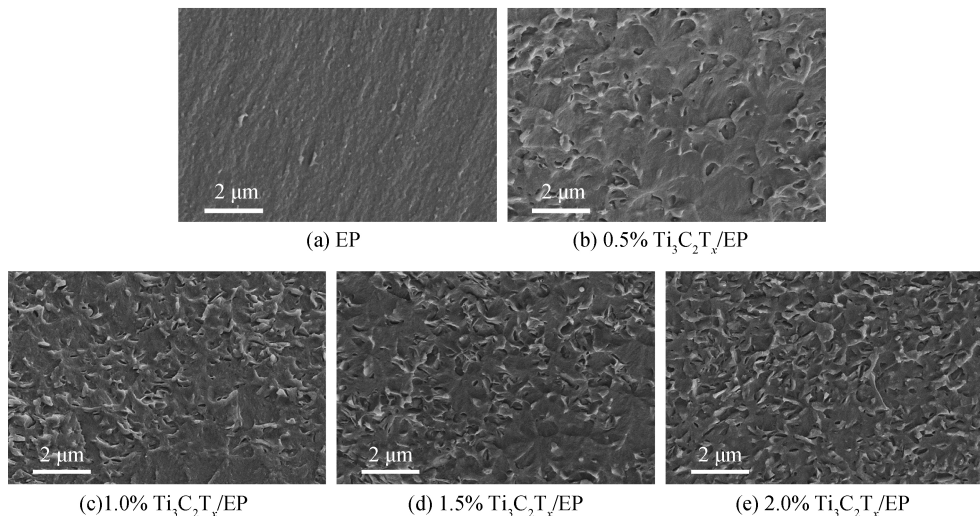


图 4 EP 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的断面 SEM 图

为了进一步评估 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片在聚合物基体中的分散情况,使用透射电镜观察试样。图 5(a)和图 5(b)分别是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量为 1.0% 和 2.0% (按质量分数计)的复合材料的 TEM 图,其中黑色的阴影代表 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片,可以发现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 均匀分散在 EP 基体中,未出现明显的聚集,并且随着填料含量的增加, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 依然具有良好的分散效果,这与 SEM 图的结果一致。此外, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与环氧基体间存在完整的过渡区,表明填料与聚合物基体之间具有良好的界面结合效果,这有利于提高复合材料的力学性能和热力学性能。

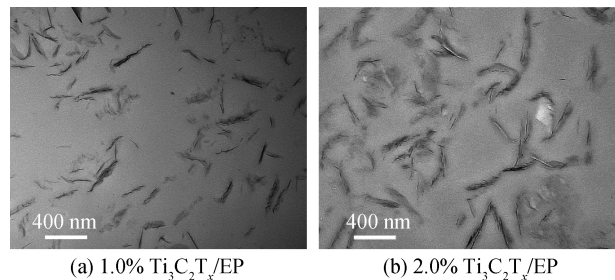


图 5 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的 TEM 图

2.4 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的力学与热力学性能分析

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的拉伸应力应变曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出:在 5 mm/min 的拉伸速度下,纯 EP 的最大拉伸强度为 30.0 MPa,断裂伸长率为 82%;随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片含量的增加, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的断裂强度逐渐提高,当填料含量达到 2.0% (按质量分数计)时,其最大拉伸强度为 41.9 MPa,与纯 EP 相

比最大拉伸强度提高了 40%;此外,随着填料含量增加,复合材料的断裂伸长率表现出先增加后减少的趋势,当填料含量为 0.5% 时,断裂伸长率可以达到 89%,这是由于少量的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片为复合材料提供了一定的滑移位点,使复合材料的断裂伸长率得到小幅提升^[22];当填料含量继续增加时,复合材料内部的物理交联点逐渐增加,这限制了环氧分子链的运动,导致复合材料的断裂伸长率逐渐减小。

采用动态热机械分析仪测试了在 25~120 $^{\circ}\text{C}$ 温度变化范围内试样的热力学性能,具体参数如表 1 所示。从表 1 中可以发现:随着填料含量增加, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料储能模量逐渐提高, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量为 2.0% 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的储能模量为 1644 MPa,与纯 EP (730 MPa) 相比提高了 125%,进一步表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与 EP 基体在界面处形成较强的结合力,使 EP 的力学性能得到显著提升。当温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的储能模量发生两个数量级的变化,表明所制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料具有潜在形状记忆性能。此外,EP 的玻璃化转变温度 (T_g) 是其形状转变温度,纯 EP 的 T_g 为 56 $^{\circ}\text{C}$,引入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片后,复合材料的 T_g 随填料含量增加有所提高。当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的含量为 2.0% 时,复合材料的 T_g 为 65 $^{\circ}\text{C}$;这是由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与环氧分子链间的氢键相互作用,为 EP 基体提供更多的物理交联,限制了环氧分子链的运动,导致复合材料的 T_g 向高温方向移动^[23]。

