

華東理工大學

碩士學位論文

形状记忆聚氨酯/无机纳米复合
题 目 材料的制备与研究

专 业 材料学

研究方向 聚氨酯

姓 名 朱 荟

导 师 董 擎 之 教授

定稿日期: 2007 年 05 月 28 日

华东理工大学

学位论文

形状记忆聚氨酯/无机纳米复合材料的制备与研究

朱 荟

指导教师姓名:

董 擎 之 教授

华东理工大学

材料科学与工程学院

申请学位级别:

硕士

专 业 名 称:

材料学

论文定稿日期: 2007 年 5 月

论文答辩日期: 2007 年 6 月

学位授予单位:

华东理工大学

学位授予日期:

2007 年 6 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

62

作 者 声 明

我郑重声明：本人恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的结果。除文中明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何他人已经发表或撰写过的内容。论文为本人亲自撰写，并对所写内容负责。

论文作者签名： 蔡

2007年 5 月 29 日

形状记忆聚氨酯/无机纳米复合材料的制备与研究

摘要

为提高形状记忆聚氨酯的性能,采用无机纳米颗粒对形状记忆聚氨酯进行改性,制备了形状记忆聚氨酯/纳米二氧化钛复合材料及形状记忆聚氨酯/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合材料,研究了这些纳米复合材料的结构与性能。

以不同分子量的聚己内酯二醇 PCL 为软段合成了形状记忆聚氨酯,研究表明:本文合成的形状记忆聚氨酯具有软段结晶,硬段不结晶的特点,其形状回复率达到 94% 以上,形状回复响应温度在 45℃ 左右,当软段分子量 <4000 时,材料的力学性能较差。

采用预聚体原位扩链法,在扩链时原位加入 KH-550 表面处理过的纳米二氧化钛制备了形状记忆聚氨酯/纳米二氧化钛复合材料,研究表明:加入量 <3% 时,纳米二氧化钛在 SMPU 基体中分散均匀,能显著地提高形状记忆聚氨酯的力学性能,同时可以保持良好的形状回复率,另外发现纳米颗粒的加入可以提高形状回复速率和降低循环形变后形状回复率的损失。

采用预聚体原位扩链法制备了形状记忆聚氨酯/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合材料,研究表明:在实验范围内,经过 KH-550 处理的纳米复合颗粒在 SMPU 基体中没有产生团聚,分散均匀;复合材料软段仍具有和纯 SMPU 相同的结晶结构,因此可以在显著提升形状记忆聚氨酯力学性能的同时,保持良好的形状回复性能,同时增加纳米颗粒的加入量可以提高形状回复速率、降低循环形变后损失的形变回复率,此外紫外吸收光谱分析证明复合材料具有一定的紫外线屏蔽能力。

关键词:形状记忆;聚氨酯;纳米二氧化钛; $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合颗粒

Preparation and Research of Shape Memory Polyurethane/ Inorganic Nano Particles Composites

Abstract

In this paper, in order to improve the properties of shape memory polyurethane, inorganic nano particles were used to modify shape memory polyurethane. SMPU/TiO₂ nanocomposites and SMPU/TiO₂-SiO₂ nanocomposites were synthesized. The structure and properties of these materials were investigated.

Polycaprolactone with different molecular weight were used as soft segment to prepare shape memory polyurethane. The result showed that the soft segment of SMPU prepared in this work was crystallized and the hard segment was on the contrary. The ratio of recovery of SMPU was higher than 94%. The response temperature of recovery was about 45°C. The mechanical properties of SMPU were low when its soft segment molecular weight was less than 4000.

Nano TiO₂ modified by KH-550 were added during the chain extension to prepare the SMPU/TiO₂ nanocomposites by in situ polymerization. The result showed that TiO₂ particles can well-dispersed in SMPU matrix and can enhance the mechanical properties of SMPU when the content was less than 3%. In the mean time, the nanocomposites still can keep fine ratio of recovery(R_f). Also we found that the addition of nano TiO₂ particles can raise the velocity of recovery(V_r) and reduce the loss of R_f after the cyclic recovery test.

SMPU/TiO₂-SiO₂ nanocomposites were prepared by in situ chain extension. The result indicated that the nano composite particles were well-dispersed in SMPU matrix and no agglomeration was found when the content was less than 5%. The soft segment crystalline structures of the nanocomposites were same as the pure SMPU. So the nanocomposites still can keep fine R_f when the mechanical properties were enhanced. The increasing content of nano composite particles can raise velocity of recovery(V_r) and reduce the loss of R_f after the cyclic recovery test. The UV absorption spectra proved that the nanocomposites had the properties of ultraviolet resistance.

