

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.007

含脲键聚己内酯型形状记忆聚氨酯的制备及性能

于佳宏,冯姝淇,王成坚,张彦飞

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要: 形状记忆材料可响应外界刺激进行变形与恢复,用作智能型芯模具能解决高精密树脂基构件成型后的脱模困难问题。聚己内酯(PCL)是一种柔顺性好和可加工性高的半结晶性聚酯,可用于制备形状记忆材料。本文采用预聚法,引入含胺基的二乙醇胺(DEA),与PCL、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、新戊二醇(NPG)和季戊四醇(PER)共同合成了一系列含脲键的交联网状拓扑结构形状记忆聚氨酯(SMPU)。通过傅里叶变换红外光谱分析、X射线衍射分析、差示扫描量热分析、热重分析、力学性能分析和形状记忆性能分析表征所制备的SMPU。分析结果表明,含脲键SMPU被成功合成,与不含脲键的SMPU相比,其结晶性能降低,但在一定扩链剂含量下热稳定性提高;含脲键SMPU拉伸屈服强度均高于5.38 MPa,断裂伸长率均高于870%,展现出优异的力学性能;形状固定率和形状恢复率均高于90%,形状记忆恢复时间未高于160 s,具有优异形状记忆性能。其中,当PCL与NPG和DEA组成的扩链剂物质的量比为6:1时,SMPU兼具优异的力学性能和形状记忆性能,其拉伸屈服强度为7.24 MPa,断裂伸长率为1 326%,形状记忆转变温度为49.8 °C,形状固定率为99.4%,形状恢复率为98.9%,形状记忆恢复时间为103 s,可广泛应用于智能型芯领域。

关键词: 聚己内酯;扩链剂;聚氨酯;形状记忆聚合物;微相分离;脲键

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0060-07

Preparation and properties of polycaprolactone-based shape memory polyurethane containing urea bonds

YU Jiahong, FENG Shuqi, WANG Chengjian, ZHANG Yanfei

(College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Shape memory materials can deform and recover in response to external stimuli, which is used as intelligent core moulds to solve the ejection difficulty of high-precision resin-based components after molding. Polycaprolactone (PCL) is a semi-crystalline polyester with good flexibility and high processability, which can be used to prepare shape memory materials. In this paper, introducing diethanolamine (DEA) containing amine groups, a series of cross-linked network topological shape-memory polyurethanes (SMPU) with urea bonds were synthesized with PCL, hexamethylene diisocyanate (HDI), neopentylene glycol (NPG) and pentaerythritol (PER) by prepolymerization method. The SMPU were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy analysis, X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry analysis, thermogravimetric analysis, mechanical property analysis and shape memory performance analysis. The analysis results show that the SMPU with urea bonds are successfully synthesized, compared with SMPU without urea bonds, the crystallinity is decreased, but the thermal stability is improved at a certain content of chain extender. The tensile yield strengths and elongations at break of the SMPU with urea bonds are higher than 5.38 MPa and 870%, showing excellent mechanical properties. The shape fixation rates and shape recovery rates are higher than 90%, and the shape memory recovery time is not more than 160 s, which has excellent shape memory performances. When the molar ratio of PCL to the chain extender composed of NPG and DEA is 6:1, SMPU has excellent mechanical properties and shape memory performances, with a tensile yield strength of 7.24 MPa, an elongation at break of 1 326%, a shape memory transition temperature of 49.8 °C, a shape fixation rate of 99.4%, a shape recovery rate of 98.9%, and a shape memory recovery time of 103 s. It can be widely used in intelligent core materials.

Keywords: polycaprolactone; chain extender; polyurethane; shape memory polymer; microphase separation; urea bond

通信作者: 张彦飞,博士,硕士生导师,主要研究方向为高性能复合材料

收稿日期: 2026-03-10

引用格式: 于佳宏,冯姝淇,王成坚,等.含脲键聚己内酯型形状记忆聚氨酯的制备及性能[J].工程塑料应用,2026,54(5):60-66.

YU Jiahong, FENG Shuqi, WANG Chengjian, et al. Preparation and properties of polycaprolactone-based shape memory polyurethane containing urea bonds[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 60-66.

