

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.002

HQEE 改性 PCL 基形状记忆聚氨酯的制备

刘佩佩, 关静, 曾鑫志, 于佳宏, 张彦飞

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 聚(ϵ -己内酯)(PCL)是一种半结晶性聚合物,由于其具有良好的可降解性和形状记忆性能,PCL的改性被广泛关注和研究。通过分子交联的方式将氢醌-双(β -羟乙基)醚(HQEE)引入一种具有树枝状拓扑结构的PCL基形状记忆聚氨酯。其中,六亚甲基二异氰酸酯作为固化剂、三羟甲基丙烷(TMP)作为交联剂。用傅里叶变换红外光谱分析、X射线衍射光谱分析、热重分析、差示扫描量热分析和形状记忆性能分析表征所制备的形状记忆聚氨酯(SMPU)。分析结果表明,异氰酸酯(—NCO)活性基团全部参与反应,成功制备得到SMPU试样。所制备的SMPU均具有结晶性,且其结晶性能随扩链剂(HQEE和三甲基戊二醇)含量的升高而降低,热降解性能良好,在30.9~40.2 $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现结晶/熔融峰,形状回复率均为100%,形状固定率和形状回复时间均随扩链剂含量的增大而减小。综合分析得到,试样SMPU-H2和SMPU-H3的结晶性能适中,表现出良好的形状记忆性能。其中,SMPU-H2和SMPU-H3的硬段含量分别为38.51%和46.39%,形状记忆转变温度分别为35.5,34.7 $^{\circ}\text{C}$ 。

关键词: 聚(ϵ -己内酯);聚氨酯;形状记忆聚合物;氢醌-双(β -羟乙基)醚;结晶性;微相分离

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0007-07

Preparation of HQEE modified PCL-based shape memory polyurethane

LIU Peipei, GUAN Jing, ZENG Xinzhi, YU Jiahong, ZHANG Yanfei

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

Abstract : Poly (ϵ -caprolactone)(PCL) is a semi-crystalline polymer. Because of its good degradability and shape memory performance, the modification of PCL has been widely concerned and studied. Hydroquinone-bis (β -hydroxyethyl) ether (HQEE) was introduced into a poly (ϵ -caprolactone)(PCL)-based shape memory polyurethane with dendritic topology by molecular cross-linking. Hexamethylene diisocyanate was used as curing agent and trimethylolpropane as crosslinking agent. The prepared shape memory polyurethane (SMPU) was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry and shape memory performance. The results show that all the isocyanate (—NCO) active groups participate in the reaction and SMPU samples are successfully prepared. The prepared SMPU are crystalline, and their crystallization performance decrease with the increase of chain extender (HQEE and 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol) content. The thermal degradation performance is good, and the crystallization/melting peak occur in the range of 30.9-40.2 $^{\circ}\text{C}$. The shape recovery ratio is 100%. The shape fixation ratio and shape recovery time decrease with the increase of chain extender content. The results show that the crystallization of SMPU-H2 and SMPU-H3 is moderate, and they have good shape memory performance. The hard segment content of SMPU-H2 and SMPU-H3 is 38.51% and 46.39%, respectively, and the shape memory transition temperature is 35.5 $^{\circ}\text{C}$ and 34.7 $^{\circ}\text{C}$, respectively.

Keywords : poly(ϵ -caprolactone) ; polyurethane ; shape memory polymer ; hydroquinone-bis (β -hydroxyethyl) ether ; crystallinity ; microphase separation

刺激响应现象普遍存在于自然界中。根据对这一自然现象的复刻,具有形状记忆效应的形状记

忆材料在20世纪70年代发展起来。形状记忆聚合物(SMPs)是智能材料的一个重要分支,是一种可以

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: 2024-03-05

引用格式: 刘佩佩,关静,曾鑫志,等.HQEE改性PCL基形状记忆聚氨酯的制备[J].工程塑料应用,2024,52(5):7-13.

LIU Peipei, GUAN Jing, ZENG Xinzhi, et al. Preparation of HQEE modified PCL-based shape memory polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 7-13.

