

分类号: TQ342

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210420117

题 目: 聚乙二醇改性形状记忆聚氨酯及其纤维的
性能研究

英文并列

题 目: STUDY ON THE PROPERTIES OF
POLYETHYLENE GLYCOL-MODIFIED
SHAPE MEMORY POLYURETHANE
AND ITS FIBERS

学生姓名: 李泉君

校内导师: 徐珍珍 教授

校外导师: 吴波

专 业: 材料与化工

研究方向: 先进纤维加工技术

论文答辩日期: 2024 年 05 月 24 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，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成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：李泉君

日期：2024年6月3日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 __ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：李泉君 指导教师签名：徐子丁

日期：2024 年 6 月 3 日

日期：2024 年 6 月 3 日

聚乙二醇改性形状记忆聚氨酯及其纤维的性能研究

摘要

形状记忆聚合物(SMPs)是一类智能材料,它可由初始形状的聚合物制品经形变固定后,通过加热等外部刺激手段的处理又可使其恢复初始形状。特别是,形状记忆聚氨酯(SMPU)由于其高弹性、良好的形状记忆功能和生物适合性等优异性能,已成为制备柔性智能器件的首选材料之一。但现有的形状记忆聚氨酯一般有较高的玻璃化转变温度(T_g)、且其温度不可控,限制了形状记忆形变热驱动温度的可控设计和实际应用。本课题针对 SMPU 较高的玻璃化转变温度,采用适量添加聚乙二醇(PEG)分散复合的方法,调控形状记忆聚氨酯(SMPU)的形变驱动温度范围,探索 PEG 的添加对 SMPU 热性能、机械性能以及形状记忆性能的影响;并采用熔融纺丝法制备 SMPU-PEG 纤维,探索纺丝工艺参数对纤维力学性能的影响,研究了该纤维的热性能和热驱动形状记忆功能。主要内容有:

(1) 以聚乙二醇(PEG)和形状记忆聚氨酯(SMPU)熔融共混,通过调节 PEG 的添加量,制备具有温度可控和机械性能良好的形状记忆聚合物(SMPU-PEG)。研究 PEG 的加入对形状记忆聚氨酯的玻璃化

转变温度(T_g)、机械性能和形状记忆性能的影响。结果表明, PEG 有效降低了两种 SMPU(SMPU-95, SMPU-65)的 T_g , 当 SMPU-95 的 PEG 添加量为 4%时, T_g 由 95°C降低至 60°C。当 SMPU-65 的 PEG 添加量为 2%时, T_g 由 65°C降至 25°C; 在机械性能测试中, PEG 的添加量提高了共混物的杨氏模量、屈服应力和断裂强度, SMPU-95 加入 5%PEG 时的杨氏模量达到 2204 MPa, 屈服应力为 39.2 MPa, 断裂强度为 55.63 MPa; SMPU-65 加入 2%PEG 时, 杨氏模量增至 2241 MPa, 屈服应力为 50.17 MPa, 断裂强度为 59.57 MPa; 在形状记忆循环实验中, 第二次周期及以上的形状恢复率显著提升, 稳定在 85%以上。综上所述, 制备的 SMPU-PEG 共混物具有在更宽温度范围内驱动形状记忆的功能。

(2) 基于上述研究, 进一步探讨 SMPU-PEG 共混物的可纺性, 在 SMPU 中加入低比例的 PEG(1%、2%、3%、4%), 获得 SMPU-PEG_n(n 为 PEG 添加百分含量, $n=1、2、3、4$)共混物母粒, 对共混物进行热分析以及熔体流量分析, 优选了纺丝过程中 PEG 的最佳添加量; 通过熔融纺丝技术制备 SMPU-95-PEG4 和 SMPU-65-PEG2 纤维, 探究了纺丝温度, 卷绕速度以及二次牵伸倍数对 SMPU-PEG_n纤维力学性能的影响, 确定了熔融纺丝最优工艺参数。结果表明:对于 SMPU-95-PEG4, 纺丝温度为 200°C, 卷绕速度为 100 r/min, 二次牵伸倍数为 4 倍, 该纤维性能最优, 此时断裂强度与断裂伸长率为 39 MPa 和 182%; 而对于 SMPU-65-PEG2, 纺丝温度为 180°C, 卷绕速

度为 120 r/min，二次牵伸倍数为 4 倍，所得到的纤维力学性能最佳，断裂强度与断裂伸长率分别为 54.6 MPa 和 100%。

(3) 以 SMPU-65 为原材料，添加 2%PEG，采用上述最优熔融纺丝工艺制备平均直径为 0.2 mm 的 SMPU-65-PEG2 纤维，探讨该纤维的形状记忆性能以及在热驱动中的应用。结果表明：制备的 SMPU-65-PEG2 纤维不仅具有更宽的 T_g 范围(25°C-65°C)，可控调制成更贴近人体温度，为其在常温环境下智能可穿戴领域的应用提供了实验支撑；该纤维具有优异的力学性能，其屈服应力和断裂伸长率较通常的 SMPU-PEG 共混物分别增加了 36.2%和 68.6%；当预应力为 0.4 MPa，拉应力为 1 MPa 时，经过 5 次循环实验后，该纤维形状记忆功能仍能保持良好，其形状恢复率达到 91.8%；在热驱动实验中，该纤维的单丝能量密度达到 0.039 J/cm³，通过单丝加捻复合，可进一步提高复合纤维的热驱动性能，三股复合纤维在 60 s 内可以驱动 2 g 的载荷产生 25 mm 位移，其能量密度为 0.156 J/cm³，拓展了其在热驱动中的应用。

关键词：形状记忆聚氨酯；聚乙二醇；熔融纺丝；玻璃化转变温度；形状记忆性能

STUDY ON THE PROPERTIES OF POLYETHYLENE GLYCOL-MODIFIED SHAPE MEMORY POLYURETHANE AND ITS FIBERS

ABSTRACT

Shape memory polymers (SMPs) are a class of smart materials that can recover its initial shape from a temporary one by an external stimuli such as heating a nelson. In particular, shape memory polyurethane (SMPU) has become one of choices for the preparation of flexible smart devices due to its excellent properties such as high elasticity, good shape memory effect, and biological suitability. However, the existing shape memory polyurethanes generally have high glass transition temperatures (T_g) and their temperatures are not controllable, which limits the controllable design and practical application of the thermal stimuli shape memory materials. In this work, the commercial SMPU was used and modified to control the stimuli temperature by adjusting the amount of poly (ethylene glycol) (PEG) dispersion in SMPU, and explore the effect PEG contents on the thermal, mechanical and shape memory properties of SMPU. Then, the melt spinning method was used for the preparation of SMPU-PEG fibers, to explore the effect of the spinning parameters on the mechanical properties of the fibers, and to investigate the effect of the spinning process on the mechanical properties and shape memory properties of the fibers, Them contents are:

(1) Polyethylene glycol (PEG) and shape memory polyurethane (SMPU) were melt blended, and shape memory polymers (SMPU-PEG) with stimuli temperature controllable and good mechanical properties were prepared by adjusting the addition amount of PEG. The effects of PEG contents on the glass transition temperature (T_g), mechanical properties and shape memory properties of the developed SMPU-PEG were investigated. The results showed that PEG effectively reduced the T_g of the two SMPUs (SMPU-95, SMPU-65), and when the PEG content in of SMPU-95 was 4%, the T_g reduced from 95 to 60 °C. When the PEG content in SMPU-65 was 2%, the T_g decreased from 65°C to 25°C. In the mechanical property tests, the addition of PEG resulted in the increase of the Young's modulus, yield stress, and fracture strength of the blends: For the blend of SMPU-95 with 5% PEG content, Young's modulus reached 2,204 MPa, the yield stress is 39.2 MPa and a fracture strength is 55.63 MPa; For the blend of SMPU-65 with 2% PEG content, Young's modulus increased to 2241 MPa, the yield strength was 50.17 MPa, and the fracture stress was 59.57 MPa. In the shape memory cycling tests, the shape recovery rate after the second cycle was significantly improved, and stabilized at more than 85%. In summary, the prepared SMPU-PEG blends have the performance of shape memory effect in a wider stimuli range.

(2) Based on the above study, the spinnability of SMPU-PEG blends was further explored by changing PEG contents (1%, 2%, 3%, 4%) to obtain SMPU-PEG_n (n is the percentage of PEG content, n=1, 2, 3, 4). The blends were subjected to thermal analysis as well as melt flux analysis, and the optimum amount of PEG contents for spinning was selected. Then, SMPU-95-PEG₄ and SMPU-65-PEG₂ fibers were prepared by melt spinning technology, The effects of spinning temperature, winding speed and secondary draw multiplier on the mechanical properties of SMPU-

PEGn fibers were investigated, and the optimal process parameters for melt spinning were determined. The results showed that: for SMPU-95-PEG4, the spinning temperature is 200 °C, the winding speed is 100 r/min, and the secondary draft multiple is 4 times, the fiber performance is optimal, with the fracture strength and breaking elongation of 39 MPa and 182%, respectively; and for SMPU-65-PEG2, the spinning temperature is 180 °C, the winding speed is 120 r/min, and the secondary draft multiple is 4 times, and the fiber performance is optimal with the fracture strength and breaking elongation of 54.6 MPa and 100%, respectively.

(3) SMPU-65-PEG2 fibers with an average diameter of 0.2 mm were prepared by adopting the optimal melt spinning process described above, to explore shape memory properties of the fibers as well as their applications in thermal stimuli. The results showed that: the prepared SMPU-65-PEG2 fiber not only has a wider T_g range (25°C-65°C), but also the T_g temperature of this fiber is adjustable closer to the human body temperature, which provides a feasible solution for its application in the field of smart wearable under friendly environment; the fiber has excellent mechanical properties, and its yield stress and breaking elongation increased by 36.2% and 68.2%; respectively, compared with that of the SMPU-PEG blends. The shape memory performance of the fiber was tested by thermomechanical instrumentation (TMA), and its shape recovery rate reached 91.8% after 5 cycles of tests under when the pre-stress of 0.4 MPa and the tensile stress of 1 MPa; in the thermal stimuli experiments, the energy density of the monofilaments of the fiber reached 0.039 J/cm³, and the twisted yarn with three monofilament could improve its energy density to 0.156 J/cm³ by lifting 2g load 25 mm within 60s.

LI Quanjun(Material and Chemical)

Supervised by XU Zhenzhen

KEYWORDS: Shape memory polyurethane; Polyethylene glycol; Melt spinning; Glass transition temperature; Shape memory properties

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 形状记忆材料的类别.....	1
1.2.1 形状记忆合金.....	1
1.2.2 形状记忆陶瓷.....	2
1.2.3 形状记忆聚合物.....	3
1.2.4 形状记忆聚氨酯纤维.....	5
1.3 形状记忆聚氨酯(SMPU)的改性.....	5
1.3.1 无机填充改性.....	6
1.3.2 接枝改性.....	7
1.3.3 半互穿网络交联.....	8
1.4 PEG 改性聚合物.....	8
1.5 研究内容及创新点.....	10
1.5.1 研究内容.....	10
1.5.2 研究创新点.....	10
第 2 章 聚乙二醇添加量对形状记忆聚氨酯性能的影响.....	12
2.1 引言.....	12
2.2 实验部分.....	12
2.1.1 主要原料及设备.....	12
2.1.2 样品的制备.....	13
2.1.3 分析测试.....	14
2.3 结果与讨论.....	16
2.3.1 红外光谱分析.....	16
2.3.2 热性能分析.....	17
2.3.3 机械性能分析.....	19

2.3.4 形状记忆性能分析	25
2.4 结论	33
第 3 章 形状记忆聚氨酯-聚乙二醇纤维的制备及性能	35
3.1 引言	35
3.2 实验部分	35
3.2.1 实验原料及设备	35
3.2.2 SMPU-PEG 纤维的制备	36
3.2.3 分析测试	37
3.3 结果与讨论	38
3.3.1 红外光谱分析	38
3.3.2 热性能分析	39
3.3.3 PEG 含量对共混物熔体流动速率(MFR)值的影响	40
3.3.4 SMPU-PEG 纺丝工艺的探究	41
3.3.5 力学性能分析	47
3.3.6 SMPU-65-PEG2 纤维的形状记忆性能	49
3.3.7 SMPU-65-PEG2 纤维在热驱动中的应用	54
3.4 结论	55
第 4 章 结论与展望	57
4.1 主要结论	57
4.2 展望	58
参考文献	59
攻读学位期间发表论文情况	65
致谢	66

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

形状记忆材料可以在外部刺激下产生显著的性能变化^[1]。人们对形状记忆材料(SMMs)的认识可以追溯到 20 世纪 40 年代,但直到 20 世纪 90 年代才被普遍认知^[2]。最近,人们对这一领域开始广泛关注。SMMs 作为一类智能材料,因其多功能性逐渐被各个领域所应用^[3]。SMMs 能够通过各种外部刺激在原始形状和临时形状之间动态切换,从而在不同的应用领域中发挥功能^[4]。

外部刺激通常指外部环境的变化,是应对特定或多个外部环境变化的能力^[5],是智能材料的一个关键因素。SMMs 的原始形状,也称为永久形状^[6]。通过特定的外部条件将初始形状更改为临时形状,这个临时形状可以完成一些原始形状无法完成的功能^[7]。一般情况下,将初始形状变更为临时形状的外部条件是外部应力,而消除外部应力的临时形状仍然可以很好地保持。SMMs 可以通过特定的外部刺激从临时形状恢复到原始形状,这是其功能恢复过程^[8]。

SMMs 的外部刺激可以是加热、光照、间接加热(如电加热)、电磁场变化、PH 和离子变化以及湿度变化等。这种非机械性的刺激可诱导基于内部结构变化的 SMMs 实现形状恢复^[9]。在很多实际应用中,材料的形状变化不易通过施加机械应力实现,而非机械刺激的形状变化则体现了 SMMs 的智能特性^[10, 11]。此外,形状恢复过程中, SMMs 可通过输出机械能来实现机械驱动,拓展了 SMMs 的应用领域^[12]。SMMs 的多种功能特性,可用于各种领域,并越来越多地用于汽车、包装工程、电子和纺织品^[13]。近年来,包括形状记忆合金、形状记忆聚合物及其复合材料等材料逐渐应用于航空航天、生物医学和人工智能。市场前景逐渐扩大,同时在设计和功能方面表现出多样化和协同作用^[14-16]。

1.2 形状记忆材料的类别

1.2.1 形状记忆合金

形状记忆合金(Shape memory alloy, SMA)是指合金最初在高温下进行塑形和

热处理，以获得特定形状。冷却并在低温环境中进行塑性变形后，合金被固定为所需形状。将其加热到临界温度以上，合金就能恢复到原来的形状^[17]。随着温度和应力的变化，SMA 会在奥氏体相(A)和马氏体相(M)这两种相之间发生转变。在马氏体相变过程中，最初的高温相称为奥氏体相或母相，而产生的低温相称为马氏体相。从奥氏体到马氏体的转变称为马氏体相变，而从马氏体到奥氏体的转变称为马氏体逆相变。诱导马氏体相变分为三类：热诱导、应力诱导和应变诱导^[18]。SMA 在仅受温度影响的情况下会经历四个重要的相变温度。这些温度是马氏体相变的起始温度 T_{Ms} 和完成温度 T_{Mf} ，以及奥氏体相变的起始温度 T_{As} 和完成温度 T_{Af} 。这些温度之间的关系是： $T_{Mf} < T_{Ms} < T_{As} < T_{Af}$ ^[19]。

20 世纪 30 年代，Olander^[20]在 Au-Cd 合金中发现了形状记忆效应(SME)。20 世纪 50 年代，SME 再一次被 Chang^[21]等在 Au-Cd 和 Ni-Ti 合金中发现，但是均未受到足够的重视。直至 20 世纪 60 年代，SME 才被正式提出，我国对 SMA 的研究则始于 20 世纪 70 年代末 80 年代初。SMA 具有优良的延展性能和抗疲劳性能，在高温条件下仍具有较大的刚度。这些优异特性使得 SMA 具有广阔的发展前景。如今，形状记忆合金已被广泛用于航空航天、生物医学、工业、军事和建筑等多个领域。

1.2.2 形状记忆陶瓷

中国的陶瓷工艺可以追溯至公元前 4500 年至公元前 2500 年，陶瓷的演变历程是中华民族发展史中极为重要的一部分。在科学技术和追求美观的方面，中华民族通过具有时代特点的陶瓷制作工艺得以展现，形成各个时代独特的技术与艺术特征。陶瓷具有耐高温的优点，这是其他材料如金属所不具备的。然而，陶瓷质地硬且易碎的特点也限制了其广泛应用，因此增加陶瓷材料的韧性已成为该领域研究的主要方向。

1986 年，Swain^[22]首先报道了陶瓷中存在形状记忆效应。形状记忆陶瓷按照形状记忆效应产生的机制不同，可以分为黏弹性形状记忆陶瓷、马氏体相变形状记忆陶瓷、铁电性形状记忆陶瓷和铁磁性形状记忆陶瓷^[23]。与合金相比，陶瓷的形状记忆效应具有以下特点。首先，陶瓷的形变量相对较小。其次，在

每次形状记忆和恢复过程中，形状记忆陶瓷会产生不可逆转的形变，且该形变程度不定。随着形状记忆和恢复循环次数的增加，累积的形变量也会增加，最终可能导致裂纹的出现。

近年来，美国和新加坡科学家研制出的柔性陶瓷不仅在弯曲后不会破碎，而且还具有形状记忆的特性。也就是说，当该陶瓷被弯曲或加热时，它们可以回复到原来的形状^[24]。因此，这种柔性陶瓷可以被广泛应用在生物医学和燃料电池等多个工业领域中。

1.2.3 形状记忆聚合物

形状记忆聚合物(Shape memory polymer, SMP)是指具有初始形状的聚合物制品经形变固定后，通过加热等外部刺激手段的处理又可使其恢复初始形状的聚合物^[25]。SMP 是一种新型的功能材料，近十几年来引起了人们的很大关注，并且得到了迅速发展。1984 年法国 CDF—Chimie 公司（现在的 ORKEM 公司）成功开发了聚降冰片烯 SMP^[26]。在日本，有四种 SMP 技术如今能够有效地实现了工业化生产，其中主要包括聚烯烃、反式聚异戊二烯、（苯乙烯 / 丁二烯）共聚物和聚氨酯（PUR）。此外还有其他种类，如聚烯烃、含氟树脂、聚乙酸内酯和聚酰胺等^[27]。与形状记忆合金和形状记忆陶瓷相比，SMP 具有形变量大、赋形容易、形状恢复温度易调整、具备良好的电绝缘性和保温效果等优点^[28]。另外，SMP 不仅具备抗锈性、易于调整颜色、可印刷、轻便、耐用、成本高效等特点，而且适用范围广泛。近年来，SMP 在国内外发展迅速。

目前，得到广泛应用的 SMP 已有聚降冰片烯、反式 1，4—聚异戊二烯、苯乙烯—丁二烯共聚物、聚氨酯等，此外含氟高聚物、聚内酯、聚酰胺等高聚物也具有形状记忆功能^[29]。形状记忆聚氨酯(SMPU)拥有多种优势，比如原材料来源广泛且多样化、配方调节性强大、性能选择范围广阔，能够满足各种需求。当前已研发出多款产品系列，涵盖形状记忆聚氨酯弹性体、泡沫和纤维等。

聚氨酯弹性体是一种高分子合成材料，具有出色的机械物理性能，如良好的拉伸强度、杨氏模量、耐磨性和耐曲挠性，在国民经济的各个领域得到广泛应用。聚氨酯弹性体的分子链段通常由软段和硬段组成。软段一般由聚酯、聚

醚和聚烯烃多元醇组成，而硬段则通常由扩链剂和异氰酸酯等原料组成。由于聚氨酯弹性体中软硬段的不相容性，材料呈现微相分离结构^[30]。通过改变材料的原料和化学组成，如扩链剂的种类、软段的相对分子质量等，可以实现改变材料性质的目的^[31]。

形状记忆聚氨酯弹性体是由具有两种不同玻璃化转变温度的高分子材料聚合而成的嵌段共聚物，是指能够随着外界环境的变化（如温度、力、电磁和溶剂等）而对其物理机械性能（如形状、位置和应变等）进行调整,回复到其预先设定的状态，因此形状记忆材料亦称为智能材料或机敏材料^[32-34]。合形状记忆聚氨酯弹性体的设计要求主要有三个方面。首先，软段相和硬段相之间的微相分离需要充分，分离程度越高，形状记忆性能就越好。其次，硬段的含量应当适当，起到物理交联点的作用。最后，软段的玻璃化转变温度和熔点应该较高，以确保在室温下能够冻结拉伸形变^[35]。

形状记忆聚氨酯弹性体具有较大的形变恢复率，可以通过结构变化自由调整形变温度。它可通过注塑、挤出或压延等方式加工，用于制作各种矫形器，广泛应用于牙科、骨科等领域，也可用作建筑填料和密封材料。除此之外，在汽车保险杠、运动保护器材等行业也有广泛应用。目前，形状记忆聚氨酯弹性体在汽车、航空等领域也得到广泛使用。

形状记忆聚氨酯泡沫(SMPUF)是形状记忆材料中独具特色的一种。与形状记忆聚氨酯弹性体相比，SMPUF 具有低密度、良好的能量吸收性能、明显的形状恢复效果、可快速成型为特定形状等优点，因此在航空航天、生物医学、石油开采等领域可能有应用潜力^[36-39]。然而,对于形状记忆聚氨酯泡沫的相关研究却是十分有限的。

Kang^[40]等利用聚醚多元醇和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸（MDI）作为原料，通过水作为发泡剂合成了多壁碳纳米管/聚氨酯泡沫材料。多壁碳纳米管的加入能够明显增强聚氨酯泡沫的机械强度和形状记忆性能。Chung^[41]等采用 MDI、聚己内酯二醇(PCL)和 1, 4-丁二醇(BDO)，通过一步法合成聚氨酯，然后将聚氨酯溶解于四氢呋喃中，通过盐浸法制备了聚氨酯泡沫，其形状固定率和恢复率均高于 98%。SMPUF 具有更广阔的发展前景，相较于聚氨酯弹性体，有必要

增加对其制备工艺和结构性能关系的研究力度，以促进其在不同领域的应用。

1.2.4 形状记忆聚氨酯纤维

形状记忆聚氨酯可通过湿法或熔融纺丝法制备成形状记忆聚氨酯纤维^[42]，含形状记忆聚氨酯纤维的织物具备褶皱恢复、起拱回复、折痕保持以及对皮肤零压力或恒压力等特殊功能^[43]。

形状记忆聚氨酯纤维具有与氨纶或非氨纶弹性纤维截然不同的机械特性。在使用形状记忆聚氨酯纤维制造织物时，必须考虑到冷拉伸产生的变形和恢复，以保持织物的尺寸和形态稳定性。找到合适的工艺解决方案至关重要，应尽量减少纤维到织物形状记忆特性的退化。

在纺织服装领域中，形状记忆纤维织物可用于衬衣、内衣、外套、领带、手套、袜子、家用装饰等。衬衫的领口和袖口等服装部位是形状记忆纤维的绝佳应用场合，因为保持这些部位的形状至关重要。同样，上衣的肘部和裤子的膝盖等区域也适用于形状记忆纤维，它们需要在拉伸后恢复原有形状。此外，形状记忆纤维具有出色性能，不会施加额外压力于皮肤，确保内衣的舒适度达到极致。裹胸或腹带使用后经过变形伸长，经热回复后能够恢复到原来的长度。形状记忆纤维有助于针织物克服保形性差的问题，并能使织物保持折痕，例如在该纤维的帮助下，高档纯棉休闲裤的裤缝能永久保持形状。

1.3 形状记忆聚氨酯(SMPU)的改性

近年的研究集中在开发新的形状记忆聚合物，修改其组成或利用添加剂。研究了多种添加剂，并用于增强 SMPU，如有机粘土、碳纳米纤维(CNF)、碳化硅（碳化硅）、炭黑(CB)、碳纳米颗粒/管/线、石墨烯和银纳米颗粒(AgNP)/纳米线(AgNW)。然而，许多研究都集中在 CB 和碳纳米管（MWCNT）的作用上，证明了它是一种稳定、有效的添加剂。MWCNT 为管状一维纳米材料，而 CB 为球形纳米或微粒。它们不同的形态对 SMPU 片段产生不同的影响。Patel K 等^[44]人认为，MWCNT 可以改善临时形状恢复和应力恢复，且高于 CB。这些添加剂会影响 SMPU 软段的结晶，根据添加剂的大小，以不同的方式限制它们的流动

性。这些发现表明, SMPU 的性质受到添加剂的影响, 根据它们在基质中的分布以及性质、形态和含量, 它们可能有不同的影响, 需要进一步研究。

SMPU 虽然具有许多优异的特性, 但是仍有机机械强度不高、恢复速率较小、重复记忆效果不理想等缺点^[45], 而通过物理方法、化学方法(或两者结合的方式)对其进行改性可使材料的性能得到提升, 或在保持性能的同时降低生产成本, 甚至使材料获得全新的性能。形状记忆聚氨酯(SMPU)具有良好的相容性。目前 SMPU 常用的改性手段有无机填充、接枝改性、半互穿网络交联等^[46]。Lin,LL 等^[47]研究了以短碳纤维(SCF)填充聚乙烯醇(PVA)和水性聚氨酯(WPU)为原料制备的活性形状记忆复合材料的性能。WPU 的加入有效地增强了伸长率, 降低了玻璃化转变温度。然而, 随着 WPU 的增加, 复合材料的固形比和形状恢复率有所下降。Peng,GR 等^[48], 制备了交联密度低的环氧树脂样品, 并对其形状恢复率和玻璃化转变进行了研究。结果表明, 所有样品的固形率均在 99%以上, 玻璃化转变温度(T_g)随固化剂的增加而降低, 然而当温度接近 T_g 时, 形状恢复率相应降低。以上两种实验虽然降低了玻璃化转变温度, 但是形状恢复率都有所下降, 这很大程度上限制了其实用性。

