

http://pmse.scu.edu.cn

## 甲基丙烯酸锌增容补强的磁、热双响应形状记忆复合材料

李旭<sup>1,2</sup>, 陈嘉明<sup>1,2</sup>, 鞠长滨<sup>3</sup>, 康海澜<sup>1,2</sup>, 方庆红<sup>1,2</sup>, 戴舒笑<sup>1</sup>, 李龙<sup>1,2</sup>

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

3. 沈阳飞机工业(集团)有限公司, 辽宁 沈阳 110850)

**摘要:** 四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米粒子分散到聚合物基体中制备形状记忆复合材料时, 往往会受限于纳米粒子的团聚, 造成力学性能下降和加热速率降低。文中设计利用甲基丙烯酸锌(ZDMA)改性杜仲胶(EUG)/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料, 制得EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA磁、热双响应形状记忆复合材料。探究了ZDMA含量对EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料的力学性能、升温速率、磁响应形状回复率及 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子分散状态的影响。结果表明, 随着ZDMA含量的增加,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的团聚现象得到了明显改善; ZDMA具有补强作用, EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料的拉伸强度从16.7 MPa增加到23.5 MPa, 提高了40.7%; 动态力学热分析表明, EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料在3次循环下的形状固定率和形状回复率均在97%以上; 随着ZDMA含量的增加, EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料在交变磁场中升温速率提高, 可实现快速非接触式加热, 最短在27 s即可实现形状回复。

**关键词:** 甲基丙烯酸锌; 磁响应生热; 形状记忆; 四氧化三铁; 增容补强

**中图分类号:** TB34      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-7555(2025)02-0116-10

热响应型形状记忆聚合物是形状记忆聚合物中应用最广泛的一类<sup>[1,2]</sup>, 其形状回复需要在类似于烘箱或水浴的环境中完成, 易造成人体的烫伤及部分生物蛋白质的变性, 导致其在生物医学领域的发展和應用受到限制。磁响应形状记忆复合材料(Magnetic response shape memory composite, MSC)与热响应<sup>[3,4]</sup>、光响应<sup>[5]</sup>和溶剂响应<sup>[6]</sup>等形状记忆复合材料相比, 具有操作安全、可选择性加热、可编程、非接触驱动和温升可控等优势<sup>[7]</sup>。因此, MSC在智能生物医学领域显示出巨大的应用潜力<sup>[8,9]</sup>。

MSC通常是通过在基体中加入磁性纳米粒子(如 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[10]</sup>,  $\text{NdFeB}$ <sup>[11]</sup>等)来制备。在这些磁性纳米粒子中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 具有初始磁导率高、饱和磁化强度较大、生物相容性好等特点<sup>[12,13]</sup>, 是制备MSC最方便、应用最广泛的磁性纳米粒子<sup>[14]</sup>。韩雨霏<sup>[10]</sup>, Chen<sup>[13]</sup>, Gu<sup>[15]</sup>, Liu<sup>[16]</sup>等制备出了MSC, 并通过远程控制

在磁场中完成形状变换, 但由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米粒子的磁性, 使其在基体中更容易产生团聚和分布不均现象, 导致复合材料力学性能下降。为了解决 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 团聚造成MSC力学性能下降的问题, Chen<sup>[13]</sup>, Liu<sup>[16]</sup>等以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为磁性粒子, 甲基丙烯酸锌(ZDMA)为原位增强剂和增容剂制备了MSC。聚合的ZDMA(PZDMA)可以与橡胶基体接枝, 生成大量的 $\text{Zn}^{2+}$ , 由于 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的强相互作用, 接枝的PZDMA和 $\text{Zn}^{2+}$ 离子对改善了橡胶基体与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的相容性, 使 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 均匀分散以及PZDMA形成离子结构域, 为橡胶基体提供了显著的增强作用。Kang等<sup>[17]</sup>采用机械加工的方式将ZDMA引入杜仲胶(EUG), EUG与PZDMA之间的强界面相互作用导致EUG/ZDMA复合材料的力学性能有效改善。

本文将不同含量的ZDMA引入EUG基体中, 制备了具有磁、热双响应的形状记忆复合材料。探究

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0014

收稿日期: 2024-01-24

基金项目: 沈阳市自然科学基金专项(23-503-6-06); 辽宁省教育厅基本科研项目(JYTMS20231498)

通讯联系人: 李龙, 主要从事功能高分子材料研究, E-mail: lilong@syuct.edu.cn

了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子在EUG中的分散性以及EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA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EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料实现形状记忆功能的同时,提高了复合材料的力学性能、形状回复率及形状回复速度,降低了EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料的结晶熔融温度,复合材料具有非接触加热、响应快速的特点,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:数均分子量为 $1.9 \times 10^5$ ,山东贝隆杜仲生物工程有限公司;四氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>):20 nm, 99.5%,上海麦克林生化科技有限公司;甲基丙烯酸锌(ZDMA):95.0%,上海麦克林生化科技有限公司;过氧化二异丙苯(DCP):90%,国药化学试剂有限公司。