记忆临时形状并在处于外部刺激(如温度^[1]、光^[2-3]、电^[4-5]、溶剂^[6-7]或磁场^[8-9])时恢复到其永久形状的聚合物。SMPs具有密度低、变形大、加工方便、成本低等优点,其对外界刺激的响应可以通过物理或化学方法调整,从而实现材料良好的使用性能^[10-13]。

近年来,聚酯基聚合物发展迅速。其中聚(ϵ -己内酯)(PCL)与其他聚酯材料相比,降解速率适中,是今后用于大规模生产并可生物降解的理想材料之一^[14-15]。PCL的玻璃化转变温度和熔点分别为-60, 63 °C,是一种半结晶型聚合物^[16]。PCL基SMPs经常被应用于热致型形状记忆聚合物材料,PCL的玻璃化转变温度、熔融温度均可以作为PCL基SMPs的形状记忆转变温度来实现聚合物材料形状的可控变化。然而,线型PCL不具有形状记忆性能,只有通过物理改性或者化学交联后才具有形状记忆性能。物理改性PCL基材料一般采用熔融共混或溶液共混。Zhu等^[17]通过将PCL和聚乙烯-辛烯共聚物(POE)以不同比例共混,所制备的PCL/POE共混物的相容性和形状记忆性能得到改善。Tekay等^[18]采用溶液共混法制备了含有PCL和共聚酯热塑性弹性体(COPE)的热敏形状记忆共混物。

化学改性PCL基材料借助PCL端部的羟基,将PCL链段和小分子多元醇、小分子多元胺、异氰酸酯等进一步聚合成为形状记忆聚氨酯(SMPU)。由于聚合物链段之间不相容,SMPU内部倾向于发生微相分离^[19]。在PCL基SMPU中,小分子多元醇、小分子多元胺、异氰酸酯等作为固定相被用于记忆SMPU的永久形状,即硬段;而PCL链段作为可逆相充当控制SMPU形状分子开关,即软段^[20]。Yang等^[21]通过调节PCL与聚乳酸的比例以及交联剂的用量制备了化学交联的双组分形状记忆嵌段共聚物。Sakhavi等^[22]制备了具有三重形状记忆性能的PCL基六臂星型形状记忆聚氨酯。

脂肪族扩链剂被用于制备SMPU是较为常见的,芳香族扩链剂的引入可以大大改善聚合物的强度,但反应过程不易控制。为此,氢醌-双(β -羟乙基)醚(HQEE)作为一种芳香族扩链剂,在一定的原料配比和制备条件下,可以被引入PCL基SMPU,表现出良好的形状记忆性能。

笔者设计出具有树枝状拓扑结构的SMPU材料,将PCL的结晶/熔融温度设计为SMPU的形状记忆转变温度,并通过控制合适的原料配比和最佳的

酯化反应过程对SMPU的结构和性能进行表征。树枝状拓扑结构可以将聚己内酯链段均匀分散在聚氨酯材料的内部,使得形状记忆聚合物的微观结构更加规整,保证了聚氨酯良好的形状记忆性能。这一材料以三羟甲基丙烷(TMP)为树枝状结构的分支节点,以氨基甲酸酯基团为连接枢纽,将PCL, HQEE、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇(TMPD)聚合成为聚氨酯材料。其中,六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为固化剂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCL:重均分子量:~2000,上海笛柏生物科技有限公司;

HQEE:纯度 $\geq 98.0\%$,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;

TMPD, TMP:纯度98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

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;

异辛酸亚锡:纯度95%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

磁力搅拌器: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 iS10,美国赛默飞世尔科技公司;

X射线衍射(XRD)仪:Rigaku Smartlab,日本理学株式会社;

热重(TG)分析仪:Mettler TG2,瑞士梅特勒托利多集团;

差示扫描量热(DSC)仪:Mettler DSC3,瑞士梅特勒托利多集团。

1.3 试样制备

SMPU-Hx的分子结构如图1所示,其具体制备流程如图2所示。在500 mL反应釜中加入适量的DMAc溶液、PCL和异辛酸亚锡,溶解1 h;然后在反应釜中加入一定量的HQEE, TMPD, DMAc和HDI,并在80~85 °C搅拌1 h;接着将TMP的DMAc溶液