1.3.1 无机填充改性

研究表明, 纳米级的增强相比微米级能带来更好的接触面性能, 因此纳米无机填料的加入可使得材料的模量和强度大幅提升^[49]。举例来说, 聚氨酯(PU)分子链能够与纳米黏土中的功能基团发生交联, 这有助于显著提高 SMPU 的力学性能和耐热性。不仅如此, 不同种类的纳米填料还可以赋予 SMPU 特定的功能, 如抗菌、抗紫外线、导电等功能^[50]。

J Dyana Merline 等^[51]以聚四氢呋喃(PTMA)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、丁二醇(BDO)为原料合成了 SMPU, 并将 1%~5%的纳米黏土和 SMPU 先后溶于二甲基甲酰胺(DMF)中, 机械搅拌 8h 后得到纳米黏土改性的 SMPU。研究结果显示: 随着黏土含量的增加, 改性 SMPU 的相转变温度升高, 拉伸强度和模量也成比例提升, 断裂伸长率则呈下降趋势。当黏土含量为 1%时, SMPU 回复率达到最大值(92%), 而当黏土含量继续增加, 材料的模量逐渐减小, 形状记忆回复性能

也随之下降。

Naveed Ahmed 等^[52]将氨化后的聚苯乙烯(PS-NH₂)与 PU 复合,再分别加入 0.05%~0.5%的多壁碳纳米管(MWCNT)作为填料,研究结果显示,所制备的 PU/PS-NH₂/MWCNT 复合材料既能通过热引发,也能通过电引发的方式实现形状回复;同时,复合材料的力学性能、抗压能力、传导性等都随着 MWCNT 的加入而得到提升。

Jianrui Chen 等^[53]利用溶胶凝胶法,在原位聚合过程中制备了 SMPU/SiO₂混合溶胶。研究结果表明:混合溶胶具有粒度分布均匀、分散性良好、透明度高、耐贮性好等优点。将其应用于芳纶纤维上,可使芳纶纤维的抗紫外线能力以及涂层与纤维之间的黏结强度增强,进而提升了芳纶纤维的质量。

1.3.2 接枝改性

传统线型 SMPU 存在力学性能不佳且循环记忆回复性能较差的问题。为了提升其性能,可以考虑在 SMPU 中引入化学交联点,以提高材料的循环记忆回复率。同时,引入新基团也能赋予材料新的性能特点,例如电敏性和光敏性。

Yong-Chan Chung 等^[54]为测试 SMPU 在水溶液中的电解活性以及解决循环测试中形状记忆回复能力下降等问题,将不同浓度的聚乙烯亚胺(PEI)分别接枝到软段含量不同的 SMPU 上,制成 PEI/SMPU 复合材料。研究结果表明:在水溶液中当电压超过可应用最小值时,试样移动到阴极,并可以通过调整电压和 PEI 含量来控制电解活化的响应时间;在四次循环试验之后,由软段含量高的 SMPU 和较低浓度 PEI 组成的复合材料的形状记忆回复能力最优异,回复率可达 97%。

王林等^[55]通过将肉桂基团光敏分子引入 SMPU 的侧链中,并对其进行光交联处理,获得了具有三重(光敏驱动、热敏驱动)形状记忆功能的复合材料。研究表明,该复合材料具有光、热致性形状记忆功能,在光照、加热两种刺激的驱动下,材料的形状固定率和回复率均在 80%以上。另外细胞毒性实验证明,该材料对细胞无毒性,可用于生物医用材料领域。

Sivakumar C 等^[56]制备了以聚 ϵ -己内酯(PCL)为软段的新型超支化 SMPU。

研究表明：超高度支化不会对材料的结晶度造成影响，而且提高了材料的储能模量（相对于线型聚氨酯），使得 SMPU 拥有高达 100% 的形状记忆回复率，同时具有优良的抗菌性。

1.3.3 半互穿网络交联

所谓互穿网络是指在制备 SMPU 的过程中，聚氨酯(PU)预聚体与其他单体混合，两者进行互不干扰且又相互贯穿的平行反应，形成交织网络状，从而获得性能互补的半互穿网络 PU^[57]。

王宜春等^[58]为解决传统防水织物透湿性差、穿着舒适度低，且对环境温度变化响应灵敏度低等问题，将 SMPU 与聚（N-异丙基丙烯酰胺）(PNIPAAm)通过原位聚合制成半互穿网络微孔膜。研究表明：在 SMPU/PNIPAAm 的质量比为 4:1 时，所制半互穿网络聚合物的触发温度为 30.6℃，最接近人体体表适宜温度；在 SMPU/PNIPAAm 的质量比为 3:1 时，所制半互穿网络聚合物表现出良好的温敏特性。

Xu Zheng-Xia 等^[59]为提高 SMPU/PNIPAAm 复合材料的温度敏感性，采取原位复合的方法将其制成半互穿交联网络结构。研究表明：PNIPAAm 的引入使 SMPU 薄膜具有了温敏亲水性。所制半互穿网络复合材料在室温下能够迅速吸水，表现出亲水性，而当温度升高到相转变温度附近，材料又转为疏水状态，将水快速排除。

1.4 PEG 改性聚合物

聚乙二醇(PEG)因其独特的物理和化学性质而常被用作增塑剂。PEG 的分子量通常低于 20,000。分子量从低到高，聚乙二醇分别为液态、半固态，固态。分子量越高，其结晶度和熔点值越高^[60]。

聚乙二醇是一种重要的增塑剂，通常以共混和溶液混合的分散方式加入到聚合物中，具有提高聚合物的灵活性的功能。PEG 作为增塑剂，通常会降低增塑聚合物的模量。Norazlina H 等^[61]，在聚（乳酸）/碳纳米管纳米复合材料力学和热性能的塑化效果研究中，加入 PEG 后，对力学性能有明显增塑效果，但硬

度有所降低；Tian M 等^[62]，第一次观察到的 3 ϵ TPU/聚乙二醇混合可以明显增加的综合效应和增加界面极化能力，但代价就是降低机械性能；通常，将聚乙二醇(PEG)添加到聚乳酸(PLA)中以降低脆性并改善机械性能。然而，由于共混物的不相容性，PEG/PLA 共混物的形状记忆特性受到影响^[63]。

聚乙二醇与聚合物的相容性是影响共混的关键因素^[64]。聚乙二醇与增塑聚合物的良好相容性使得混合体系具有单相、均相结构。聚乙二醇与聚合物的相容性决定了共混物的最终性能。值得注意的是，据报道，聚乙二醇与许多聚合物具有良好的相容性，因此被广泛应用于共混基聚合物改性处理^[65]。此外，聚乙二醇本身较低的熔化温度也使其能够在较低的温度下混合。聚乙二醇与多种有机溶剂具有良好的相容性，因此常用于通过溶液分散对聚合物进行改性。

分子量对聚乙二醇的塑化应用有很大的影响。一般来说，分子量较小的聚乙二醇由于其结晶度低、分散度好、溶解度，常用于共混。虽然聚乙二醇可以使聚合物增韧，但它降低了复合材料体系的强度。因此，很难在保持复合材料体系的同时提高聚合物的整体力学性能。接枝和共聚反应也已被报道用于聚合物-聚乙二醇复合材料体系的性能调节。据报道，PEG 也被广泛用于降低聚合物的 T_g 。分子量较小的聚乙二醇在较低的温度下可以具有较大的分子热运动和流动性，这降低了聚合物-聚乙二醇复合体系的 T_g ，实际上也可以降低复合体系的熔体加工温度。此外，聚乙二醇具有良好的生物相容性、生物降解性和亲水性，常用于生物材料的改性。PEG 具有分子量小、相容性好、生物相容性好、亲水性好等性能优势，在聚合物改性领域越来越重要。

Hu 等^[66]针对热塑性环氧树脂高 T_g 的问题，在聚合前将聚乙二醇分散在热塑性环氧树脂中，解决了这个问题。研究表明：随着 PEG 含量的增加，PEG 改性的热塑性环氧树脂逐渐由高 T_g 和高强度转变为低 T_g 和高柔韧性。为了进一步扩大聚乙二醇改性热塑性环氧树脂的应用范围，采用熔体工艺制备了可控热刺激温度形状记忆环氧树脂丝。将聚乙二醇对热塑性环氧树脂热刺激温度的可控性成功地应用于形状记忆型热塑性环氧树脂纤维和热驱动中。聚乙二醇改性热塑性环氧树脂纤维的性能也得到了提高。在热驱动和智能纺织品等领域具有较大的应用前景。

K. Sungsanit 等^[64], 针对 PLA 的脆性和熔体强度低, 薄膜生产难以进行。在这项研究中, 线性 PLA (L-PLA) 用分子量为 1000 g mol^{-1} 的聚乙二醇 (PEG) 进行增塑不同浓度的 PEG 浓度 (0、5、10、15 和 20 wt%)。增塑剂含量增加, L-PLA 的抗冲击性和结晶度增加, 玻璃化转变温度降低, 刚度降低。然而, 在含有大于 10 wt% 的 PEG 的样品中发现了相分离。动力学和剪切流变学研究表明, 与纯 PLA 相比, 塑化 PLA 具有更低的粘度和更显著的弹性。在所有频率下, 储能模量和损耗模量均随 PEG 添加而降低, 而储能模量随 PEG 含量的增加而表现出较弱的频率依赖性。

1.5 研究内容及创新点

1.5.1 研究内容

本课题研究主要分为三个方面, 如下:

(1) 将聚乙二醇(PEG)与形状记忆聚氨酯(SMPU)熔融共混, 制备具有温度可控和机械性能良好的形状记忆聚合物(SMPU-PEG)。通过红外光谱(FTIR)、热重(TG)和差示扫描量热(DSC)表征 SMPU-PEG 的内部结构与热性能。在机械性能测试中, 通过改变 PEG 的添加量, 探究 SMPU-PEG 的杨氏模量、屈服应力以及断裂应力的变化趋势。运用形状记忆循环实验证明 SMPU-PEG 具有优良的形状记忆性能。

(2) 对 SMPU-PEG 共混物进行热分析以及熔体流量分析, 优选出有利于熔融纺丝的最佳 PEG 添加量; 通过熔融纺丝技术制备 SMPU-PEG 纤维, 探究纺丝温度、卷绕速度以及二次牵伸倍数对 SMPU-PEG 纤维力学性能的影响, 最终确定熔融纺丝最优工艺参数。

(3) 基于上述研究, 利用最优的熔融纺丝工艺参数制备 SMPU-PEG 纤维, 探讨该纤维形状记忆性能以及在热驱动中的应用。

1.5.2 研究创新点

(1) 通过添加 PEG, 有效降低了形状记忆聚氨酯(SMPU)的玻璃化转变温度(T_g), 使其在更宽的温度范围有应用价值。SMPU 因其 T_g 较高, 限制了其实际

应用范围，尤其是在需要较低刺激温度的场合。通过添加增塑剂 PEG，不仅可以控制 SMPU 的 T_g ，使其在更宽的温度范围内展现形状记忆功能。根据我们的了解，关于 PEG 改性 SMPU 的研究报道目前尚未见到。

(2) 采用熔融纺丝技术创新制备了形状记忆聚氨酯-聚乙二醇(SMPU-PEG)纤维，拓宽了该纤维在热驱动中的应用。利用优化熔融纺丝工艺成功制备了可控热刺激温度 SMPU-PEG 纤维，在不影响其力学性能的前提下，拓展了 SMPU-PEG 纤维的热驱动能力。这种技术在热驱动和智能纺织品领域可能有广泛的应用前景。

第 2 章 聚乙二醇添加量对形状记忆聚氨酯性能的影响

2.1 引言

形状记忆聚合物(Shape memory polymer, SMP)能够在施加特定外部刺激时,从预先设定的临时形状恢复到原来形状。凭借这一特性,形状记忆聚合物已在航空航天、生物医学等高新领域得到了广泛应用^[67,68]。

形状记忆聚氨酯(Shape memory polyurethane, SMPU)是一类重要的 SMP^[69]。SMPU 是由两组分分段组成的,硬段作为决定永久形状的网点,软段控制临时形状的固定和恢复^[70]。通过改变硬段含量(Hard segment content, HSC)和软段长度(Soft segment length, SSL),可以很容易地调整形状记忆功能^[71]。

当形状记忆聚合物具有可控玻璃化转变温度(T_g)时,形状记忆的刺激温度($T_{trans}=T_g$)设计为可调控,可使材料适应更广的温度环境要求。因此,如何控制 T_g 是形状记忆材料设计的关键。

聚乙二醇(PEG)是一种常用于改善聚合物可塑性的材料,它还可以在纺丝过程中改善聚合物的可纺性,聚合物材料的 T_g 可通过添加 PEG 进行调节。

本章研究以形状记忆聚氨酯(SMPU)为原料,通过与 PEG 合理的配比,使其具有良好的形状记忆性能。通过红外光谱分析 SMPU 与 PEG 的结合情况, DSC 表征 PEG 对降低形状记忆聚氨酯 T_g 所起到的关键作用,机械性能分析明确 PEG 的加入对模量、断裂伸长率等指标的影响,并明确形状恢复特性与材料内部结构的相关性;最后结合形状记忆性能测试,确定 PEG 的最优添加量,为 SMPU 的进一步应用提供理论基础和实践参考。

2.2 实验部分

2.1.1 主要原料及设备

两种代表性的形状记忆聚氨酯: T_g 分别为 65°C(SMPU-65)和 95°C(SMPU-95)的热塑性 SMPU 颗粒从日本 Diaplex SMP 技术公司获得。SMPU 的通用分子式如图 2-1 所示, SMPU 的硬段含有二异氰酸酯基团,如 4,4'-二苯甲基二异氰酸酯

(MDI)、苯二异氰酸酯(PDI)、甲苯二异氰酸酯、六甲基二异氰酸酯或异磷酮二异氰酸酯(IPDI)。SMPU 的软段通常是多元醇，由于具有脂肪族结构和丰富的醚键，容易形成分子间相互作用，具有良好的灵活性和较低的转变温度。

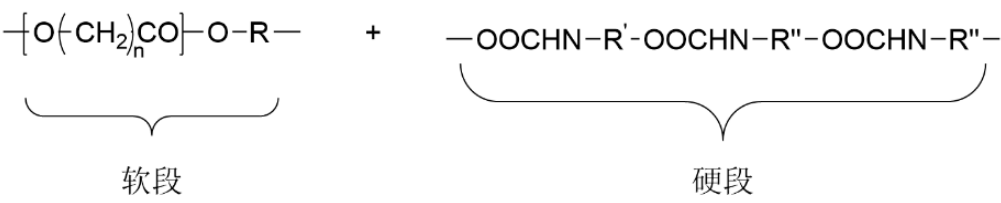


图 2-1 SMPU 的分子结构式

Fig. 2-1 Molecular formula of SMPU

聚乙二醇 1000(PEG1000), 分析纯 AR, 分子式: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, 分子量: 900-1050, 无锡市亚泰联合化工有限公司。实验用的主要设备如表 2-1 所示。

表 2-1 主要设备

Tab. 2-1 Main equipment

名称	型号	生产商
电子天平	WTB5003	杭州万特衡器有限公司
微型锥形双螺杆挤出机	SZS-20	武汉瑞鸣实验仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	9075A	上海一恒科学仪器有限公司
热重分析	TGA 550	美国 TA 公司
傅里叶红外光谱	Nicolet iS 20	美国 Thermo Scientific
差示扫描量热仪	DSC2500	美国 TA 公司
静态热机械分析仪	TMA Q400EM	美国 TA 公司
动态热机械分析仪	DMA Q800	美国 TA 公司
微机控制电子万能试验机	WDW-20	济南天辰试验机制造有限公司

2.1.2 样品的制备

如图 2-2 所示，称取一定质量的 SMPU 与 PEG，置于自封袋中，手工进行预先粗混。混合均匀后加入微型双螺杆挤出机中进行熔融混合、挤出造粒，得到混有 PEG 的 SMPU 粒料。将各组分粒料置于微型注塑机中进行压制成型，得到标准哑铃状样条的薄片供后续测试。为方便表示，根据 PEG 的添加量，将

PEG 重量比为 $n \text{ wt}\%$ 的试样命名为 SMPUn(n 为 PEG 添加量)。

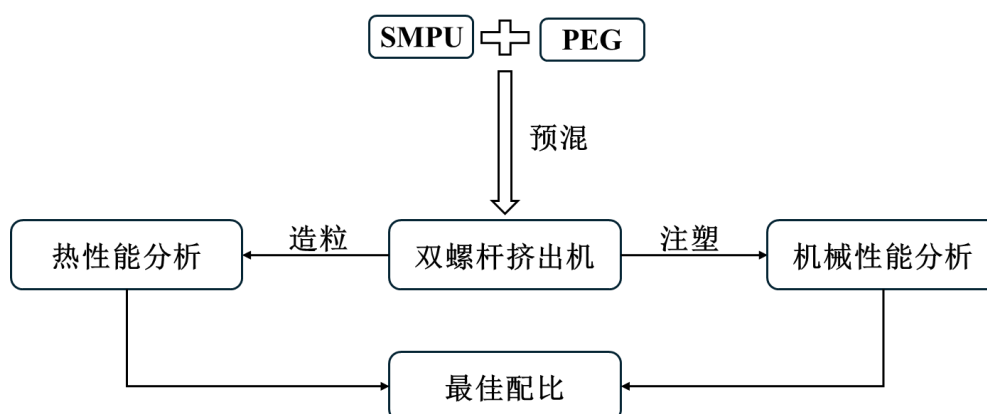


图 2-2 样品制备流程图

Fig. 2-2 Sample preparation flow chart

2.1.3 分析测试

FTIR 化学结构分析：用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析其化学结构。测试模式为 ATR，波数范围 400-4000，分辨率为 4 cm^{-1} 。

热性能测试：热重(TG)测试温度范围为室温(30°C)- 800°C 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ；差示扫描量热(DSC)测试温度范围为室温(30°C)- 200°C ，升温速率均为 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

机械性能分析：本课题 SMPU-PEG 样品的机械性能分析包含动态热机械性能测试、静态拉伸性能测试、静态热机械试验。

(1) 动态热机械性能测试：测试夹具选用双悬臂夹具，测试应力频率为 1Hz ，测试温度范围为 $20\text{-}120^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2) 静态拉伸性能测试：静态拉伸测试通过 WDW-20 万能试验机进行(如图 2-3)。测试试样为宽 5 mm 、长 75 mm 的哑铃形样条。实验在恒温恒湿室内进行，环境温度为 20°C ，夹头间距为 15 mm ，拉伸速率为 2 mm min^{-1} ，静态拉伸测试及样品模型如图 2-3。

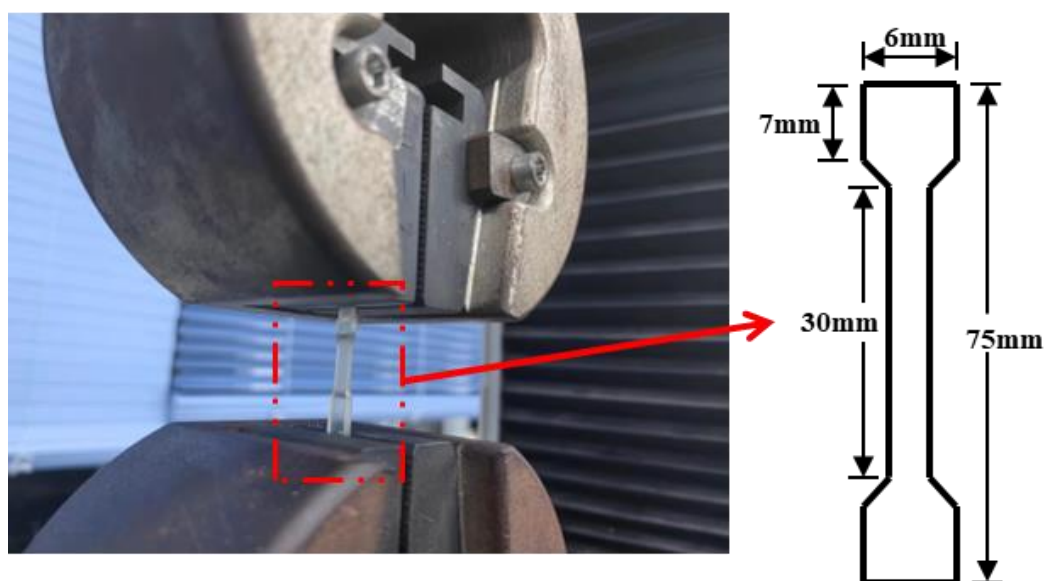


图 2-3 静态拉伸测试以及样品模型

Fig. 2-3 Static tensile testing and sample modeling

(3) 静态热机械试验：采用热机械分析仪(TMA Q400EM)观察了形状记忆聚氨酯-聚乙二醇在热拉伸、冷固和热恢复过程中的应变。本次试验以 SMPU0 为例的试验程序见表 2-2，由于不同的 T_g ，各薄膜的加热时间、温度和拉伸应力不同。

表 2-2 用于实验的热机械程序

Tab. 2-2 Thermomechanical program used for the experiments.

步骤	时间 (min)	温度 (°C)	应力 (MPa)
1	0-20	升温:10-95	保持:0.01
	20-25	保温:约 95	拉伸:0.01-0.25
2	25-30	降温:95-10	保持:0.25
	30-35	保温:约 10	释放:0.25-0.01
3	35-55	升温:10-95	保持:0.01
	55-60	保温:约 95	拉伸:0.01-0.25
4	60-65	降温:95-10	保持:0.25
	65-70	保温:约 10	释放:0.25-0.01
5	70-90	升温:10-95	保持:0.01
	90-95	保温:约 95	拉伸:0.01-0.25

形状记忆性能测试：将不同 PEG 含量的 SMPU 样品放在 85°C 的烘箱中进行

热处理并保持 5min，消除材料内部热应力。随后放入 100℃的水浴锅中保持 5-10s，将样品弯曲一定角度，记录下弯曲角度。取出放入冷水中冷却，待完全冷却后，再次记录角度。将弯曲后的样品放入水浴锅中重新升温至 100℃(保持 5-10s)，取出测量恢复后角度，示意图如图 2-4。

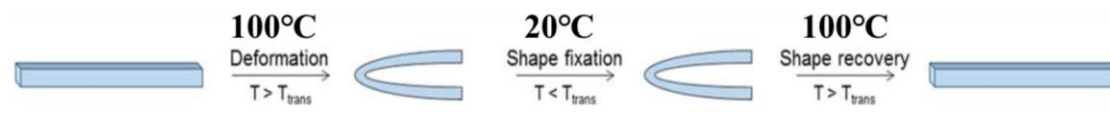


图 2-4 形状记忆实验原理图

Fig. 2-4 Schematic diagram of shape memory experiment

使用式(2-1)及(2-2)分别定义材料的形状固定率(R_f)与形状回复率(R_r)对其形状记忆性能进行定量表征:

$$R_f = \frac{\theta_{unload} - \theta_{initial}}{\theta_{load} - \theta_{initial}} \times 100\% \quad (2-1)$$

$$R_r = \frac{\theta_{unload} - \theta_{rec}}{\theta_{unload} - \theta_{initial}} \times 100\% \quad (2-2)$$

式(2-1)与(2-2)中， $\theta_{initial}$ 为已消除热应力后的试样的初始应变角度， θ_{load} 为试样经施加外载荷后的最大应变角度， θ_{unload} 为材料撤去外载荷后的应变角度， θ_{rec} 为材料经重新升温并发生形状回复后的应变角度。

2.3 结果与讨论

2.3.1 红外光谱分析

图 2-5 显示 PEG、SMPU 和 SMPU-PEG 的红外光谱图。PEG 仅在饱和 C 上含有 C-O 键($1700-1750 \text{ cm}^{-1}$)，导致 C-O 键的特征峰显示在相对较低的波段。SMPU 包含饱和 C 上的 C-O 键(1040 cm^{-1} 附近)和不饱和 C 上的 C-O 键(2900 cm^{-1} 附近)；因此，C-O 键的特征峰更复杂，显示在 1000 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 之间。PEG

在 3520 cm^{-1} 附近显示出羟基较宽的特征峰, SMPU 的羟基吸收峰位置为 3290 cm^{-1} , 而 SMPU-PEG 的羟基特征峰比 SMPU 略微向高频带移动, SMPU1 吸收峰为 3300 cm^{-1} , SMPU7 吸收峰为 3320 cm^{-1} , 这说明 SMPU 和 PEG 分子间具有氢键作用力, 使其吸收峰发生偏移。同时, PEG 改性的 SMPU 在 2930 cm^{-1} 处吸收峰随着 PEG 含量的增加更显著。