Keywords: Shape Memory, Polyurethane, Nano TiO₂, Nano TiO₂-SiO₂ composite particles

目 录

第一章 绪论	I
1.1 研究背景	1
1.2 形状记忆聚氨酯的结构和形状记忆机理	2
1.3 SMPU 的研究现状	3
1.4 SMPU 的应用	5
1.4.1 应用于温度敏感器械	5
1.4.2 纺织方面的应用	6
1.4.3 医学方面的应用	7
1.4.4 建筑和力学机械领域的应用	8
1.4.5 其他方面的应用	9
1.5 聚己内酯	9
1.5.1 聚己内酯的结构	9
1.5.2 聚己内酯的性能	9
1.6 聚合物/无机纳米复合材料	10
1.6.1 纳米粒子的结构和特征	10
1.6.2 纳米粒子的表面改性	11
1.6.3 聚合物无机纳米复合材料的制备方法	12
1.7 本文的主要研究内容	13
第二章 形状记忆聚氨酯的合成与研究	15
2.1 引言	15
2.2 实验部分	16
2.2.1 原料及试剂	16
2.2.2 原料的处理	16
2.2.3 预聚体法合形状记忆聚氨酯	16
2.2.4 测试与表征	17
2.3 结果与讨论	18
2.3.1 WAXD 分析	18
2.3.2 DSC	19
2.3.2 力学性能	20
2.3.3 形状回复性能	21
2.3.4 循环形变记忆分析	22

2.4 本章小结	23
----------------	----

第三章 形状记忆聚氨酯/纳米二氧化钛复合材料的合成与研究... 24

3.1 引言	24
3.2 实验部分	25
3.2.1 原料及试剂	25
3.2.2 原料的处理	25
3.2.3 纳米二氧化钛颗粒的表面处理	25
3.2.4 预聚体原位扩链法合形状记忆聚氨酯/纳米 TiO_2 复合材料	25
3.2.5 测试与表征	26
3.3 结果与讨论	26
3.3.1 FTIR	26
3.3.2 力学性能	27
3.3.3 扫描电镜 SEM	28
3.3.4 形状回复性能	29
3.3.5 循环形变记忆分析	30
3.4 本章小结	31

第四章 形状记忆聚氨酯/ TiO_2 - SiO_2 纳米复合颗粒复合材料的研究 32

4.1 引言	32
4.2 实验部分	33
4.2.1 原料及试剂	33
4.2.2 原料的处理	33
4.2.3 TiO_2 - SiO_2 纳米复合颗粒的表面处理	33
4.2.4 预聚体原位扩链法合形状记忆聚氨酯/ TiO_2 - SiO_2 纳米复合材料 ...	33
4.3 测试与表征	34
4.4 结果与讨论	35
4.4.1 FTIR	35
4.4.2 DSC	36
4.4.3 力学性能	37
4.4.4 扫描电镜 SEM	39
4.4.5 形状回复性能	40
4.4.6 循环形变记忆分析	43

4.4.7 紫外吸收光谱分析	45
4.4.8 偏光显微镜观察 POM	46
4.5 本章小结	47
第五章 全文总结	48
参考文献	50
致谢	54

第一章 绪论

1.1 研究背景

科技进步很大程度依赖于新型材料的发展,材料的结构、设计上的创新都可产生新的功能,智能材料就是其中一种。智能材料或智能结构因其在科学和技术上的重要性逐渐得到广泛的接受和重视。智能材料是指能在自身微结构上自发感知、响应和进行控制或信息传导的材料,它能在预定的时间以适当的方式对外界的刺激感知并且能够产生响应,根据外界条件改变而改变其功能,当外加刺激消除后,材料又能回复到最初状态。一些单晶材料具有这种功能,但智能材料和结构一般不是单晶,而是几种材料的复合。在已有的智能材料中,一些材料具有多功能或在结构中有智能,如形状记忆合金、形状记忆功能高聚物、压电陶瓷、光导纤维、磁电材料等^[1-6]。

形状记忆材料(SMMs, Shape Memory Materials)是智能材料一个重要的分支。形状记忆材料自身具有优异的性能,诸如形状记忆效应(SME, Shape Memory Effect), 伪弹性(Pseudoelasticity)或高的回复形变,良好的抗震性和适应性。形状记忆效应是指可通过热、化学、机械、光、磁或电等外加刺激,触发材料响应,从而可能改变材料的技术参数,诸如形状、位置、应变、硬度、频率、抗震、摩擦和动态或静态特征。到目前为止,具有形状记忆效应的材料有记忆合金、陶瓷、高聚物、凝胶。由于形状记忆材料容易制成薄膜、纤维或线、颗粒等形式,容易与其他材料结合形成复合材料,其发展越来越受到重视。