智能材料飞速发展,形状记忆材料凭借其多样的刺激响应特性,已被广泛应用于航空航天、自适应机器人、生物医学,以及自修复工程结构等多个前沿领域^[1-4]。然而,众多领域中的复杂精密构件在成型过程中往往面临“成型容易,脱模困难”的问题,形状记忆型芯材料(或称智能型芯材料)凭借其对外界刺激可实现可控变形与精准恢复能力的独特优势,可用作智能型芯模具,为工业生产中获得高精度树脂基构件提供有效解决途径。相较于形状记忆合金和形状记忆陶瓷两类材料,形状记忆聚合物(SMP)不仅材料种类丰富,驱动方式多样(热^[5]、光^[6]、电^[7-8]、磁^[9]、溶剂^[10]等),且加工性好、质量轻、成本低,是形状记忆型芯材料的最佳选择。

SMP的形状记忆效应源于材料内部“固定相”与“可逆相”的共同作用:固定相通常为小分子硬段,负责维持材料的永久形状;可逆相通常为大分子软段,在温度刺激下发生相转变,实现临时形状的固定与恢复^[11-12]。热致型SMP在达到形状记忆转变温度(T_{trans})时触发形状记忆效应,通常玻璃化转变温度(T_g)和熔融温度(T_m)均可作为 T_{trans} ^[13]。在众多SMP中,由异氰酸酯(—NCO)和扩链剂形成硬段,多元醇组成软段的聚氨酯以其可设计的分子结构与清晰的微相分离结构成为热致型SMP的首要选择,即形状记忆聚氨酯(SMPU)^[14]。

聚己内酯(PCL)是一种由 ε -己内酯经过开环聚合反应制备得到的半结晶性聚酯,具有明确的 T_m ,以及良好的柔顺性和可加工性,是制备SMPU的理想软段材料^[15-16]。然而,线型PCL在温度升高后熔融为液体,不具备形状记忆性能,通常需要进行改性以实现良好的形状记忆效应。Hoseinzadeh等^[17]通过调控PCL和聚乙二醇的质量比合成了双响应型SMPU,具有较高的形状固定比与恢复率,但其拉伸强度仅为5.8~11.2 MPa,断裂伸长率仅为130%~350%,力学性能仍较低;Muscas等^[18]采用一锅法合成了热致型形状记忆超分子PCL型聚氨酯,表现出较好的形状记忆能力,但其断裂伸长率低于800%。因此,用不同改性方法制备PCL型SMPU,在使其具有良好形状记忆能力的同时,提高其力学性能是需要解决的问题。

随着化学改性研究的不断深入,学者研究了不同扩链剂改性PCL型SMPU。传统PCL型SMPU常采用醇类扩链剂构建氨基甲酸酯硬段,Li等^[19]以

三羟甲基丙烷、2,2-二羟甲基丙酸和二异氰酸酯为原料,采用两步法合成二醇扩链剂进而制备了PCL型SMPU,具有较为优异的形状记忆性能;Luo等^[20]采用PCL、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和三种平面环状醇类扩链剂制备了高度交联的PCL型SMPU,表现出稳定的形状记忆性能。然而,单一醇类扩链剂仅形成氨基甲酸酯键,硬段间氢键作用力较弱。通过胺基与—NCO反应引入脲键,脲键可增强氢键相互作用,提高硬段间相互作用以提高力学性能,该策略在弹性体改性领域应用广泛^[21-22]。二乙醇胺(DEA)是一种醇胺类扩链剂,同时含有—OH和—NH—,可同时形成氨基甲酸酯键和脲键,且分子结构对称,反应活性适中,有望将其引入PCL型SMPU体系中^[23],与同样具有对称结构的醇类扩链剂新戊二醇(NPG)共同作为扩链剂。优化PCL与扩链剂原料配比,使材料在保持形状记忆性能的同时提升力学性能,以扩展其在型芯材料中的应用。

基于此,笔者采用预聚法,以PCL、HDI、NPG、DEA和季戊四醇(PER)为原材料,合成了交联网状拓扑结构SMPU,通过调控软段(PCL)与由NPG和DEA组成的共扩链剂(K)的物质的量比,制备了一系列含脲键PCL型SMPU,探究了引入脲键和PCL与K物质的量比变化对SMPU结构、热性能、力学性能及形状记忆性能的影响。通过以上方法制备兼具优异力学性能和形状记忆性能的PCL型SMPU,以扩展其在智能型芯材料中的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCL:数均分子量(M_n) $\approx$ 3 000,上海笛柏生物科技有限公司;

HDI:纯度99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

NPG:分子量为104.15,纯度99.5%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

DEA:分子量为105.15,纯度98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

PER:纯度99%,天津市致远化学试剂有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL):纯度100%,上海阿拉丁生物科技股份有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):纯度 $\geq$ 99.8%,上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