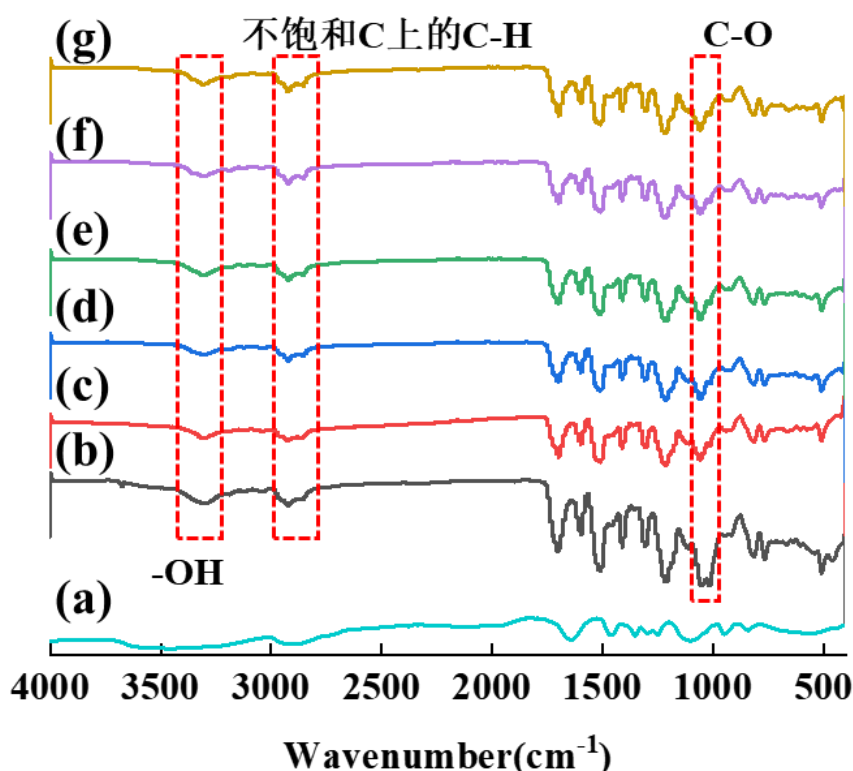


图 2-5 PEG、SMPU 以及 SMPU-PEG 的红外光谱图

Fig. 2-5 Infrared spectra of PEG, SMPU, and SMPU-PEG

图 2-5 中(a)和(b)表示 PEG 和纯 SMPU 的红外光谱, (c)-(g)为不同 PEG 含量的 SMPU-PEG 的红外光谱, 其中 PEG 含量为 1%、3%、5%、7%、10%。

2.3.2 热性能分析

SMPU 作为一种半晶质弹性体, 其形状记忆行为有赖于自身的结晶熔融转变, 因此聚合物的热性能对其形状记忆性能有着重要影响^[72]。首先确定 SMPU 的热性能, 如图 2-6(a)所示, 可以得出 SMPU-65 的分解温度在 250°C 左右, 而

SMPU-95 的分解温度略高于 SMPU-65；如图 2-6(b)，在热分解过程中 SMPU-95 比 SMPU-65 更加明显，这表明 SMPU-95 的热稳定性差，对温度的变化更加敏感，因此在后续共混以及注塑实验中温度选择为 185℃。

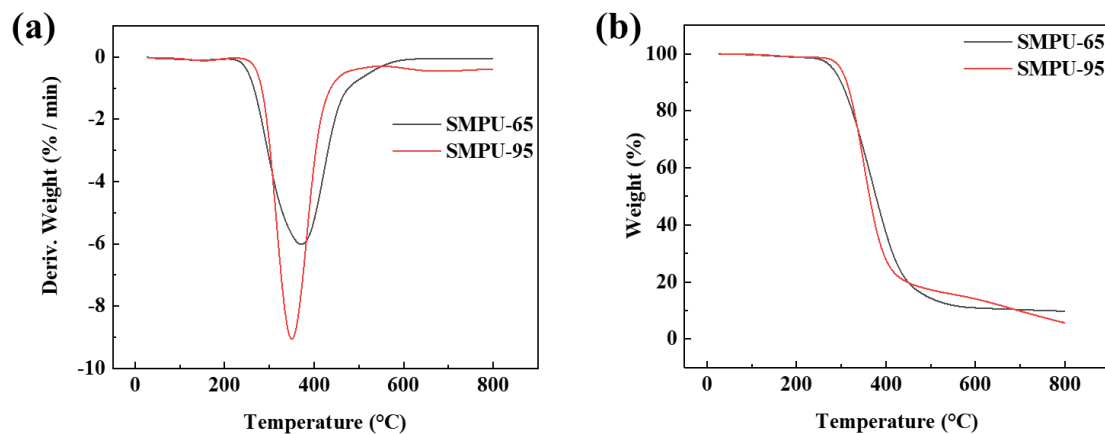


图 2-6 SMPU-95 和 SMPU-65 的 TG 图

Fig. 2-6 TG diagram of SMPU-95 and SMPU-65

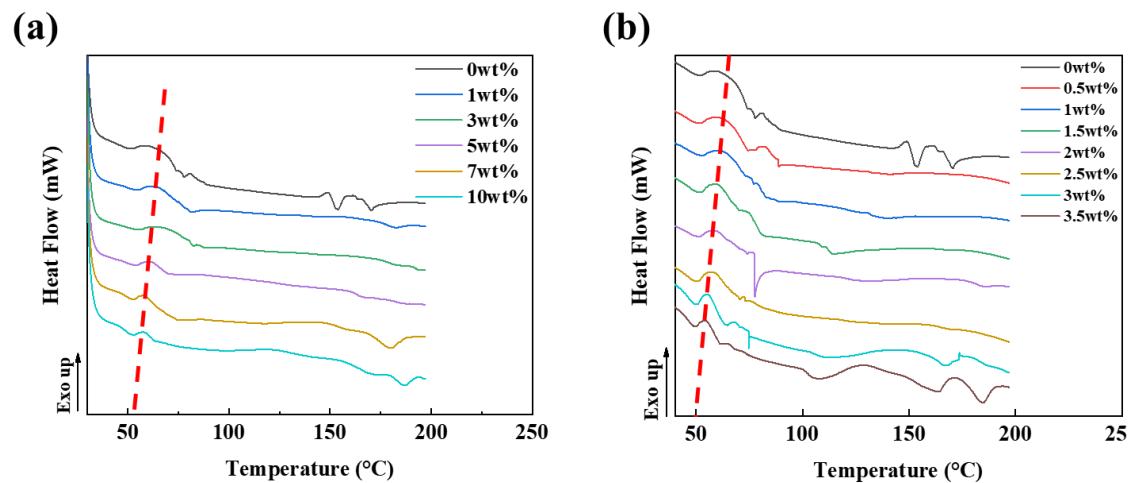


图 2-7 (a) 不同 PEG 含量的 SMPU-95 DSC 曲线；(b) 不同 PEG 含量的 SMPU-65

DSC 曲线

Fig. 2-7 (a) SMPU-95 DSC curves with different PEG contents; (b) SMPU-65 DSC curves with different PEG contents

为了了解 PEG 的加入对 SMPU 的热性能影响，如图 2-7 所示，随着 PEG 含

量的增大, SMPU 的玻璃化转变温度(T_g)相应降低。其中, 图 2-7(a)所示, 加入 10%的 PEG 后 SMPU-95 的 T_g 由最初的 94.8°C 降至 63.7°C; 图 2-7(b)所示, 加入 3.5%的 PEG 后 SMPU-65 的 T_g 从 65.3°C 降至 52.7°C。这是因为随着 PEG 含量的增大, 聚合物分子链段的运动受到阻碍, 晶体的生长受到限制, 导致晶体结构的完整度降低^[73]。因此, T_g 与结晶温度均有所降低。此外, 经熔融共混后材料的 T_g 、结晶峰均变宽, 因此材料能够在更大温度范围内同时保有晶相与非晶相, 这有利于材料在更大的温度范围内执行形状记忆功能^[74]。

分子间作用力是影响聚合物热性能的因素。由于有许多羟基, 分子链之间可以形成氢键。对于 SMPU-PEG, 分子链较短的 PEG 阻碍分子链之间氢键的形成, 并削弱分子间作用力^[75]。分子链之间还通过羟基形成了一个新的氢键, 表明 PEG 分子更稳定地分散在 SMPU 分子链中。随着 PEG 含量的增加, SMPU 分子链被越来越多的 PEG 分子堵塞(团聚现象)^[76], 导致 SMPU 的分子间作用力逐渐减小。当 SMPU-PEG 被加热时, PEG 分子链首先表现出热运动, 并促进 SMPU 分子链的热运动, 使 SMPU-PEG 共混物的 T_g 随着 PEG 含量的增加而逐渐降低。

2.3.3 机械性能分析

本研究中添加 PEG 的主要目的是控制 SMPU-PEG 的 T_g 温度, 但不降低其模量。实验结果表明, 添加 PEG, 除了降低 SMPU-PEG 的 T_g 外, 材料的力学性能也有所改善, PEG 改性比纯 SMPU 具有更高的杨氏模量。

形状记忆聚氨酯分子量相对较大, 分子之间可以形成氢键, 分子链相对规则, 因此, 它具有优良的力学性能。在将分子量相对较小的聚乙二醇分散后, SMPU-PEG 中的分子链相对降低, 因此机械强度降低。而聚乙二醇越灵活, 可以在一定程度上增加拉伸应变。

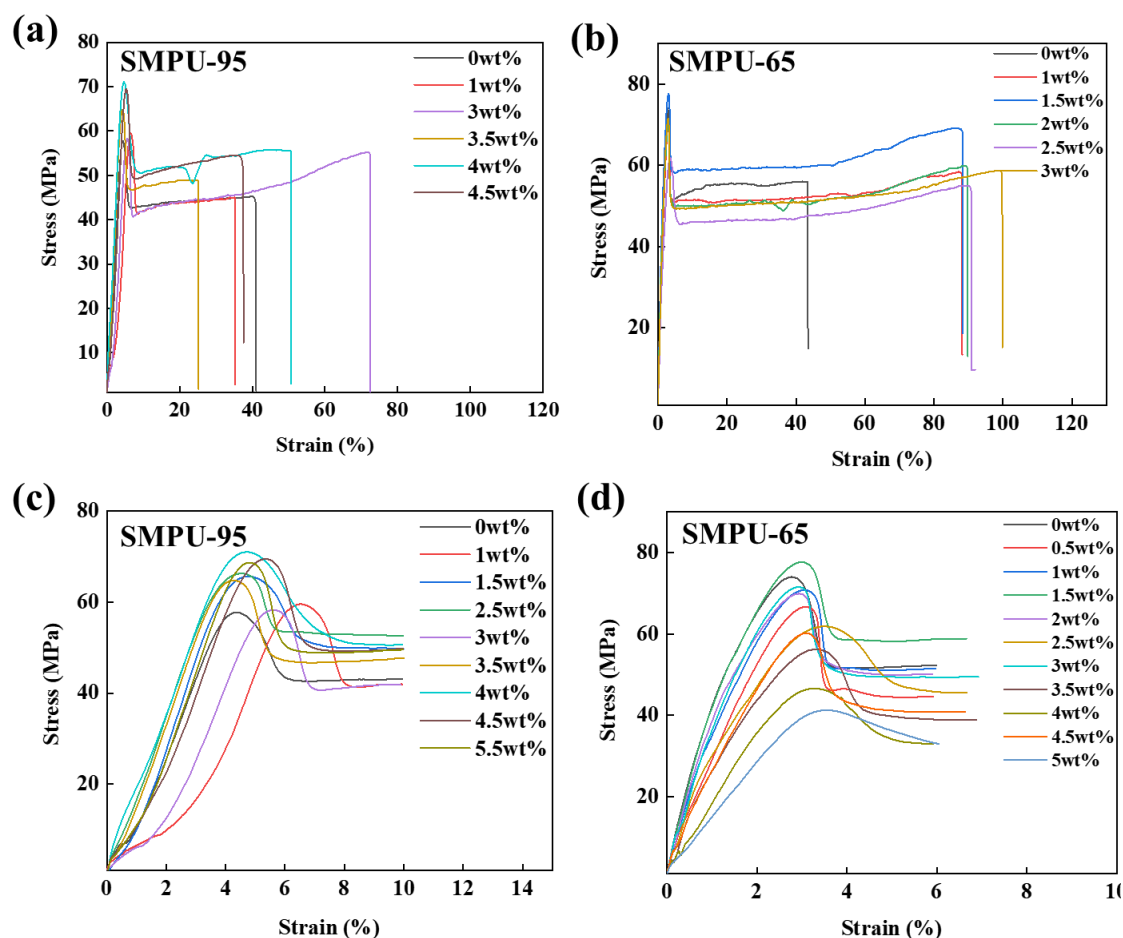


图 2-8 不同 PEG 添加量的 SMPU-PEG 应力-应变曲线图以及局部放大图

Fig. 2-8 Figure 2-8 Stress-strain curves of SMPU-PEG with different PEG additions and local enlargements

如图 2-8 的应力-应变曲线和图 2-9 的统计结果所示, 以 SMPU-95 为例, 随 PEG 含量的增加, SMPU-PEG 的屈服应力逐渐降低, 而断裂应力则先增加后降低, SMPU-PEG 的断裂应变也随 PEG 含量的增加而先增后降。在杨氏模量方面, 除 SMPU5 外, SMPU-PEG 的杨氏模量随 PEG 含量的增加而降低。SMPU5 的特殊性是由于 PEG 减弱了分子链之间的分子间力。当少量的聚乙二醇分散, 少量的聚乙二醇不会过度破坏形状记忆聚氨酯分子链的规律性, 和聚乙二醇可以促进分子链面向拉伸方向更快的定向, 导致杨氏模量的增加。当聚乙二醇含量较大时, 分子链的规律性被破坏程度更大, 拉伸时应力单位区域的形状记忆聚氨酯分子数量相对较少, 导致杨氏模量减小。在屈服应变方面, PEG 分散于

SMPU-PEG 后的屈服应变均较低, 但差异不显著。需要强调的是, PEG 分散后 SMPU-PEG 的屈服过程变慢, SMPU3 屈服点前后的应力-应变曲线差异很小。

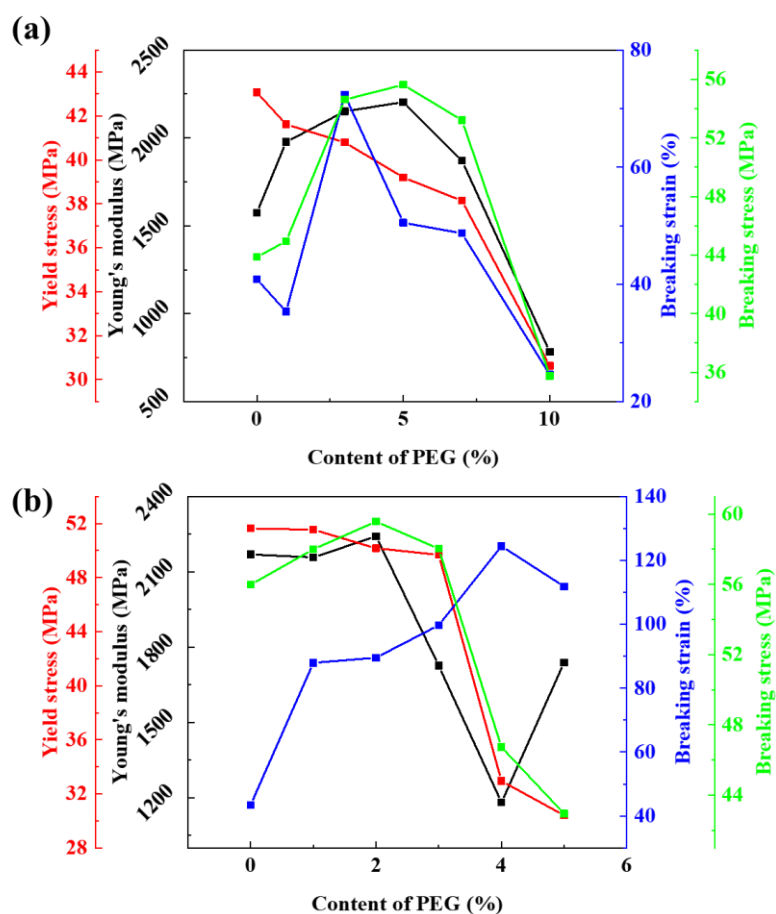


图 2-9 添加不同含量 PEG 的 SMPU-95 和 SMPU-65 的机械性能

Fig. 2-9 Mechanical properties of SMPU-95 and SMPU-65 with different PEG contents

各形状记忆聚氨酯-聚乙二醇的杨氏模量、屈服应力、屈服应变、断裂应力和断裂应变均列于表 2-3。

表 2-3 不同 PEG 含量的 SMPU-95 和 SMPU-65 的机械性能

Tab. 2-3 Mechanical properties of SMPU-95 and SMPU-65 with different PEG contents

样品	杨氏模量 (MPa)	屈服应变 (%)	屈服应力 (MPa)	断裂应变 (%)	断裂应力 (MPa)
SMPU-95/65					
SMPU0/0	1574/2169	6.14/3.71	43.07/51.63	40.87/43.40	43.87/55.98
SMPU1.0/1.0	1977/2157	8.14/3.65	41.62/51.45	35.36/87.94	44.94/57.99
SMPU3.0/2.0	2151/2241	9.02/4.47	40.8/50.17	72.38/89.54	54.61/59.57
SMPU5.0/3.0	2204/1726	4.80/4.24	39.2/49.68	50.53/99.68	55.63/58.03
SMPU7.0/4.0	1871/1181	5.78/5.23	38.14/32.95	48.72/124.6	53.21/46.74
SMPU10/5.0	782/1739	3.79/6.53	30.63/30.41	24.6/111.8	35.75/42.95

本实验制备的形状记忆聚氨酯-聚乙二醇的机械强度和柔韧性可以通过聚乙二醇的含量来调节。随着聚乙二醇含量的增加，形状记忆聚氨酯-聚乙二醇逐渐由刚性变为柔性。随着 PEG 含量增加到 10wt%，SMPU10 在室温下可以自由弯曲，具有明显的柔韧性，在拉伸试验中缓慢变薄，直到断裂，出现较大的断裂应变。具有不同力学性能的聚合物可以满足不同的应用，扩展了形状记忆聚氨酯在柔性智能材料中的应用。

PEG 降低了 SMPU 的分子间作用力，使 PEG 改性 SMPU 的分子链在拉伸过程中沿轴向更快地定向排列^[77]。PEG 含量越高的样品的应力增加越快，因为进一步定向的速度越快，显示出相对较小的断裂应变，样品出现脆性断裂。由于分子链柔性越大，玻璃化转变温度越低，过多 PEG 分子链纠缠在一起，堵塞网状结构，导致 SMPU-95 的断裂应力在 PEG 含量为 5% 时开始下降，而 SMPU-65 的断裂应力在 PEG 含量为 2% 时就开始降低。因此在综合比较下，SMPU-95 最佳的 PEG 含量在 3%-5% 之间，SMPU-65 最佳的 PEG 含量在 1%-3% 之间。

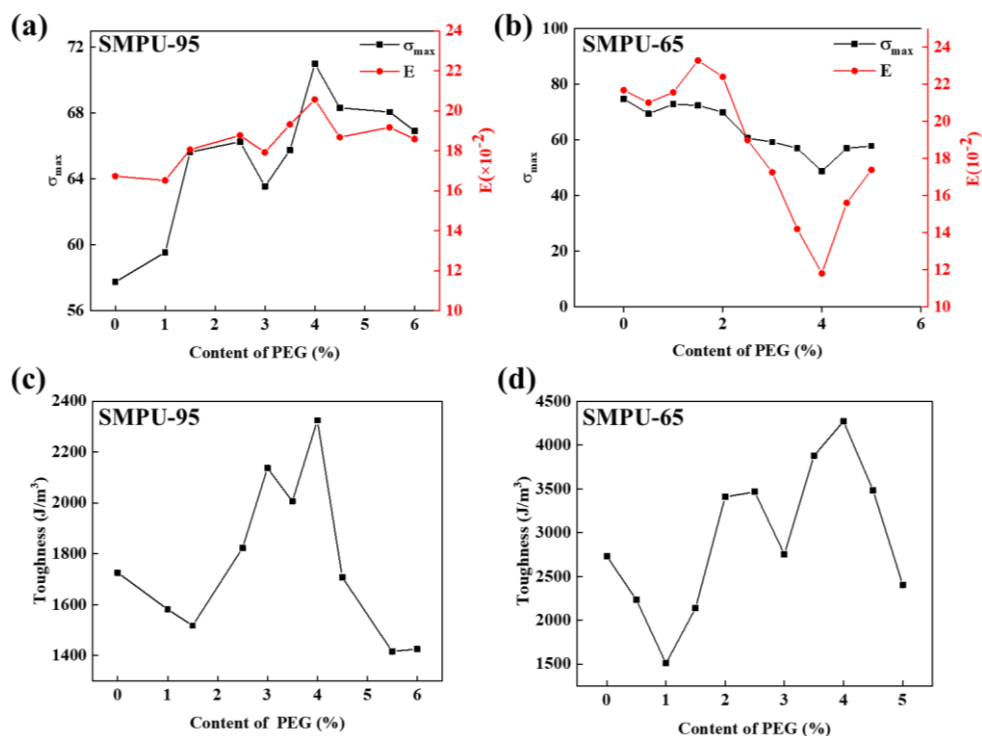


图 2-10 不同 PEG 含量的 SMPU-PEG 抗拉强度与韧性；(a)和(b)为抗拉强度，(c)和(d)为韧性

Fig.2-10 Tensile strength and toughness of SMPU-PEG with different PEG contents; (a)

and (b) are tensile strengths, (c) and (d) are toughnesses

在机械性能测试中，最大拉伸强度($\sigma_{\max}$)、弹性模量(E)和韧性是判断聚合物机械性能的重要参数。如图 2-10(a)和(b)所示，PEG 含量对其机械性能有显著影响。随着 PEG 添加量的增加，SMPU-95 的力学性能处于增加趋势，当添加 4%PEG 时，拉伸强度和模量达到最大值，分别为 71 MPa 和 2056 MPa；而 SMPU-65 则在 1.5%时最优，达到 72 MPa 和 2329 MPa。

本实验选用两种由线性大分子组成的形状记忆聚氨酯(SMPU-95, SMPU-65)，SMPU-95 相比于 SMPU-65 的硬段部分的分子链更大，其分子间力越大，使其 T_g 越高。与形状记忆聚氨酯相比，聚乙二醇分子量较低， T_g 较低，在相同温度下具有更活跃分子热运动，并通过阻断形状记忆聚氨酯的分子链来降低分子间力。如图 2-11 所示，随着 PEG 含量的增加，形状记忆聚合物分子链之间的 PEG 分子数量增加，因此形状记忆聚氨酯分子的分子间力逐渐减小。

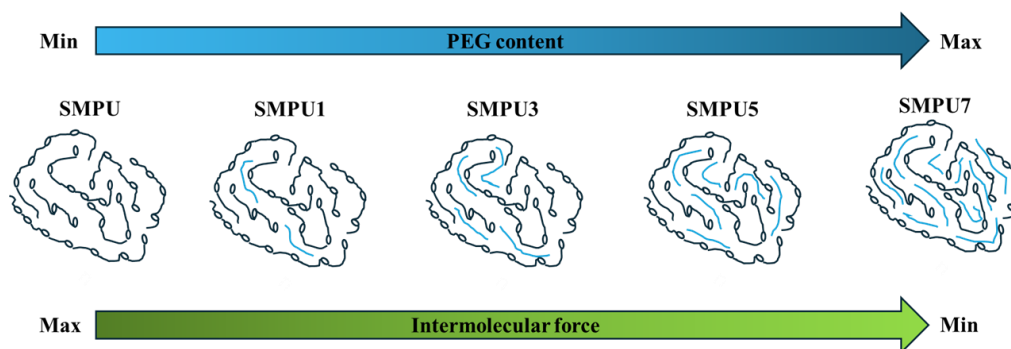


图 2-11 形状记忆性能示意图

Fig. 2-11 Schematic diagram of shape memory properties

形状记忆聚氨酯-聚乙二醇(SMPU-PEG)的 DMA 曲线如图 2-12(a)-(d)所示。对 SMPU-95-PEG 的 DMA 曲线分析，在加热过程中，PEG 分子因首先进行热运动，从而促进了形状记忆聚氨酯分子的热运动，使加入 PEG 后 SMPU-PEG 的存储模量随温度的升高而迅速减小。除 SMPU5 外，SMPU-PEG 在室温下的存储模量随着 PEG 含量的增加而降低。在 DMA 的拉伸试验模式中，相对少量的 PEG 在均匀分散的基础上促进了 SMPU5 沿拉伸方向的取向，因此 SMPU5 在室温下具有较大的存储模量。然而，当聚乙二醇含量超过 10%时，形状记忆聚氨酯的分子间力减弱的程度更大，导致形状记忆聚氨酯-聚乙二醇在室温下的存储模量降低。如图 2-12(a)所示，由于 PEG 对形状记忆聚氨酯分子间力的影响，随着 PEG 含

量的增加, 各 SMPU-PEG 的 T_g 逐渐降低, 而 PEG 含量最大的 SMPU10 的 T_g 降低到室温左右。SMPU-PEG 的存储模量 (在 30°C 时) 和 T_g 的统计数据见表 2-4。形状记忆聚氨酯的 T_g 通过改变聚乙二醇的含量来进行调节。所制备的高 T_g 的形状记忆聚氨酯-聚乙二醇可用于高温应用, 而低 T_g 的形状记忆聚氨酯-聚乙二醇可用于柔性材料领域。