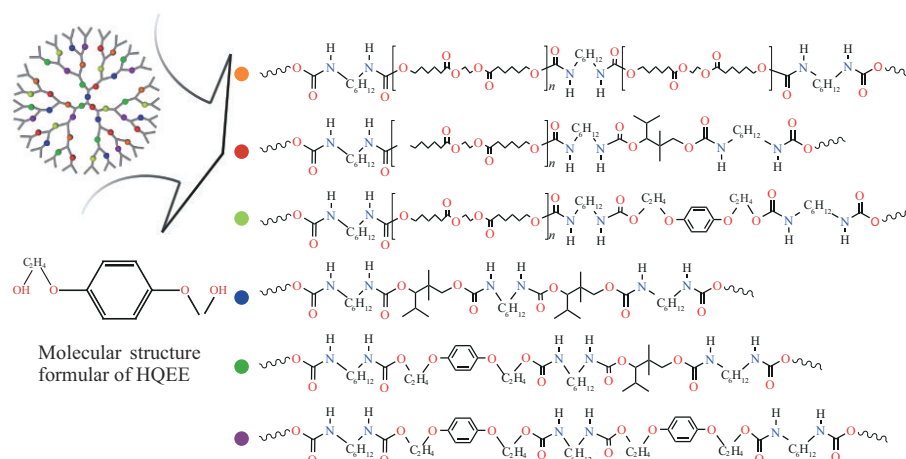


图1 分子结构原理图

Fig. 1 Schematic diagram of molecular structure

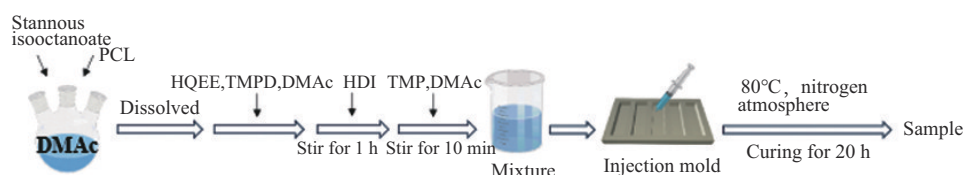


图2 SMPU-Hx的制备流程图

Fig. 2 Preparation process of SMPU-Hx

加入反应釜中搅拌 10 min;最后用注射器将所得混合物注射到聚四氟乙烯模具中。将混合物在 80 °C、氮气气氛下固化 20 h,得到制备好的样品。将制备好的 SMPU 样品切成 20 mm×5 mm×2 mm 的小样条备用。将所有原材料按 SMPU-H2 的配比在常温下混合均匀,并将配置得到混合液标记为“Mixture”。实验具体用量见表 1。其中,PCL 链段和扩链剂(等物质的量的 HQEE 和 TMPD)的物质的量比值分别为 1:1,1:2,1:3,1:4,1:5,分别命名为 SMPU-H1, SMPU-H2, SMPU-H3, SMPU-H4, SMPU-H5。

表1 制备 SMPU 的具体原材料用量

Tab. 1 Formulation details for the fabrication of SMPU samples

Materials	Additive amount				
	SMPU-H1	SMPU-H2	SMPU-H3	SMPU-H4	SMPU-H5
PCL/g	20	20	20	20	20
HDI/g	5.05	7.57	10.09	12.61	15.14
HQEE/g	1.32	2.64	3.96	5.28	6.61
TMPD/g	0.49	0.97	1.46	1.95	2.44
TMP/g	0.89	1.34	1.79	2.24	2.68
DMAc/mL	40	40	40	40	40
Stannous Isooctanoate/%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

TMP 和 HDI 的用量需保证聚氨酯分子的每一树枝状分枝上均有且仅有两个二醇分子且反应体系中所有活性基团全部参与反应,具体计算公式见

公式(1)和公式(2),催化剂用量为主反应体系总质量的 0.01%。

$$n_{(\text{TMP})} = \frac{n_{(\text{PCL})} + n_{(\text{HQEE})} + n_{(\text{TMPD})}}{3} \quad (1)$$

$$n_{(\text{HDI})} = \frac{2n_{(\text{PCL})} + 2n_{(\text{HQEE})} + 2n_{(\text{TMPD})} + 3n_{(\text{TMP})}}{2} \quad (2)$$