磁力搅拌油浴锅:DF-101S,杭州瑞佳精密科学仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-6050,杭州瑞佳精密科学仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS 10,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:Rigaku Smartlab,日本 Rigaku 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Mettler DSC3,瑞士梅特勒托利多集团;

热重(TG)分析仪:Mettler TG2,瑞士梅特勒托利多集团;

万能力学试验机:AL-7000M,东莞高铁检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

PCL 型 SMPU 的合成路线和分子结构如图 1 所示。制备流程如下:将预先称量好的 PCL 于

100 °C 下真空干燥 2 h;在 500 mL 反应釜中依次加入溶有 PCL 的 DMAc 溶液、HDI 溶液和 DBTDL 溶液,并在 70 °C 下磁力搅拌反应 1 h;接着将溶有扩链剂 NPG 的 DMAc 溶液加入反应容器中磁力搅拌 15 min,再加入溶有扩链剂 DEA 的 DMAc 溶液搅拌 10 min;最后加入溶有交联剂 PER 的 DMAc 溶液,磁力搅拌充分混合均匀后用注射器将所得混合物注入已经预热好的聚四氟乙烯模具中。混合物在 80 °C、氮气氛围烘箱中缓慢挥发 DMAc 溶液,固化 20 h 得到 PCL 型 SMPU。DBTDL 的用量是总反应物质量的 0.01%。将 PCL 链段与共扩链剂 K(含有 NPG 和 DEA,两者物质的量比为 3:2,保证 NPG 扩链位点与 DEA 扩链位点数量相等)物质的量比的值定义为 x ,依次为 10、6、4、3、2.5,分别命名为 SMPU-K10、SMPU-K6、SMPU-K4、SMPU-K3、SMPU-K2.5,即 SMPU-K x ,未添加 DEA 的样品 PCL 与 NPG 物质的量比为 10:1,命名为 SMPU-N10。具体用量见表 1。

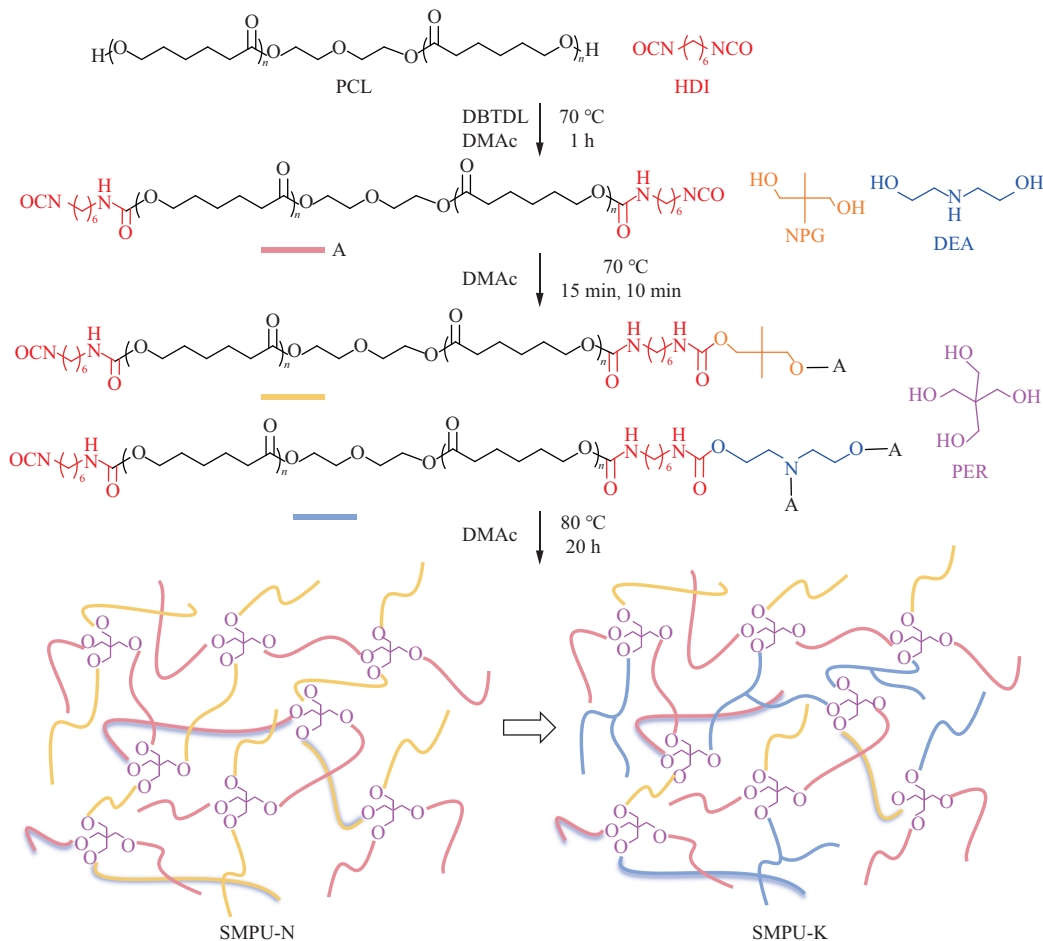


图1 PCL 型 SMPU 的合成路线及分子结构示意图

Fig. 1 Synthesis route and molecular structure schematic diagram of PCL-type SMPU