自从20世纪60年代Ni-Ti合金的形状记忆功能被发现后,形状记忆材料便以其特殊性能引起世界广泛关注。1981年Ota.S等通过辐射法使制得的交联聚乙烯具有特殊的热回复形状记忆效应,成为世界上第一例形状记忆高分子(简记SMP)材料。SMP与形状记忆合金(SMA)相比,具有变形量大、赋形容易、形状记忆温度易于调整、电绝缘性和保温效果好、质轻价廉等诸多优点,可广泛用于医疗卫生、体育运动、民用建筑、汽车、军事及航天航空等领域,如利用SMP材料可制成医用器械、泡沫塑料、坐垫、智能涂料、光信息记录介质、异形管接头及火灾报警器等,所以自上世纪80年代以来, SMP引起人们的极大兴趣,成为异军突起的一类新型智能材料。所谓形状记忆性能,是指具有初始形状(起始态)的制品经形变固定(变形态)后,通过光、热、电、酸碱度(PH值)、相转变反应等外部刺激手段的处理又可恢复其初始形状的特性,从而完成“记忆起始态—固定变形态—恢复起始态”形状记忆的循环过程;具有该特性的高分子分别称为光致、热致、电致和化学感应型SMP。其中热致型SMP以温度控制形状记忆行为,操作简便,材料加工容易,最具开发潜力。目前,国外已经开发成功的热致型SMP主要有聚降冰片烯,反式聚异戊二烯,交联聚乙烯和聚氨酯(Polyurethanes, 简称PUs)等品

种。由于 PUs 具有特殊的软硬段交替排列的多嵌段化学结构, 通过分子设计, 可以合成具有不同记忆温度的热致型 SMPU, 并且其原料的可选范围广, 形状记忆选择范围宽、恢复温度在室温范围内(25~55℃), 制品的强度、硬度、耐磨性、耐挠曲性和生物相容性等综合性能优异, 适应于挤压、注射成型、涂层、铸造等成型工艺, 近年来成为国内外开发研究的热点^[7,8,9]。

形状记忆聚氨酯应用开发前景广阔, 但还有很多有待完善的地方, 比如 SMPU 的力学性能不够理想, 影响了其使用效果, 纳米粒子因具有较高的物理化学反应活性, 极易与聚合物达到分子水平的结合, 可以提高材料的力学性能。本论文通过制备聚氨酯/无机纳米复合材料, 以期获得力学性能优良的形状记忆聚氨酯复合材料。通过研究它们的制备、结构与性能之间的关系, 为开发这类复合材料提供科学依据。

1.2 形状记忆聚氨酯的结构和形状记忆机理

热致性 SMP 一般具有两相结构, 即能记忆起始形状的固定相和随温度能可逆固化和软化的可逆相。可逆相为熔点 (T_m) 较低的结晶态或玻璃化转变温度 (T_g) 较低的玻璃态, 其作用是使制品产生变形并固定该形状。固定相可为物理交联结构, 如 T_m 较高的结晶态或 T_g 较高的玻璃态, 或高分子量的大分子链之间相互缠绕, 也可作为化学交联结构, 其作用是对于成型制品原始形状的记忆与回复。

PUs 的分子链一般由两部分组成, Estes G M.^[10]等首先采用“软段”与“硬段”描述其结构。软段一般为聚醚、聚酯或聚烯烃等, 硬段一般由异氰酸酯和扩链剂组成。由于 PUs 中非极性的软段与极性的硬段之间是不相容的, 软段及硬段能够通过分散聚集形成独立的微区, 并且表现出各自的 T_m 或 T_g , 这种“微相分离”^[11]的本体结构, 符合热致性 SMP 的条件。同时软、硬段又是以化学键键合的, 相分离必然受到限制, 从而得到三种结构的形态, 即软段区、硬段区以及软硬段混容区。硬段微区有强烈的偶极-偶极相互作用, 并且是以氢键键合的, 在软段基质中充当着“填充点”或物理交联点的角色。这种交联点对于材料的模量与尺寸稳定性有直接贡献。对于通用的 PUs 弹性体, 链段被冻结的温度低于室温, 软段微区在常温下为无定形态或者高弹态。由柔性链段组成相互衔接的基质连续相, 在外力作用下, 链段沿外力场的方向舒展开来(发生取向), 可使制品产生很大的变形; 而软硬段混容区的共价键合抑制着大分子链的塑性移动, 并且硬段微区内链段间强烈的物理作用固定着大分子链的相对位置, 因此除去外力后, 柔性软段重新回到卷曲状态(发生解取向), 表现出回弹性。