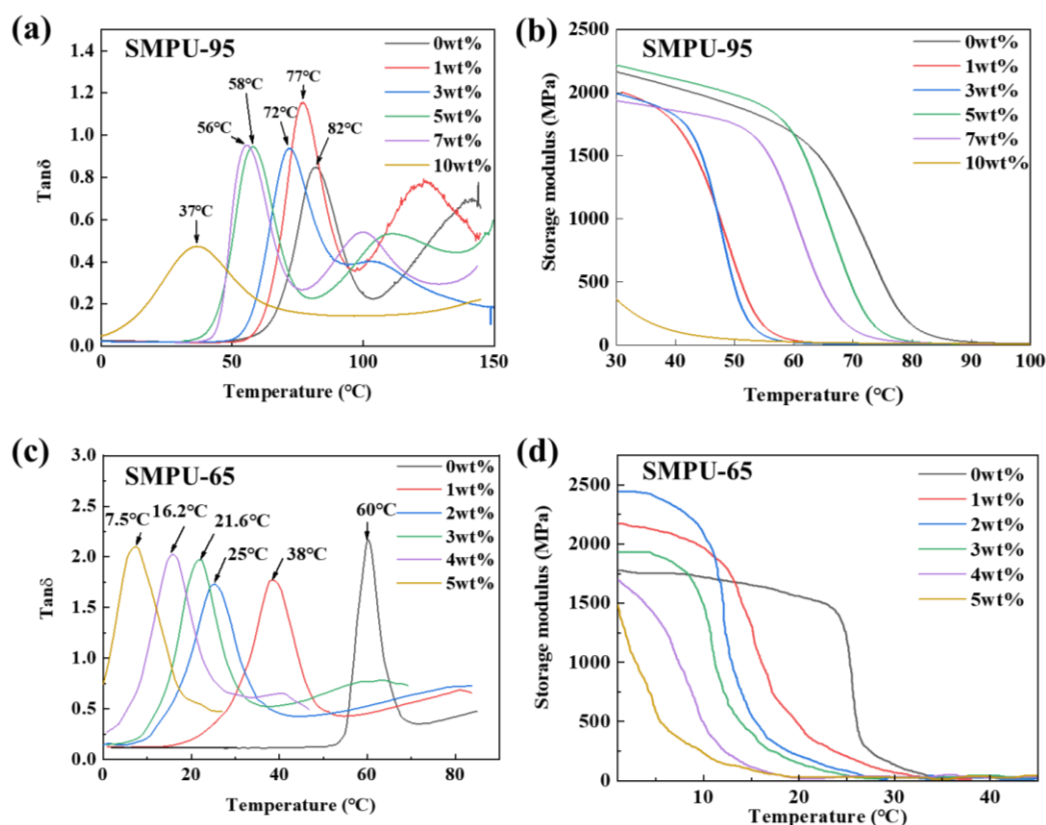


图 2-12 不同 PEG 含量 SMPU-PEG 的 DMA 曲线

Fig.2-12 DMA curves of SMPU-PEG with different PEG contents

表 2-4 不同 PEG 含量的 SMPU-PEG 的储能模量与玻璃化转变温度(T_g)

Tab. 2-4 Storage modulus and glass transition temperature (T_g) of SMPU-95 and SMPU-65 with different PEG contents

样品	储能模量 (MPa)	T_g (°C)
SMPU-95/65		
SMPU0/0	2165/1789	82/60
SMPU1/1	2010/2156	77/38
SMPU3/2	1991/2435	72/25
SMPU5/3	2217/1988	58/21.6
SMPU7/4	1937/1765	56/16.2
SMPU10/5	483/1535	37/7.5

2.3.4 形状记忆性能分析

图 2-13 展示了 PEG 改性 SMPU 的形状记忆特性。如图 2-13(a), 所有样品均展现出了优异的形状记忆性能。材料保持形状的能力受晶体结构的影响, 每个样品的结晶程度均符合形状固定的标准, 这确保了固定率的一致性。在另一方面, 形状的恢复能力受模量变化的影响。高模量平台和低模量平台之间的显著差异是导致较高恢复率的原因。由图 2-13(b)可知, 含有 0.5%PEG 的 SMPU-95 分子链间储存的能量较低, 这导致了形变无法完全恢复。然而, 随着增塑剂含量提高至 4.0%, SMPU4.0 的分子链网络结构变得更加稳定, 从而增强了形状恢复的动力。因此, 形状恢复率逐步上升, 最终达到 65%。图 2-13(c)显示 SMPU-65, 本身就具有良好的形状恢复率与固定率, 当加入 1.5%PEG 时, 形状恢复率达到 85%。

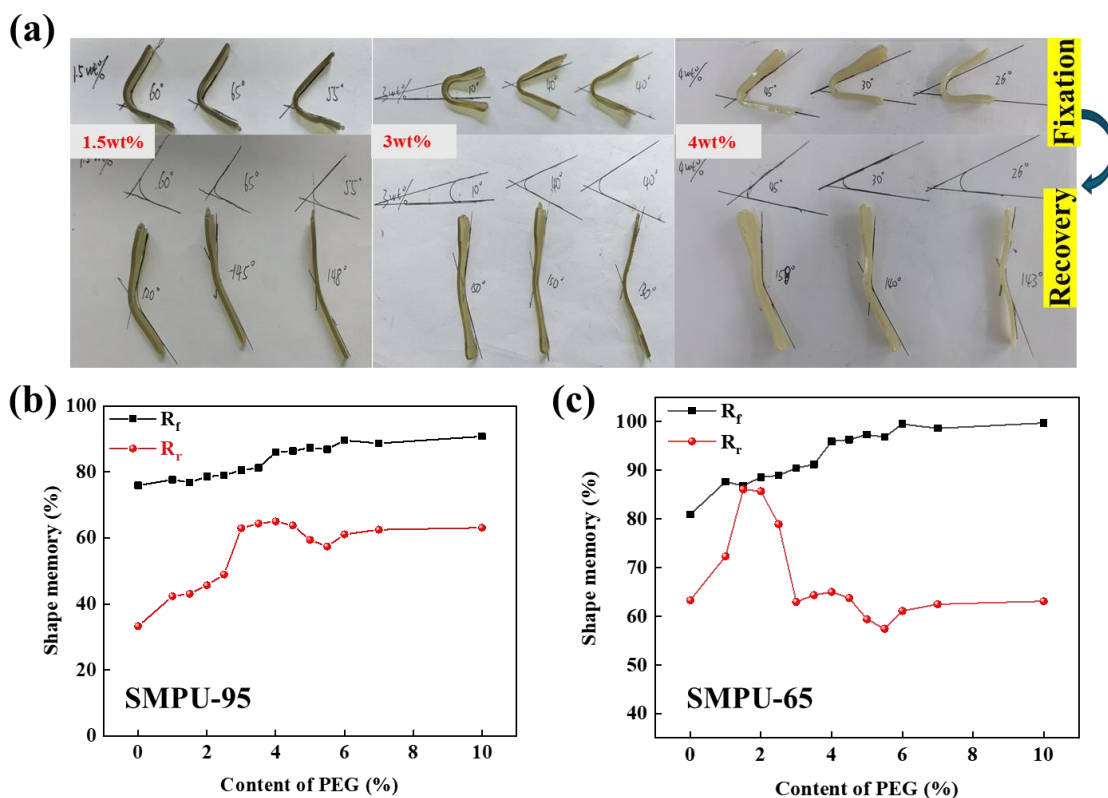


图 2-13 (a) 不同 PEG 含量对 SMPU-PEG 性能的影响; (b)和(c)不同 PEG 含量 SMPU-PEG 的形状恢复率与形状固定率

Fig. 2-13 (a) Effect of different PEG contents on the properties of SMPU-PEG; (b) and (c)

Shape recovery rate versus shape fixation rate of SMPU-PEG with different PEG contents

形状记忆现象的实质是链段取向结晶伸长（Crystallization-induced elongation, CIE）与熔融收缩（Melting-induced contraction, MIC）在降温-升温循环过程中的交替发生^[78]。在高温下，因外应力的作用，SMPU 分子链段发生取向，在降温过程中，材料逐步沿着分子链段取向方向结晶，宏观表现为材料沿着应力方向发生伸长；而在升温过程中，经熔融转变，热力学驱使分子链段回复至初始状态，在熵弹性的作用下，材料发生收缩恢复^[79]。通过添加适量的增塑剂，可以有效地抑制分子链段的有序排列，同时为形状的恢复提供所需的能量。

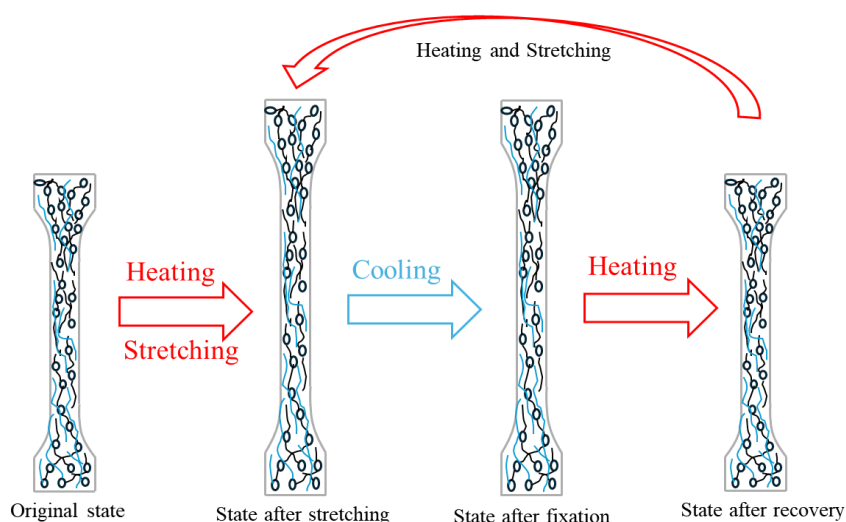


图 2-14 SMPU-PEG 形状记忆过程

Fig. 2-14 SMPU-PEG shape memory process

SMPU-PEG 的形状记忆过程如图 2-14 所示。在形状记忆聚氨酯(SMPU-PEG)从室温加热到 T_g 的过程中，SMPU-PEG 的内部分子链逐渐发生热运动，在外力的作用下大分子更容易被拉伸。当温度接近 T_g 时，SMPU-PEG 的内部分子链处于主动热运动状态，通过拉伸 SMPU-PEG 得到一个临时形状；进一步通过外部拉伸来保持临时形状，即快速将 SMPU-PEG 从 T_g 温度的环境转移到温度低于 T_g 范围的环境，并在冷却到环境温度后终止外部拉伸。在 T_g 范围以下的温度时，SMPU-PEG 的内部分子链被“冻结”，因此 SMPU-PEG 可以保持暂时的形状。当 SMPU-PEG 重新转移到温度接近 T_g 的环境中时，原本“冻结”的分子链逐渐

获得了移动的能力,随着温度升高到 T_g 附近,热运动逐渐变得活跃。原拉伸的分子链通过主动分子热运动逐渐恢复到初始状态,使 SMPU-PEG 在宏观尺度上呈现形状恢复。SMPU-PEG 的形状固定和形状恢复,以满足应用过程中对不同形状的需求。

形状记忆聚氨酯(SMPU-95-PEG)的 T_g 高达 95°C ,也在一定程度上限制了应用范围。通过 PEG 的分散,可以根据 PEG 的含量调节 SMPU-PEG 的 T_g ,进一步调节 SMPU-PEG 形状记忆的热刺激温度,为更灵活的应用提供了新的方法。

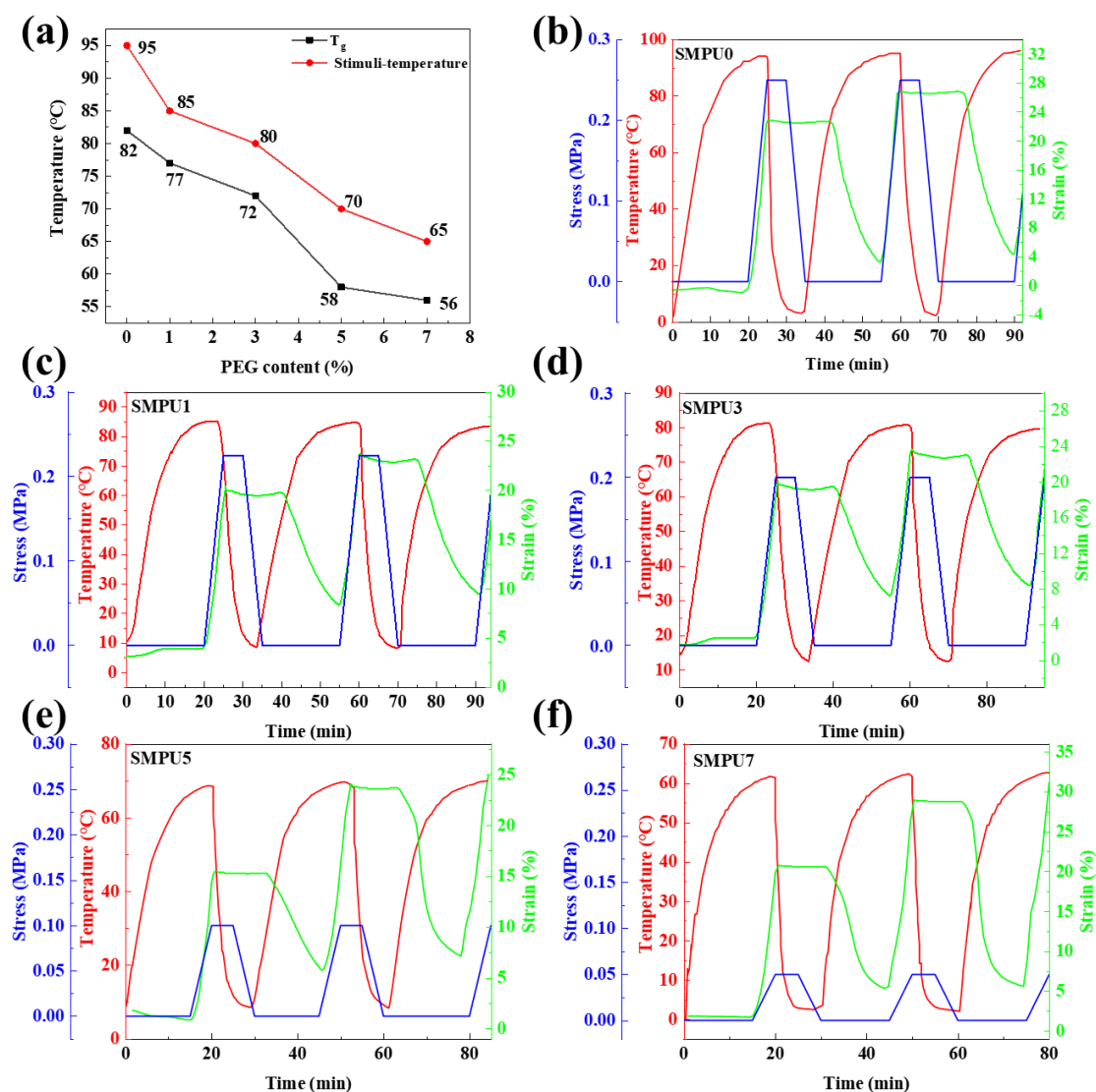


图 2-15 (a)SMPU-PEG 的 T_g 和形状记忆刺激温度; (b)-(f)SMPUn($n=0,1,3,5,7$)的形状记忆性能

Fig. 2-15 (a) T_g and shape memory stimulation temperature of SMPU-PEG; (b)-(f) Shape memory performance of SMPUn ($n=0,1,3,5,7$)

如图 2-15(a)所示, 本实验根据各 SMPU-PEG 的 T_g 设置不同的热刺激温度, 各热刺激温度均略高于其 T_g 温度。从 2-15(b)到 2-15(f)是 SMPUn(n 表示 PEG 含量, %)的形状记忆测试结果。通过设定温度和外部应力条件对应变进行监测, 最终达到评价各 SMPU-PEG 的形状记忆性能。通过观察发现, 所有 SMPU-PEG 在各自的热刺激温度下都能产生形状记忆恢复, 且在第二个周期中均表现出良好的形状记忆效应, 形状恢复率在 85%~100%之间。经过第一个循环的训练后, 在 SMPU-PEG 内产生了更多沿拉伸方向取向的分子链, 这使得 SMPU-PEG 在第二个循环中表现出更高的恢复率。如图 2-15(e)所示, 第一个周期的恢复率仅为 61.5%, 但再次拉伸前恢复趋势仍较大, 可以通过增加恢复时间来解决第一个周期恢复率相对较小的问题。在固定率方面, 每个 SMPU-PEG 在两个循环中均表现出良好的固定能力, 固定率保持在 94%~100%之间。表 2-5 总结了每个形状记忆聚氨酯-聚乙二醇在两个循环内的形状固定率和形状恢复率。此外, 接近室温的 T_g 使得 SMPU10 难以通过静态热机械装置在形状记忆过程中进行固定, 因此没有对 SMPU10 进行静态热机械测试。综上所述, SMPU-PEG 的测试结果均表现出良好的形状记忆性能, 通过聚乙二醇的添加实现了不同热刺激温度条件下的形状记忆功能, 扩大了具有形状记忆功能的 SMPU 的应用范围。

表 2-6.不同 PEG 含量 SMPU-PEG 的形状固定率和恢复率

Tab.2-6 Shape fixation and recovery rates of SMPU-PEG with different PEG contents.

样品	SMPU0		SMPU1		SMPU3		SMPU5		SMPU7	
	R_f	R_r	R_f	R_r	R_f	R_r	R_f	R_r	R_f	R_r
Cycle-1	99.1	84	93.8	78.1	98.3	71	98.7	61.5	99	77.1
Cycle-2	99.5	95	94	84.8	96.3	89.4	97.8	90.2	99.2	97.9

下面对预应变温度、刺激温度与形状记忆性能之间的关系做进一步讨论

(1) 刺激温度为 $T_g=80^{\circ}\text{C}$ 时, 预应变温度对形状记忆性能的影响

图 2-16 显示了在特定的刺激温度下, 不同预变形温度对 SMPU-95-PEG 共混物恢复率的影响。采用 3 种预变形温度, 即 25°C 、 80°C 和 120°C 对试验样品进行预变形。

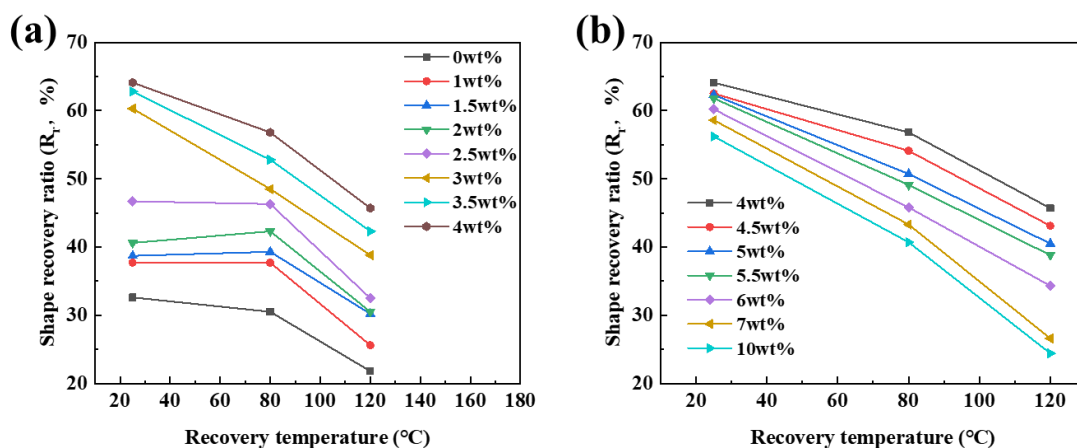


图 2-16 不同预应变温度对 SMPU-95-PEG 共混物形状恢复率的影响

Fig. 2-16 Effect of different pre-strain temperatures on the shape recovery rate of SMPU-95-PEG blends

在预应变温度 25°C 下, SMPU 硬而脆, 在试验过程中不能体现良好的形状恢复, 此研究中没有讨论形状记忆效应。SMPU 由于其分段结构作为物理交联, 恢复率最高, 具有较强的弹性行为。随着恢复率温度的提高, PEG 的加入显著提高了 SMPU 的形状恢复率, 达到 $68.5 \pm 0.4\%$ 。在 PEG 成分太高或太低时, 恢复率略有下降。

对于 80°C 时的预变形, SMPU 在不同的恢复温度下开始表现出形状记忆效应。在它的玻璃化转变温度为 62.4°C 时, SMPU 的晶体区通过分子取向与变形的非晶体区一样发生了部分位错。在释放拉伸载荷时, 样品在冷却至室温时保持一定程度的形状。由于一般聚合物具有典型的粘弹性, 储存的能量一般小于低预应变温度下的能量。另一方面, 由于充分的预变形, 期望出现相对较高的构型状态熵。因此, SMPU 样品在其玻璃化转变温度以上进一步加热后仍能恢复其形状。显然, PEG 的加入显著提高了 SMPU 的低温预变形样品的恢复率。SMPU-95-PEG 共混物的最高值达到 $68.3 \pm 1.4\%$ 。在 SMPU 玻璃化转变温度附近预应变的共混物的恢复率比在室温下的预应变的形状恢复曲线增加的更加迅速。这将根据预变形条件的要求而导致不同的实际应用。

对于 120°C 的高温预应变, 观察形状记忆性能是否高于玻璃化转变温度下的形状记忆性能。然而, SMPU 太脆弱, 在高伸长时无法变形, 导致在这种情

况下没有形状记忆结果。然而，随着 PEG 的加入，恢复温度的提高，确实促进了 SMPU 的变形，并提高了 SMPU 的恢复率。在玻璃化转变温度以上的高温预应变下，内应变储存的能量和构型态熵是最小的。共混物恢复温度升高，形状恢复曲线开始逐渐增加，恢复率逐渐增加。

为了更好地了解典型的 SMPU-PEG 共混物的形状固定率，图 2-16 显示了在特定的恢复温度为 80°C 时，在不同的预变形温度下的结果。随着预变形温度的升高，形状固定能力增强，但形状恢复能力下降，如图 2-17 所示。如前面所讨论的，这是由于在室温下预应变的应变能和熵损失较高。当应力释放时，聚合物链在一定程度上很容易恢复到原来的形状，导致形状固定能力较差，但形状恢复能力相对较好。另一方面，对于高温下的预变形，特别是在玻璃化转变温度以上，晶体域位错的聚合物链在分子取向较少时更容易移动。当样品在释放应力条件下冷却到室温时，由于晶体域或分子链的高度错位，观察到高形状固定率。值得注意的是，室温下的存储时间会由于分子链弛豫而减少存储的能量和构型态熵，在一定程度上影响形状记忆功能。

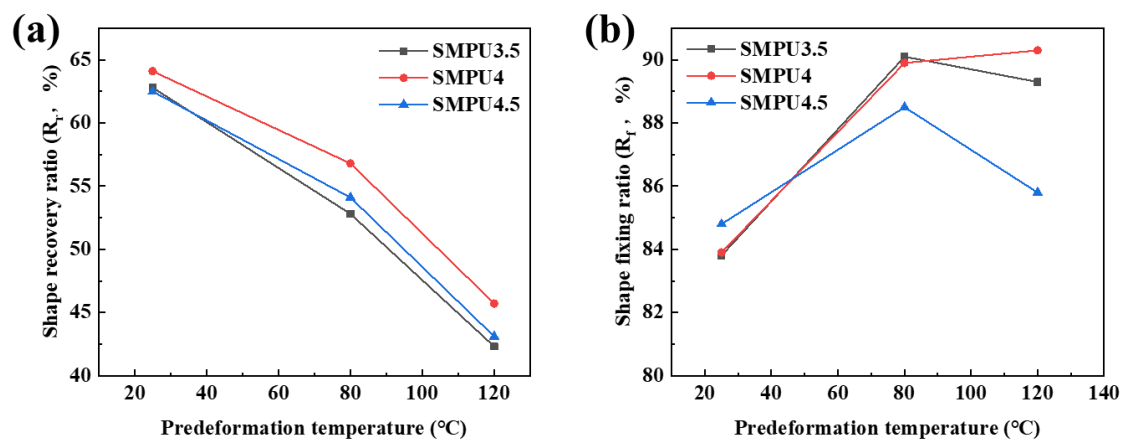


图 2-17 不同的预应变温度对 SMPU-95-PEG 的形状恢复率和形状固定率的影响

Fig. 2-17 Effect of different pre-strain temperatures on shape recovery rate and shape fixation rate of SMPU-95-PEG

(2) 在预应变温度为 $T_g=80^{\circ}\text{C}$ 时，PEG 的添加量对形状记忆的影响

当预应变温度为 $T_g(80^{\circ}\text{C})$ 时，刺激温度分别为 25°C 、 80°C 、 120°C ，随着 PEG 含量的增加，恢复率先增加后下降，当 PEG 含量达到 4wt% 时达到峰值，

并且随着预应变温度的增加，恢复率也随之增加，如图 2-18。

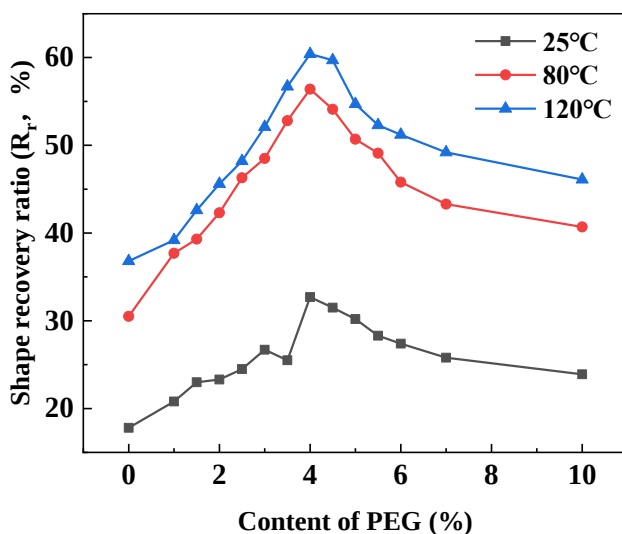


图 2-18 PEG 的添加量对形状恢复率的影响

Fig. 2-18 Effect of PEG addition on shape recovery rate

(3) 预应变温度为 $T_g=80^\circ\text{C}$ ，刺激温度对形状记忆的影响

当预应变温度为 $T_g(80^\circ\text{C})$ 时，刺激温度对混合物恢复率的影响，当 $60^\circ\text{C}-80^\circ\text{C}$ 时，恢复率会有个激增，如图 2-19。这是由于，当预应变温度在 T_g 范围内时，SMPU-PEG 分子链达到最好的松弛状态，能够储存更多的能量，因此当形状恢复过程中，刺激温度再次达到 T_g 时，SMPU-PEG 的恢复率得到很大的提升。