表 1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的热机械性能参数

试样	25 °C 储能模量/MPa	玻璃化转变温度 T_g /°C
EP	730	56
0.5% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$	1408	60
1.0% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$	1523	63
1.5% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$	1642	64
2.0% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$	1644	65

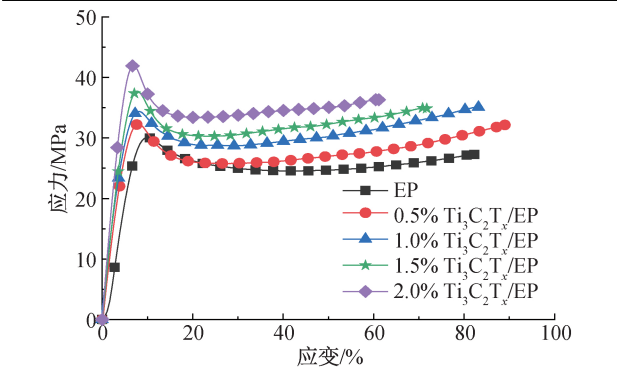


图 6 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的应力应变曲线

2.5 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的形状记忆性能分析

形状记忆材料的形状记忆过程分为三个阶段。第一阶段,升高温度至其玻璃化转变温度以上,然后施加外力赋形;第二阶段,保持外力并降低温度至室

温,然后撤去外力以固定临时形状;第三阶段,再次升高温度至其形状转变温度以上,试样回复其初始形状。图 7(a)—(e)分别为纯 EP 和不同 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料形状记忆热机械循环曲线。由于试样的热历史和内应力的影响,在第一个热机械循环过程中试样的形状回复率与后续循环差距较大,但后续的形状记忆性能逐渐趋于稳定,这种现象称为“训练效应”^[24]。形状记忆 EP 具有出色的形状记忆性能,在六次形状记忆循环中,其形状固定率始终保持在 98% 以上;从第二次循环开始 EP 的形状回复率保持在 99% 以上。当引入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片后复合材料的形状固定率未发生明显变化,但其形状回复率增大,在第一次循环中形状回复率保持在 93% 以上,从第二次循环开始,形状回复率接近 100%。因此,均匀分散的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片未对试样的形状记忆性能产生负面影响,并且 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与环氧分子链形成氢键相互作用,增加了复合材料内部物理交联点,导致状记忆复合材料体系中用于形状回复的固定相增加,使得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的形状回复率得到小幅提升。