转矩流变仪:RM-200A型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;硫化曲线测试仪:GT-M2000-A型,中国台湾高铁科技股份有限公司;万能试验机:Instron 3365型,美国英斯特朗公司;扫描电子显微镜:SU8010N型,日本日立公司;DSC25型差示扫描量热仪、DMA850动态力学热分析仪:美国TA公司;感应加热设备:XJG-15KW型,鑫景智能科技有限公司;Ti400+红外热成像仪:美国Fluke公司。

### 1.2 实验过程

将转矩流变仪升温至80℃,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,再将转速提高到80 r/min进行密炼3 min,当扭矩平衡后将转速调节20 r/min并依次加入ZDMA, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和DCP,再以80 r/min混炼8~10 min后,取出混炼胶在室温静置24 h。使用2 mm模具在170℃,10

MPa的条件下硫化10~15 min,得到厚度为2 mm的EUG硫化胶片,在室温静置24 h后进行材料相关性测试,具体配方见Tab.1。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 交联密度测试:**采用平衡溶胀法(甲苯浸泡72 h)进行交联密度测试,并通过弗洛里-雷纳公式计算交联密度( $v_c$ ),

$$v_c = -\frac{\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2}{v_s(\sqrt[3]{v_2 - 0.5v_2})} \quad (1)$$

式中: $v_s$ 取 $106.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ;  $\chi$ 取0.36。橡胶体积分数( $v_2$ )按式(2)计算,

$$v_c = \frac{m_3 - m_1\phi}{(m_3 - m_1\phi) + (m_2 - m_3)\eta} \quad (2)$$

式中: $\phi$ ——填料的体积分数; $\eta$ ——EUG密度与甲苯密度的比值; $m_1$ ——浸泡后干燥样品的质量。

**1.3.2 形貌分析:**采用SEM观察样品淬断面粒子分散情况。

**1.3.3 力学性能测试:**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。

**1.3.4 热性能分析:**采用DSC对样品进行分析,在N<sub>2</sub>保护下,以10℃/min的速率从40℃升高至100℃,保温5 min,再降至-80℃,保温5 min,再升至100℃。

**1.3.5 形状记忆性能分析:**采用DMA对样品进行测试,以5℃/min的速率从-100℃升高至100℃,频率10 Hz。裁剪40 mm×10 mm复合材料样品,再将其放置在磁感应加热线圈固定位置样品台上,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。

采用动态力学热分析仪进行形状记忆性能测试。将试样于60℃恒温10 min以消除试样内部结

Tab. 1 Formulation of EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA composites

Sample	$m(\text{EUG})/\text{g}$	$m(\text{ZDMA})/\text{g}$	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/\text{g}$	$m(\text{DCP})/\text{g}$
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-0	100	0	20	2
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-5	100	5	20	2
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-10	100	10	20	2
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-15	100	15	20	2
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-20	100	20	20	2

晶。初始应变记为  $\varepsilon_0$ 。步骤1:对试样缓慢施加4 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  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,此时应变记为  $\varepsilon_{1-\text{load}}$ ;步骤3:恒温10 min 后以1 N/min 卸掉载荷,此时应变记为  $\varepsilon_{1-\text{fix}}$ ;步骤4:以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,恒温10 min。此时应变记为  $\varepsilon_1$ ;步骤5:将步骤1~步骤4 重复2次,并记录  $\varepsilon_{2-\text{load}}$ ,  $\varepsilon_{2-\text{fix}}$ ,  $\varepsilon_2$  和  $\varepsilon_{3-\text{load}}$ ,  $\varepsilon_{3-\text{fix}}$ ,  $\varepsilon_3$ 。

复合材料的形状固定率(SF)、形状回复率(SR)及永久变形(PD)按照式(3)~式(5)计算

$$SF = \frac{\varepsilon_{x-\text{fix}}}{\varepsilon_{x-\text{load}}} \quad (3)$$

$$SR = \frac{\varepsilon_{x-\text{fix}} - \varepsilon_x}{\varepsilon_{x-\text{load}} - \varepsilon_{x-1}} \quad (4)$$

$$PD = \varepsilon_3 - \varepsilon_0 \quad (5)$$

式中: $x$ ——实验的循环次数,取1,2,3。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性与交联密度

Fig.1 为 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料的硫化曲线和交联密度。从 Fig.1(a) 和 Tab.2 可以看出,随着 ZDMA 含量的增加,最佳硫化时间( $t_{c90}$ )减小,ZDMA 参与交联网络的形成,促进交联反应。结果表明,固