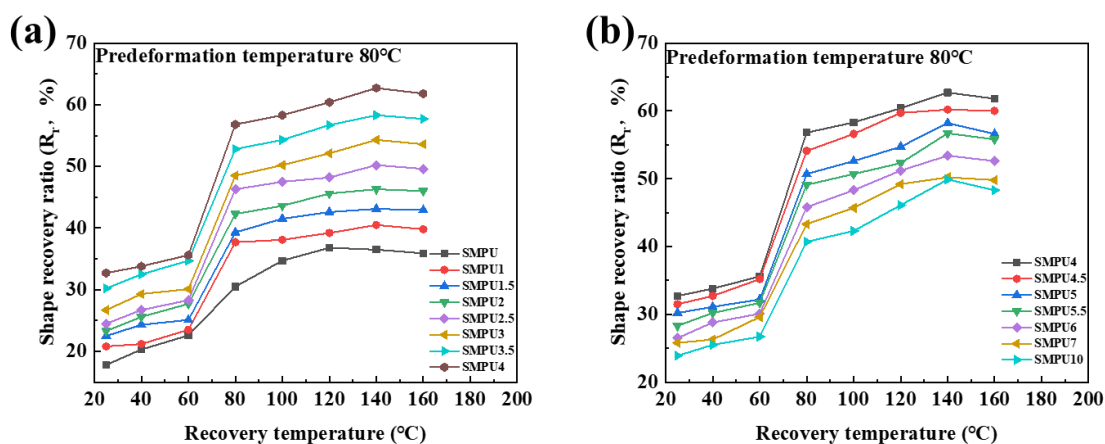


图 2-19 刺激温度对形状恢复率的影响

Fig. 2-19 Effect of stimulation temperature on shape recovery rate

(4) 预应变温度对恢复应力的影响

为了进一步深入了解形状恢复机理，在预应变样品的全应变约束下加热时，记录了随着温度变化，恢复应力的变化情况，而不是传统的自由应变恢复。

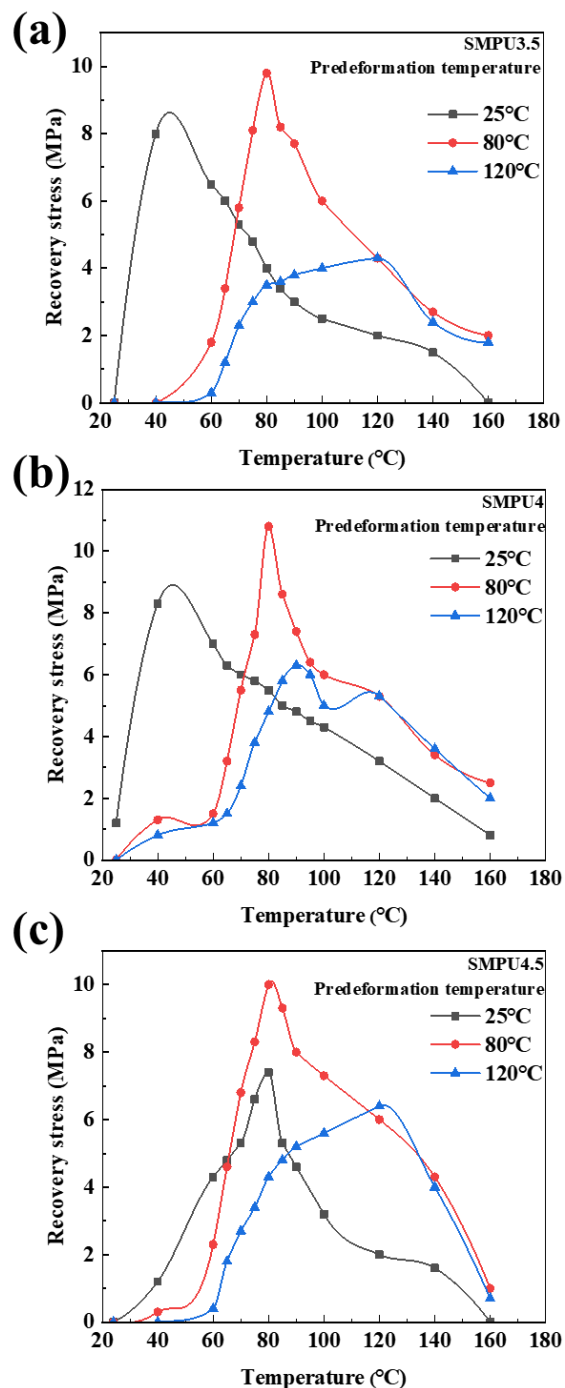


图 2-20 不同预变形温度的 SMPU-PEG 共混物的恢复应力

Fig. 2-20 Recovery stresses of SMPU-PEG blends with different predeformation temperatures

图 2-20 为 SMPU-PEG 共混物的恢复应力响应。对于三种不同 PEG 含量的 SMPU-95(记为 SMPU3.5、SMPU4、SMPU4.5)，分别在三种不同的预变形温度下，所有样品的恢复应力随温度的升高达到最大峰值。恢复应力一般是由内应变储存的能量和构型态熵引起。在较低的预变形温度下，加热后的高内应变储存能量和低构型态熵很容易得到缓解，恢复到原来的未变形形状。因此，其最大恢复应力发生在低温范围内。特别是，在 80℃下预应变的样品，恢复应力在 80℃附近达到最大值，接近 SMPU 的玻璃化转变温度。随着温度的升高，恢复应力进一步降低，因为大多数分子链在这个温度范围以上都发生了蠕变。在 80℃的预应变温度下，SMPU 的晶体区通过分子取向与变形的非晶体区一样发生了部分位错，因此能够储存弹性能量，导致 SMPU-PEG 在玻璃化转变温度附近的恢复响应最高。对于 120℃的预应变温度，由于高温预应变下的能量和构型态熵是最低的，因此在三个温度中，应力最低。

2.4 结论

(1) 通过调节聚乙二醇(PEG)的添加量，设计制备具有温度可控形状记忆功能的 SMPU-PEG 聚合物，得到不同刺激温度下的形状记忆材料，明确了材料内部结构、PEG 添加量对其 T_g 的影响，拓宽了形状记忆恢复温度范围。结果表明，随着 PEG 添加量的增加，SMPU-95 的 T_g 温度由 82℃降低至 37℃，SMPU-65 的 T_g 温度由 60℃降至 7.5℃，从而实现在低温下的记忆功能。

(2) 通过优化 PEG 添加量，所得到的 SMPU-PEG 聚合物力学性能得到改善，其拉伸强度和模量均有明显提高，且断裂伸长率也有所改善。对于 SMPU-95，PEG 添加量在 3%-5%时，拉伸强度提高 20MPa，模量达到 2000MPa 以上，断裂伸长率达到 50%以上；而 PEG 添加量在 1%-3%时，SMPU-65 的拉伸强度约为 72MPa，模量约为 2300MPa，断裂伸长率达到 90%以上，这为后续熔融纺丝制备形状记忆纤维奠定了基础。

(3) 结合形状记忆性能测试，进一步确定了 PEG 最佳添加量，对于 SMPU-95，加入 4%的 PEG 各项性能达到最佳，拉伸强度达到 71MPa，屈服应力为 40MPa，在记忆性能测试以后，在各自的热刺激温度下都能产生形状记忆恢复，

且在第二个周期中均表现出良好的形状记忆效应，形状恢复率在 85%~100%之间；而 SMPU-65 仅需加入 2%PEG，拉伸强度、屈服应力均达到最佳值，分别为 73MPa 和 50MPa，形状恢复率达到 85%以上。

第 3 章 形状记忆聚氨酯-聚乙二醇纤维的制备及性能

3.1 引言

形状记忆聚氨酯纤维(SMPUF)可以从变形或暂时的形状中恢复到原来的形状。这种功能对热、光或湿度等外部刺激很敏感。临时形状的固定性和对原有形状的恢复与 SMPU 产生形状记忆效应(SME)的能力有关。这些性能的优劣取决于 SMPU 纤维的加工参数,如纺丝温度、卷绕速度以及二次牵引倍数等。

本章采用熔体纺丝来制备形状记忆聚氨酯-聚乙二醇纤维。熔融纺丝的主要优点之一是其环境友好性。无溶剂可尽量减少对工人的潜在危害和环境污染^[80]。熔融纺丝过程有望将聚氨酯分子部分导向纤维轴方向,从而形成硬段微域,与 SMPU-PEG 膜结构相比,这有可能获得更高的纤维断裂强度,且纤维强度会随着拉伸速度的增加而增加。

本章根据第二章形状记忆聚氨酯-聚乙二醇共混物的研究结果,进一步探讨 SMPU-PEG 共混物的可纺性。纺丝方法有很多:气泡纺丝^[81]、静电纺丝^[82]、干纺丝^[83]、湿纺丝^[84]、化学纺丝^[85]和熔融纺丝。

本章在 SMPU 中加入低含量的 PEG(1%、2%、3%、4%),获得 SMPU-PEG_n(_n 为 PEG 添加百分含量,_n=1、2、3、4)共混物母粒,对共混物进行热分析以及熔体流量分析,优选了纺丝过程中 PEG 的最佳添加量;熔融纺丝技术制备 SMPU-95-PEG4 和 SMPU-65-PEG2 纤维,通过探究纺丝温度、卷绕速度和二次牵伸倍数对 SMPU-PEG_n 纤维机械性能的影响,从而确定了熔融纺丝的最佳工艺参数。本章所制备的 SMPU-PEG 纤维具有形状记忆功能和热刺激可控性,显示出优异的机械性能和热驱动能力,并在热驱动、智能纺织品和人工肌肉方面具有潜在的应用。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料及设备

实验原材料及设备详细如表 3-1 所示。

表 3-1 原料与设备

Tab. 3-1 Raw materials and equipment

名称	型号	生产商
形状记忆聚氨酯 (SMPU)	SMPU-95 SMPU-65	日本 Diaplex SMP 技术公司
聚乙二醇(PEG)	Mw=1000, AR 分析纯	无锡市亚泰联合化工有限公司
电子天平	WTB5003	杭州万特衡器有限公司
微型锥形双螺杆挤出机	SJZS-10A	武汉瑞鸣实验仪器有限公司
熔体流动速率仪	WKT-400B	江苏维科特仪器仪表有限公司
电热鼓风干燥箱	9075A	上海一恒科学仪器有限公司
熔融纺丝机	M12	四川致研有限公司
高精度数字显微计	Mitutoyo 293 系列	宁波市锐虹工具有限公司
热重分析仪	TGA 550	美国 TA 公司
电子单纤维强力机	YG003E	温州方圆仪器有限公司
差示扫描量热仪	DSC2500	美国 TA 公司
动态力学分析仪	DMA Q800	美国 TA 公司
热机械分析仪	TMA Q400EM	美国 TA 公司

3.2.2 SMPU-PEG 纤维的制备

PEG 分别与两种纯 SMPU(SMPU-95, SMPU-65)按比例 (PEG 含量分别为 1%、2%、3%、4%, 分别命名为 SMPU-95-PEG_n 和 SMPU-65-PEG_n(n 为 PEG 添加量)) 进行预混合, 然后在烘箱中 50℃干燥 4 小时, 采用 SJZS-10A 微型锥形双螺杆挤出机制备共混物。挤出机的温度范围为 180-220℃、主机转速 30 r/min, 循环 2min, 以确保均匀混合且没有共混物降解。此外, 在 210℃条件下的熔体流动速率仪 (MFR) 测定了 PEG 对共混物黏度的影响。

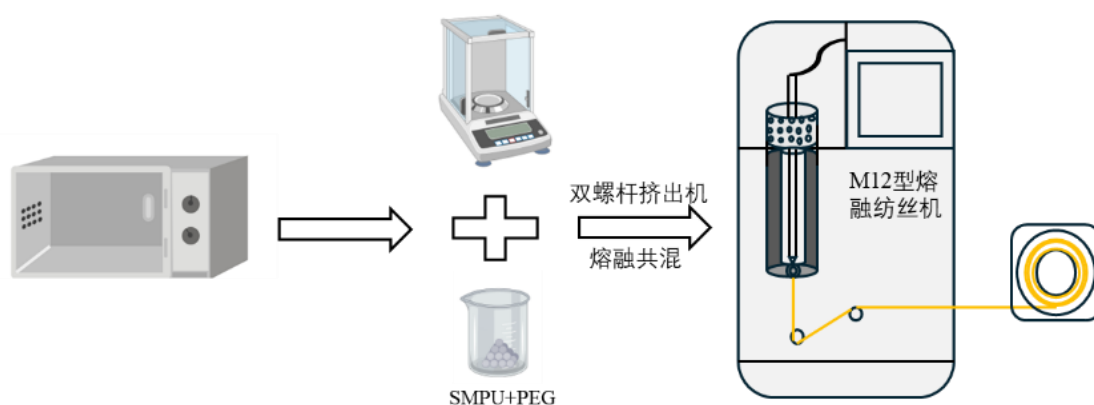


图 3-1 SMPU-PEG 纤维的制备

Fig. 3-1 Preparation of SMPU-PEG filaments

纺丝具体工艺为：向熔融纺丝装置中加入 50g SMPU-PEGn 共混物，接着将温度分别设定为 180℃、200℃和 210℃，再利用 1.0 MPa 的氮气压力将熔融共混物通过直径为 0.5 mm 的喷丝板喷出。随后，卷绕装置以 100 r/min、120 r/min 和 140 r/min 的速度分别卷绕纤维。制备过程如图 3-1。分别将 SMPU-95-PEGn 纤维和 SMPU-65-PEGn 纤维在烘箱中（温度分别为 60℃和 25℃）进行二次牵伸，分别进行最大牵伸倍数牵伸和 1-4 倍牵伸。

3.2.3 分析测试

红外光谱(FTIR)，参考 2.1.3。

热重分析(TG)，参考 2.1.3。

差示扫描量热法(DSC)，参考 2.1.3。

熔体流动速率(MFR)测试，在 210℃条件下，根据所使用的 SMPU-PEGn 共混物的熔体流动速率(MFR)的结果，最终确定合适熔融纺丝的 PEG 添加量。

纤维线密度测试，采用测长称重法，量取 5 m 长的纤维并称量其质量，按式计算纤维线密度：

$$T_t = 1000 \times \frac{G}{L} \quad (3-1)$$

式中： T_t 表示纤维的线密度，单位：tex；G 表示纤维质量，单位：g；L 表示纤维长度，单位：m。

静态拉伸性能测试，按照 GB/T14337-2022 《化学纤维 短纤维的拉伸性能测试标准》，使用 YG003E 电子单纤维强度测试仪，在室温条件下对纤维进行拉伸试验。预先设定的载荷为 0.15cN/dtex，试样夹持间距为 20mm，拉伸速度为 20mm/min。

动态拉伸性能测试(DMA)，参考 2.1.3。

形状记忆性能分析，采用热机械分析仪测试了 SMPU-PEG 形状记忆性能。本文选择了人体舒适的温度(25℃)作为测试温度，测试了形状记忆过程中应变和应力的变化。测试过程如图 3-2 所示。首先，在 SMPU-PEG 具有一定预应力的条件下，温度从 5℃升高到 25℃，然后在 25℃时增加应力将 SMPU-PEG 纤维；此时，将温度降低到 5℃，并将应力降低到初始预应力。通过再次将温度提高到 25℃，观察 SMPU-PEG 的应变恢复过程。为了更好的定量描述形状记忆

性能，采用形状固定率(R_f)和形状恢复率(R_r)来表征，具体计算公式如下：

$$R_f = \frac{S_3 - S_1}{S_2 - S_1} \times 100\% \quad (3-2)$$

$$R_r = \frac{S_3 - S_4}{S_3 - S_1} \times 100\% \quad (3-3)$$

式中， S_1 为 SMPU-PEG 拉伸前的应变， S_2 为拉伸后的最大应变， S_3 为温度降低到室温并释放拉伸应力的应变， S_4 为再加热恢复后的应变。

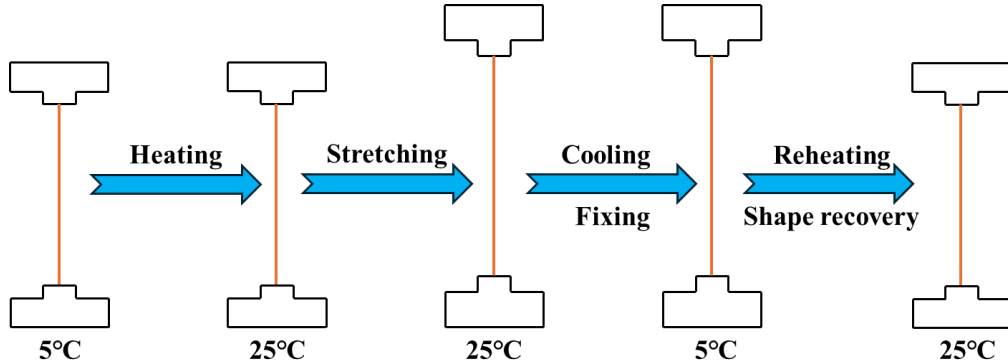


图 3-2 形状记忆的测试过程

Fig. 3-2 Test process of shape memory

3.3 结果与讨论

3.3.1 红外光谱分析

形状记忆聚氨酯和聚乙二醇均含有大量 C-O 键和羟基（聚氨酯中的羟基较多），因此形状记忆聚氨酯和聚乙二醇具有良好的相容性。纯形状记忆聚氨酯在波数 1700cm^{-1} 处显示出强度峰值，代表了聚氨酯基团的 C=O 振动拉伸。当加入聚乙二醇（PEG）增塑剂时，C=O 的吸收峰移至 1730cm^{-1} ，显示了 PEG 增塑剂的羟基对聚氨酯基团的影响（见图 3-3b）。在添加 PEG 后，波数 3330cm^{-1} 处有一个明显的强度峰值，如图 3-3c 所示。通过向基体中添加 PEG，可以提高形状记忆聚氨酯纤维的热性能，这有助于增加含有 O-H 基团的数量。然而，大量的 PEG 会导致晶体相的增加，并导致纤维柔韧性增加，因此它们的拉伸强度可能会下降。另一方面，从 2.3.3 节关于拉伸性能和 DMA 的数据来看，随着 PEG 用量的增加，杨氏模量和存储模量略微提高，表明柔软度增加，这说明 PEG 增加

了 SMPU-PEG 的纺丝效应。SMPU 在熔融状态下的流动性相对较差，影响了纺丝过程中熔体的拉伸效果，而聚乙二醇的增加提高了纺丝熔体的流动性，使经聚乙二醇修饰的纤维的纺丝过程更加连续。

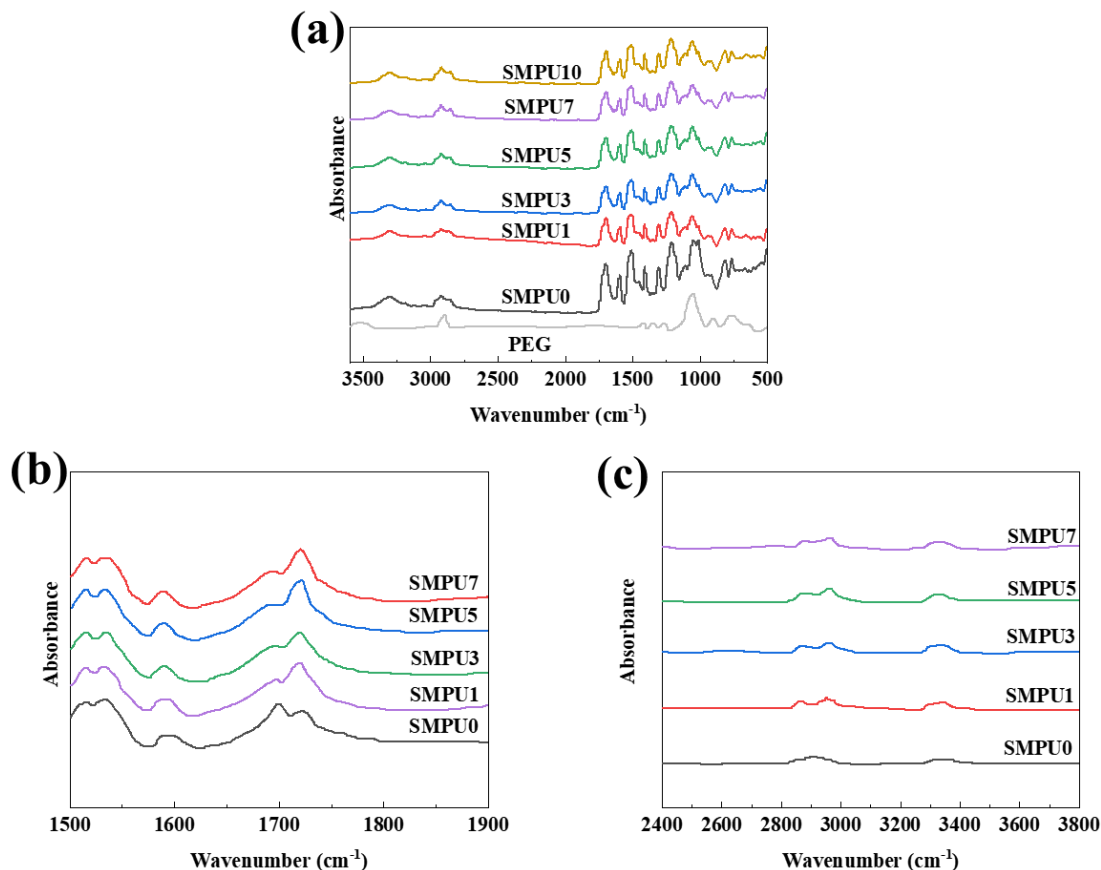


图 3-3 SMPU-PEG 纤维的红外光谱以及局部放大图

Fig. 3-3 Infrared spectrum and local magnification of SMPU-PEG filament

3.3.2 热性能分析

聚合物的熔融纺丝温度取决于材料的热转变温度(T_{trans} ，此文中 $T_{trans}=T_g$)和热分解温度^[86]，因此通过 TG 与 DSC 对 SMPU-PEG 共混物的热学性能进行测试，结果见图 3-4。

由于 PEG 玻璃化转变温度更低，在零度以下，当 SMPU-PEG 被加热时，PEG 分子链首先表现出热运动，促进 SMPU 分子链的热运动，而 SMPU 分子链的分子间作用力减弱，当 PEG 含量增加时，这种现象更为明显，使得 SMPU-PEG 纤维的 T_g 随着 PEG 含量的增加而逐渐减少（图 3-4a 和 3-4b）。聚合物的热

稳定性是熔体纺丝的一个重要因素。从图 3-4c 和 3-4d 可知，当加热到 210℃时，不同 PEG 含量的共混物的热失重均小于 3%，当加热到 250℃时，共混物的热失重急剧下降，因此本研究中最高的纺丝温度选择 210℃，此时共混物显示出良好的热稳定性。

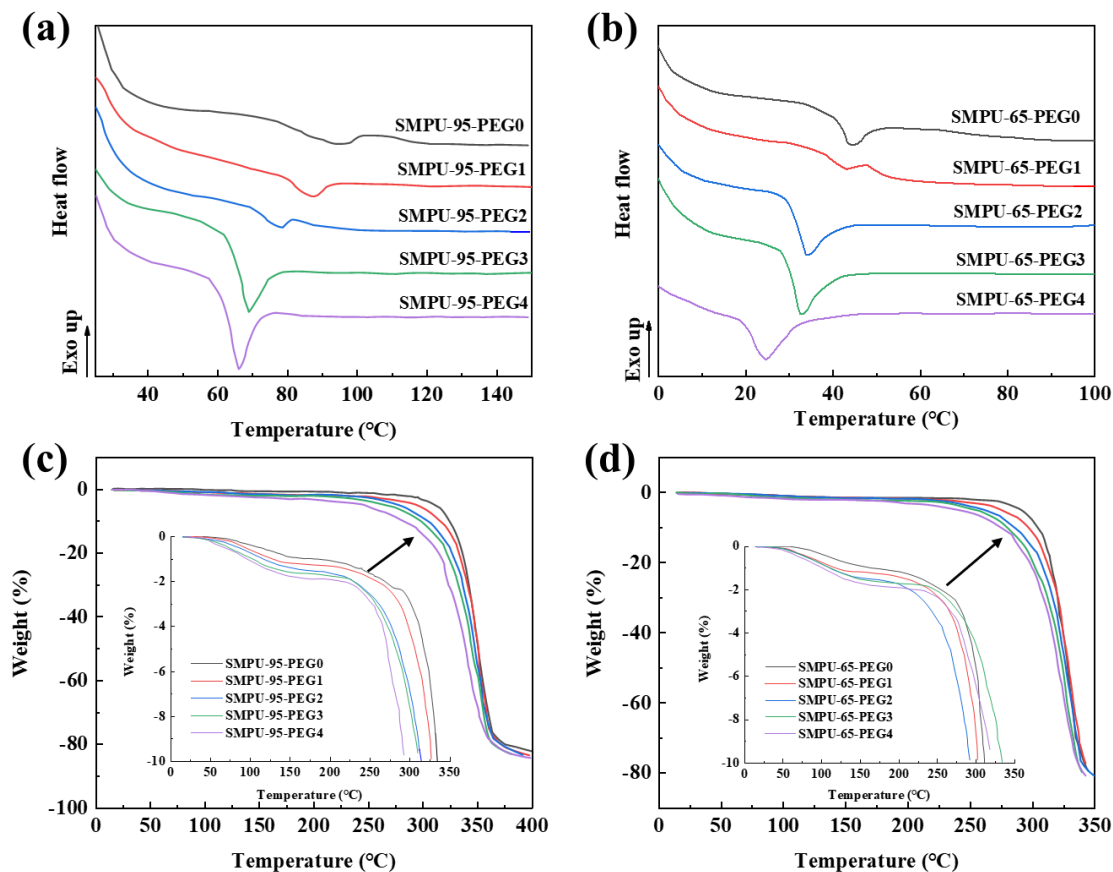


图 3-4 不同 PEG 含量共混物的 DSC 曲线和失重曲线，(a)和(c)SMPU-95-PEG_n；(b)和(d)SMPU-65-PEG_n

Fig. 3-4 DSC curves and weight loss curves of blends with different PEG contents, (a) and (c) SMPU-95-PEG_n; (b) and (d) SMPU-65-PEG_n

