

热致形状记忆聚氨酯材料的研究与应用^{*}

陈亚东 彭振博 张慧波 李来福

(宁波职业技术学院化工系, 宁波 315800)

摘要 分析了热致形状记忆聚氨酯(PUR)的记忆机理及研究现状,对热致形状记忆PUR的重要应用领域进行了描述,并指出了其目前性能上的不足及今后研究的热点、发展趋势。

关键词 形状记忆 聚氨酯 热致型

自20世纪80年代发现热致形状记忆交联聚乙烯以来,形状记忆高分子材料以其优异的综合性能及广泛的用途而成为当前的研究热点^[1-2]。目前形状记忆高分子材料已经得到广泛的应用,电致感应型形状记忆高分子材料可以用于电子通讯及仪器仪表等领域,如电子集束管、电磁屏蔽材料等;化学感应型形状记忆高分子材料可以用于蛋白质或酶的分离膜等特殊领域^[3];热致形状记忆高分子材料可以广泛地应用于医疗卫生、体育运动、建筑、包装、汽车及科学实验等领域,如医用器械、泡沫塑料、坐垫、光信息记录介质及报警器等^[4-6]。

形状记忆聚氨酯(PUR)材料作为高分子形状记忆材料的重要分支,不仅变形量大、赋形容易、形状响应温度便于调整,而且具有原材料来源广、配方可调性大、性能选择范围宽、与人体的生理相容性好的特点,其良好的透湿气性、热膨胀性、抗震性能等独特性能能够满足很多场合的使用要求,因此日益受到材料科学工作者的重视。

1 热致形状记忆PUR材料的形变机理及影响因素分析

形状记忆PUR是由记忆起始形状的固定相(硬段)和随温度变化能可逆地固化和软化的可逆相(软段)组成。可逆相一般由聚酯或聚醚等组成,呈物理交联结构[如熔融温度(T_m)较低的结晶态,玻璃化转变温度(T_g)较低的玻璃态],而固定相则由异氰酸酯链段构成;根据扩链剂的不同可分为物理交联结构和化学交联结构,以物理交联结构(即 T_m 或 T_g 较高的一相在较低温时形成的分子缠绕)为固定相的称为热塑性形状记忆PUR,以化学交联结构为固定相的称为热固性形状记忆PUR。

将已赋形的PUR加热到热转变温度(T_m 或 T_g)以上时,PUR变软,在外力作用下,很容易变形,冷却这种变形,应力被“冻结”在材料内,当变形的PUR再次加热到转变温度以上时,材料的内应力被释放出来,分子链在熵弹性作用下发生自然卷曲从而发生形状回复,变形的PUR自动恢复到原来的初始形状^[7-8]。

通过调节软、硬段含量和种类均可获得不同形状记忆性能的PUR材料^[9-10]。如在固定软段组成(结构相同、分子量相同)和含量不变的情况下,调节硬段含量,当硬段含量增加时, T_g 升高,模量比降低,而软段区和硬段区的相容性增加,即相分离的可能性变小,从而使材料的形状恢复率增大,

而形状恢复速率降低。软段分子量对形状记忆PUR的形成主要表现在,当软段由较大分子量的单体构成时,其恢复形变温度有所下降,即 T_g 下降,但由于软硬段区的相容性不好,导致相分离,从而使PUR的形状恢复速率降低^[11];反之,当软段由较小分子量的单体构成时,PUR的形状恢复速度增加。

2 热致形状记忆PUR材料的研究开发现状

形状记忆PUR材料的研究目前为止已经取得了很大进展。在热致形状记忆PUR材料方面,日本三菱重工公司于1988年在世界上首次成功开发出了该类材料^[12],形状恢复温度为-30~70℃,目前已制得响应温度分别为25、35、45、55℃的形状记忆PUR材料^[10],由于其优异的生物相容性,已广泛应用于生物医用领域。

S. Hayashi等^[13-14]研究了以聚乙二醇(PEG)-聚四氢呋喃二醇(PTMG)混合二元醇为软段、1,4-丁二醇(1,4-BDO)和EDO为扩链剂、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为硬段的形状记忆PUR涂层的水蒸气透过率,发现形状记忆PUR在较高温度下,具有高透湿气性,在较低温度下具有隔热性。