化时间从 498 s 减少到 251 s,随着 ZDMA 含量的增加,最大扭矩( $M_H$ )以及其与最小扭矩( $M_L$ )之差( $\Delta M$ )均增大。 $\Delta M$  与交联密度正相关,其增加归因于复合材料中总交联密度的增加和内部填料的增强。根据先前的研究<sup>[18-20]</sup>,ZDMA 颗粒会原位聚合成 PZDMA 颗粒,离子簇或离子聚集体,PZDMA-g-EUG (PZDMA 和 EUG 的接枝产物)等结构,通过 ZDMA, PZDMA 颗粒和 PZDMA-g-EUG 中的 Zn<sup>2+</sup> 电荷相互作用形成,其充当填料和聚合物之间的离子交联键,从而导致复合材料的总体交联密度增加。通过平衡溶胀实验进一步评价了 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料的交联密度,其交联密度示于 Fig.1(b) 中,可知交联密度随着 ZDMA 含量的增加而增加。这是由于 DCP 的添加量在所有 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料中是相同的,因此认为增加的交联密度归因于填料和聚合物之间形成离子交联键,可进一步限制橡胶高分子链的运动。

### 2.2 形貌分析

Fig.2 为不同 ZDMA 含量的 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料淬断面的 SEM 照片。从 Fig.2(a) 可以看出,未加入 ZDMA 的 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料中

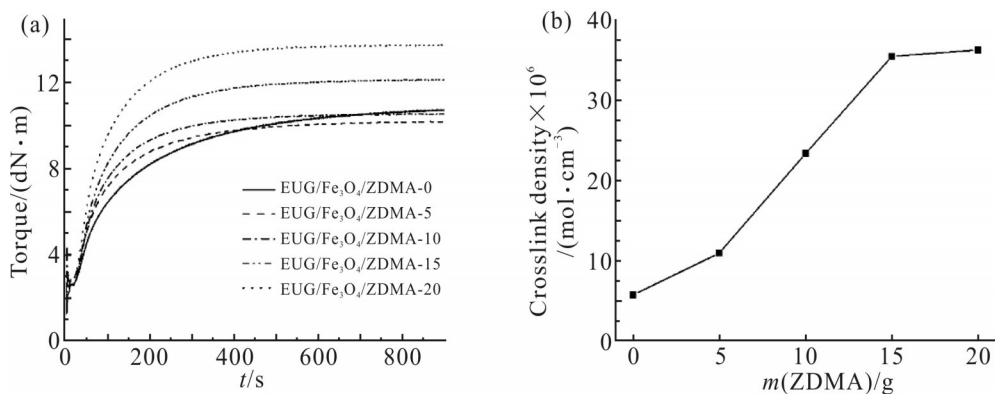


Fig. 1 (a) Curing curves and (b) crosslinking density of EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA composites

Tab. 2 Vulcanization characteristics of EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA composites

Sample	$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	$(M_H - M_L)/(\text{dN} \cdot \text{m})$	$t_{c10}/\text{s}$	$t_{c90}/\text{s}$
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-0	11.0	2.7	8.3	35	498
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-5	10.3	2.9	7.4	33	309
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-10	10.6	2.4	8.2	30	254
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-15	12.2	2.6	9.6	33	278
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-20	13.8	2.6	11.2	31	251

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子有明显团聚现象,在EUG基体中形成了尺寸不一的聚集体。在Fig.2(b~e)中,当加入ZDMA后, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子聚集体的尺寸减小,团聚现象明显减轻,在EUG基体中分散得更加均匀。这是由于PZDMA接枝到EUG分子链上,在硫化过程

中PZDMA产生了大量的甲基丙烯酸/ $\text{Zn}^{2+}$ 离子对, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子和 $\text{Zn}^{2+}$ 离子对之间的强烈相互作用导致 $\text{Zn}^{2+}$ 离子包裹了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子,限制了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的团聚。ZDMA对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的原位增容机理如图Fig.3所示。

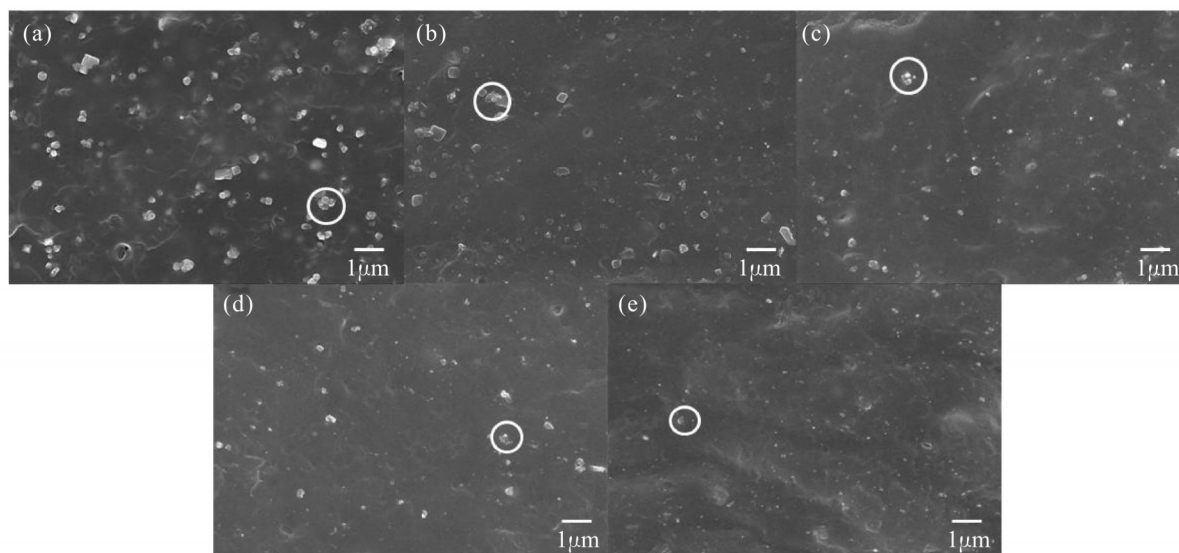


Fig. 2 SEM images of quenched section of EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA composite: (a) EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-0; (b) EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-5; (c) EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-10; (d) EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-15; (e) EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-20