式中: $n_{(\text{TMP})}$ 为 TMP 的物质的量; $n_{(\text{PCL})}$ 为 PCL 的物质的量; $n_{(\text{HQEE})}$ 为 HQEE 的物质的量; $n_{(\text{TMPD})}$ 为 TMPD 的物质的量; $n_{(\text{HDI})}$ 为 HDI 的物质的量。

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR 光谱

采用 FTIR 仪分析原材料和所制备形状记忆聚合物的官能团类别。FTIR 透射光谱图通过 4 cm⁻¹ 的分辨率扫描得到。其扫描次数为 32 次,扫描波数范围为 400~4 000 cm⁻¹。

1.4.2 XRD 光谱

采用 XRD 仪对 SMPU 样品和 PCL 进行 XRD 图谱分析,铜管运行于 40 kV、150 mA 的条件下,扫描 2θ 角度范围为 10°~60°,扫描速度为 8 deg/min。

1.4.3 TG 分析

采用 TG 仪评价所有 SMPU 样品和 PCL 的热稳定性。分析在氮气气氛(50 mL/min)下以 10 °C/min 的加热速率在 30~600 °C 下进行。将干燥后的

SMPU-Hx 样品分别剪碎并称取 5~20 mg 的样品备用。微分热重(DTA)曲线是 TG 曲线对温度一阶求导的结果。

1.4.4 DSC 测试

采用 DSC 仪研究 SMPU 和 PCL 的热性能。将样品加热到 150 °C 并维持 5 min 以消除热历史。将样品冷却到 -80 °C 以下,然后以 10 °C/min 的升温速率加热至 150 °C。

1.4.5 形状记忆性能测试

形状记忆周期通常包括四个步骤——变形、冷却、固定和恢复。形状记忆性能的好坏通常由形状固定率和形状回复率来确定。形状固定率是指材料固定临时形状的能力,形状回复率是指材料恢复为原始形状的能力。测定这些性能最典型的方式就是折叠展开方式,其原理如图 3 所示。当聚合物温度在形状记忆转变温度(T_{trans})以上,形状记忆材料被外径为 15 mm 的圆柱形铁棒固定成“U”形;然后,在保持固定应力的前提下,将聚合物降温到 T_{trans} 以下;接着,撤掉固定应力并测量角度 θ_f ;最后,将聚合物升温到 T_{trans} 以上并测量角度 θ_r 。形状固定率(R_f)和形状回复率(R_r)分别用公式(3)和公式(4)进行计算得出。

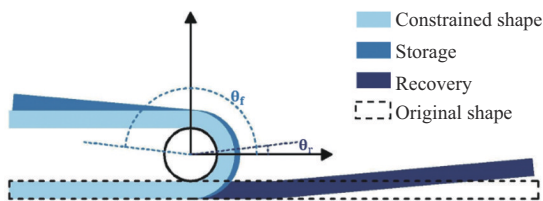


图3 形状固定率和形状回复率原理图

Fig. 3 Schematic diagram of shape fixation ratio and shape recovery ratio

$$R_f = \frac{\theta_f}{180^\circ} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_r = \frac{180^\circ - \theta_r}{180^\circ} \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构分析

FTIR 用于检测氨基甲酸酯键合成前后的官能团的变化。图 4 为 SMPU-Hx 和 Mixture 的 FTIR 谱图。查阅资料可知,异氰酸酯基($-N=C=O$)所对应的红外光谱特征吸收峰在 2 270 cm^{-1} 附近。以 SMPU-H1 的 FTIR 图谱为例,在 3 434.35 cm^{-1} 处的特征吸收峰是由于羟基的 O—H 的伸缩振动和氨基

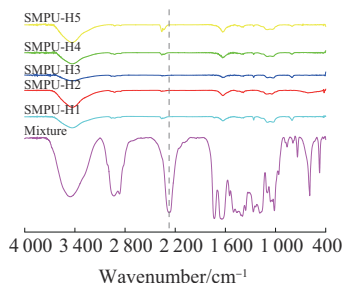


图4 SMPU-Hx 和 Mixture 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectroscopy of SMPU-Hx and mixture