3.3.3 PEG 含量对共混物熔体流动速率(MFR)值的影响

由于添加 PEG 的影响，SMPU 的黏度显著降低，与 SMPU-95（约 9 g/10min）相比，其流速提高了 3 倍（从 9 到 43 g/10min），与 SMPU-65（约 14 g/10min）相比，其流速也提高了 3 倍（从 14 到 50 g/10min）。如表 3-2 所示，根据这些 MFR 值，熔融共混物的挤出机温度比纯 SMPU 材料低约 15℃。

表 3-2 不同 PEG 含量共混物的熔体流量(MFR)值

Tab. 3-2 Melt Flow Rate (MFR) values for blends with different PEG contents

样品命名	MFR (g/10min)
SMPU-95-PEG0	9.35
SMPU-95-PEG1	11.265
SMPU-95-PEG2	15.18
SMPU-95-PEG3	28.36
SMPU-95-PEG4	43.16
SMPU-65-PEG0	13.84
SMPU-65-PEG1	20.69
SMPU-65-PEG2	43.23
SMPU-65-PEG3	46.12
SMPU-65-PEG4	50.22

实验结果显示, PEG 含量的增加会使得共混物的黏度降低, 流速增加。同时, 随着温度的升高, 混合体系的黏度也会减小。这是由于温度升高会促进分子链的运动速度, 减少链间的相互作用。因而, 分子之间的距离增大, 最终导致了粘度的下降。特别是 SMPU-65, 因为其硬段分子量与 SMPU-95 相比较小, 因此当含有相同质量分数 PEG 时, SMPU-65-PEG_n 比 SMPU-95-PEG_n 流速更高, 黏度下降更显著。

由于黏度下降过于显著, 会导致熔融纺丝过程中出现断丝的现象, 因此, 加入纺丝机的共混物应具有一定的黏度。在纺丝过程中, 观察纤维的连续性, 当 MFR 约为 40 g/10min 时, 纤维不会出现断丝的现象。因此, 后续我们选择的熔融纺丝的对象为 SMPU-95-PEG4 和 SMPU-65-PEG2。

3.3.4 SMPU-PEG 纺丝工艺的探究

(1) 纺丝温度对 SMPU-PEG 纤维力学性能的影响

纺丝温度是熔融纺丝过程中重要的工艺参数, 一般纺丝温度要求高于共混物的熔点, 调节熔体黏度在合适加工成型范围内, 但远低于其热分解温度^[87]。如果纺丝温度超过或低于这个范围, 都会对纤维的性能产生负面影响。低温会增加熔体的黏度, 降低流动性, 阻碍纤维纺成丝。相反, 高温会导致聚合物热降解, 从而导致纤维性能下降。对 PEG 质量分数分别为 4%和 2%的 SMPU-95-PEG4 和 SMPU-65-PEG2 共混物的可纺性进行测试, 测试在三种不同的纺丝温度 (180℃、200℃、210℃)下进行, 并分别以每分钟 100 r/min、120 r/min 和 140

r/min 的卷绕速度收集相应的初生纤维。初生纤维的线密度数据见表 3-3，在同一温度，线密度随着卷绕速度的增大而减小，而在同一卷绕速度下，线密度随着温度的升高而增大。

表 3-3 不同温度与卷绕速度下两种 SMPU-PEG 初生纤维的线密度

Tab. 3-3 Linear densities of two SMPU-PEG fibers at different temperatures and winding speeds

SMPU-95-PEG4		线密度/dex		
温度 (°C)	100 r/min	120 r/min	140 r/min	
180	15.32	10.62	8.65	
200	35.41	18.34	15.24	
210	50.12	29.43	25.33	
SMPU-65-PEG2		线密度/dex		
温度 (°C)	100 r/min	120 r/min	140 r/min	
180	17.32	8.92	4.61	
200	38.47	20.56	12.54	
210	60.12	32.43	17.66	

初生纤维的拉伸性能如图 3-5 所示，在相同的温度条件下，随着卷绕速度增加，初生纤维的断裂强度会提高，而断裂伸长率会降低。这是因为大分子链在缠绕过程中会被拉伸，因此卷绕速度越高，大分子链的取向性也会更强^[88]。因此，初生纤维的断裂强度增加，而断裂伸长率则减少。相反，若卷绕速度保持不变，随着温度升高，PEG 分子热运动加剧，与 SMPU 分子链之间形成更多的自由移动空间，使分子间相互作用减小，分子链更容易错位移动，因此初生纤维的断裂强度会减小，而断裂伸长率会增加。另一方面，较高的温度有助于改善流动性能，降低复合材料的黏度，增强其流动性。因此，纤维的牵伸比会减少，导致大分子链的取向性减弱，进而导致初生纤维的断裂强度降低，但断裂伸长率增加。另外，温度过高可能导致 SMPU 和 PEG 的分解，进而造成分子量降低，导致纤维强度下降。为了保持 SMPU-PEG 纤维的强度，SMPU-95-PEG4 的纺丝温度定为 200°C，而 SMPU-65-PEG2 的纺丝温度定为 180°C。这样条件下制备的初生纤维伸长率过高，全部都超过了 200%，甚至有些达到了 300%，但此时两种纤维的强度不足，达不到实际应用要求，因此需要通过二次牵伸提高分子链取向，从而提升纤维强度^[89]。

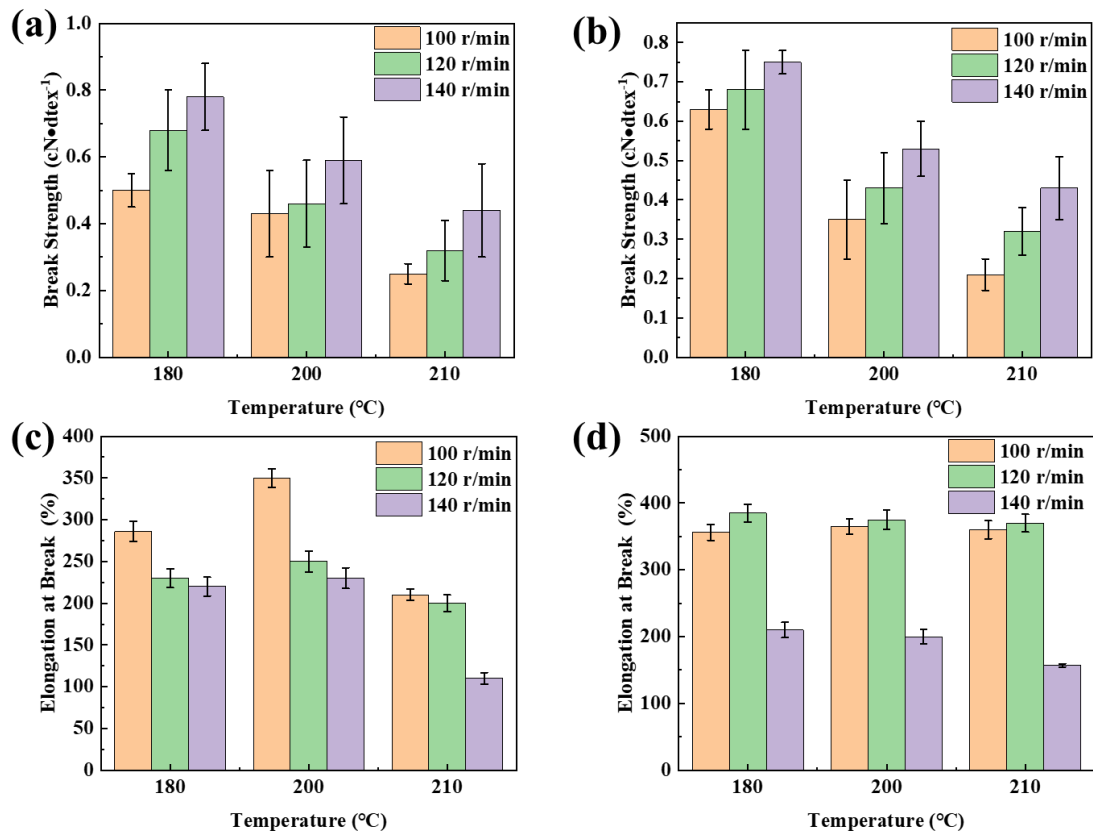


图 3-5 不同温度与卷绕速度下初生纤维的拉伸性能, (a)和(b) SMPU-95-PEG4;

SMPU-65-PEG2

Fig. 3-5 Tensile properties of initial fibers at different temperatures and winding speeds,

(a) and (b) SMPU-95-PEG4 and SMPU-65-PEG2

(2) 卷绕速度对 SMPU-PEG 纤维力学性能的影响

在温度分别为 65°C 和 25°C 的烘箱中对上节制备的两种初生纤维进行二次牵伸加工, 并进行拉伸特性进行评估。表 3-4 和 3-5 列出了各种温度和卷绕速度下的二次牵伸倍数, 总牵伸倍数由卷绕速度与牵伸倍数相乘得出。图 3-6 展示了纤维在不同温度和牵伸倍数下的拉伸特性。

表 3-4 SMPU-95-PEG4 纤维的二次牵伸倍数

Tab. 3-4 SMPU-95-PEG4 fiber secondary draw multiplier

SMPU-95-PEG4	牵伸倍数/倍		
温度 (°C)	100 r/min	120 r/min	140 r/min
180	3.2	2.6	2.5
200	3.5	3.5	3.2
210	3	3.4	3.5

表 3-5 SMPU-65-PEG2 的二次牵伸倍数

Tab. 3-5 SMPU-65-PEG2 fiber secondary draw multiplier

SMPU-65-PEG2 温度 (°C)	牵伸倍数/倍		
	100 r/min	120 r/min	140 r/min
180	4.5	4.3	4.1
200	5.2	4.8	4.5
210	4.1	3.8	4.1

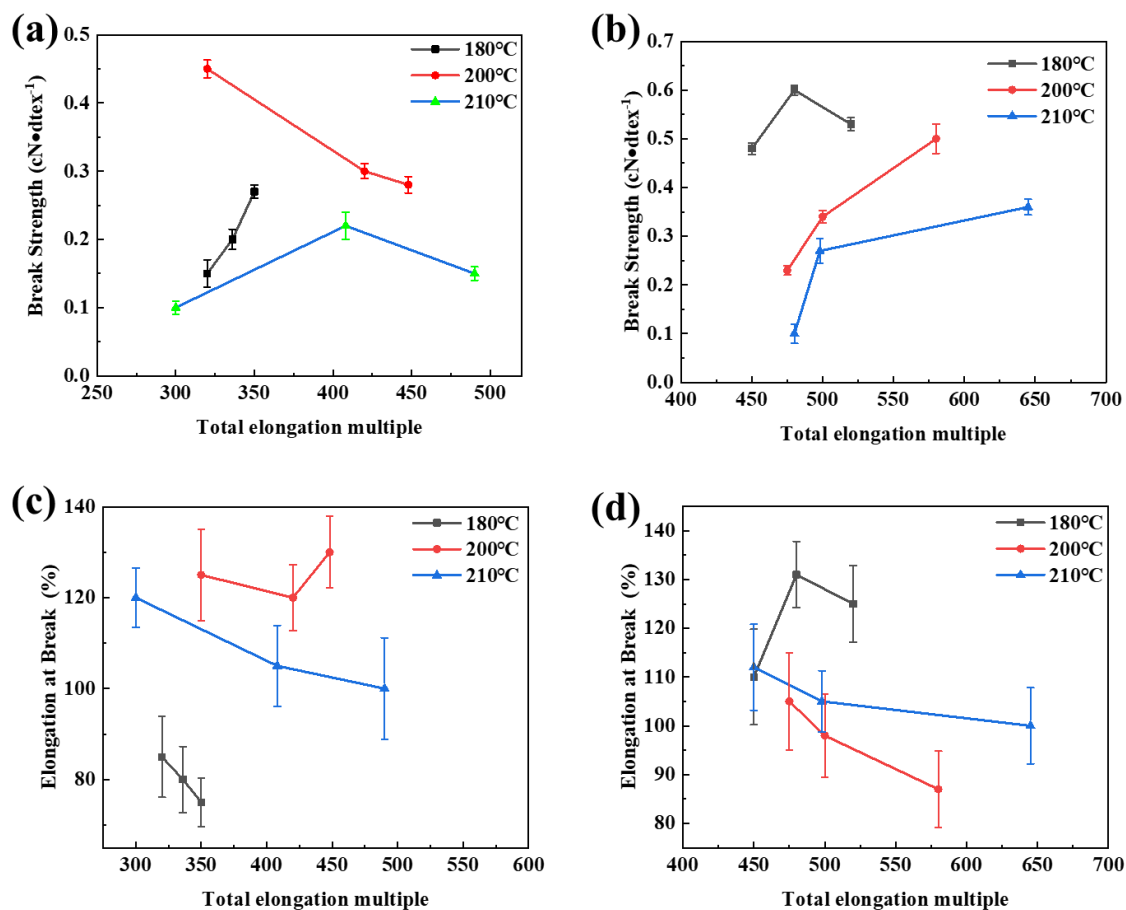


图 3-6 不同纺丝温度及不同牵伸倍数下纤维的拉伸性能：(a)和(b)断裂强度；(c)和(d)断裂伸长率

Fig. 3-6 Tensile properties of fibers at different spinning temperatures and different drafting multiples ;(a) and (b) fracture strength, (c) and (d) elongation at break

如表 3-4、3-5 和图 3-6 所示，在 200°C 和 210°C 对 SMPU-95-PEG4 纤维进行制备时，不同卷绕速度引起的牵伸倍数变化不大。随着总牵伸倍数的增加，纤维的断裂强度逐渐增加，而断裂伸长率逐渐减小。这一现象可解释为在牵伸过

程中，分子链排列有所加强，从而导致纤维的断裂强度增加以及断裂伸长率降低^[90]。需要注意的是，温度为 200℃时，SMPU-95-PEG4 初生纤维在 100 r/min 时牵伸 3.5 倍的总牵伸倍数比 140 r/min 时牵伸 3.2 倍的总牵伸倍数还要小。尽管如此，其断裂强度仍高达 0.45 cN/dtex，这可能是由于在纤维中含有 PEG。初次牵伸过程中，观察到较低的剪切力和 PEG 分散不均匀，但当纤维在 60℃烘箱中二次牵伸时，剪切力明显增加，PEG 分散更加均匀。同理可得，在 180℃时，SMPU-65-PEG2 在 120 r/min 时拥有更高的断裂强度，为 0.6 cN/dtex。因此，在低卷绕速度下进行更高倍数的二次牵伸，所得纤维具有更高的断裂强度。

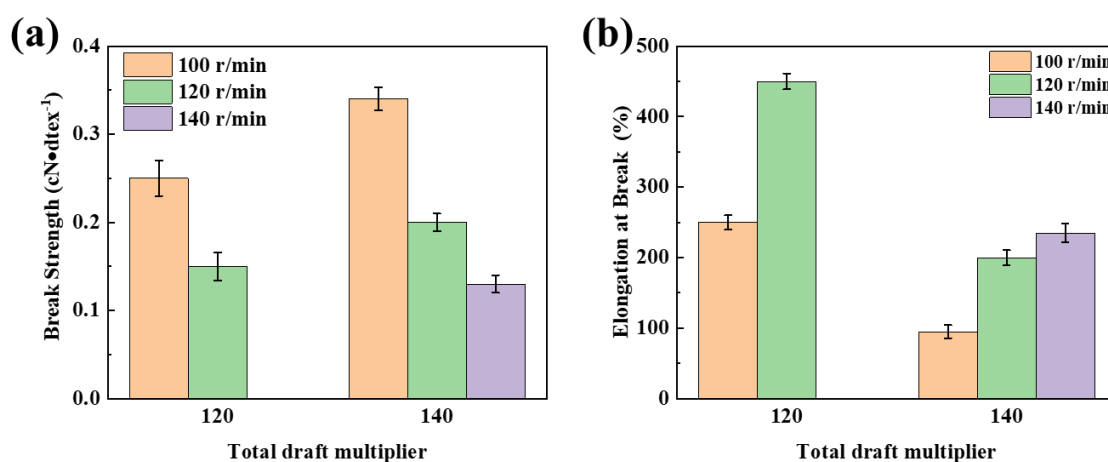


图 3-7 SMPU-95-PEG4 纤维总牵伸倍数相同时的拉伸性能，(a)断裂强度；(b)断裂伸长率

Fig. 3-7 Tensile properties of SMPU-95-PEG4 fibers with the same total drafting multiple, (a) Breaking strength, (b) Elongation at break

为了验证上述结论，本章重新对在 200℃下制备的 SMPU-95-PEG4 初生纤维进行了拉伸。分别以 100 r/min 和 120 r/min 的卷绕速度制备的初生纤维，并分别对其二次拉伸 1.2 倍和 1.4 倍。接着，对这些纤维的机械性能与以 140 r/min 的卷绕速度制备的纤维进行了对比。研究结果显示，低卷绕速度的纤维相比高卷绕速度的纤维在二次拉伸至相同的总牵伸倍数时，表现出更优异的机械性能。具体而言，在纤维的总牵伸倍数相同时，低卷绕速度拉伸的纤维显示出更高的断裂强度和更低的断裂伸长率。由图 3-7(a)可知，卷绕速度为 100r/min，二次牵伸 1.2 倍的 SMPU-95-PEG 纤维与卷绕速度为 120r/min，二次牵伸 1 倍的 SMPU-

95-PEG4 纤维相比较,二者总牵伸倍数均为 140 倍,但低卷绕速度的纤维拉伸强度更高。因此,为了获得机械性能更为优异的纤维,选取在 200℃和 100 r/min 条件下制备的 SMPU-95-PEG4 初生纤维进行二次牵伸,以及在 180℃和 120 r/min 条件下获得的 SMPU-65-PEG2 初生纤维进行二次牵伸。

(3) 二次牵伸倍数对 SMPU-PEG 纤维力学性能的影响

对 200℃、100 r/min 和 180℃、120 r/min 下制备的两种初生纤维分别进行 1-4 倍二次牵伸,并测试其力学性能,测试结果见图 3-8。

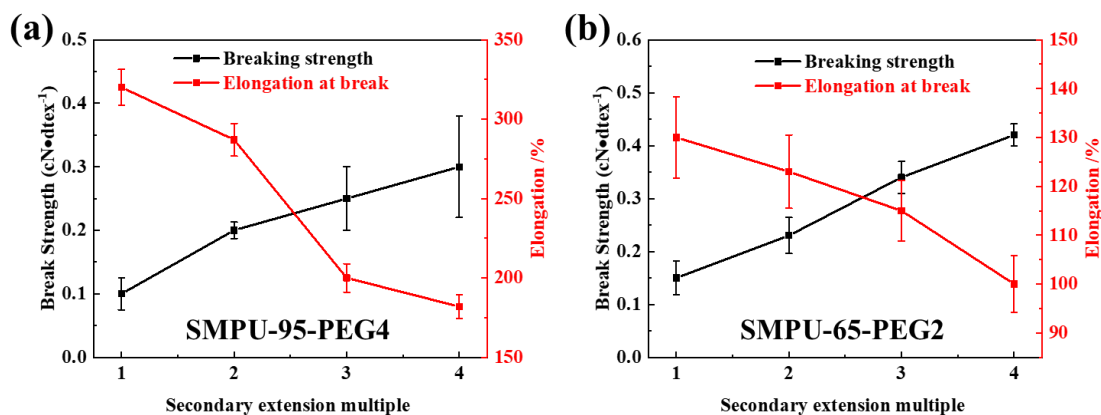


图 3-8 二次牵伸倍数对纤维力学性能的影响

Fig. 3-8 Effect of secondary draw multiplication on the mechanical properties of fibers

从图 3-8 可以发现,随着总牵伸倍数的增大,纤维的断裂强度增加,同时断裂伸长率降低。这是因为牵伸倍数、纤维取向和结晶度的提高,共同增强了纤维的机械性能。随着牵伸倍数的增加,纤维的取向和结晶度逐渐改善,从而获得更出色的机械性能。当二次牵伸倍数达到 4 倍时, SMPU-95-PEG4 的机械性能最佳,其断裂强度为 0.3 cN/dtex,断裂伸长率为 182%; SMPU-65-PEG2 断裂强度达到 0.42 cN/dtex,断裂伸长率为 100%。

为更好的展现 SMPU-PEG 纤维的机械性能,将强度单位 cN/dtex 简化为 MPa,相关公式如下:

$$S = \frac{1}{\rho} \times 10^{-4} \quad (3-4)$$

$$\frac{1cN}{dtex} = 0.01 \times \rho \times 104 MPa \quad (3-5)$$

$$\frac{1cN}{dtex} = 100 \times \rho MPa \quad (3-6)$$

式中： S 为聚合物的面积，单位为 mm^2 ，而 $1 \text{ MPa}=1 \text{ N/mm}^2$ ，形状记忆聚氨酯的 $\rho=1.05\text{—}1.3 \text{ g/cm}^3$ 。

由上述公式得出，在 200°C 、 100 r/min 、二次牵伸倍数为 4 时，SMPU-95-PEG4 的断裂强度最大约为 39 MPa ；在 180°C 、 120 r/min 、二次牵伸倍数为 4 时，SMPU-65-PEG2 的断裂强度最大约为 54.6 MPa 。

3.3.5 力学性能分析

结合 3.3.2 的热分析实验和 3.3.3 的熔融纺丝工艺的探究。为拓展 SMPU 在智能可穿戴领域的应用，所需形状记忆纤维的热转变温度(T_g)贴近人体温度，并且拥有优良的机械性能，因此后续选择 SMPU-65-PEG2 纤维作为研究对象。

本实验对上述工艺参数进一步验证，选取 4 种不同的卷绕速度下，SMPU-65-PEG2 纤维的应力-应变曲线，如图 3-9(a)所示。在温度 180°C 、卷绕速度为 120 r/min 的 SMPU-65-PEG2 纤维的初始模量为 0.619 GPa ，拉伸强度为 54.3 MPa ，屈服应力为 44.21 MPa ，断裂伸长率为 215% 。卷绕速度的增加一方面提高了 SMPU-65-PEG2 的强度。另一方面，较大的卷绕速度可能会损害纤维的结构，降低断裂伸长率。当卷绕速度达到 160 r/min 时，在 SMPU-65-PEG2 的纺丝实验中无法再得到连续的纤维。在达到屈服点后，应力下降了一个“小台阶”，这是因为拉伸运动破坏了晶体结构。当应变达到约 100% 时，曲线上出现了一个上升的趋势，这是因为线性分子进一步取向，增加了 SMPU-65-PEG2 的拉伸应力。

SMPU-65-PEG 纤维在 25°C 下进行 4 倍二次牵伸的应力-应变曲线如图 3-9(b) 所示。SMPU-65-PEG2 纤维的初始模量为 1.35 GPa ，拉伸强度 75.3 MPa ，屈服应力为 68.34 MPa ，断裂应力为 58 MPa ，断裂伸长率为 151% ，与未经二次牵引的 SMPU-65-PEG2 纤维相比，拉伸强度增加了 38.7% ，屈服应力增加了 54.6% ，断裂伸长率降低了 42.4% 。

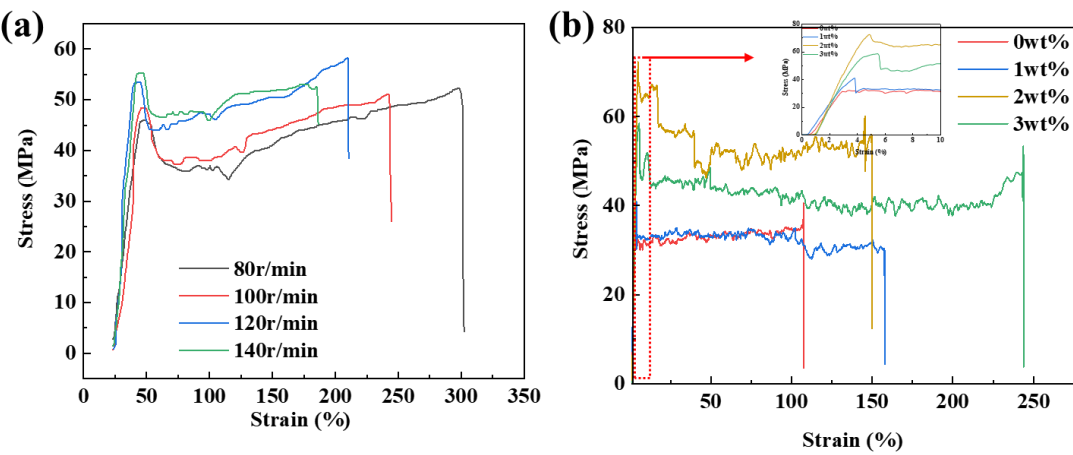


图 3-9 (a)不同纺丝转速对 SMPU-65-PEG2 纤维机械性能的影响, (b)经过处理后的不同含量 SMPU-65-PEG 纤维的应力-应变曲线

Fig.3-9 (a) Effect of spinning speed on the mechanical properties of SMPU-65-PEG filament, (b) Stress-strain curves of SMPU-65-PEG fibers with different contents after treatment

在本研究中, PEG 除了降低 SMPU-PEG 纤维的 T_g 外, 还略微增加了杨氏模量, 这是因为 PEG 增强了 SMPU-PEG 的纺丝效应。SMPU 在熔融状态下的流动性相对较差, 影响了纺丝过程中熔体的拉伸效果。聚乙二醇增加了纺丝熔体的流动性, 使得聚乙二醇修饰的纤维的纺丝过程更加连续。在 PEG 中, 分子间力被 PEG 增强, 可以在拉伸过程中获得更多沿轴方向的分子链。因此, PEG 改性的纤维的杨氏模量和屈服应力均高于纯 SMPU 纤维。SMPU-PEG 纤维的拉伸强度、杨氏模量、屈服应变、屈服应力、断裂应变和断裂应力可参考表 3-6。