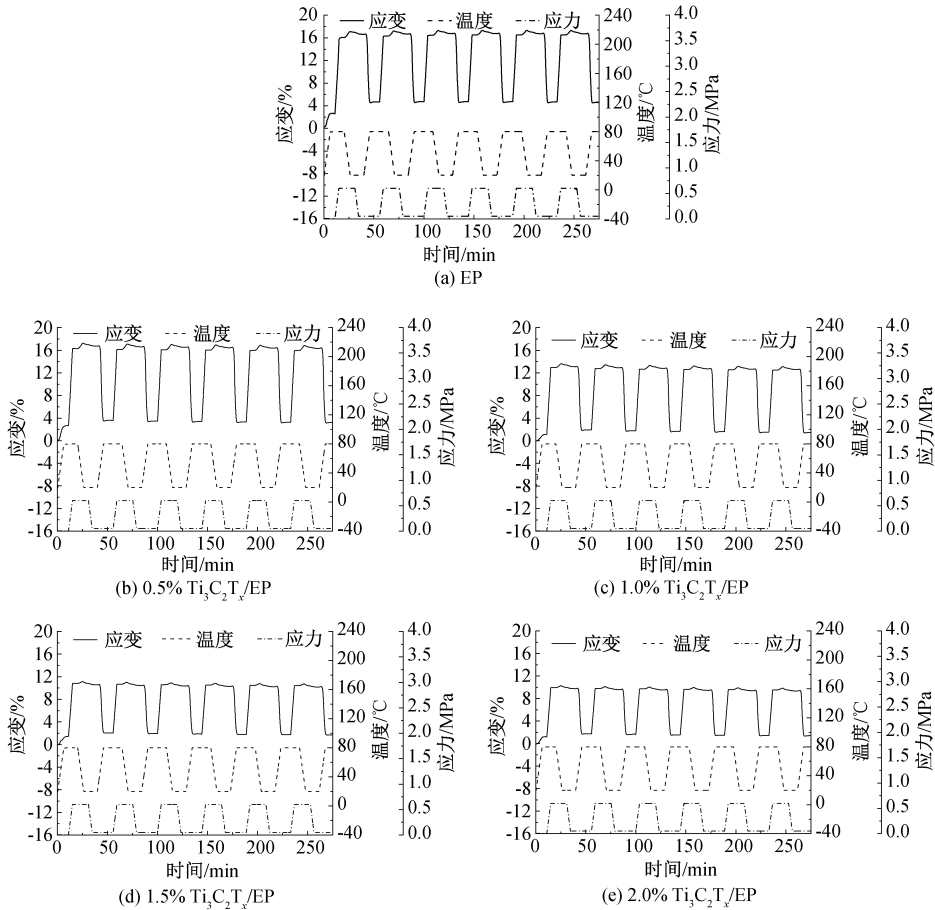


图 7 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的形状记忆热机械循环曲线

2.6 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的光热性能分析

为表征纳米复合材料的光热转换能力,采用红外热成像仪记录不同 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料在 808 nm 近红外光(NIR)照射下试样表面温度变化。如图 8 所示,在 180 mW/cm^2 近红外光照射下,纯 EP 试样表面温度变化可以忽略不计。相比之下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料表现出优异的光热转换性能。复合材料的表面温度在 20 s 内迅速升高至 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上,而 30 s 后表面温度逐渐趋于平稳。当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的负载量从 0.5% 增加到 2.0% 时,复合材料在光照 60 s 时的最高温度分别为 152、170、188 $^{\circ}\text{C}$ 和 202 $^{\circ}\text{C}$ 。当 NIR 发射装置关闭时,表面温度迅速降低,复合材料显示出可逆的温度变化。上述结果验证了所制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片具有良好的光热转化性能。在较短时间的 NIR 照射下,复合材料的温度可以迅速升温至 T_g 以上。这归因于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的局部等离子共振效应,将吸收的光能迅速转化为热能,并且均匀分散的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片以及与环氧基体良好的界面结合效果,使复合材料内部热量更均匀的传递,并使所产生的热能迅速扩散到环氧基体中,为光触发形状记忆行为奠定了基础^[25]。此外,在第二次 NIR 开关循环过程中,纳米复合材料的升温速率和饱和温度都与第一次循环相差不大,表明该纳米复合材料的光热转换性能具有良好的循环稳定性。

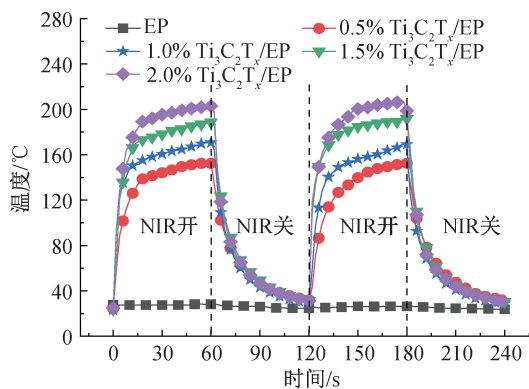


图 8 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的光热转换性能

2.7 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的光响应形状记忆性能

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的光响应形状记忆行为是由 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 填料的光能—热能转换和形状记忆 EP 的热能—机械能转换相结合而产生的^[26]。通过弯曲恢复实验研究了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的光响应形状记忆性能,如图 9(a)所示。首先,将样品加热到 80 $^{\circ}\text{C}$ (高于复合材料的 T_g),并弯折成 U 型,然后待样品冷却到室温,释放外部载荷固定临时形