表1 PCL型SMPU试样的原材料用量

Tab. 1 Raw material usage for PCL-type SMPU sample

SMPU	PCL mass/g	HDI mass/ g	NPG mass/ g	DEA mass/ g	PER mass/ g	DBTDL content/%
SMPU-N10	30	3.36	0.10	—	0.61	0.01
SMPU-K10	30	3.36	0.06	0.04	0.60	0.01
SMPU-K6	30	3.36	0.10	0.07	0.54	0.01
SMPU-K4	30	3.36	0.16	0.11	0.48	0.01
SMPU-K3	30	3.36	0.21	0.14	0.41	0.01
SMPU-K2.5	30	3.36	0.25	0.17	0.35	0.01

Note: DBTDL content is percentage of total reactant mass.

1.4 测试与表征

1.4.1 结构表征

FTIR表征:裁剪一小块样品与KBr粉末混合,质量比为1:100,研磨,压片,测试得到样品数据。扫描波长范围为500~4 000 cm^{-1} ,测试前,将KBr药品预先干燥研磨成粉末备用,扫描空气背景去除干扰。

XRD表征:扫描角度为5°~80°,扫描速度为10°/min。测试前将PCL样品研磨成粉末烘干后备用,聚合物样条裁剪为4 mm×4 mm×2 mm的块状,用其光滑面测试。

1.4.2 热性能测试

DSC测试:在氮气氛围下,将样品从室温加热至150 °C并在此温度下保持10 min,以消除热历史,再冷却至-80 °C,保温5 min,最后升温至150 °C,升降温速率均为10 °C/min。

TG测试:在50 mL/min的氮气气氛下,设置升温速率为10 °C/min,将样品从30 °C加热至600 °C,并记录升温过程中的TG数据。

1.4.3 力学性能测试

在万能力学试验机上进行测试,将拉伸样条置于拉伸夹具上,设置拉伸速率为50 mm/min,伸长直至断裂,得到应力-应变曲线。样品尺寸为GB/T 528-2009中I型样条。

1.4.4 形状记忆性能测试

形状记忆性能测试采用折叠-展开方式,如图2所示。将聚合物样条置于已升温至 T_{trans} 以上的烘箱中加热,施加外力将样条围绕直径为15 mm的铁棒折叠为“U”型,固定初始角度为180°,在固定外力下置于0 °C的冰水中冷却以固定形状,撤去外力后得到临时形状,记录固定角 θ_f ,接着将样条再次置于已升温至 T_{trans} 以上的烘箱中,待样条恢复稳定后记录回复角 θ_r 。式(1)和式(2)分别为形状固定率 R_f 与形状恢复率 R_r 的计算方法。

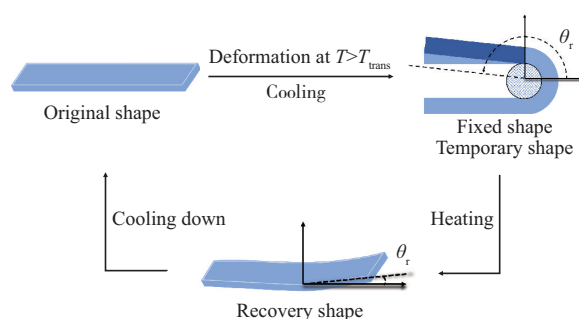


图2 形状记忆性能测试中折叠-展开方式示意图

Fig. 2 Schematic diagram of folding-unfolding method in shape memory performance test