甲酸酯的 N—H 的伸缩振动引起的。在 2 962.51 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别是由于 $-\text{CH}_3$ 的反对称伸缩振动引起的。在 2 928.95 cm^{-1} 和 2 853.89 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由于 $-\text{CH}_2-$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动引起的。在 1 725.80 cm^{-1} 处的吸收峰是由酯基的 C=O 的伸缩振动引起的。在 1 630.25 cm^{-1} 处的吸收峰是由氨基甲酸酯基的 C=O 伸缩振动引起的。在 1 384.08 cm^{-1} 处特征吸收峰是由 C—H 的面内弯曲振动引起。在 1 261.44 cm^{-1} 处的特征吸收峰是由氨基甲酸酯基的 C—O 的蓝移伸缩振动引起的。在 1 092.45 cm^{-1} 处的特征吸收峰是由 C—C 的伸缩振动引起的。在 1 027.70 cm^{-1} 处吸收峰是由于酯基的 C—O—C 的伸缩振动引起的。在 803.04 cm^{-1} 处的特征吸收峰是由 C—O 伸缩振动引起的。由图 4 可知,在 2 273.76 cm^{-1} 处吸收峰是异氰酸酯基的吸收峰,SMPU-H1, SMPU-H2, SMPU-H3, SMPU-H4, SMPU-H5 均在 2 273.76 cm^{-1} 左右没有出现异氰酸酯基对应的特征吸收峰。这表明反应物中的 HDI 全部参与反应,氨基酯基顺利合成。

2.2 结晶性能分析

纯 PCL, SMPU-Hx 的 XRD 谱图如图 5 所示。PCL 晶体的(110),(111)和(200)面分别产生了 21.4°, 22.0° 和 23.7° 的特征衍射峰。其中,21.4° 处的特征衍射峰最大。SMPU-Hx 均表现出相似衍射峰。这表明制备的 SMPU-Hx 中也存在与纯 PCL 相同的晶

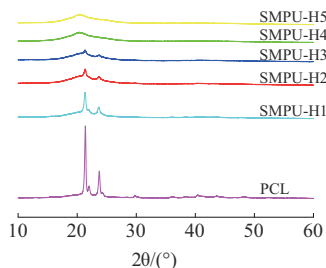


图5 SMPU-Hx 和 PCL 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of SMPU-Hx and PCL

体结构。然而,与纯PCL相比,SMPU-Hx表现出的衍射峰强度要弱于纯PCL表现出的峰强度;并且SMPU-Hx的衍射峰强度随着PCL链段质量占比的减小而减小。值得注意的是,SMPU-H4和SMPU-H5在 22.0° 的特征衍射峰消失。这是因为聚合反应的进行影响了PCL链段结晶完整性,导致PCL基形状记忆聚氨酯中PCL链段的结晶度低于纯PCL。

2.3 热性能分析

图6为加入不同质量含量的PCL对聚氨酯材料热降解性能的影响。图6a为PCL和SMPU-Hx的TG曲线。从图6a可以看出,PCL和SMPU-Hx的TG曲线均表现出一个失重阶段。以PCL的TG曲线为例,当温度上升到 $284\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之间时,PCL链段的分子链结构逐渐被破坏,PCL降解并出现一个断崖式的质量损失。当温度继续上升至 480°C 左右时,测试样品中可降解组分降解完全,且未降解的残余物的质量不再随温度的上升而出现明显的波动。与PCL相比,SMPU-Hx质量损失的开始温度随扩链剂含量的增加而逐渐降低。这是由于聚合物SMPU-Hx中引入的除PCL链段以外的其他链段

的影响。

图6b为PCL和SMPU-Hx的DTG曲线。PCL的最大降解速率出现在 423°C 左右。与PCL相比,SMPU-Hx最大降解速率所对应的温度减小,在 400°C 左右。并且,SMPU-Hx的DTG曲线随着扩链剂含量的增大而出现双峰。这表明扩链剂分子的引入对SMPU的热降解性能产生影响。根据对SMPU-Hx的TG分析和DTG分析可以了解到,所制备的形状记忆聚氨酯材料具有可降解性且在 250°C 以下可以被广泛使用。