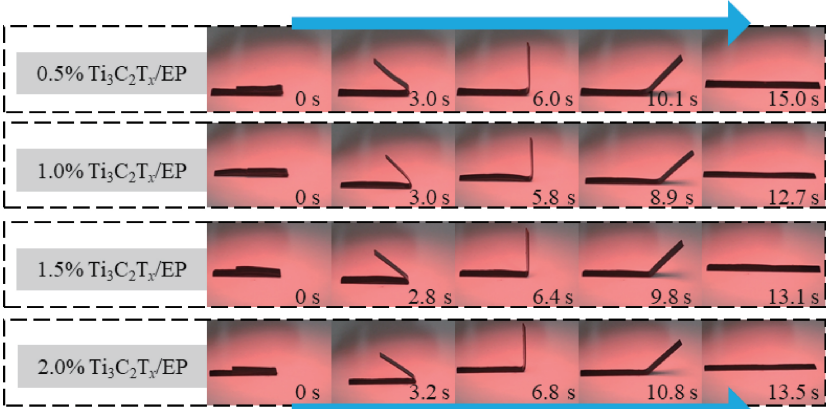
状。可以看出,不同 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片加载量下的试样均未产生明显的形状恢复,说明复合材料具有良好的形状固定效果。使用 180 mW/cm^2 的 NIR 光源对样品弯折处进行辐照,结果表明所有样品的形状回复率均达到 100%。对于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量为 0.5% 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料而言,完整的形状恢复过程需要 15 s。相比之下,当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 负载量增加到 1.0% 时,形状回复时间减少,完全回复至初始形状仅需要 12.7 s。当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的负载量进一步增加到 1.5% 和 2.0% 时,回复时间略有增加,分别为 13.1 s 和 13.5 s。这是由于提高 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的含量有利于提高光热转换效率,减少复合材料形状恢复的时间。然而,随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量的增加,复合材料的储能模量也随之增加, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与环氧分子链的相互作用增加了内摩擦,限制了环氧分子链的运动,导致复合材料的形状回复时间略有增加^[27]。

太阳光是一种天然的、清洁的、取之不尽的能量。因此,开发可太阳光驱动的执行器具有重要价值和意义。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与其他碳基纳米材料相比,其对太阳光谱各个波段的光都有较好的吸收效果^[15]。图 9(b)展示了 2021 年 9 月 21 日下午 3 点,在浙江理工大学下沙校区,室外温度为 28 $^{\circ}\text{C}$ 时 2.0% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料的太阳光响应形状恢复过程,可以发现试样可在 40 s 内完全恢复至其初始形状。这一结果验证了所制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料可通过太阳光驱动实现形状恢复。因此, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料在太阳能利用、能量存储和智能软体机器人领域具有广泛的应用潜力。

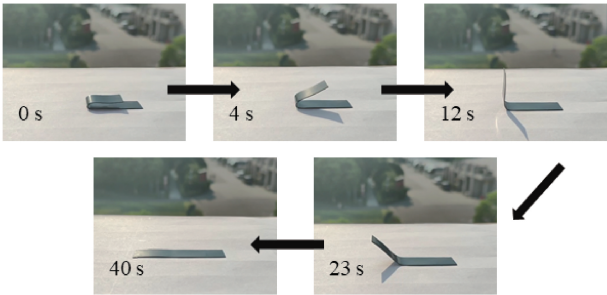
3 结 论

本文采用刻蚀和超声剥离法制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片,并将其加入形状记忆环氧树脂基体中,通过溶液共混和热压成型法成功制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /EP 复合材料。探究了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片对形状记忆复合材料的结构、力学性能、热响应与光响应形状记忆性能的影响,所得主要结论如下:

a) 经刻蚀和超声剥离法制得的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片表面存在大量极性基团,能均匀分散在 EP 基体中,并且与 EP 分子链形成良好的界面结合效果; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的引入改善了 EP 的力学性能,同时未对 EP 的形状记忆性能产生负面影响,复合材料的形状固定率与回复率分别在 98% 和 99% 以上。



(a) NIR光驱动形状恢复过程



(b) 太阳光驱动形状恢复过程

图9 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的光响应形状恢复过程

b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片具有优异的光热转换效果。在 NIR 光的照射下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数为 0.5% 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料的表面温度可在 20 s 内迅速升温至 120 ℃ 以上; 随着填料含量增加, 复合材料的光热转换效果显著提高; 当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数达到 2.0% 时, 在相同辐照条件下, 复合材料的表面温度可在 20 s 内升温至 190 ℃ 以上。

c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料具有优异的光响应形状记忆性能, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数为 2.0% 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ 复合材料在 NIR 和太阳光辐照下可分别在 13 s 和 40 s 内实现形状恢复。

参考文献:

[1] Xia Y L, He Y, Zhang F H, et al. A review of shape memory polymers and composites: Mechanisms, materials, and applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33(6): 2000713.

[2] Zhang F H, Xia Y L, Liu Y J, et al. Nano/microstructures of shape memory polymers: from materials to applications[J]. Nanoscale Horizons, 2020, 5(8): 1155-1173.

[3] 王恩亮, 董余兵. 形状记忆聚合物复合材料研究进展[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(1):

31-36.

[4] 张纪雯, 白永康, 陈鑫. 光致形状记忆聚合物的研究进展[J]. 中国科学:技术科学, 2020, 50(12): 1546-1562.