$$R_f = \frac{\theta_f}{180^\circ} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = \frac{180^\circ - \theta_r}{180^\circ} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图3为SMPU的FTIR谱图。由图3可见,3 440 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰归属于—OH的伸缩振动及氨基甲酸酯基团(—NH—CO—O—)和脲基(—NH—CO—NH—)中—NH的伸缩振动;2 925 cm^{-1} 和2 850 cm^{-1} 处吸收峰分别对应于—CH(—CH₂和—CH₃)的伸缩振动;1 600~1 730 cm^{-1} 处吸收峰对应于氨基甲酸酯基团和强氢键结合的脲基中的C=O键的伸缩振动,与SMPU-N10对比,通过DEA引入脲键,链段间氢键密度提高,SMPU-Kx曲线此处吸收峰明显增强。1 351 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应C—N键的伸缩振动;1 094 cm^{-1} 处的特征吸收峰属于C—C的伸缩振动;1 047 cm^{-1} 处属于C—O—C的伸缩振动吸收峰。图中2 270 cm^{-1} 处属于—NCO基团的吸收峰消失,表明异氰酸酯反应完全^[24-25]。以上所有吸收峰位置分析表明SMPU被成功合成。

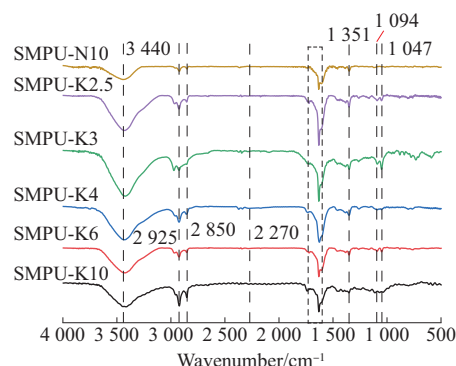


图3 SMPU的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of SMPU

2.2 结晶性能分析

图4为PCL和SMPU的XRD谱图。PCL晶体曲线在 21.4° 、 22.0° 和 23.8° 附近出现典型衍射峰,分别为正交晶系的(110)、(111)和(200)晶面。SMPU-Kx和SMPU-N10均表现出相似的衍射峰。这表明所制备的SMPU-Kx中也存在与PCL相同的晶体结构。然而,对比PCL,SMPU-Kx和SMPU-N10表现出较弱的衍射峰,表明SMPU中硬段破坏了PCL链的规整性,材料中同时存在PCL软段的结晶微区和硬段的非晶区域,形成了微相分离结构。与SMPU-N10相比,SMPU-Kx衍射峰强度均较低,表明通过DEA引入脲键,增大了氢键密度,氢键相互作用提高了物理交联密度,PCL链段受到束缚,规整性破坏加重。且随着PCL含量的降低,K组分含量的增加,衍射峰强度呈现逐渐降低趋势,其软段结晶度表现为降低。

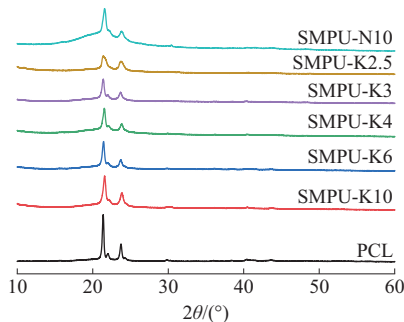


图4 PCL和SMPU的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of PCL and SMPU

2.3 热性能分析

图5为PCL和SMPU的DSC升温曲线图。由图5可见,PCL的升温曲线在 51°C 附近的尖锐吸热峰为PCL熔融吸热峰。所有SMPU在 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 内吸热峰平缓,表明软段(PCL链段)结晶部分的熔融吸热能力降低,结晶能力变弱。SMPU-Kx系列与SMPU-N10相比,其熔融吸热峰较为平缓,且随着PCL链段含量减少,扩链剂K组分含量的增加,SMPU-Kx的熔融吸热峰逐渐平缓,熔融吸热峰对应温度先升高后降低,但均高于SMPU-N10的熔融吸热峰对应温度。由此可知,通过DEA引入脲键,形成高密度氢键,氢键间相互作用提高了物理交联密度,使PCL链段运动受束缚,SMPU的结晶能力降低,且其熔融峰对应温度相对于纯PCL的温度降低程度减小,表现为SMPU-Kx的PCL熔融吸热峰对应温度高于不含脲键的SMPU。SMPU-K10至SMPU-K2.5的熔融峰对应温度依次为 49.2°C 、 49.8°C 、 51.5°C 、 50.7°C 、

50.0°C 、SMPU-N10的为 47.5°C ,以SMPU的熔融峰对应温度作为其 T_{trans} 。结合形状记忆机理,以SMPU-K10为例,当温度高于 49.2°C 时,聚合物中PCL链段开始熔融,施加外力可使聚合物变形,冷却后聚合物中PCL链段恢复为半结晶状态,临时形状得到固定,再次置于 49.2°C 以上环境中,聚合物中PCL链段重新恢复运动能力,形状得以恢复。