如果将 PUs 制品在外力作用下发生的变形固定下来, 即“推迟”其回弹过程, 并且该变形态制品具有一定的模量与硬度, 通过热处理, 又可重新恢复到原始形状, 即发生了所谓的“形状记忆”, 则可得到具有实用价值的 SMP 材料。

形状记忆 PUs 的软段微区在室温下为部分结晶态或玻璃态, 具有塑料的特点, 从而能够固定制品在较高温度的外力作用下产生的变形, 当再次加热到“形状记忆温度”(即软段微区的 T_m 或 T_g) 以上时, 软段微区转变为无定形态或高弹态, 分子链进行的微布朗热运动, 可产生熵弹性回复, 使制品又恢复到原来的形状。

从 SMPU 的形状记忆机理可以知道, 对 SMPU 的结构设计须基于以下几点: 保证软硬段充分的微相分离, 以便获得好的记忆效果; 其物理交联作用的硬段含量要适当, 使得聚合物在高弹态时有一定的强度并承受一定的形变而不滑移和断裂; 软段有一定的临界分子量, 且软段的 T_g 或结晶熔融温度较高, 在室温时能冻结拉伸形变^[12,13,14]。

1.3 SMPU 的研究现状

首例 SMPU 是日本 Mitsubishi 公司开发成功的^[15,16], 是由聚四氢呋喃二醇 (PTMG)、4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和扩链剂 (1,4-丁二醇, BDO) 三种单体原料聚合而成的含有部分结晶的线性聚合物。采用溶液预聚法合成线性聚醚型 SMPU 的合成反应如图 1.1

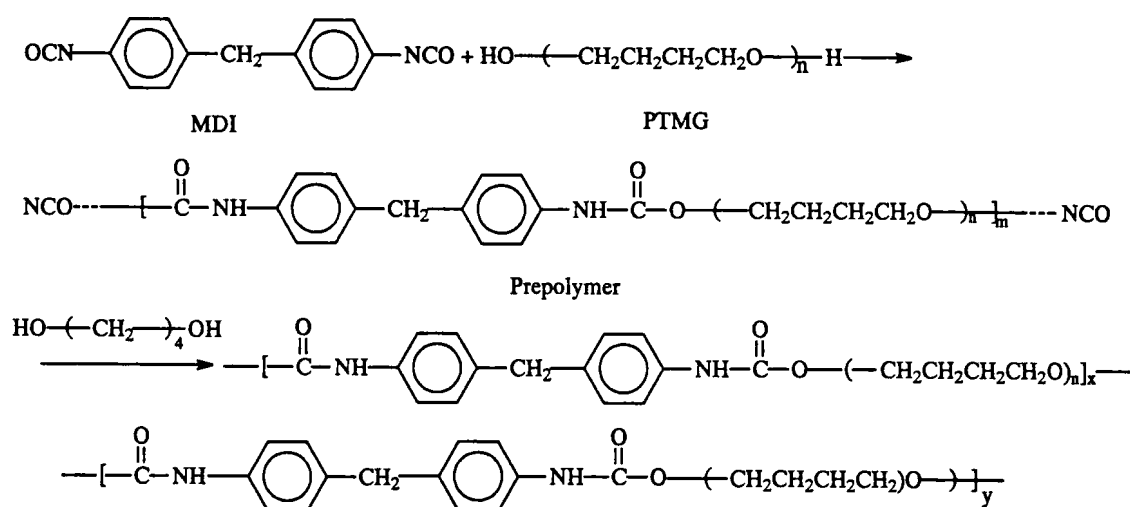


图 1.1 形状记忆聚氨酯合成路线

Fig. 1.1 The synthesis of SMPU

这种 SMPU 以软段即非结晶部分作可逆相, 硬段即结晶部分作物理交联点 (固定相), 软段的 T_g 为形状回复温度, 通过原料种类的选择和原料配比调节 T_g , 即可得到不同响应温度的形状记忆聚氨酯。其制得 T_g 分别为 25、35、45、55℃ 的形状记忆聚氨酯^[16], 由于其分子链为直链结构, 具有热塑性, 因此可通过注射、挤出和吹塑等方法加工。

日本 Mitsubishi 公司进一步开发了综合性能优异的形状记忆聚氨酯^[17], 室温模量与高弹模量比值可达到 200, 甚至更大; 与通常的形状记忆高分子材料相比, 具有极高的湿热稳定性与减震性能; 且在形状记忆温度附近损耗角正切 $\tan \delta$ 很

大, 在47℃时接近1, 与人体皮肤的 $\text{tg } \delta$ 非常接近。日本三洋化成公司开发了一类液态聚氨酯SMP系列, 分为热塑性和热固性, 除加工成片材及薄膜外, 还可通过注射加工成各种形状, 将变形后的制品加热至40~90℃可回复到原来的形状。