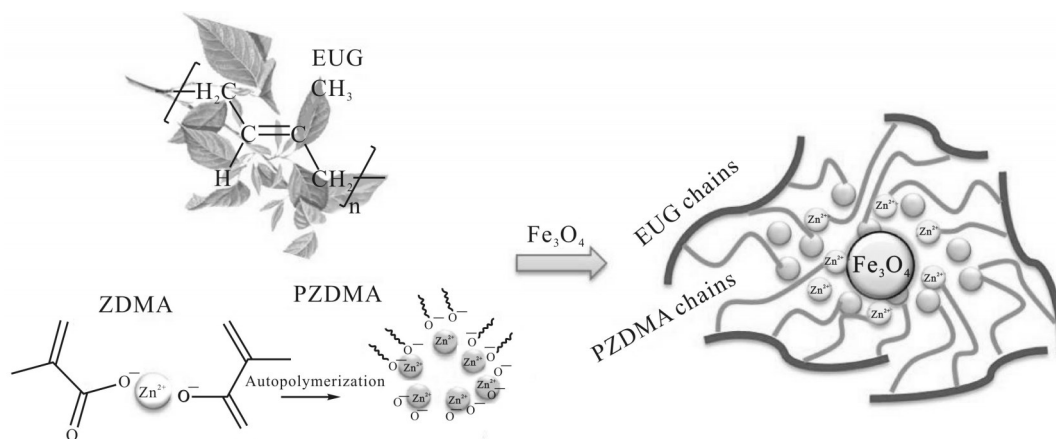


Fig. 3 Reaction mechanism of EUG,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and ZDMA

Tab. 3 Mechanical properties of EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA composites with different ZDMA contents

Sample	Stress/MPa	Strain/%	Crosslinking density $\times 10^6/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$
EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-0	16.7	305	5.7
EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-5	19.5	299	10.9
EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-10	20.9	292	23.3
EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-15	22.3	256	35.4
EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-20	23.5	241	36.2

### 2.3 力学性能分析

Fig.4为不同ZDMA含量的EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料的应力-应变曲线。从Fig.4可以看出,随着ZDMA含量的增加,EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料的拉伸强度明显提高。当ZDMA含量增加到20 g时,拉伸强度从16.7 MPa增加到23.5 MPa,提高了40.7%。一方面,由于Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的均匀分散,减少了EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料的应力集中,改善了复合材料的力学性能;另一方面,ZDMA,PZDMA颗粒和PZDMA-g-EUG中的Zn<sup>2+</sup>电荷相互作用形成离子团簇或离子聚集体,充当Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子与聚合物之间的离子交联键,从而使EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料的整体交联密度增加。此外,当EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料受到外部应力的作用,离子交联键会发生断裂和重塑,可以同时有效地吸收部分能量。随着交联密度的提高,EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料的断裂伸长率从305%减少到241%,这是由于随着ZDMA含量的增加,交联密度增加,限制了聚合物链的运动。

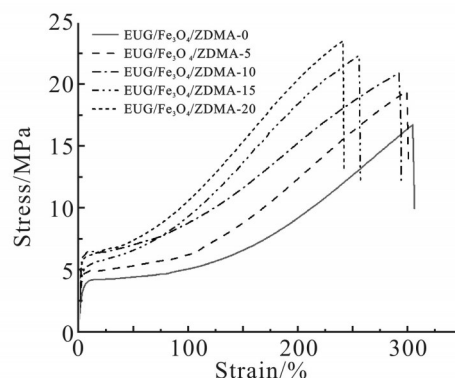


Fig. 4 Stress-strain curves of EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA composites

### 2.4 结晶性能分析

Fig.5为不同ZDMA含量的EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料DSC曲线。EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料的形状记忆行为是通过EUG基体的结晶和结晶熔融来实现的。从Fig.5(a)可以看出,随着ZDMA含量的增加,EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料的结晶温度( $T_c$ )从EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-0的14.3 °C下降到EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-20的12.6 °C。Tab.4为不同ZDMA含量的EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA复合材料的DSC数据。从Tab.4