Han Mo Jeong等^[15-16]以4,4'-MDI和1,6-己二醇(1,6-HDO)为结晶性硬段、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与1,2-BDO反应为无定形软段,合成了热塑性形状记忆PUR,并加入PEG或二羟甲基丙酸(DMPA)作为亲水性链段进行改性研究。利用差示扫描量热法(DSC)、动态力学实验、拉伸实验对形状记忆PUR的性能进行了测试,并研究了其形状记忆效应、水溶胀率等多方面的性能。

Peng Ping等^[17]以辛酸亚锡为催化剂,乙二醇为扩链剂,合成出以聚己内酯(PCL)二元醇为软段、甲苯二异氰酸酯(TDI)为硬段的一系列可降解形状记忆PUR材料。研究发现,可以通过调整PCL分子量和硬段含量,将最低回复温度控制在37~42℃的范围内,用以满足人体植入的要求。

中国科学院化学所对形状记忆PUR进行了研究,所制得的形状记忆PUR分为热塑性和热固性,除将其加工成片材及薄膜外,还通过注射成型加工成各种形状的制品,将变

^{*} 浙江省教育厅科研项目(Y200803066)

收稿日期:2010-12-09

形后的制品加热至 40 ~ 90 ℃,即可回复到原来的形状。于明昕等^[18]以 MDI、双酚 A 环氧丙烷加成物和 BDO 为原料,以甲苯为溶剂由两步溶液聚合法制备了一种新型形状记忆 PUR 材料,其 T_g 在 75 ~ 90 ℃ 之间。该材料在 100 ℃ 下的记忆形状恢复时间不超过 10 s,且当 MDI 的比例增加时,所得形状记忆 PUR 材料的 T_g 升高,形状记忆恢复所需的时间缩短。

严冰等^[19]以 2,4-甲苯二异氰酸酯、不同分子量的聚己二酸丁二醇酯(PBAG)及 1,4-丁二醇为原料合成了一系列聚酯型 PUR 弹性体。发现由相对分子质量为 3000 和 5000 的 PBAG 所合成的 PUR 弹性体具有良好的形状记忆功能。并且通过 DSC、弯曲实验和力学性能测试研究了形状记忆 PUR 的性能。研究发现软段高度结晶和硬段聚集形成硬段微区是 PUR 具有较好形状记忆功能的必要条件。陈少军等^[20]研究了软段分子量等对形状记忆 PUR 形状记忆性能和力学性能的影响,研究发现形状记忆 PUR 软段分子量越大,链越长,越容易结晶,其形状回复率、固定率越好,其综合力学性能也随之改善。詹中贤等^[21]讨论了原料的分子量、扩链剂种类和硬段含量等因素对形状记忆 PUR 性能的影响,结果表明,以相对分子质量大于或等于 3000 的线型聚酯多元醇为软段、扩链剂和异氰酸酯为硬段,且形成的硬段含量能起到物理交联点作用,并实现柔性链段的结晶熔融相转变,才能使形状记忆 PUR 具有收缩应力和较快的形变回复率。

3 热致形状记忆 PUR 的应用

3.1 纺织服装行业中的应用

利用形状记忆 PUR 涂层织物受温度控制这一特点,设定响应温度在人体体温范围附近。由于形状记忆 PUR 分子间隔会随体温的升高或降低而扩张或收缩,使得织物透气性在低温(低于响应温度)时收缩,透气性低,起到保暖作用;在高温(高于响应温度)时扩张,透气性高,起到散热作用;同时由于涂层薄膜的孔径远远小于水平均直径,织物起到防水效果,从而使织物在各种温度条件下都能保持良好的穿着舒适性^[22-23]。日本三菱重工工业公司在织物上层压一层形状记忆 PUR 膜或涂覆 PUR 涂层而制备的织物“A Zekura”不仅可以防水透气,而且其透湿性可以通过体温加以控制,达到调节体温的作用。

另外,利用 PUR 的形状记忆功能,调整合适的记忆触发温度,可以通过升高一定温度使衣物恢复原来形态来消除在服装穿着过程中产生的折痕、刮痕等,从而改善服装的抗褶皱、耐磨等性能。目前已有公司用这种材料生产运动服装;同时也可利用这一特性用于制作人造革和帐篷面料等。

3.2 医疗方面中的应用

利用形状记忆 PUR 良好的生物相容性和生物降解特性,在医疗方面可用来做血管封闭、骨折固定、手术缝合及矫形外科等方面应用,如将形状记忆 PUR 用作固定创伤部位的器材可代替传统的石膏绷带。其方法是将形状记忆 PUR