表 3-6 不同 PEG 含量 SMPU-PEG 纤维的机械性能

Tab. 3-5 Mechanical properties of SMPU-PEG fibers with different PEG content

PEG 含量 (wt%)	拉伸强度 (MPa)	杨氏模量 (MPa)	屈服应变 (%)	屈服应力 (MPa)	断裂应变 (%)	断裂应力 (MPa)
0	32.4	259	3.2	30	107	38
1	41.3	260	3.95	29.8	158	30
2	75.3	330	5.25	68.34	151	58
3	59.3	233	5.7	44.3	248	47

SMPU-65-PEG2 纤维的屈服应力比纯 SMPU 纤维高 38.34MPa。此外, PEG 降低了 SMPU 的分子间作用力, 使得 PEG 修饰的纤维在拉伸过程中沿轴向取向

更快。随着 PEG 含量的增加, 纤维的应力增加速度更快, 因为取向更迅速, 显示出较小的断裂应变。尽管如此, SMPU-65-PEG2 纤维具有足够的延展性, 其断裂应变超过 150%。综上所述, 聚乙二醇修饰的纤维经过优良的纺丝工艺以及后处理, 具有较高的杨氏模量和拉伸强度, 且具有较大的断裂应变。

动态力学试验结果表明: SMPU-65-PEG2 在 0°C 时的存储模量在 2000MPa 以上。如图 3-10(a), 随着温度的升高, 存储模量由于分子迁移量的增加而减小, 在达到 15°C 前逐渐减小, 在 T_g 范围内(15°C-25°C)内迅速减小, 在 25°C 后缓慢减小。在 T_g 处理后, 较小的存储模量有利于 SMPU-65-PEG2 纤维的拉伸, 而较大的分子运动能量有利于形状记忆过程中应变的恢复。此外, 与 SMPU-PEG 共混物相比, SMPU-65-PEG2 纤维在温度升高过程中呈现出相似的变化趋势, 且具有较高的初始模量。本文选择 25°C 作为 SMPU-65-PEG2 纤维在形状记忆过程中的应变和恢复温度。在 25°C 时的存储模量约为 73.1MPa, 如图 3-10(b)所示。

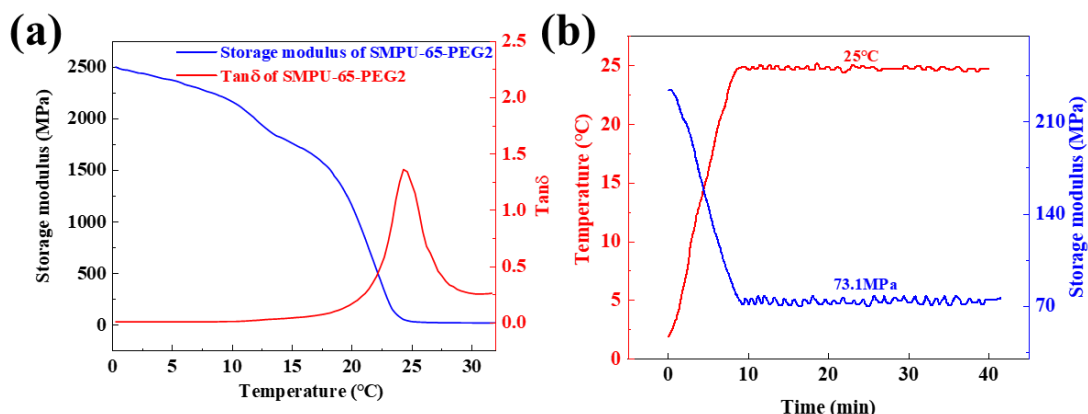


图 3-10 SMPU-65-PEG2 纤维随温度和时间变化的动态力学曲线

Fig. 3-10 Dynamic mechanical profiles of SMPU-65-PEG2 fibers with temperature and time

3.3.6 SMPU-65-PEG2 纤维的形状记忆性能

(1) 形状记忆机制

与 SMPU-PEG 共混物相比, SMPU-PEG 纤维具有轴向方向的分子链结构。SMPU-PEG 纤维的形状记忆机制可以参考图 3-11。当 SMPU-PEG 纤维被加热时, 之前被拉伸的分子链在 T_g 区域会收缩。在热拉伸 SMPU-PEG 纤维时, 内部分子

链再次被拉伸，随后，在保持拉伸应力的情况下，通过快速降温至室温来固定内部分子链，将 SMPU-PEG 纤维的长度也固定在拉伸状态下。当再次加热 SMPU-PEG 纤维至玻璃化过渡区时，内部分子链的热收缩会导致 SMPU-PEG 纤维的长度恢复。

在热拉伸过程中，PEG 分子首先沿着拉伸方向移动，促进了 SMPU 分子链沿同一方向的运动。而在热恢复过程中，PEG 分子首先向收缩方向移动，从而促进 SMPU 分子链的热收缩运动。随着 PEG 含量的增加，其对 SMPU 分子链运动的促进作用变得更为显著，导致 SMPU-PEG 纤维的玻璃化转变温度(T_g)降低。因此，通过调控 PEG 的含量可实现对 SMPU-PEG 纤维的形状记忆刺激温度的控制，进而实现形状记忆功能的热刺激可控性。

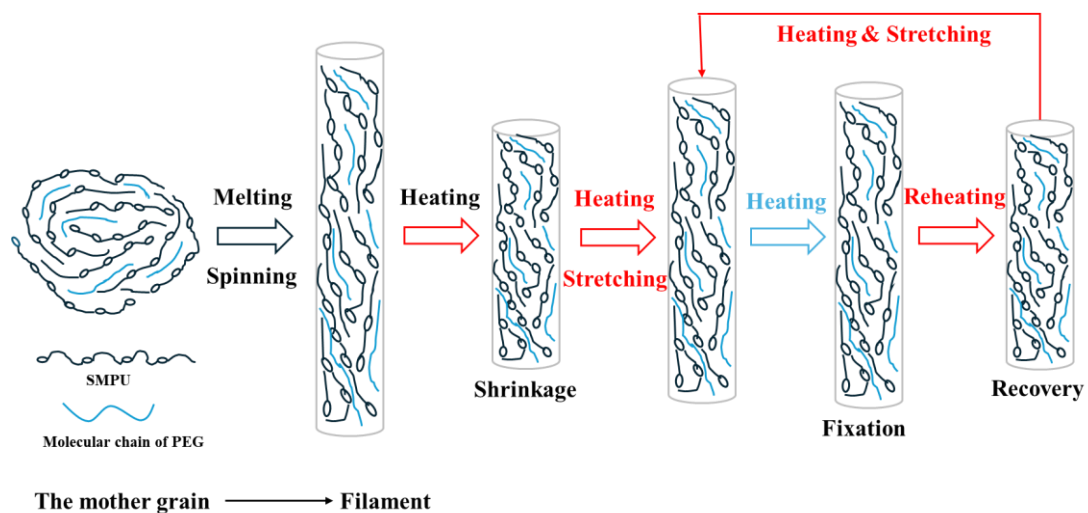


图 3-11 SMPU-PEG 纤维的形状记忆机制

Fig. 3-11 Shape memory mechanism of SMPU-PEG filaments

SMPU-65-PEG2 纤维在不同预应力下的形状记忆过程如图 3-12(a)和(b)所示：当预应力为 0.1MPa 时，纤维在恢复其长度后继续发生热收缩。然而，当预应力增加至 0.4MPa 时，在恢复其长度后，纤维形状并未完全恢复；恢复速度也变得非常缓慢。此外，在不同预应力水平下，图 3-12(c)显示了纤维在恢复阶段时的应变变化。随着预应力增加，纤维在恢复阶段后的应变逐渐减小。这些结果表明了预应力对该纤维形状恢复的影响。从应力的角度来看，预应力抑制了纤维的热收缩效果，因此在相同条件下，预应力较高纤维的热收缩效果较弱，图 3-

10(d)展示了不同预应力下该纤维的热收缩情况。

在约 20℃处, SMPU-65-PEG2 纤维在不同的预应力下开始显著收缩。热收缩阶段的应变和应变斜率见表 3-7。当预应力低于 0.4 MPa 时, 该纤维的应变斜率相对较高。若在此时对纤维进行拉伸, 则在其恢复长度后可能继续发生热收缩, 将对形状记忆过程的正常进行造成不利影响。当预应力为 0.4 MPa 时, 纤维的应变斜率逐渐接近于零, 处于相对稳定的状态, 这有利于形状记忆过程的正常进行。因此, 在形状记忆过程中, 0.4 MPa 可作为纤维的合适预应力。当预应力为 0.5MPa 时, 虽然纤维的应变斜率较低, 但随后会发生蠕变, 导致纤维的长度略微增加, 这将会妨碍形状记忆的恢复过程。

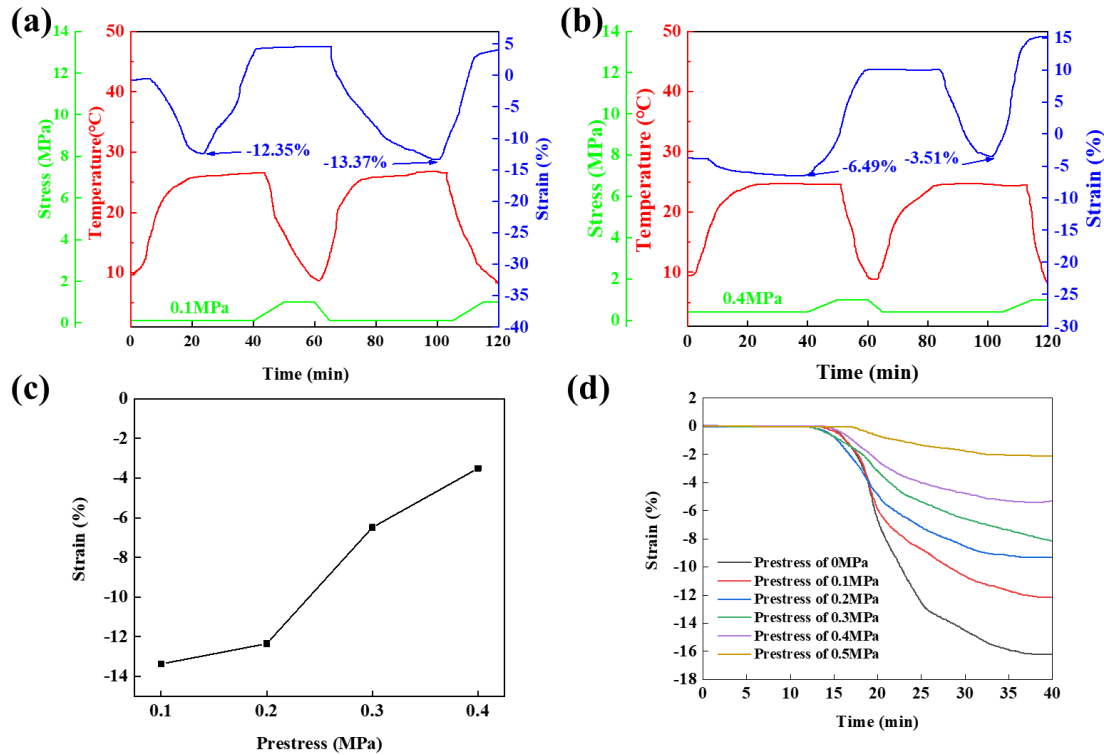


图 3-12 预应力值分别为(a) 0.1 MPa 和(b) 0.4 MPa 时的 TMA 曲线; 不同预应力恢复阶段后 SMPU-65-PEG2 的(c) 应变; 不同预应力下 TMA 的(d) 热收缩曲线

Fig. 3-12 Shows the TMA curves for pre-stressed values of (a) 0.1 MPa and (b) 0.4 MPa, respectively; (c) Strain of SMPU-65-PEG2 after different stages of prestress recovery; (d) Thermal shrinkage curves of TMA under different prestresses

表 3-7 热收缩阶段不同预应力的应变和斜率

Tab.3-6 Strain and Slope of Different Prestresses during Heat Shrinkage Stage

时间 (min)	0MPa		0.1MPa		0.2MPa		0.3MPa		0.4MPa		0.5MPa	
	应变	斜率	应变	斜率	应变	斜率	应变	斜率	应变	斜率	应变	斜率
10	0.02	-11	-3	-6.3	-0.02	-9.4	0.02	-12	-5	-1.6	0.13	0.02
20	-0.74	-68	-12	-31	-4.9	-28	-3.24	-25	-6	-13	-0.7	-3.4
30	-14.5	-27	-8	-14	-8.6	-11	-6.58	-8.3	-6.4	-2.7	-1.8	0.02
40	-16.2	-14	4.1	-8.6	-9.3	-5.3	-8.14	-2.4	-6.5	-0.2	-2.1	0.3

事实上，温度会影响 SMPU-65-PEG2 纤维内分子链的可移动性。根据设定的温度程序，不同温度下分子链之间的相互作用导致了纤维的形状记忆效应。分子链可以被看作由“硬段”和“软段”交替排列组成的结构。在达到 T_g 之前，纤维内的分子片段处于“冻结”状态。随着温度逐渐升高到 T_g 区域，分子链的“软段”重新获得了移动能力，从而引起了纤维中的宏观应变。由于“硬段”的存在，这种应变受到了一定范围的限制。纤维在形状记忆过程中经历了热收缩、热拉伸、冷固定和热恢复等阶段。

在纺丝过程中，SMPU-65-PEG2 纤维的分子结构沿轴向排列，并产生与拉伸方向相反的内应力。随着热收缩阶段温度的升高，“软段”在内应力和预应力的作用下收缩，逐渐接近应力平衡状态，即 SMPU-65-PEG2 纤维的热收缩过程。而在热拉伸阶段，由于“软段”沿着外部应力的方向延伸，会产生与外部应力相反的内部应力。随后，在冷却固定阶段，当温度降至 0°C 时，“软段”会“冻结”，内部应力得以“储存”。最后，在热恢复阶段，随着温度再次上升到 T_g 区域时，内部应力的释放会导致“软段”收缩，从而展现为 SMPU-65-PEG2 纤维的热恢复过程。

(2) 形状记忆循环测试

图 3-13(a)至 3-13(c)显示了在 0.4 MPa 预应力和不同拉应力条件下 SMPU-65-PEG2 纤维的形状记忆循环试验结果。在拉应力为 1.0 MPa 和 1.5 MPa 的情况下，该纤维表现出良好的形状记忆性能。形状固定率和形状恢复率随不同拉应力的变化见表 3-8。在冷固定阶段，模量急剧增加，较大的拉应力有助于保持纤维的形状固定。因此，拉应力为 1.5 MPa 时，纤维的形状固定率(R_f)最高。此外，较大的拉应力有利于内部分子链获得更大的轴向取向率，从而使得受到 1.5 MPa 拉应力的纤维在形状恢复阶段也能达到更大的轴向恢复率。图 3-13(d)展示了

SMPU-65-PEG2 在不同拉伸应力下进行 2 到 5 个循环后的平均恢复率(R_r)。尽管拉应力为 2.0 MPa 时纤维的 R_r 较高,但在第 3 至第 5 个循环中的拉伸应变相对较大,达到 35%,导致纤维的结构变得不稳定。

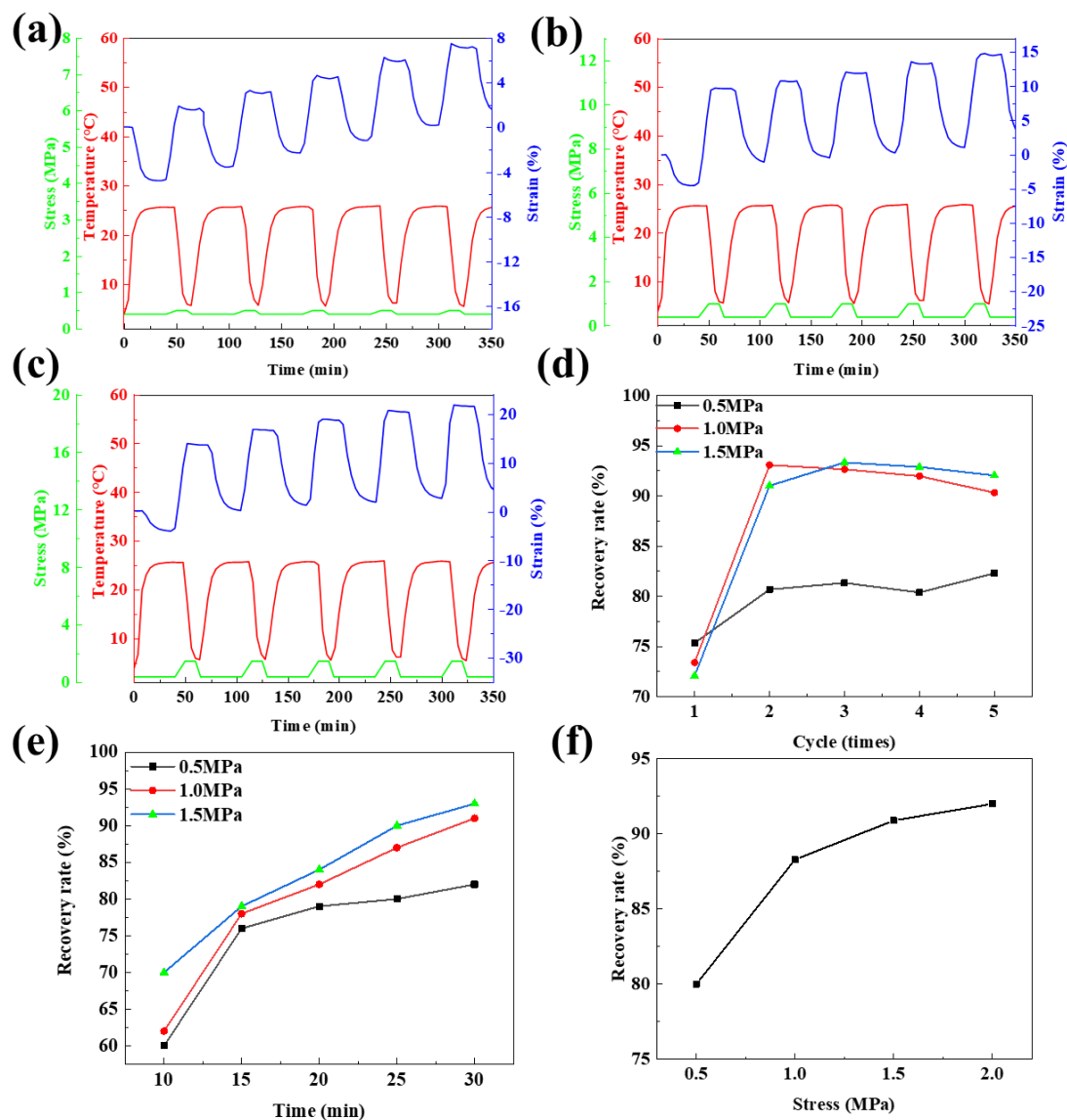


图 3-13 不同拉应力的 TMA 循环试验结果: 拉应力(a) 0.5 MPa, (b) 1.0 MPa, (c) 1.5 MPa; (d) 不同拉应力下 2~5 次循环的平均 R_r , (e) 不同循环的 R_r , (f) 2~5 次循环的平均 R_r

Fig. 3-13 TMA cyclic test results with different tensile stresses: tensile stresses (a) 0.5 MPa, (b) 1.0 MPa, (c) 1.5 MPa; (d) Average R_r for 2-5 cycles under different tensile stresses, (e) R_r for different cycles, (f) R_r for 2-5 cycles

在形状记忆循环实验中, 第一个循环的形状恢复性能相对一般, 但在第一

次循环后，形状恢复性能有所提高。如图 3-13(e)所示，除了第一个循环外，拉应力分别为 1.0 MPa 和 1.5 MPa 时的 R_r 分别稳定在约 91% 和 93% 左右。图 3-13(f) 展示了不同加热时间下的 R_r 。当温度升高 10 min 时，尽管温度未达到 25°C，但 R_r 已超过 65%。此外，经过 30 min 的加热， R_r 仍在增加，这表明实际恢复率高于本实验的试验值。SMPU-65-PEG2 纤维表现出良好的形状记忆性能和恢复性稳定性。在一定程度上增加拉应力有利于形状记忆性能。

表 3-8 R_f 和 R_r 在不同的拉应力下进行 1~5 个循环

Tab. 3-7 R_f and R_r subjected to 1-5 cycles under different tensile stresses

拉应力 (MPa)	Cycle-1		Cycle-2		Cycle-3		Cycle-4		Cycle-5	
	R_f	R_r	R_f	R_r	R_f	R_r	R_f	R_r	R_f	R_r
0.5	97.3	78.7	98.4	80.7	98.4	82.3	97.2	78.5	96.1	81.3
1	99.5	75.1	98.7	85.5	99.2	93.5	98.5	92.5	97.8	91.8
1.5	98.3	77.3	98.8	92.3	98.9	95.2	97.9	93.7	98.4	92.3

3.3.7 SMPU-65-PEG2 纤维在热驱动中的应用

本研究制备的 SMPU-65-PEG2 纤维具有良好的形状记忆特性。此外，聚乙二醇还提高了熔体的可纺性、在室温下的机械强度、应力输出效应等。该纤维的形状记忆刺激温度也可以根据 PEG 的含量进行调控。例如，SMPU-65-PEG7 纤维的形状记忆刺激温度可以降低到 7.5°C，比纯 SMPU-65 纤维低 52.5°C。其显著的影响是，PEG 修饰的纤维在较低的温度和较短的时间内可以执行较好的形状记忆性能。其中，SMPU-65-PEG2 纤维的 R_f 值最高，在热驱动领域具有较大的应用潜力。

进一步进行了热驱动实验，所有实验均在加热装置内进行，如图 3-14(a)。除单丝 (F-1) 外，还选择了双丝(F-2)和三丝(F-3)进行实验研究，如图 3-14(b) 所示。所有样品长为 10 cm，其中纤维的平均直径为 0.20 mm，在 25°C 的温度气氛下热拉伸 30% 至 13 cm。图 3-14(c) 为加热装置中 F-1、F-2 和 F-3 的初始状态和 60 s 后恢复状态的对比。

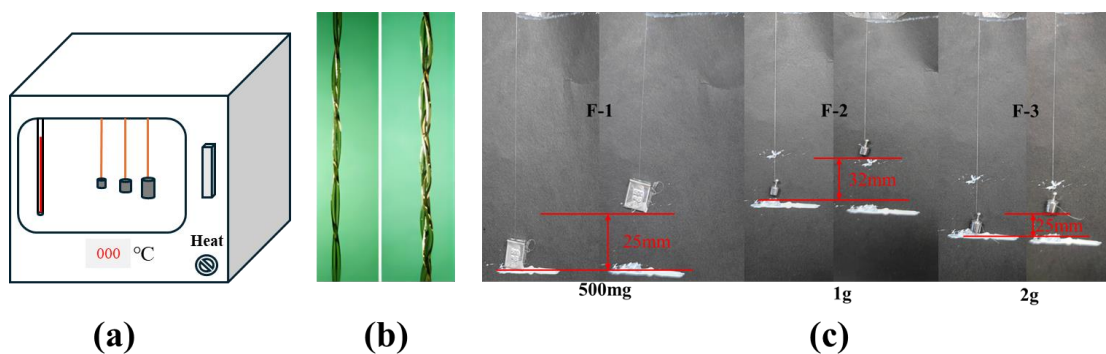


图 3-14 (a)热驱动试验示意图, (b)两丝绞丝和三丝编织丝放大图; (c)加热装置中 F-

1、F-2、F-3 的初始状态及 60 s 后恢复状态的对比图

Fig.3-14 (a) Schematic diagram of thermal drive test, (b) Enlarged view of two wire twisted wire and three wire braided wire; (c) The initial states and the states for after 60 seconds F-1, F-2, and F-3 in an atmosphere at 25 °C

结果表明, F-1 可以在 60 s 内热驱动 500 mg 的负载产生 25 mm 的位移。为了定量描述其热驱动性能, 本文采用能量密度参数(D_e)来表示该纤维的驱动性能, 计算公式如(3-7)。F-1 在热驱动期间的 D_e 达到 0.039 J/cm^3 。

$$D_e = \frac{Hmg}{L\pi r^2} \quad (3-7)$$

其中 H 为 F-1 提升载荷的上升位移, m 为 F-1 所承载的总质量, g 约等于 9.81 m/s^2 , L 为 10 cm, π 约等于 3.14, r 为 0.1 mm。

F-2 可以在 60 s 内热驱动 1 g 的载荷产生 32 mm 的位移。F-2 的 D_e 为 0.099 J/cm^3 , 是 F-1 的两倍多。F-3 可以在 60 s 内热驱动 2.0 g 的载荷产生 25 mm 的位移。F-3 的 D_e 为 0.156 J/cm^3 是 F-1 的三倍以上。结果表明: 单丝具有相当大的热驱动能力, 且随着应用于热驱动纤维数量的增加, D_e 逐渐增大, 表明了其在人工肌肉领域的应用潜力。

3.4 结论

综上所述, SMPU-PEG 聚合物具有较好的可纺性, 可采用熔融纺丝技术制备了性能优异的形状记忆纤维, 研究结果表明:

(1) SMPU-95-PEGn 的熔点为 185.66°C , 热分解温度为 320.48°C ; SMPU-65-PEGn 的熔点为 178.34°C , 热分解温度为 305.23°C 。随着温度和 PEG 含量的增