采用DSC仪分析SMPU试样的热性能。图7是PCL和SMPU-Hx的DSC升温图谱。PCL的升温曲线在 45.5°C 处有一个明显的熔融吸热峰。这是因为PCL是一种半结晶性聚合物。随着温度的升高,PCL链段中的结晶部分熔融。这一过程表现为吸热现象。从图7可以看出,在测试范围内,随着PCL含量占比的减小和扩链剂含量占比的增加,SMPU-Hx在DSC曲线上的熔融吸热峰面积逐渐减小。由此可知,随着聚合物中PCL链段质量占比的减小,该SMPU-Hx中PCL链段结晶部分的熔融吸热效果逐渐减弱,聚合物链段的结晶性逐步减弱。这与XRD的分析结果一致。

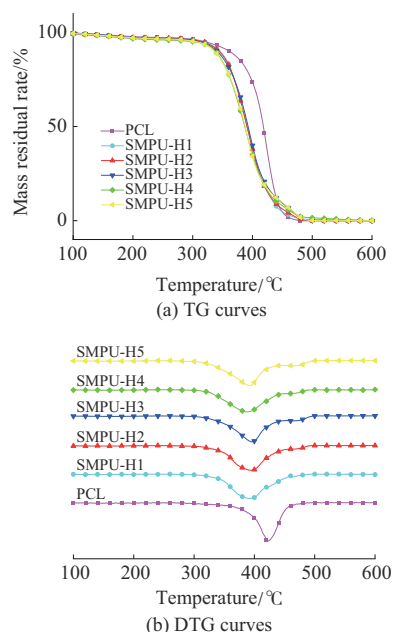


图6 SMPU-Hx和PCL的TG和DTG曲线

Fig. 6 TG and DTG curves of SMPU-Hx and PCL

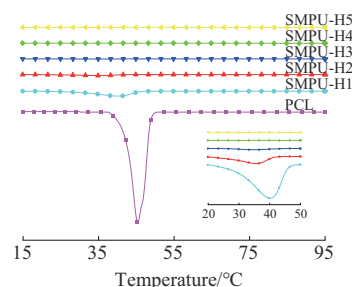


图7 PCL和SMPU-Hx的DSC升温图谱

Fig. 7 DSC thermograms of PCL and SMPU-Hx

表2为PCL和SMPU-Hx的热性能数据。在测试温度范围内,SMPU-H1,SMPU-H2,SMPU-H3的DSC升温曲线上各有一个明显的吸热峰,但SMPU-H4,SMPU-H5的DSC升温曲线只有极不明显的吸热峰。对SMPU-H1,SMPU-H2,SMPU-H3,SMPU-H4,SMPU-H5试样的DSC曲线分析得到,它们的熔

表2 PCL和SMPU-Hx的热性能数据

Tab. 2 Thermal performance data of PCL and SMPU-Hx

Item	PCL	SMPU-H1	SMPU-H2	SMPU-H3	SMPU-H4	SMPU-H5
Degradation initiation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	284.0	272.0	268.7	262.7	261.3	263.3
Degradation end temperature/ $^{\circ}\text{C}$	486.7	494.7	494.0	500.7	501.3	502.7
Peak endothermic temperature/ $^{\circ}\text{C}$	45.5	40.2	35.5	34.7	31.5	30.9

融吸热峰值温度分别为 40.2, 35.5, 34.7, 31.5, 30.9 °C。熔融吸热峰值温度基于原材料中 PCL 的结晶/熔融温度。由此推理出, SMPU-H1, SMPU-H2, SMPU-H3, SMPU-H4, SMPU-H5 的理论形状记忆转变温度分别为 40.2, 35.5, 34.7, 31.5, 30.9 °C。以 SMPU-H1 为例, 聚合物的温度在 40.2 °C 以上, SMPU 分子链段中的 PCL 软段熔融, 聚合物处于软的可编程状态; 聚合物的温度在 40.2 °C 以下, SMPU 分子链段中的 PCL 软段处于半结晶状态, 聚合物处于硬的固定状态。

2.4 形状记忆性能分析

通过折叠展开方式测试表明不同原材料比例的形状记忆聚氨酯表现出不同的形状记忆固定率和形状记忆回复率。测试得到的具体数值见表 3。

表 3 SMPU-Hx 的形状回复率、形状固定率和回复时间原始数据

Tab. 3 Original data of shape recovery ratio, shape fixation ratio and recovery time of SMPU-Hx samples