也可以在聚氨酯体系中引入结晶性软段聚己内酯(PCL), 得到的热致性SMPU材料^[18], 具有很大的可恢复应变和较高的恢复速率, 而且其形状记忆行为与体系的化学组成、软段的结晶性、相态结构等有着密切的联系。Byung等^[19]以羟基封端的聚己内酯为软段、甲苯二异氰酸酯、1,4-丁二醇为硬段合成出形状记忆聚氨酯并研究了软段分子量、软段含量等因素对形状记忆聚氨酯力学性能的影响。结果发现以分子质量为2000的聚己内酯合成的形状记忆聚氨酯, 其恢复应力随着软段含量的增加而下降; 而分子质量为8000的聚己内酯合成的形状记忆聚氨酯, 其恢复应力随着软段含量的增加而增大。同时, 随着软段长度的增加, 形状记忆聚氨酯的恢复应力增大。

李凤奎等^[20]以PCL为软段、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,4-丁二醇(BDO)为硬段, 采用溶液聚合的方法合成了具有形状记忆功能的线性多嵌段聚氨酯, 利用差示扫描量热分析法(DSC)等测试手段对体系的结晶性、微相分离行为进行了研究。结果发现: 聚氨酯硬段的存在对软段的结晶有着很大的影响, 当软段序列的平均分子质量达到3000以上时, 软段才可以很好地结晶, 并且硬段含量也必须高于一定值才能形成较为完善的物理交联点。符合这些条件的聚氨酯样品能显示出很好的形状记忆特性。南京大学表面和界面化学工程技术研究中心成功地研制出形状记忆温度为37℃的体温形状记忆聚氨酯, 这种形状记忆聚氨酯在医用领域具有广阔的应用前景。

喻春红等^[21]采用聚己二酸乙丙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己内酯和4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯为原料, 以丙三醇为交联剂合成了一系列低度交联的聚氨酯, 讨论了组成、配比等对性能的影响, 比较了它们和线形聚氨酯在性能上的差别。实验表明: 软段结晶度高的聚氨酯具有良好的体温形状记忆性能, 且具有比相应的线形记忆聚氨酯更为优越的形状记忆功能和力学性能。

于明昕等^[22]以MDI、双酚A环氧丙烷加成物和1,4-丁二醇为原料, 以甲苯为溶剂由两步溶液聚合法制备了一种新型聚氨酯形状记忆材料, 其玻璃化转变温度在75~90℃之间。该聚合物试样在100℃的记忆形状恢复时间不超过10s。研究表明当MDI的比例增加时, 所得聚氨酯形状记忆材料的 T_g 升高, 形状记忆恢复所需的时间缩短。用这种材料试制了铆钉, 铆合效果相当好。

合成具有形状记忆功能的聚氨酯泡沫也被众多研究者所探索。Tobushi H等^[8,9]研究了SMPU泡沫的热力学性能, SMPU泡沫^[23]在低温和较高的应变速率下都有大的变形阻力, 而在 T_g 附近可以冻结张力和释放张力, 张力恢复率可达99%。但一些SMPU泡沫长时间在低温下存放会使其应力和应力松弛受到影响。

Sendijarevic等^[24]制备了一种聚酯型SMPU泡沫,这种泡沫在 T_g 以下(室温)是刚性的,而在 T_g 以上是弹性体,而且这种泡沫具有憎水性,可望用于亲水性泡沫不适用的领域。

Kim. B. K.等^[25]合成了具有形状记忆功能的PU薄膜,并研究了用不同的二异氰酸酯和多元醇合成的SMPU薄膜,根据其氢键、力学性能、动力学和热力学性能的特征,表明用溶液浇铸法制备的薄膜的两相混合程度取决于交联密度、硬段含量和多元醇的类型。Tobushi H.等^[26]发现SMPU薄膜的应力应变曲线在 T_g 以下变化较大,而在 T_g 以上变化很小。胡金莲等^[27]的研究表明高温浇铸的SMPU薄膜,比低温浇铸的薄膜有更好的水气渗透性和更高的硬段结晶度,而且SMPU薄膜的透湿性随温度的升高而增大。

JaeWhan Cho等以MDI, PTMG, BDO为原料,在合成的聚氨酯中加入TEOS混合物,通过性能测试证明,当TEOS浓度为10%时,可以获得最大的断裂伸长,应力以及模量,而在机械性能改善的同时又保持较高的形状记忆恢复能力^[28]。同时他们也利用MDI, PTMG, BDO合成了形状记忆聚氨酯,其软段由两种不同分子量的PTMG按一定摩尔比组成,性能测试证明由不同分子量PTMG无规和嵌端组成软段的聚氨酯比起单一组成的软段,可以获得更好的机械性能,因为不同分子量PTMG的引入降低了硬段之间的相互作用力,使聚合物的伸长更容易^[29]。