加工成创伤部位形状,然后用热水或热吹风使其软化,施加外力使其变形为易于装配的形状,冷却后装配到创伤部位,再加热便可恢复原状起固定作用,同样加热软化后变形,取下也十分方便。形状记忆 PUR 与传统的石膏绷带相比具有塑型快、拆卸方便、透气舒适、干净卫生、热收缩温度低、可回复形变量大的特点,可望在矫形外科领域得到广泛应用。另外,脂肪族 PUR 类形状记忆材料由于其本身的可降解性和生物相容性,因而也可将其最低回复温度控制在 37 ~ 42 ℃ 的范围内,用以满足人体的植入要求^[24]。

3.3 其它领域的应用

美国喷气推进实验室,利用热致形状记忆 PUR 特性,开发出称为 CHEM 的自展开结构,用于各种航空、航天天线、软着陆垫、太阳能帆板、着陆机器人的轮等。这种结构在发射前制作成冷眠状态,发射进入太空后利用太阳能加热展开到预先设定的状态(记忆效应)^[1,25]。

同时,热致形状记忆 PUR 在精密仪器内线及紧密结合部件等领域,用于线路终端的绝缘保护、通讯电缆的接头防水、元器件的固定等工程;在敏感电子器件中,利用不同温度条件下, PUR 形状的变化实现电路接通与断开;在包装材料领域,制成热收缩膜等。

4 结语

形状记忆 PUR 材料作为一类重要的功能材料,以其独特的优点在众多领域都极具使用价值,具有广泛的应用前景。通过原料的选取、合成方法的改进、改性等方法制备高性能形状记忆 PUR 材料,拓展其应用领域仍将是形状记忆 PUR 材料今后研究的方向,随着研究的深入,将克服 PUR 形状记忆材料形状回复力小、响应速度慢、不耐高温、化学耐久性差等方面的缺陷。

采用蒙脱土、超细滑石粉、碳纳米管^[26]等无机纳米粒子作为填料改性形状记忆 PUR 材料是目前国内外研究的热点,应用硬质无机粒子填充 PUR 材料可在某种程度上改善其刚度、形状稳定性和耐热性能^[27],研究多相、多组分无机颗粒填充 PUR 弹性体体系的形态生成、控制及对材料的响应温度、响应速度和形状回复率、形状固定率等形状记忆性能的影响,是改善形状记忆材料 PUR 的力学性能、耐高温性及化学耐久性的重要途径。

随着材料科学的发展,形状记忆 PUR 材料的性能也将进一步完善,广泛应用于生活、医疗、电子、科学研究各个领域,造福于人类。

参考文献

- [1] Liu Changdeng, et al. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17 (16): 1543 - 1558.
- [2] 朱光明,等.高分子材料科学与工程,2010,8(8):168 - 170.
- [3] Ratna D, et al. Journal of Materials Science, 2008, 43 (1): 254 - 269.
- [4] Mondal S. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2009, 6 (2): 114 - 119.
- [5] Chung S E, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117

(4):2265-2271.

[6] Meng Qinghao, et al. Journal of Membrane Science, 2008, 319(1): 102-110.

[7] Uasha R B. Technical Textiles Intenational, 2004(6):31-35.

[8] Hu Jinlian, et al. Journal of China Textile University, 2002, 19(3): 89-93.

[9] Yang J H, et al. Polymer, 2003, 44(11):3251-3258.

[10] Cho J W, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 93(5):2410.

[11] 陈亚东,等.中国塑料,2010,(4):53-56.

[12] 王诗任,等.高分子材料科学与工程,2000,16(1):1-4.

[13] Hayashi S, et al. Journal of Coated Fabrics, 1993(23):74-83.

[14] Takahashi T, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(7):1061-1069.

[15] Han Mo Jeong, et al. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2000, 38:3009-3013.

[16] Han Mo Jeong, et al. European Polymer Journal, 2001, 37(11): 2245-2252.

[17] Peng Ping, et al. Biomacromolecules, 2005, 6(2):587-592.

[18] 于明昕,等.清华大学学报(自然科学版),2002,42(5):608-610.

[19] 严冰,等.聚氨酯工业,2003,18(3):11-14.

[20] 陈少军,等.高分子材料科学与工程,2005,21(5):166-169.

[21] 詹中贤,等.聚氨酯工业,2005,20(3):32-35.