Sample	Programmed angle/(°)	Fixed angle/(°)	Shape fixation ratio/%	Recovery angle/(°)	Shape recovery ratio/%	Recovery time/s
SMPU-H1	180	180	100.0	0	100.0	71.5
SMPU-H2	180	55	30.6	0	100.0	33.4
SMPU-H3	180	46	25.6	0	100.0	16.3
SMPU-H4	180	27	15.0	0	100.0	8.7
SMPU-H5	180	25	13.9	0	100.0	5.8

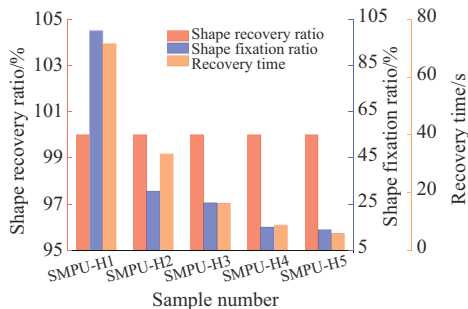


图 8 SMPU-Hx 的形状回复率、形状固定率和回复时间

Fig. 8 Shape recovery ratio, shape fixation ratio and recovery time of SMPU-Hx

3 结论

不同的 PCL 和扩链剂的比例对形状记忆聚氨酯材料的形状记忆转变温度、形状记忆固定率、形状记忆回复率都有一定的影响。

(1) 通过 FTIR 分析可知, 聚合反应前后聚合物体系中的—NCO 基团含量发生明显变化, 所制备的 SMPU 中几乎看不到—NCO 基团的存在, 聚合反应完全。

(2) PCL 和 SMPU-Hx 均在 21.4°, 22.0° 和 23.7° 附近出现对应的结晶峰。这是由于聚合物链段中 PCL 软段的结晶。随着聚合物中 PCL 链段质量占

图 8 为 SMPU 材料的形状记忆性能对比。SMPU-H1, SMPU-H2, SMPU-H3, SMPU-H4, SMPU-H5 都表现出 100% 的形状回复率; SMPU-H1 表现出 100% 的形状固定率, 但其形状回复时间最长; SMPU-H5 的形状固定率较差, 但其形状回复时间短。综合比较得出, SMPU-H2 和 SMPU-H3 均表现出良好形状记忆性能。其中, SMPU-H2 的形状固定率为 30.6%, 形状回复率为 100.0%, 形状记忆回复时长为 33.4 s; SMPU-H3 的形状固定率为 25.6%, 形状回复率为 100.0%, 形状记忆回复时长为 16.3 s。这表明, SMPU-H2 和 SMPU-H3 具有较好的形状记忆性能。在原材料配比方面, 二者所用 PCL 链段和扩链剂 (HQEE 和 TMPD) 的物质的量比分别为 1:2 和 1:3; 在聚合物链段方面, 二者的硬段含量分别为 38.51% 和 46.39%。

比的减小和扩链剂占比的增大, 聚合物链段的结晶性逐步减弱。

(3) SMPU 材料在 250 °C 以下具有良好的使用性能, 在 30.9~40.2 °C 范围内出现结晶/熔融峰。随着聚合物中 PCL 链段质量占比的减小和扩链剂占比的增大, 聚合物中 PCL 链段结晶部分的熔融吸热效果逐渐减弱。

(4) SMPU-H2 和 SMPU-H3 材料表现出良好的形状记忆性能。其中, 所用 PCL 链段和扩链剂 (HQEE 和 TMPD) 的物质的量比分别为 1:2 和 1:3, 硬段含量分别为 38.51% 和 46.39%, 形状记忆转变温度分别为 35.5, 34.7 °C。

参考文献

- [1] MONDAL S. Recent developments in temperature responsive shape memory polymers[J]. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2009, 6(2):114–119.
- [2] HERATH M, EPAARACHCHI J, ISLAM M, et al. Light activated shape memory polymers and composites: A review[J]. European Polymer Journal, 2020, 136. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109912.
- [3] 王天娇, 李丽英, 汪东, 等. 光响应形状记忆聚合物的研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(6):235–240.