[5] Chu C Z, Xiang Z, Wang J, et al. A near-infrared light-triggered shape-memory polymer for long-time fluorescence imaging in deep tissues[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2020, 8(35): 8061-8070.

[6] Huang J R, Fan J F, Yin S H, et al. Design of remotely, locally triggered shape-memory materials based on bicontinuous polylactide/epoxidized natural rubber thermoplastic vulcanizates via regulating the distribution of ferroferric oxide[J]. Composites Science and Technology, 2019, 182: 107732.

[7] Li T Q, Li Y, Wang X H, et al. Thermally and near-infrared light-induced shape memory polymers capable of healing mechanical damage and fatigued shape memory function[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(9): 9470-9477.

[8] Bai Y K, Liu J M, Ju J P, et al. Novel near-infrared light-induced triple-shape memory composite based on poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and iron tannate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(19): 23011-23019.

[9] Ha Y M, Kim Y O, Kim Y N, et al. Rapidly self-heating shape memory polyurethane nanocomposite with

- boron-doped single-walled carbon nanotubes using near-infrared laser[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175: 107065.
- [10] Liang R X, Yu H J, Wang L, et al. NIR light-triggered shape memory polymers based on mussel-inspired iron-catechol complexes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(32): 2102621.
- [11] Zhan X X, Si C, Zhou J, et al. MXene and MXene-based composites: Synthesis, properties and environment-related applications[J]. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5(2): 235-258.
- [12] Cao M S, Cai Y Z, He P, et al. 2D MXenes: Electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1265-1302.
- [13] Xu D X, Li Z D, Li L S, et al. 2D MXene nanomaterials: Insights into the photothermal conversion of 2D MXene nanomaterials: Synthesis, mechanism, and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2070314.
- [14] Shahzad F, Alhabeab M, Hatter C B, et al. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)[J]. *Science*, 2016, 353(6304): 1137-1140.
- [15] Li R Y, Zhang L B, Shi L, et al. MXene Ti_3C_2 : An effective 2D light-to-heat conversion material[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3752-3759.
- [16] Shao Y W, Hu W W, Gao M H, et al. Flexible MXene-coated melamine foam based phase change material composites for integrated solar-thermal energy conversion/storage, shape memory and thermal therapy functions [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 143: 106291.
- [17] Chen X Y, Zhao Y Y, Li L Z, et al. MXene/polymer nanocomposites: Preparation, properties, and applications [J]. *Polymer Reviews*, 2021, 61(1): 80-115.
- [18] Lu X, Huang H W, Zhang X Y, et al. Novel light-driven and electro-driven polyethylene glycol/two-dimensional MXene form-stable phase change material with enhanced thermal conductivity and electrical conductivity for thermal energy storage[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177: 107372.
- [19] Chen B, Wang F, Li J Y, et al. Synthesis of eugenol bio-based reactive epoxy diluent and study on the curing kinetics and properties of the epoxy resin system [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019, 37(5): 500-508.
- [20] Woo J H, Kim N H, Kim S I, et al. Effects of the addition of boric acid on the physical properties of MXene/polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposite[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 199: 108205.
- [21] Sheng X X, Zhao Y F, Zhang L, et al. Properties of two-dimensional Ti_3C_2 MXene/thermoplastic polyurethane nanocomposites with effective reinforcement via melt blending[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181: 107710.
- [22] Shi Y Q, Liu C, Liu L, et al. Strengthening, toughening and thermally stable ultra-thin MXene nanosheets/polypropylene nanocomposites via nanoconfinement[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122267.
- [23] Gong K L, Zhou K Q, Qian X D, et al. MXene as emerging nanofillers for high-performance polymer composites: a review [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 217: 108867.
- [24] 朱善文, 陈帅杰, 王恩亮, 等. 聚磷酸铵/水性环氧形状记忆阻燃复合材料制备及其性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 41(6): 786-792.
- [25] Zhang X, Zhu C Y, Xu B, et al. Rapid, localized, and athermal shape memory performance triggered by photoswitchable glass transition temperature[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(49): 46212-46218.
- [26] Cui X H, Chen J W, Zhu Y T, et al. Natural sunlight-actuated shape memory materials with reversible shape change and self-healing abilities based on carbon nanotubes filled conductive polymer composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122823.
- [27] 吴杨龙, 董余兵, 傅雅琴. 光驱动型聚多巴胺/水性环氧形状记忆复合材料[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(2): 173-181.

(责任编辑:刘国金)