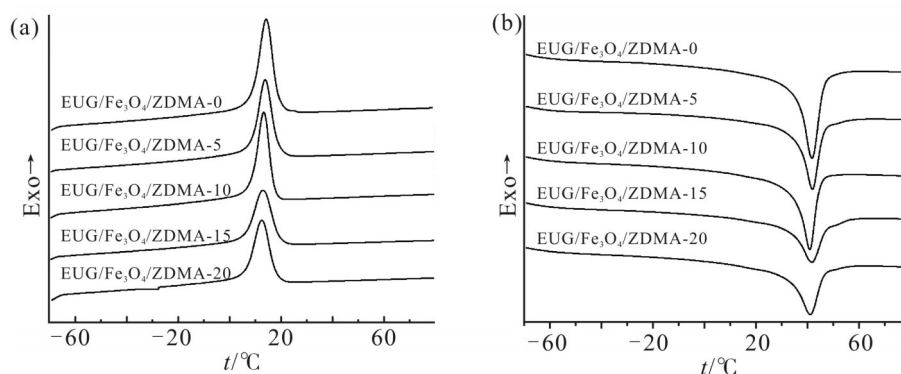


Fig. 5 DSC curves of EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA composites: (a) cooling; (b) heating

Tab. 4 DCS results of EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA composites with different ZDMA contents

Sample	Cooling		Heating		$X_c/\%$
	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	
EUG	16.9	50.4	43.5	50.7	27.2
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-0	14.3	41.9	41.6	42.3	22.7
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-5	14.0	37.5	41.8	35.9	19.3
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-10	13.4	34.0	40.7	32.6	17.5
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-15	13.1	31.0	41.6	29.8	15.9
EUG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZDMA-20	12.6	29.2	40.9	28.3	15.2

中可以看出,随着 ZDMA 含量的增加,EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料结晶度呈下降趋势。这是由于 ZDMA,PZDMA 颗粒和 PZDMA-g-EUG 中的 Zn<sup>2+</sup> 电荷相互作用形成离子团簇或离子聚集体会在原有交联网络基础上形成更加密集复杂的网络结构,就会影响 EUG 分子链的规整性和结晶过程中高分子链的运动,从而导致 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料结晶度和结晶温度的降低。

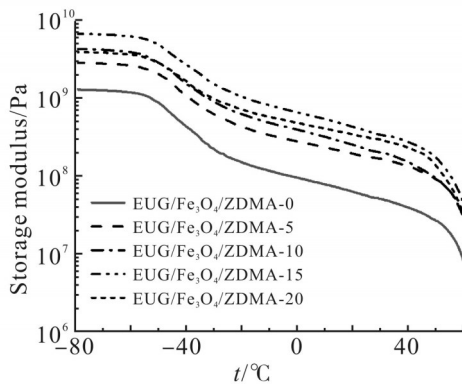


Fig. 6 Storage modulus curves of EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA composites

## 2.5 动态力学性能分析

Fig.6 为 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料的 DMA 曲线。从 Fig.6 可以看出,EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料在 -60 °C 左右和 40 °C 左右出现了 2 个明显转变,分别对应 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料的玻璃化转变温度和结晶熔融温度。在 -80 °C 时,EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-0 的储能模量为 5160 MPa,当添加 15 g 的 ZDMA 后,EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料的储能模量增加到了 5710 MPa。其原因是交联密度的增加,限制了 EUG 链段的运动,提高了交联网络的刚性,从而进一步提高了复合材料的储能模量。在 40 °C 时,

随着 ZDMA 含量的增加,储能模量增加,表明复合材料的弹性显著增强。弹性态的储能模量从 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-0 的 157 MPa 增加到 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-15 的 232 MPa,提高了 47.8%。储能模量的提高归因于 ZDMA,PZDMA 颗粒和 PZDMA-g-EUG 中的 Zn<sup>2+</sup> 电荷相互作用形成离子团簇或离子聚集体的增强。EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料是通过 EUG 的结晶和结晶熔融来实现形状记忆行为,因此其开关温度 ( $T_{sw}$ ) 是 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料的熔点 ( $T_m$ )。弹性状态下的储能模量较高,有利于形状回复。EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料在弹性状态下的高储能模量需要更多的变形能,当环境温度冷却到  $T_m$  以下时,这些变形能随着弹性熵的损失而被储存起来。因此,当加热到  $T_m$  以上时,EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料具有更大的回复应力以回复到原始形状,从而使其形状回复速度更快,这将更有利于在某些约束环境下的应用。

## 2.6 热驱动形状记忆性能分析

本文利用 DMA 对不同 ZDMA 含量的 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料的形状记忆性能进行表征。Fig.7(a) 和 Fig.7 (b) 分别为 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-0 和 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-10 的循环热机械曲线。从 DSC 测试结果确定 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-10 复合材料结晶熔融温度为 40.7 °C,设置实验温度为 60 °C(根据 DSC 曲线可知,在 60 °C 时 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-10 复合材料的结晶完全消失,测试需要在结晶消失时进行,因此设置试验温度为 60 °C)。从 Fig.7 可以看出,在 60 °C 时施加外力,材料被拉伸产生形变,降温至 -10 °C 时,将施加的外力撤出,EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/