Bo Sun Lee等^[30]用MDI, PTMG, BDO合形状记忆聚氨酯,并研究了硬段含量对聚氨酯物理性能的影响作用,结果表明当硬段含量在30%时,可以获得最高的断裂伸长,含量在45%时拥有最大形状恢复能力。

TOSHI TAKA等^[31]用一系列分子量PEA作为软段,合成了形状记忆聚氨酯,DSC数据揭示了软段的分子量以及MDI/PEA/BDO的摩尔比影响S-PUs的 T_g ,一般在10~50℃范围。动力学测试表明,形状记忆主要由无定型的软段的分子活动引起。

1.4 SMPU 的应用

形状记忆聚氨酯具有优良的记忆温度的可调节性,根据需要可在-30℃~90℃的范围内调节。在形状记忆温度附近,这种SMPU材料具有良好的热膨胀性、湿气渗透性、阻尼性能以及光学性能,在许多方面都具有较为广泛的应用。

1.4.1 应用于温度敏感器械

Hayashi S等^[32]通过对SMPU与一般SMP的热力学分析(TMA)对比,发现其与一般SMP不同,如图1.2所示,SMPU在形状记忆温度上下膨胀系数之比可达5~10。利用此性质可以制备温度敏感器。例如可用于制造火灾报警器的连接装置,先制成连通时的形状,然后二次成型为断开时的形状;当火灾发生时,连接器

自动恢复原形而使电路断开, 报警器便开始工作。

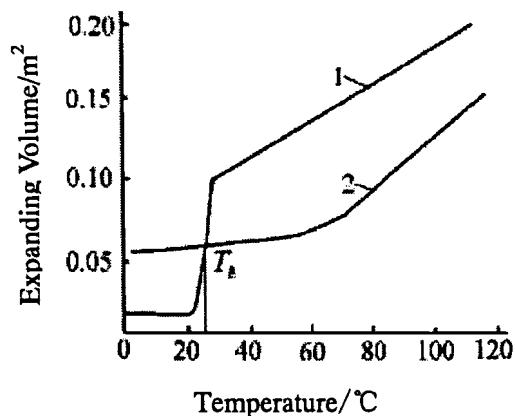


图1.2 形状记忆温度上下的体积膨胀

1—SMPU 2—一般SMP

Fig. 1.2 Volume expansion below and above shape memory temperature

1.4.2 纺织方面的应用

考虑到穿着者的舒适性, 对于纺织材料的透湿性在不同环境下的要求是不同的, 高温下要求高的透湿性以保证良好的排热、排汗性, 而低温时较低的透湿性可保证保暖性, 然而一般的织物无法达到这种功能性要求。通过对形状记忆聚氨酯膜透湿性与温度关系的研究可以看到, 形状记忆聚氨酯膜的透湿性可以随着外界温度的改变而改变^[32], 如图1.3 所示。形状记忆聚氨酯微孔膜可以通过控制聚氨酯溶液的凝固条件得到; 或在溶液中预先加入水溶性的无机盐微粒(如氯化钠等), 成膜后用水洗去无机盐, 制备聚氨酯微孔膜为功能层的防水透湿织物。该织物膜的孔径尺寸介于水滴最小直径和水气的直径之间, 使得水蒸气可以顺利通过该膜而水滴却无法通过, 从而达到防水目的; 另一方面, 膜的孔径尺寸可随温度自动调节而达到透湿的目的, 其透湿气原理如图1.4 所示。