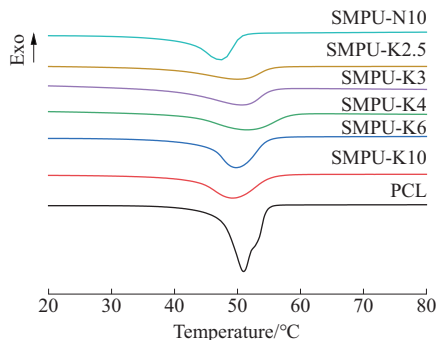


图5 PCL和SMPU的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of PCL and SMPU

图6为SMPU的TG曲线,结合表2中SMPU的热性能数据可知,所有样品在 250°C 以内无明显失重,具有一定的初始热稳定性, 250°C 后进入快速热分解阶段,氨基甲酸酯键、脲键、PCL分子链相应分解。对比样品SMPU-K10与SMPU-N10,SMPU-K10的质量损失5%时对应温度($T_{5\%}$)、质量损失10%

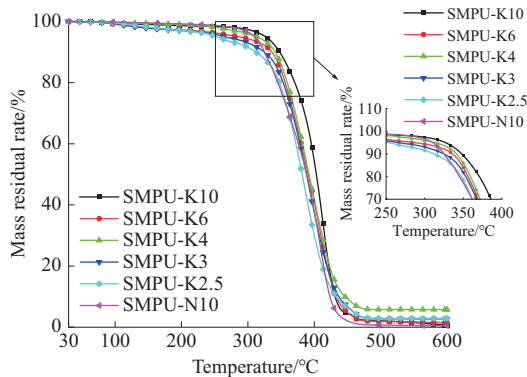


图6 SMPU的TG曲线

Fig. 6 TG curves of SMPU

表2 SMPU的热性能数据

Tab. 2 Thermal performance data of SMPU

Items	SMPU-K10	SMPU-K6	SMPU-K4	SMPU-K3	SMPU-K2.5	SMPU-N10
Peak endothermic temperature/ $^{\circ}\text{C}$	49.2	49.8	51.5	50.7	50.0	47.5
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	326.7	286.7	313.7	265.0	252.8	301.0
$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	347.8	335.7	341.0	324.8	311.5	329.5
$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	413.2	410.3	408.5	391.2	386.0	404.0

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; $T_{10\%}$ is temperature at 10% mass loss; T_{max} is temperature at maximum decomposition rate.

时对应温度($T_{10\%}$)和最大分解速率对应温度($T_{\max}$)均显著高于 SMPU-N10,说明通过 DEA 引入脲键可增强 SMPU 的热稳定性。硬段微区的脲键形成高密度氢键进一步增强了硬段分子链间的氢键作用力,促进硬段微区有序聚集,使其分解所需温度提高。随着 PCL 含量降低,K 组分含量的增加,SMPU-Kx 的 $T_{5\%}$ 从 326.7 °C 降至 252.8 °C, $T_{10\%}$ 从 347.8 °C 降至 311.5 °C, $T_{\max}$ 从 413.2 °C 降至 386.0 °C。扩链剂含量增加,硬段微区的规整性被破坏,分子链可断裂键占比增多,样品受热更易分解。根据对 SMPU-Kx 和 SMPU-N10 的 TG 分析了解到所制备的 SMPU 可在 250 °C 下稳定使用,且具有较好的高温热稳定性。

2.4 力学性能分析

图7为 SMPU 的拉伸应力-应变曲线。由图7可知,SMPU 曲线均表现出屈服点和应力软化,呈现韧性特征。相比于 SMPU-N10,SMPU-Kx 的拉伸屈服强度有所提高。随着 PCL 含量降低,K 组分含量升高,SMPU-Kx 的拉伸屈服强度呈现先增加后减小趋势,说明适量引入扩链剂 K 组分有利于提升氢键密度,增强分子间相互作用,提高 SMPU 拉伸屈服强度。但随 PCL 含量过度降低,软段被过度破坏,链段运动能力下降,且硬段区域发生局部聚集,相分离加重,材料内部产生应力集中,表现为拉伸屈服强度与断裂伸长率均降低。综合比较,SMPU-Kx 表现出优异的力学性能,拉伸屈服强度均高于 5.38 MPa,断裂伸长率均高于 870%。其中 SMPU-K6 的拉伸屈服强度为 7.24 MPa,断裂伸长率为 1 326%,表现出更高的强度和更好的延展性。