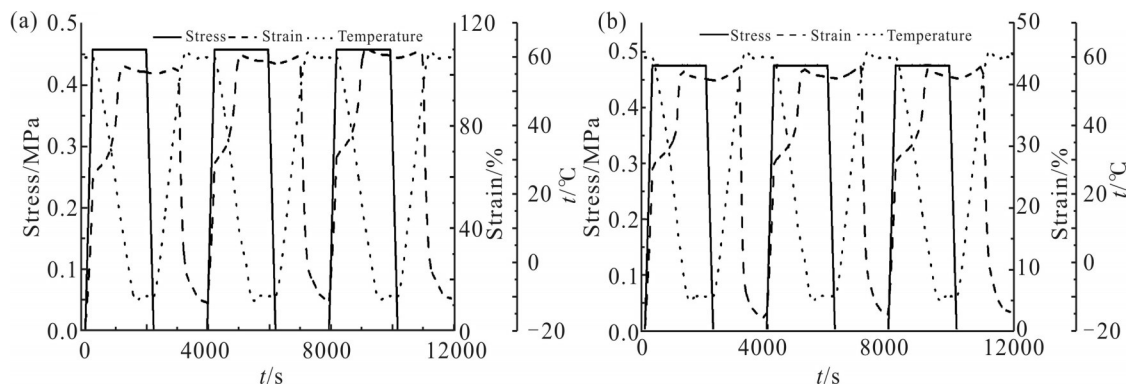


Fig. 7 Cyclic thermo-mechanical curves of EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA composites: (a) EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-0; (b) EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-10

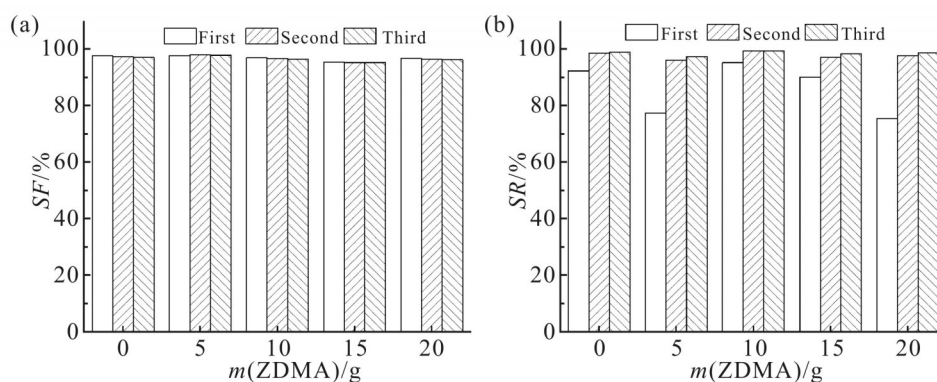


Fig. 8 (a) Shape fixation rate (*SF*) and (b) shape recovery rate (*SR*) of EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA composites