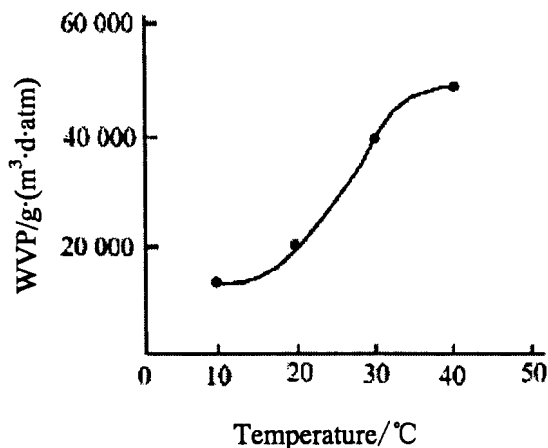


图1.3 SMPU的透湿性与温度的关系

Fig. 1.3 Moisture permeability against temperature

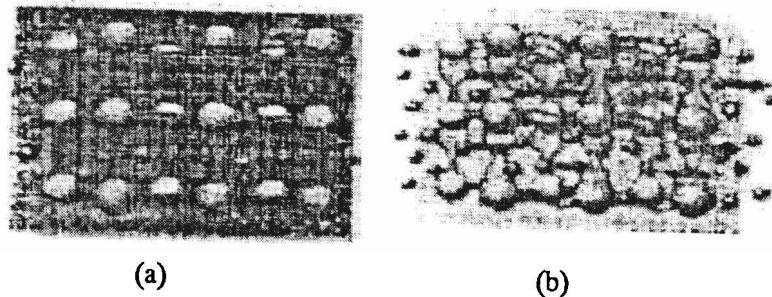


图1.4 形状记忆功能透湿原理

(a)低温下分子间孔隙(< T_g) (b)高温下分子间孔隙(> T_g)

Fig. 1.4 Moisture permeability principle of shape memory function

(a) Holes between molecular under low temperature(< T_g)(b) Holes between molecular under high temperature(> T_g)

SMPU 薄膜与外界环境相一致的透湿性, 实现了织物的智能化, 犹如人体皮肤一样, 能随着外界温湿度的改变而调节。例如日本三菱重工用SMPU开发的防水透气织物Diaplex产品, 其防水性能达到 $1.96 \times 10^5 \sim 3.62 \times 10^5 \text{ Pa}$, 而透气性达到 $8000 \sim 12000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 。该产品还具有良好的抗冷凝性, 它不仅适用于一般条件下的穿着, 而且适合在极端环境条件下的穿着, 其防水透气保暖性随温度变化而改变, 穿着者始终保持良好的舒适性。将形状记忆聚氨酯应用于纺织上, 可以制成运动服, 还可以制作鞋子、卫生巾、包装材料等, 合理设置其透湿性温度突变的范围, 可以使其在各种条件下使用。

1.4.3 医学方面的应用

聚氨酯(PU)材料的微相分离结构使其具有比其他高分子材料更好的生物相容性(包括血液相容性和组织相容性), 在形状记忆温度附近损耗角正切 $\tan \delta$ 变得很大^[14], 约为1, 与人体皮肤的 $\tan \delta$ 非常相近, SMPU与人体接触或植入体内时会感到自然而舒适; 同时它具有优异的耐疲劳性、耐磨性、高弹性和高强度, 因而被广泛用于生物医学材料领域^[33], 如制作骨科牙科矫形器、绷带、人工血管、介入诊疗导管及用于药物缓释系统等。

例如, 可以将SMPU制成介入导管用于血管修复。据统计, 全球每年约150万例经皮冠状动脉介入性治疗(PCI), 动脉支架(Coronary Stent)大多用医用不锈钢通过雕刻制备, 在体内以自膨胀式或扩张固定在血管壁上, 虽然PCI治疗取得较好的效果, 但手术后6个月后再狭窄发生率较高(约30%)。H.M.Wache等^[34]将SMPU代替金属材料用于血管修复, 取得了良好的临床效果。图1.5为有栓塞的血管。



图1.5 有栓塞的血管

Fig. 1.5 Plaque within a blood vessel

选用的SMPU材料的温度记忆性如图1.6所示。这种材料在接近人体温度的38℃附近较窄范围内体积最大，最大可达室温的10~20倍。用这种材料做成的管状手术器械，其在室温管径较小，易插入血管；插入后接近人体温度时自膨胀而管径最大，利用此原理可达到扩张血管的目的（图1.7）。还可以用此材料包裹一些药物（如溶血栓药物、抗血小板药物和抗凝血剂等），控制药物缓慢释放，清除血管中的栓塞和辅助手术并避免术后血管壁回缩和增生等一些不良反应。