[22] Kazuyuki k, et al. Woven fabric made of shape memory polymers: US, 5128197[P]. 1992-07-07.

[23] Arthur R D, et al. Thermally insulating textile: WO, 97/42026 [P]. 1997-11-13.

[24] 葛列晖,等.低温可塑性医用支撑、固定材料及其制造方法:中国,1283511[P]. 2001-02-14.

[25] Sokolowski W. Cold hibernated elastic memory self-deployable and rigidizable structure and method therefore: US, 6702976 B2[P]. 2004-03-09.

[26] Sahoo N G, et al. Materials and Manufacturing Processes, 2007, 22(4):419-423.

[27] Liang Jizhao. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(7): 1547-1555.

RESEARCH AND APPLICATION OF THERMOSTIMULATIVE SHAPE MEMORY POLYURETHANE

Chen Yadong, Peng Zhenbo, Zhang Huibo, Li Laifu

(Department of Applied Chemical Engineering, Ningbo Vocational and Technical College, Ningbo 315800, China)

ABSTRACT The mechanism of memory and present research situation of thermostimulative shape memory polyurethane were analyzed. The important application areas of thermostimulative shape memory polyurethane were described, as well as present shortcomings of it's performance and hot trends of research, developing prospect of the material in future were introduced.

KEYWORDS shape memory, polyurethane, thermostimulative

政协委员建议立法推行生物分解垃圾塑料袋

针对我国未经处理的城市生活垃圾累计存量已达 70 多亿 t, 全国 665 个城市生活垃圾年成运量约 1.6 亿 t, 因填埋侵占的土地面积惊人且面临无法处理的尴尬局面, 全国政协委员杨瀚认为, 要解决上述难题, 需要认真评估生活消耗和垃圾处理模式, 系统立法推行城镇垃圾分类、建设堆肥场及使用生物分解塑料垃圾袋。其中, 推行生物分解塑料垃圾袋成为解决这一难题的关键点和突破口。

由于城镇垃圾中 50% 以上是餐厨垃圾, 这部分垃圾资源化的最佳方式是堆肥化或沼气化处置, 而使用生物分解塑料垃圾袋盛装餐厨垃圾, 将在堆肥化等处置中一并转化为肥料或能源。

2008 年 6 月 1 日, 国务院办公厅下发了《关于限制生产销售使用塑料购物袋的通知》。近三年来, 我国超薄塑料购物袋的禁止使用和正常塑料购物袋的有偿使用, 对减少白色污染起到了明显成效。限塑令在超市和商场易于执行监管, 但在集贸市场、餐饮宾馆和家庭生活中, 由于缺乏替代品, 至今超薄塑料袋仍在大量使用。

目前, 国内生物分解高分子材料及制品的产业链已经形成, 我国已是全球生物分解树脂研发水平领先、生产品种最为齐全的国家, 但几乎全部出口, 原因就是欧美等发达国家

出台了包装法规。目前, 国内已经能够有效降低生物分解塑料袋成本, 通过与木薯淀粉、竹粉、秸秆纤维等天然产品共混, 不仅提高各项性能而且降低成本。

杨瀚建议, 政府应立法推广生物分解垃圾塑料袋。生产的生物分解塑料垃圾袋须符合国家标准规定, 在商业销售、服务场所、居民住宅区等可以有偿或免费提供分解垃圾塑料袋, 政府有关部门应按照国家政策审批、核准和备案生物分解高分子材料、改性料及其垃圾袋与购物袋制品的生产企业, 并给予一定财政补贴, 给予税收减免、出口退税等扶持政策, 并对传统聚烯烃塑料袋加重税收。(全球塑胶网)

同三研制成功新型塑料单壁波纹管生产线

最近, 国内首条经济技术指标达到国际先进水平的新型塑料单壁波纹管生产线在青岛同三塑料机械有限公司研制成功并投入批量生产。

该设备设计科学, 高效节能, 可连续生产聚乙烯/聚丙烯/乙烯-乙酸乙烯酯/聚氯乙烯/尼龙等塑料波纹管。通过齿轮传动模块、模板串水冷却、制品风冷, 使生产出的波纹管成型速度快、波纹形状均匀、接缝一致、内外壁光滑, 具有耐高温、耐腐蚀、强度高、柔韧性好等特点, 特别适合用做高档轿车的线束及电气穿线、机床线路、灯具线路的护套管、空调、洗衣机的水管等领域。(周)