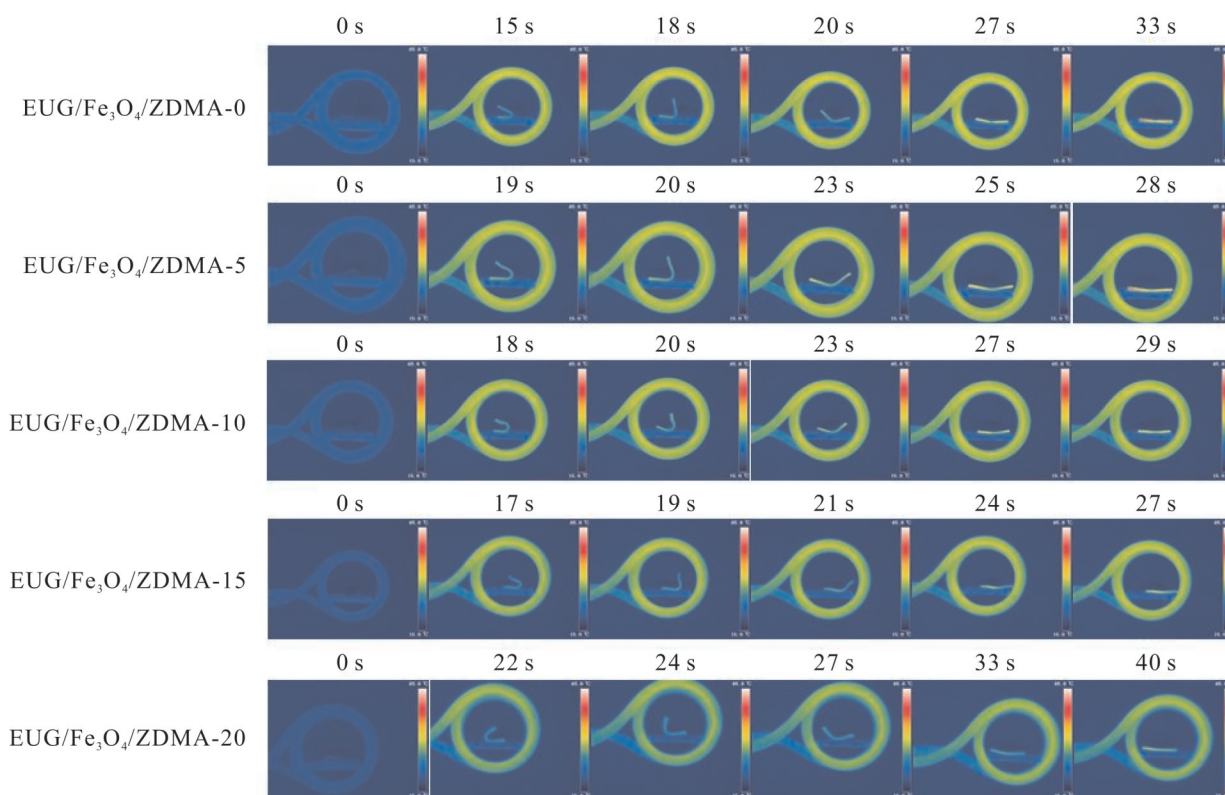


Fig. 9 Shape recovery process of EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA composites spline in alternating magnetic field

ZDMA-10 复合材料形状被固定,在未施加外力条件下进一步升温,当温度上升至 51.5 °C 以上时,复合材料逐渐向其初始形状回复。经计算 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-10 复合材料的永久变形为 3.5%,相比于 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA-0 的永久变形 8.03%,证明 ZDMA 的加入有利于提高 EUG 基体的回复性能。

Fig.8 为不同 ZDMA 含量 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料的形状固定率与形状回复率的变化趋势,由热机械测试中 3 次循环曲线计算获得。从 Fig.8(a)可

知,EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料经过 3 次循环后的形状固定率(*SF*)均在 97% 以上,并随 ZDMA 含量的增加而略有下降。EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料的 *SF* 降低是由于 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料在弹性状态下有高的储存模量,高储存模量的 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料需要更多的能量来进行变形,并且在冷却时随着弹性熵的损失而储存更多的能量。因此,在弹性状态下,高储存模量的 EUG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZDMA 复合材料更容易回复到原来的形状,从而导致较低的

SF。由Fig.8(b)可知,形状回复率(SR)随着循环次数的增加而增加,这是由于聚ZDMA和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子在聚合物基体中重新排列,聚合物链与聚ZDMA和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子之间的滑动减少。经过3次循环后,EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料的SF和SR值都接近98%,显示出优异的形状记忆性能。

### 2.7 磁响应形状记忆性能分析

EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料在交变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,其形状回复过程通过Ti400+红外热成像仪记录。如Fig.9所示,在交变磁场的作用下,EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-0,5,10,15,20复合材料分别在33 s,28 s,29 s,27 s和40 s完成形状回复。EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料在交变磁场中的形状回复通过结晶熔融完成,其回复速率主要受EUG结晶区加热速率的影响。一方面,在交变磁场中, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子作为生热单元,其分散越均匀、粒径分散越小,使产生的热量传导至结晶区的路径越短,有利于加快形状回复行为的触发并提升回复速率。另一方面,PZDMA产生的 $\text{Zn}^{2+}$ 离子与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相互作用,会在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子外部形成壳层结构,如Fig.3所示,过厚的壳层会阻碍热量传导。因此,当ZDMA添加量增加,EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-5,10,15等复合材料完成形状回复的时间逐渐缩短,但当ZDMA添加量达到20 g时,壳层对热量传导的阻碍效果更明显,因此,EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-20复合材料形状回复时间最长。

## 3 结论

以EUG为基体, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为交变磁场下的热源,ZDMA为原位补强剂和增容剂,制备了具有磁、热双响应的形状记忆复合材料。结果表明,随着ZDMA含量的增加,EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料的弹性模量、交联密度和储能模量都有明显的上升,说明在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子和EUG之间存在由ZDMA,PZDMA和PZDMA-g-EUG构建的离子交联网络。这种离子交联网络与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子之间的强烈相互作用,减小了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子聚集体的尺寸,避免了EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料产生应力集中现象。通过DMA和感应加热设备,验证了EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料的磁、热双响应形状回复过程,3次循环后

EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA复合材料热响应的SF和SR均在97%以上,并且EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA-15复合材料在交变磁场中仅需27 s即可实现形状的完全回复,这种特性使其在变形天线、机械手、数字逻辑电路和小型机器人等领域具有广泛的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Jia J, Wang J, Wang Y. Shape memory polymer-based thermal-responsive circuit switches[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11: 6276-6289.
- [2] Sloutski A, Cohn D. Reverse thermo-responsive biodegradable shape memory- displaying polymers[J]. *Polymer*, 2023, 267: 125640.
- [3] 杨丽华, 郑宇, 沈佳斌, 等. 环保型增塑聚氯乙烯的热响应形状记忆性能与机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(3): 48-55.  
Yang L H, Zheng Y, Sheng J B, *et al.* Thermal-responsive shape-memory effect and mechanism of the environment- friendly plasticized poly(vinyl chloride)[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(3): 48-55.
- [4] 王彦, 高晗, 夏琳, 等. 杜仲胶/聚丁烯-1形状记忆复合材料的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(8): 118-124.  
Wang Y, Gao H, Xia L, *et al.* Fabrication and properties of *Eucommia ulmoides* Gum/polybutene- 1 shape memory composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(8): 118-124.
- [5] 李佩杰, 万里鹰. 可自愈合的紫外光响应形状记忆聚氨酯的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(5): 93-101.  
Li P J, Wan L Y. Preparation and properties of UV light-trigger deformation shape memory polyurethane with self- healing[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(5): 93-101.
- [6] Basak S, Bandyopadhyay A. Solvent responsive shape memory polymers- evolution, current status, and future outlook[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2021, 222: 2100195.
- [7] 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.
- [8] Sarwan T, Kumar P, Choonara Y E, *et al.* Hybrid thermo-responsive polymer systems and their biomedical applications[J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7: 73.
- [9] Vanparijs N, Nuhn L, De Geest B G. Transiently thermoresponsive polymers and their applications in biomedicine[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46: 1193-1239.
- [10] 韩雨霏, 李旭, 康海澜, 等. 磁、热双重响应的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /EUG形状记忆复合材料的制备及性能[J]. *精细化工*, 2022, 39(12): 2424-2430.
- Han Y F, Li X, Kang H L, *et al.* Preparation and properties of shape memory  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /EUG composites with magnetic and thermal dual response[J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(12): 2424-2430.
- [11] 圣宇, 欧兴成, 黄嘉琪, 等. 3D打印磁控柔性抓手[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(5): 2670-2679.
- Sheng Y, Ou X C, Huang J Q, *et al.* 3D printing magnetic soft gripper[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(5): 2670-2679.
- [12] Kolhatkar A G, Chen Y T, Chinwangso P, *et al.* Magnetic sensing potential of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocubes exceeds that of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanospheres [J]. *ACS Omega*, 2017, 2: 8010-8019.
- [13] Chen Y K, Huang X H, Gong Z, *et al.* Fabrication of high performance magnetic rubber from NBR and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  via in situ compatibilization with zinc dimethacrylate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56: 183-190.
- [14] 韩志鹏, 赵军, 王天娇, 等. 磁响应形状记忆复合材料的研究现状及应用进展[J]. *高分子通报*, 2022(6): 1-12.
- Han Z P, Zhao J, Wang T J, *et al.* Research status and application progress of magnetically responsive shape memory polymer composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2022(6): 1-12.
- [15] Gu S Y, Chang K, Jin S P. A dual-induced self-expandable stent based on biodegradable shape memory polyurethane nanocomposites (PCLAU/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) triggered around body temperature[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135: 45686.
- [16] Liu C, Huang J R, Yuan D S, *et al.* Design of a high-strength XSBR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA shape-memory composite with dual responses[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57: 14527-14534.
- [17] 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: 49133.
- [18] Xia L, Meng J F, Ma Y, *et al.* Facile fabrication of eucommia rubber composites with high shape memory performance[J]. *Polymers*, 2021, 13: 3479.
- [19] Chen Y K, Xu C H. Crosslink network evolution of nature rubber/zinc dimethacrylate composite during peroxide vulcanization[J]. *Polymer Composites*, 2011, 32: 1505-1514.
- [20] Nomura A, Takano J, Toyoda A, *et al.* Structural analysis of high strength HNBR/ZDMA composites[J]. *Gomu*, 1993, 66: 830-838.

## Magnetic and Thermal Dual Response Shape Memory Composite with Zinc Methacrylate Capacity Enhancement and Reinforcement

Xu Li<sup>1,2</sup>, Jiaming Chen<sup>1,2</sup>, Changbin Ju<sup>3</sup>, Hailan Kang<sup>1,2</sup>, Qinghong Fang<sup>1,2</sup>, Shuxiao Dai<sup>1</sup>, Long Li<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Key Laboratory for Rubber Elastomer of Liaoning, Shenyang 110142, China; 3. Shenyang Aircraft Industry (Group) Limited Company, Shenyang 110850, China)

**ABSTRACT:** In the preparation of shape memory composites, the dispersion of ferric oxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles within the polymer matrix is crucial. However, the agglomeration of nanoparticles can often occur, leading to a decrease in mechanical properties and heating rate. This paper focused on modifying *Eucommia ulmoides* gum (EUG)/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  composites with zinc methacrylate (ZDMA) to create EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA magnetic and thermal dual response shape memory composites. The effects of varying ZDMA content on the mechanical properties, heating rate, magnetic response shape recovery rate and dispersion state of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles of EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA composites were investigated. The results indicate that the agglomeration of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles significantly improves with increasing ZDMA content. The tensile strength of the EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA composite is increased from 16.7 MPa to 23.5 MPa, with a notable 40.7% increase observed in the EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA composite. DMA testing demonstrates that the shape fixation rate and shape recovery rate of EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA composites are above 97% over three cycles. As the increase of ZDMA content, the heating rate of EUG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZDMA composite material in the alternating magnetic field increases, allowing for fast non-contact heating, and achieving shape recovery in as little as 27 s.

**Keywords:** zinc methacrylate; magnetic response heat generation; shape memory;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; enhance capacity and strengthen