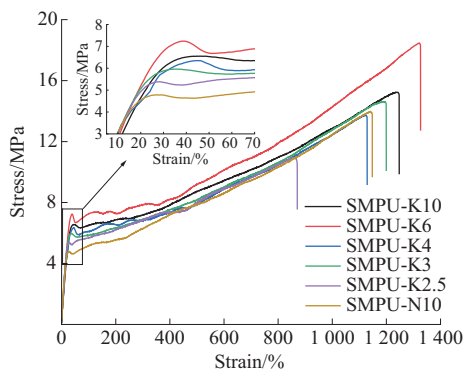


图7 SMPU 的拉伸应力-应变曲线

Fig. 7 Tensile stress-strain curves of SMPU

2.5 形状记忆性能分析

图8为 SMPU 的形状固定率、形状恢复率和形状记忆恢复时间。通过折叠-展开方式测得 SMPU 的形状记忆性能数据,见表3。SMPU-Kx 和 SMPU-

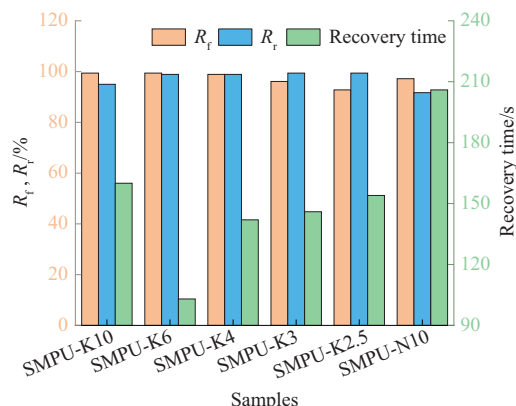


图8 SMPU 的形状固定率(R_f)、形状恢复率(R_r)和形状记忆恢复时间

Fig. 8 Shape fixation rate (R_f), shape recovery rate (R_r), and shape memory recovery time of SMPU

表3 SMPU 的形状记忆性能测试数据

Items	SMPU-K10	SMPU-K6	SMPU-K4	SMPU-K3	SMPU-K2.5	SMPU-N10
Original angel/(°)	180	180	180	180	180	180
Fixed angel/(°)	179	179	178	173	167	175
Shape fixation rate/%	99.4	99.4	98.9	96.1	92.8	97.2
Recovery angel/(°)	9	2	2	1	1	15
Shape recovery rate/%	95.0	98.9	98.9	99.4	99.4	91.7
Recovery time/s	160	103	142	146	154	206

N10 的形状固定率和形状恢复率均高于 90%,表现出优异的形状固定能力和形状恢复能力。随扩链剂含量增加,SMPU-Kx 中的 DEA 形成脲键增大了氢键密度,限制了软段 PCL 的取向与结晶,表现为形状固定率逐渐降低,同时也增强了交联网状结构的恢复能力,表现为形状恢复率逐渐升高。SMPU 的形状记忆恢复时间各有差异,未添加 DEA 的 SMPU-N10,其硬段仅靠氨基甲酸酯键形成交联网络,氢键密度低,物理交联密度低,分子链规整性差,在恢复过程中硬段提供的回弹力较低,表现为最长的恢复时间。引入 DEA 形成脲键,脲键与氨基甲酸酯键间可形成高密度氢键区,且强氢键相互作用促进硬段聚集,在恢复过程中为链段运动提供足够的回弹力,表现为 SMPU-Kx 的形状记忆恢复时间均低于 SMPU-N10。其中,SMPU-K6 的形状固定率为 99.4%,形状恢复率为 98.9%,形状记忆恢复时间为 103 s,展现出最优的形状记忆性能。其次为 SMPU-K4,形状固定率为 98.9%,形状恢复率为 98.9%,形状

记忆恢复时间为142 s。

3 结论

(1)合成产物的FTIR曲线均无一NCO基团特征峰,且出现对应氨基甲酸酯基团和脲基对应特征峰,表明PCL型SMPU被成功合成。

(2)与SMPU-N10相比,通过DEA引入适量脲键,可增大氢键密度,提高分子间相互作用,表现为SMPU-K_x结晶性能降低,在一定扩链剂K组分含量下,热稳定性与力学性能得到提高,形状记忆能力提升。

(3)随PCL含量降低,K组分含量升高,SMPU的氢键密度提高,但PCL链段规整性破坏严重,限制了SMPU性能的提高,表现为SMPU-K_x的热稳定性总体下降, T_{trans} 、拉伸屈服强度先升高后降低,而形状记忆恢复时间先减小后增大。