- WANG Tianjiao, LI Liying, WANG Dong, et al. Research status of light-responsive shape memory polymers[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(6):235–240.
- [4] LE V L, LE V T, GOO N S. Deployment performance of shape memory polymer composite hinges at low temperature[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2019, 30(17):2 625–2 638.
- [5] DENG Zexing, YU Rui, GUO Baolin. Stimuli-responsive conductive hydrogels: design, properties, and applications[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(5):2 092–2 123.
- [6] LU H B, HUANG W M, YAO Y T. Review of chemo-responsive shape change/memory polymers[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2013, 42(4):237–246.
- [7] BASAK S, BANDYOPADHYAY A. Solvent responsive shape memory polymers-evolution, current status, and future outlook[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2021, 222(19). DOI: 10.1002/macp.202100195.
- [8] 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 Zhipeng, ZHAO Jun, WANG Tianjiao, et al. Research status and application progress of magnetically responsive shapememory polymer composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2022(6):1–12.
- [9] ZE Q, KUANG X, WU S, et al. Magnetic shape memory polymers with integrated multifunctional shape manipulation[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(4). DOI:10.1002/adma.201906657.
- [10] 杨增辉,张耀明,张新瑞,等.高温形状记忆聚合物研究进展[J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(4):314–327.
YANG Zenghui, ZHANG Yaoming, ZHANG Xinrui, et al. Research progress of high temperature shape memory polymers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(4):314–327.
- [11] 张梓明.高性能聚羧基氨基甲酸酯基聚合物的制备与性能研究[D].兰州:兰州理工大学, 2023.
ZHANG Ziming. The research on the preparation and properties of high performance polyhydroxyurethane based polymers[D]. Lanzhou:Lanzhou University of Technology, 2023.
- [12] 杨皓文.聚酯嵌段共聚物的制备与形状记忆性能研究[D].哈尔滨:东北林业大学, 2023.
YANG Haowen. Preparation and shape memory properties of polyester block copolymers[D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2023.
- [13] 高战蛟,李芝华,杨煜,等.氰酸酯/聚丁二烯环氧树脂形状记忆聚合物的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(10): 141–149.
- GAO Zhanjiao, LI Zhihua, YANG Yu, et al. Preparation and properties of cyanate/polybutadiene epoxy resin shape memory polymer[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39 (10):141–149.
- [14] SACHAN R, WARKAR S G., PURWAR R. An overview on synthesis, properties and applications of polycaprolactone copolymers, blends & composites[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2022, 62(3):327–358.
- [15] GHARIBSHAHIAN M, SALEHI M, BEHESHTIZADEH N, et al. Recent advances on 3D-printed PCL-based composite scaffolds for bone tissue engineering[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 11. DOI:10.3389/fbioe.2023.1168504.
- [16] FERNANDEZ-TENA A, PEREZ-CAMARGO R A, COULEMBIER O, et al. Effect of molecular weight on the crystallization and melt memory of poly(epsilon-caprolactone)(PCL)[J]. *Macromolecules*, 2023. DOI:10.1021/acs.macromol.3c00234.
- [17] ZHU Lei, LIU Donglei, LUO Xin, et al. Preparation and characterization of thermo-responsive shape memory polycaprolactone/poly(ethylene-co-octene) blends for 4D printing[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2023, 63(9):2 828–2 840.
- [18] TEKAY E, SEN S, KORKMAZ M A, et al. Preparation and characterization of thermo-responsive shape memory ester-based polymer blends[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(19): 8 241–8 260.
- [19] XIA Yuliang, HE Yang, ZHANG Fenghua, et al. A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(6). DOI: 10.1002/adma.202000713.
- [20] LI Zhenlong, YU Rui, GUO Baolin. Shape-memory and self-healing polymers based on dynamic covalent bonds and dynamic noncovalent interactions: synthesis, mechanism, and application [J]. *ACS applied bio materials*, 2021, 4(8):5 926–5 943.
- [21] YANG Haowen, SHI Ruixin, JIANG Qinglong, et al. Properties and mechanism of two-way shape memory polyurethane composite under stress-free condition[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(1). DOI:10.1007/s42114-022-00585-1.
- [22] SAKHAVI M, SOFLA R L M, REZAEI M, et al. Synthesis of chemically-crosslinked multi-arm star-shaped polyurethane with triple-shape memory effect[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2023, 141. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2023.105793.