加，熔融混合物的黏度逐渐降低。纺丝温度升高，SMPU-PEG 纤维的断裂强度减小，断裂伸长率增加；然而，过高的温度会导致聚合物分解。

(2) 通过增加卷绕速度和二次牵伸倍数，可以改善纤维中大分子链的排列，从而提高其力学性能。在总牵伸倍数不变的情况下，低卷绕速度条件下生产的高牵伸纤维表现出更出色的机械性能。对于 PEG 含量为 4% 的 SMPU-95-PEGn 纤维而言，在纺丝温度 200℃、卷绕速度 100 r/min、二次牵伸倍数为 4 的条件下，其机械性能达到最佳水平，断裂强度为 0.3 cN/dtex(39MPa)，断裂伸长率为 182%。在纺丝温度 180℃、卷绕速度 120 r/min、二次牵伸倍数为 4 的条件下，PEG 含量为 2% 的 SMPU-65-PEG2 纤维的断裂强度为 0.42 cN/dtex(54.6MPa)，断裂伸长率为 100%。

(3) 采用合适的熔融纺丝工艺开发了平均直径为 0.2mm 的 SMPU-65-PEG2 形状记忆纤维。所开发的纤维具有更高、更贴近人体舒适温度的 T_g 范围(25℃-45℃)和优异的力学性能，其中屈服应力比板材增加了 36.2%。通过形状记忆实验表明，该 SMPU-65-PEG2 纤维具有良好的形状记忆性能。形状固定率可达到 97%，形状恢复率可达到 80%以上。

(4) SMPU-65-PEG2 纤维的热驱动实验表明，其能量密度可达到 0.039 J/cm³，通过单丝加捻复合，可提高复合纤维的热驱动性能，三股复合纤维的热驱动能力为 0.156 J/cm³，是单丝的 3 倍以上，拓展了其在纺织领域的热驱动应用，并能产生较大的形状恢复应力。该纤维作为一种新型的形状记忆材料，在人工肌肉和柔性智能纺织品领域显示出了巨大的应用潜力。

第 4 章 结论与展望

4.1 主要结论

形状记忆聚氨酯(SMPU)作为一种新型智能材料得到广泛的关注。本文采用熔融共混法在 SMPU 内添加增塑剂 PEG, 探究了 PEG 的引入是否能够降低 SMPU 的玻璃化转变温度(T_g), 为后续进一步研究温度可控的形状记忆聚氨酯纤维奠定研究基础。但 PEG 作为增塑剂, 大量的添加会破坏 SMPU 的原有性能, 如热稳定性、机械性能以及形状记忆性能, 难以满足需求。为了实现温度可控性形状记忆器件的实际应用, 需要探索合适的 PEG 添加量以及优良的纤维制备工艺。本研究利用熔融纺丝技术制备 SMPU-PEG 纤维, 既简单又避免了大量溶剂的使用对研究人员的潜在危害和环境污染。系统研究熔融纺丝参数对 SMPU-PEG 纤维性能的影响。并针对机械性能差、形状记忆性能不佳、循环性能不稳定等问题, 进一步通过二次牵伸对其性能进行优化, 分别探究了二次牵伸倍数对制备的 SMPU-PEG 纤维结构、机械性能以及形状记忆性能的影响。主要结论如下:

(1) 通过熔融共混法制备了形变温度可控的形状记忆聚氨酯共混物(SMPU-PEG)。红外光谱(FTIR)测试表明, 聚乙二醇(PEG)与形状记忆聚氨酯(SMPU)分子链之间以氢键链接, 两者结合良好; 热性能分析(TG、DSC)得出, SMPU-95 的 T_g 降低了 35°C , SMPU-65 的 T_g 降低了 30°C ; 机械性能测试得出, 4%PEG 含量的 SMPU-95 拉伸强度和模量达到最大值, 分别为 71MPa 和 2056MPa, 2%PEG 含量的 SMPU-65 拉伸强度和模量分别为 70MPa 和 2104MPa; 形状记忆性能测试中, PEG 添加量为 4%的 SMPU-95 在第二个循环后表现出更高的恢复率, 形状恢复率在 85%~100%之间。增塑剂 PEG 的添加有利于降低玻璃化转变温度(T_g), 使 SMPU-PEG 共混物可以在较宽的温度范围内行使形状记忆性能, 并且机械性保持良好。

(2) 由上述研究得出 SMPU-95 和 SMPU-65 的最优 PEG 添加量分别为 4%和 2%。通过熔融纺丝法制备 SMPU-PEG 纤维, 确定了各种工艺参数, 其中包括纺丝温度、卷绕速度和二次牵伸倍数。通过红外光谱(FTIR)对 SMPU-PEG 纤维进

行结构表征，基体中添加 PEG，可以增加 O-H 的数量，这有助于提高 SMPU-PEG 纤维的热性能。随着 PEG 添加量的增加，SMPU-PEG 的杨氏模量和存储模量略微提高，并且 SMPU-PEG 的纺丝效果也提高了。热性能分析表明：SMPU-95-PEG4 纤维的 T_g 降低至 65°C ，而 SMPU-65-PEG2 纤维的 T_g 降至 25°C ，此温度更贴近人体舒适温度；在 200°C 、 100 r/min 、二次牵伸倍数为 4 时，SMPU-95-PEG4 的断裂强度为 39 MPa ；在 180°C 、 120 r/min 、二次牵伸倍数为 4 时，SMPU-65-PEG2 的断裂强度为 54.6 MPa 。

(3) 因 SMPU-65-PEG2 拥有接近人体温度的 T_g 以及优良的机械性能，采用上述的纺丝工艺参数制备了 SMPU-65-PEG2 纤维。结果显示，SMPU-65-PEG2 纤维的屈服应力比纯 SMPU-65 纤维高 38.34 MPa 。在 0.4 MPa 预应力和不同拉应力条件下进行 SMPU-65-PEG2 纤维的形状记忆循环试验，结果表明，形状恢复性能随着循环次数增加有所提高，在拉应力为 1.0 MPa 和 1.5 MPa 的情况下，该纤维表现出良好的形状记忆性能。在热驱动实验中，在 25°C 的环境中，F-1 纤维的能量密度为 0.039 J/cm^3 ，F-2 纤维能量密度为 0.099 J/cm^3 ，F-3 纤维的能量密度为 0.156 J/cm^3 是 F-1 的近四倍。所制备的形状记忆纤维具有良好的热驱动能力，可望在人工肌肉和柔性智能纺织品领域显示出了巨大的应用潜力。

4.2 展望

本课题研究了适量添加 PEG 以调控 SMPU 形变驱动温度的可行性，探索了 PEG 的添加对 SMPU 热性能、机械性能以及形状记忆性能的影响，制备了 SMPU-PEG 纤维，并探讨了纺丝工艺参数对该纤维力学性能的影响以及该纤维的热性能和热驱动形状记忆功能，为常温控制下智能可穿戴器件的研制奠定了实验基础。但由于时间紧迫，在实验前期探索过程中也走了不少弯路，本课题研究中还存在不足和未开展的工作，主要是以下：

(1) 纤维制备过程中未能考虑喷丝压力和湿度两种参数对纺丝的影响。

(2) 未能进一步用 SMPU-PEG 纤维进行织物开发，通过不同的纤维配置和织物设计来实现不同程度的热驱动，该项工作将由后续同学来探讨。

参考文献

- [1] Ashima R, Haleem A, Bahl S, et al. Automation and manufacturing of smart materials in Additive Manufacturing technologies using Internet of Things towards the adoption of Industry 4.0 [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 5081-5088.
- [2] Li W, Liu Y, Leng J. Light-actuated reversible shape memory effect of a polymer composite [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 110: 70-75.
- [3] Bahl S, Nagar H, Singh I, et al. Smart materials types, properties and applications: A review [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 28: 1302-1306.
- [4] Holman H, Kavarana M N, Rajab T K. Smart materials in cardiovascular implants: Shape memory alloys and shape memory polymers [J]. *Artificial organs*, 2021, 45(5): 454-463.
- [5] Subash A, Kandasubramanian B. 4D printing of shape memory polymers [J]. *European Polymer Journal*, 2020, 134: 109771.
- [6] Chen Y, Zhao X, Luo C, et al. A facile fabrication of shape memory polymer nanocomposites with fast light-response and self-healing performance [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 135: 105931.
- [7] Li Y J, Zhang F H, Liu Y J, et al. 4D printed shape memory polymers and their structures for biomedical applications [J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63(4): 545-560.
- [8] Sachyani Keneth E, Lieberman R, Rednor M, et al. Multi-material 3D printed shape memory polymer with tunable melting and glass transition temperature activated by heat or light [J]. *Polymers*, 2020, 12(3): 710.
- [9] Bartkowiak G, Dąbrowska A, Greszta A. Development of smart textile materials with shape memory alloys for application in protective clothing [J]. *Materials*, 2020, 13(3): 689.
- [10] Ansari S, Muralidharan M N. Electronic applications of polyurethane and its composites [M]//Flexible and stretchable electronic composites. Cham: Springer International Publishing, 2015: 87-134.
- [11] Bai Y, Zhang J, Wen D, et al. A reconfigurable, self-healing and near infrared light responsive thermoset shape memory polymer [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 187: 107940.
- [12] Farber E, Zhu J N, Popovich A, et al. A review of NiTi shape memory alloy as a smart material produced by additive manufacturing [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 30: 761-767.
- [13] Wang X, Sparkman J, Gou J. Electrical actuation and shape memory behavior of polyurethane composites incorporated with printed carbon nanotube layers [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 141: 8-15.
- [14] Melocchi A, Uboldi M, Cerea M, et al. Shape memory materials and 4D printing in pharmaceutics [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2021, 173: 216-237.

- [15] Liu K, Tebyetekerwa M, Ji D, et al. Intelligent materials [J]. *Matter*, 2020, 3(3): 590-593.
- [16] Xia Y, He Y, Zhang F, et al. A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications [J]. *Advanced materials*, 2021, 33(6): 2000713.
- [17] Jani J M, Leary M, Subic A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities [J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2014, 56: 1078-1113.
- [18] Seelecke S, Müller I. Shape memory alloy actuators in smart structures: Modeling and simulation [J]. *Appl. Mech. Rev.*, 2004, 57(1): 23-46.
- [19] Kim M S, Heo J K, Rodrigue H, et al. Shape memory alloy (SMA) actuators: The role of material, form, and scaling effects [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(33): 2208517.
- [20] Ölander A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1932, 54(10): 3819-3833.
- [21] Chang L C, Read T A. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals—The gold-cadmium beta phase [J]. *Jom*, 1951, 3: 47-52.
- [22] 程晓农. 材料固态相变与扩散 [M]. 化学工业出版社, 2006.
- [23] Diwei W, Hongkang N, Qingchao T. Damping characteristics of directionally solidified MnNi alloy exhibiting multiply phase-transformation behavior [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2022, 42(5): 81-90.
- [24] Jia C, Xu Z, Luo D, et al. Flexible ceramic fibers: Recent development in preparation and application [J]. *Advanced Fiber Materials*, 2022, 4(4): 573-603.
- [25] 吴嘉民, 姜志国, 赵春玉, 等. 硬段含量对热致形状记忆聚氨酯材料记忆性能的影响 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2003, (01): 89-91.
- [26] 蒋建军, 胡毅, 陈星, 等. 形状记忆智能复合材料的发展与应用 [J]. *材料工程*, 2018, 46(8): 1-13.
- [27] Yu Y, Li X, Zhang W, et al. Investigation on adaptive wing structure based on shape memory polymer composite hinge [C]//International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering. SPIE, 2007, 6423: 377-383.
- [28] Anis A, Faiz S, Luqman M, et al. Developments in shape memory polymeric materials [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013, 52(15): 1574-1589.
- [29] Hamidi N, Abdullah J, Shuib R K, et al. 4D Printing of Polylactic Acid (PLA)/Thermoplastic Polyurethane (TPU) Shape Memory Polymer—A Review [J]. *Engineering Research Express*, 2024.
- [30] Prisacariu C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects [M]. Springer Science & Business Media, 2011.
- [31] Das S, Yilgor I, Yilgor E, et al. Structure–property relationships and melt rheology of segmented, non-chain extended polyureas: effect of soft segment molecular weight [J]. *Polymer*, 2007, 48(1): 290-301.
- [32] Shirai Y. Development of polymeric shape memory material [J]. *Mitsubishi Technical Bulletin*, 1988.

-
- [33] Korkmaz Memiş N, Kaplan S. Smart polyester fabric with comfort regulation by temperature and moisture responsive shape memory nanocomposite treatment [J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2022, 51(5_suppl): 7920S-7941S.
 - [34] Kumar B, Hu J, Pan N. Smart medical stocking using memory polymer for chronic venous disorders [J]. *Biomaterials*, 2016, 75: 174-181.
 - [35] 詹中贤 朱长春. 浅析形状记忆聚氨酯弹性体 [J]. *聚氨酯工业*, 2005, (03): 32-35.
 - [36] Soleyman E, Rahmatabadi D, Aberoumand M, et al. Cold programming of ordered porous PETG 4D printed by material extrusion [J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2024, 24(2): 67.
 - [37] Akbal B, SARA O N, Şimşek B. The effect of molding conditions on product properties in the production of flexible polyurethane foam using a Box–Behnken design [J]. 2024.
 - [38] Onder E, SARIER N. Thermomechanical behavior of polyurethane nanocomposite foams containing organoclay particles modified with bio-based fatty acid [J]. *Thermochimica Acta*, 2024: 179693.
 - [39] 王璐璐, 余希林, 李志国,等. 形状记忆聚氨酯材料研究进展 [J]. *聚氨酯工业*, 2008, 23(06): 6-9.
 - [40] Kang S M, Kwon S H, Park J H, et al. Carbon nanotube reinforced shape memory polyurethane foam [J]. *Polymer bulletin*, 2013, 70: 885-893.
 - [41] Chung S E, Park C H. The thermoresponsive shape memory characteristics of polyurethane foam [J]. *Journal of applied polymer science*, 2010, 117(4): 2265-2271.
 - [42] 胡金莲, 刘晓霞. 纺织用形状记忆聚合物研究进展 [J]. *纺织学报*, 2006, (01): 114-116+120.
 - [43] 全琼瑛, 胡金莲, 吕晶. 高紧度形状记忆纤维/棉机织物的记忆性能 [J]. *纺织学报*, 2013, 34(07): 57-61.
 - [44] Patel K K, Purohit R. Improved shape memory and mechanical properties of microwave-induced shape memory polymer/MWCNTs composites [J]. *Materials today communications*, 2019, 20: 100579.
 - [45] 武秀根,郑百林,贺鹏飞,等.增强形状记忆聚合物材料研究进展 [J].*材料工程*,2006,(S1):423-425.
 - [46] Wang C, Zhang Y, Li J, et al. Shape memory properties of interpenetrating polymer networks (IPNs) based on hyperbranched polyurethane (HBPU) [J]. *European Polymer Journal*, 2020, 123: 109393.
 - [47] Lin L, Xu Y, Sun Z. Study on electroactive shape memory behaviors of polyvinyl alcohol/waterborne polyurethane/short carbon fiber composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(10): 51737.
 - [48] Peng G, Zhan Z, Luo P, et al. Modeling attempt of shape memory performance of epoxy resin with experimental methods [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2014, 23: 345-354.
 - [49] Bhattacharya S K, Tummala R R. Epoxy nanocomposite capacitors for application as MCM-L compatible integral passives [J]. *J. Electron. Packag.*, 2002, 124(1): 1-6.

- [50] Oprea S. Structure and properties of cross - linked polyurethane copolymers [J]. Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute, 2009, 28(3): 165-172.
- [51] Merline J D, Nair C P R. Nanoclay Modification of Shape Memory Polyurethane [J]. Eurasian Chemico-Technological Journal, 2013, 15(4): 327-332.
- [52] Ahmed N, Kausar A, Muhammad B. Shape memory properties of electrically conductive multi-walled carbon nanotube-filled polyurethane/modified polystyrene blends [J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2016, 32(3): 272-292.
- [53] Chen J, Li X, Zhu Y, et al. Storable silicon/shape memory polyurethane hybrid sols prepared by a facile synthesis process and their application to aramid fibers [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 74: 670-676.
- [54] Chung Y C, Park J S, Shin C H, et al. Grafting of shape memory polyurethane with poly (ethyleneimine) and the effect on electrolytic attraction in aqueous solution and shape recovery properties [J]. Macromolecular Research, 2012, 20: 66-75.
- [55] 王林.多功能型形状记忆聚氨酯及聚酯在生物材料中的应用研究 [D].西南交通大学,2016.
- [56] Sivakumar C, Nasar A S. Poly (ϵ -caprolactone)-based hyperbranched polyurethanes prepared via A2+ B3 approach and its shape-memory behavior [J]. European polymer journal, 2009, 45(8): 2329-2337.
- [57] 陈莉,陈苏.聚氨酯互穿网络聚合物的研究进展 [J].粘接,2002,(04):27-30.
- [58] 王宜春,薛元,代正伟,等.SMPU/PNIPAM 半互穿温敏聚合物的合成与表征 [J]. 聚氨酯工业,2012,27(02):9-11+34.
- [59] Xu Z X, Dai Z W, Xue Y. The temperature-sensitive behaviors of SMPU/PNIPAM semi-IPN films [J]. Advanced Materials Research, 2013, 712: 373-377.
- [60] Singh M, Verma S K, Biswas I, et al. Effect of molecular weight of polyethylene glycol on the rheological properties of fumed silica-polyethylene glycol shear thickening fluid [J]. Materials Research Express, 2018, 5(5): 055704.
- [61] Norazlina H, Kamal Y. Elucidating the plasticizing effect on mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/carbon nanotubes nanocomposites [J]. Polymer Bulletin, 2021, 78(12): 6911-6933.
- [62] Tian M, Yan B, Yao Y, et al. Largely improved actuation strain at low electric field of dielectric elastomer by combining disrupting hydrogen bonds with ionic conductivity [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(39): 8388-8397.
- [63] Nonkrathok W, Trongsatitkul T, Suppakarn N. Role of maleic anhydride-grafted poly (lactic acid) in improving shape memory properties of thermoresponsive poly (ethylene glycol) and poly (lactic acid) blends [J]. Polymers, 2022, 14(18): 3923.
- [64] Sungsanit K, Kao N, Bhattacharya S N. Properties of linear poly (lactic acid)/polyethylene glycol blends [J]. Polymer engineering & science, 2012, 52(1): 108-116.
- [65] D'souza A A, Shegokar R. Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications [J]. Expert opinion on drug delivery, 2016, 13(9): 1257-1275.

-
- [66] Hu B, Xia H, Liu F, et al. Heat-stimuli controllability of shape memory thermoplastic epoxy filaments by adding polyethylene glycol [J]. *Polymer*, 2022, 250: 124818.
 - [67] 钱晨. 双向形状记忆聚合物及其复合材料的开发与应用 [D]; 浙江理工大学, 2017.
 - [68] 何浩. 形状记忆聚氨酯回复力及其影响因素探究 [D]; 重庆大学, 2017.
 - [69] 李昕, 郭建喜. 形状记忆聚氨酯结构与性能研究进展 [J]. *中国塑料*, 2012, 26(07): 9-15.
 - [70] Chen S, Hu J, Liu Y, et al. Effect of SSL and HSC on morphology and properties of PHA based SMPU synthesized by bulk polymerization method [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, 45(4): 444-454.
 - [71] 陈国梁. PCL 基和 PCL/PEG 基形状记忆聚氨酯的合成及结构和性能的研究 [D]; 东华大学, 2008.
 - [72] 崔成志, 曹金星, 刘建兰, 等. 聚乳酸/热塑性聚氨酯共混材料研究进展 [J]. *中国塑料*, 2023, 37(09): 75-82.
 - [73] 孙焕红, 王琦, 李霞. 聚氨酯基形状记忆材料的研究进展 [J]. *塑料科技*, 2021, 49(12): 95-98.
 - [74] 张瑞, 姚佳斌, 李轩, 等. 双向可逆形状记忆乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的制备和性能研究 [J]. *中国塑料*, 2022, 36(12): 6-15.
 - [75] 谢贵堂, 李满霞, 姚明, 等. 聚乙二醇基聚氨酯形状记忆泡沫的制备与性能研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(03): 187-191.
 - [76] Yang S, Yuan H, Luo J, et al. Facile preparation of shape memory polyurethanes by polyurethanes blending [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(6): 4047-4053.
 - [77] Chung Y C, Nguyen D K, Chun B C. Lateral flexible linking of polyurethane copolymer and the effect on shape recovery and tensile mechanical properties [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 50(12): 2457-2466.
 - [78] Murcia A F P. Reversible Polymeric Actuators: Bidirectionality of the thermally induced two-way shape memory effect of semicrystalline polymer networks under constant strain conditions [D]. Universität Bayreuth, 2022.
 - [79] 梁志鸿, 李建, 阚前华, 等. 形状记忆聚氨酯热力耦合变形行为实验和有限元模拟 [J]. *材料工程*, 2019, 47(10): 133-140.
 - [80] 刘旭, 伊静. 高分子材料功能助剂的应用现状和发展趋势 [J]. *华东科技: 学术版*, 2015, (5): 447-447.
 - [81] He J H, Kong H Y, Yang R R, et al. Review on fiber morphology obtained by bubble electrospinning and blown bubble spinning [J]. *Thermal science*, 2012, 16(5): 1263-1279.
 - [82] Luo C J, Stoyanov S D, Stride E, et al. Electrospinning versus fibre production methods: from specifics to technological convergence [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(13): 4708-4735.
 - [83] Sun M, Zhang Y, Zhao Y, et al. The structure–property relationships of artificial silk fabricated by dry-spinning process [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(35): 18372-18379.

- [84] Capone G J. Wet-spinning technology [J]. Acrylic fiber technology and applications, 1995: 69-103.
- [85] Cademartiri L, Scotognella F, O'Brien P G, et al. Cross-linking Bi₂S₃ ultrathin nanowires: A platform for nanostructure formation and biomolecule detection [J]. Nano letters, 2009, 9(4): 1482-1486.
- [86] 张志阳,张天骄,包建文.聚醚砜熔融纺丝工艺研究 [J].化工新型材料,2016,44(02):92-94.
- [87] 李婷婷.生物可降解聚丁二酸丁二醇—共一对苯二甲酸丁二醇酯 (PBST) 纤维的制备及其性能研究 [D].东华大学,2007.
- [88] 孙西超,张晓忠,许志强,等.耐高温聚醚砜熔融纺丝的可纺性研究 [J].合成纤维工业,2017,40(01):17-20.
- [89] 蓝鹏飞,王健,白冰,等.PBS/PBAT/CB 共混物的熔融纺丝工艺 [J].上海纺织科技,2023,51(07):41-45.
- [90] Przybysz-Romatowska M, Barczewski M, Mania S, et al. Morphology, thermo-mechanical properties and biodegradability of PCL/PLA blends reactively compatibilized by different organic peroxides [J]. Materials, 2021, 14(15): 4205.

攻读学位期间发表论文情况

[1] Xu Z, Li Q, Sun X, et al. The Preparation and Performance Study of Polyamide Film Based on PDA@ MWCNTs/PVDF Porous Support Layer[J]. Molecules, 2024, 29(7): 1460.

[2] 《聚乙二醇添加量对形状记忆聚氨酯的性能影响研究》拟在《安徽工程大学学报》2025 年第 40 卷第 1 期刊(CN34-1318/N,ISSN2095-0977)

致谢

三载悠悠，研途漫漫，始于桑落，别于荷月，提笔谢辞，落笔为终。总觉得来日方长，却不知岁月清浅，时节如流。二十余年求学之路渐进尾声，时光里有年少的不羁，有青春的迷茫，也有成熟之后的坦然和温暖。睹物思人，概莫能外，纵有不舍，皆是感恩。

涓涓师恩，铭记于心。感谢我的导师徐珍珍教授，您不辞辛劳、细致入微地教导我，从未嫌弃我的愚拙。整个课题组在您的带领下，科研氛围浓厚、活动积极。在整个硕士研究生阶段，您的专业指导、无私奉献和耐心鼓励是我在学术道路上不断前行的重要动力。您为我提供了无数珍贵的建议和指导，帮助我克服了研究过程中的各种困难和挑战。生活上，您温柔的关心我们每个人的学习情况、生活情况，尽量满足每个人的需求。当我面临突如其来的疾病侵袭，在我人生遭遇重大打击时，是您的支持和鼓励，给了我继续求学的勇气和信心。此外，我还要感谢刘峰老师、邢剑老师以及企业导师吴波老师，他们在我研究项目中的专业意见和建议为我的研究工作提供了宝贵的帮助。他们的学识和经验对我毕业论文的完善起到了重要作用。

每忆同行之挚友，轻重自在心头。感谢吴浩、阚晨光、江舒等众位师弟师妹，是他们为课题组带来欢声笑语，让枯燥乏味的科研生活变的丰富多彩；感谢许帅、孙少阳和程亚玲等同学，在学习上给予我很多帮助；感谢我的两位室友雷程虎和吴建国，三年的寝室生活，我们相互帮助，共同进步；在篮球场上，我挥汗如雨，尽情展现青春的活力，感谢戚功勋、汪邓兵、宋子晗和卢梦晨，我们相互合作，共同书写青春的篇章；多少孤寂的夜晚，有一位知心的姐姐为我解开心中的烦闷，教导我怎样处理社会上繁琐的事物，在这里祝愿她在以后的生活中温馨快乐。

当时父母念，今日尔应知。在外求学的艰辛，都不敌父母的思念，唯有万般努力成为你们的骄傲。感谢家里所有的亲人们，陪伴支持我至今，所得吾亲，皆是我幸，愿你们长安久乐，岁月无恙。

初见乍惊欢，久处仍怦然。感谢壮壮陪我渡过难忘的三年时光，让我在枯燥的科研中多了一份快乐。时光流转，愿你终将和最重要的人相遇。