(4)综合比较,SMPU-K6具有最优的力学性能和形状记忆性能,其拉伸屈服强度为7.24 MPa,断裂伸长率为1326%, T_{trans} 为49.8 °C,形状固定率为99.4%,形状恢复率为98.9%,形状记忆恢复时间为103 s,可用作树脂基构件成型的智能型模具,在智能型芯领域中具有良好应用前景。

参考文献

- [1] SHAABANI A, SEDGHI R, MOTASADIZADEH H, et al. Self-healable conductive polyurethane with the body temperature-responsive shape memory for bone tissue engineering[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411. DOI:10.1016/j.cej.2021.128449.
- [2] SUN J H, PENG B, LU Y, et al. A photoorganizable triple shape memory polymer for deployable devices[J]. Small, 2022, 18(9). DOI:10.1002/sml.202106443.
- [3] WAN X, CHEN S Y, MA J Q, et al. Multimaterial shape memory polymer fibers for advanced drug release applications[J]. Advanced Fiber Materials, 2025, 7(5):1 576–1 589.
- [4] WANG H S, YU H, LIU S, et al. Properties and self-healing effect of shape memory polyurethane-based sealant for cement concrete pavement joint[J]. Construction and Building Materials, 2025, 498. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2025.144038.
- [5] YANG X Q, HAN Z P, JIA C Q, et al. Preparation and characterization of body-temperature-responsive thermoset shape memory polyurethane for medical applications[J]. Polymers, 2023, 15(15). DOI: 10.3390/polym15153193.
- [6] WANG Y L, OMONIYI A O, ZHANG M Y, et al. Photoreversible shape memory polyurethane films prepared using demulsification-induced fast solidification for multilevel information encryption application[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(10):5 788–5 802.
- [7] HOUBBEN M, SÁNCHEZ C P, VANDERBEMDEN P, et al. MWCNTs filled PCL covalent adaptable networks: Towards reprocessable, self-healing and fast electrically-triggered shape-memory composites[J]. Polymer, 2023, 278. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125992.
- [8] ZHENG S X, SHI R X, YANG H W, et al. Study on electro-thermal dual response shape memory and strain sensing properties of PLA-PCL/CBs composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(21). DOI:10.1002/app.56905.
- [9] XUE Z Y, ZHANG M S, TAO S Z, et al. Dual photothermal and magnetothermal responsive shape memory polyurethane with magnetic navigation capability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2026, 18(13):19 573–19 585.
- [10] WU G Z, PANAH-SARMAD M, XIAO X L, et al. Synthesis and properties of multistimuli responsive shape memory polyurethane bioinspired from α -keratin hair[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(7). DOI:10.1002/admt.202001275.
- [11] HAGER M D, BODE S, WEBER C, et al. Shape memory polymers: Past, present and future developments[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 49:3–33.
- [12] MONDAL S. Temperature responsive shape memory polyurethanes[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021, 60 (14):1 491–1 518.
- [13] YE M T, XU J L, CHEN Q, et al. Biodegradable shape-memory thermoplastic polyurethanes with a rigid sugar diol[J]. Advanced Sustainable Systems, 2025, 9(9). DOI:10.1002/adsu.202500515.
- [14] XIN W, YANG Z H, TIAN M H, et al. Shape memory polymers: An overview[J]. Polymer International, 2026. DOI: 10.1002/pi.70100.
- [15] DESHMUKH P, YOON H, CHO S, et al. Impact of poly(ϵ -caprolactone) architecture on the thermomechanical and shape memory properties[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(20):3 424–3 433.
- [16] 韩志鹏. 光热响应热固性形状记忆聚氨酯及其复合材料的制备与性能研究[D]. 天津:天津大学, 2021.
- [17] HAN Zhipeng. Studies on preparation and properties of thermosetting shape memory polyurethane and its composites with photo-thermally responsive[D]. Tianjin:Tianjin University, 2021.
- [17] HOSEINZADEH P, TELIKANI Z, BEJANDI F S, et al. The effect of the molecular weight of PEG and PCL on the physical, mechanical, and shape memory properties of polyurethane with dual-responsive behavior[J]. Journal of Polymer Research, 2026, 33(1). DOI:10.1007/s10965-025-04639-y.
- [18] MUSCAS F, SESSINI V, PEPONI L, et al. Supramolecular polycaprolactone-based polyurethanes with thermally activated shape-memory behavior[J]. Polymers, 2022, 14(17). DOI:10.3390/polym14173447.
- [19] LI H, GAO Y, ZHAO S L, et al. Dual and triple shape memory properties of poly(ϵ -caprolactone)-based cross-linked polymer elastomers[J]. Polymer Testing, 2022, 115. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.107738.

(下转第90页)