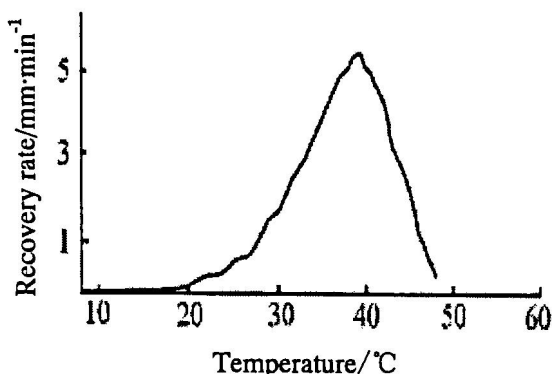


图1.6 SMPU形状记忆性能与温度的关系

Fig. 1.6 Shape memory effect of SMPU against temperature

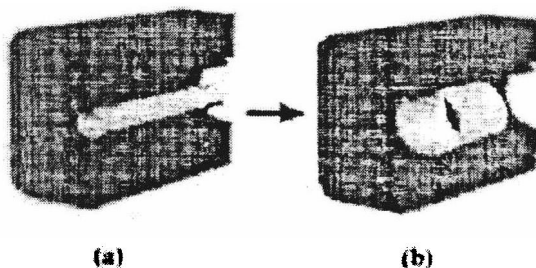


图1.7 形状记忆作用机理

(a) 室温时插入 (b) 体温下膨胀

Fig. 1.7 Working principle of the shape memory

(a)penetrate under room temperature (b)expand under body temperature

Annick Metcalfe^[32]还用CHEM(Cold Hiernated Elastic Memory)聚氨酯泡沫作为封堵（栓塞）材料对动脉血管瘤的治疗作用进行了探索，血管造影和血管照相都表明SMPU泡沫的特性有利于形成新内膜细胞的内向生长，从而有益于血管瘤治愈。使用时冷冻的SMPU泡沫海绵，经导管有控制有目的注入病变器官的供应血管或病变血管，在人体温度下自我膨胀或展开，从而使血管闭塞，中断供血，以达到控制出血、闭塞血管病变之目的。SMPU泡沫与传统的堵塞材料明胶海绵等相比，没有细胞毒素和诱病因子，其独特的多孔结构易于细胞的融入并促进组织内膜的形成。

1.4.4 建筑和力学机械领域的应用

形状记忆聚氨酯可作为建筑领域中使用的各种材料，如填充材料、密封材料、铆接材料、各种形状复杂的异形材料等，这些材料可以从狭窄的入口插入，而在

内部膨大后使用。亦可用于制造内腔模型,如制造内腔模型等内腔大、出口小的部件模型。可先制成易于使用的形状,然后通过二次加工制成所需形状,可用于砂模的制造。当砂模制好后,加热使其恢复原形,可十分方便的取出,极大地方便了内腔砂模的制作。还可以用来制造高温下弹性模量小,低温下弹性模量大的制品。如农用车小型发动机上与阻气阀连在一起的启动杆^[32]。当环境温度低时,启动杆为刚性,可操作其关闭阻气阀;如环境温度高($>T_g$)时,则启动杆被软化,阻气阀仍处于打开状态。这样,发动机在各种气温下都容易启动。

1.4.5 其他方面的应用

SMPU还有许多其他重要用途,如SMPU在形状记忆温度上下的储能模量 E' 的比值^[32]约为 10^2 ,模量损耗极大,有很好的阻尼性能,可用作缓冲鞋底和保护装置;利用其热变性还可制成在使用中易受伤的物品,如汽车保险杠、运动保护器等,在损伤后经加热可恢复原状;还可制成变形玩具、形状记忆泡沫材料、形状记忆涂料;也可以作电冰箱的智能调湿的保险膜等。

1.5 聚己内酯

1.5.1 聚己内酯的结构

聚己内酯(PCL, polycaprolactone)是脂肪族聚酯的一种,由 ϵ -己内酯(ϵ -CL, ϵ -caprolactone)在引发剂(活泼氢引发体系、阳离子型催化体系、阴离子型催化剂、配位络合型引发剂等)的存在下,通过本体或者溶液聚合得到的,是 ϵ -PCL开环聚合制成的相对分子量在10000以上的聚合物。PCL的分子式结构如下:

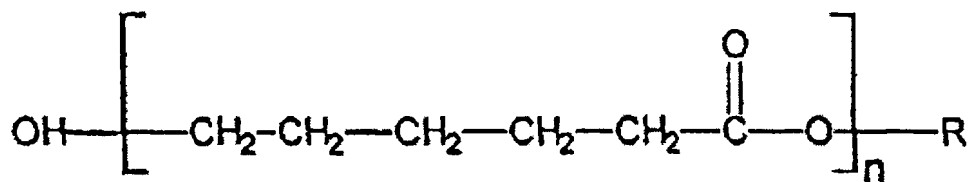


图 1.8 聚己内酯的分子式

Fig. 1.8 Molecular formula of PCL

PCL以其优越的可生物降解性和形状记忆特性开始得到广泛关注。

1.5.2 聚己内酯的性能

PCL属于阴离子或阳离子引发的开环聚合反应生成的直链线型聚合物,分子链的重复结构单元中有5个非极性的亚甲基($-\text{CH}_2-$)和一个极性的酯基($-\text{COO}-$),分子链比较规整,容易结晶,是一个半结晶的聚合物,结晶熔点在 60°C 左右,结晶度在45%左右,玻璃化转变温度为 -60°C 。PCL外观特征类似中密度聚乙烯,乳白色且具有蜡质感,机械性能也与聚乙烯相当。抗张强度12~