

# 形状记忆聚氨酯与普通聚氨酯的区别

丁雪梅 胡金莲

(香港理工大学)

**【摘要】** 本文在形状记忆行为、形状记忆过程、相分离及链结构等方面对形状记忆聚氨酯和普通聚氨酯的区别进行了分析。指出了准确控制聚氨酯软段分子量和硬段含量是形状记忆聚氨酯和普通聚氨酯两者性能差异的关键所在。

**关键词:** 聚氨酯 形状记忆聚氨酯 软段 硬段 固定相 可逆相 形状恢复率 形状恢复速率  
**中图分类号:** 102.527

## 一、聚氨酯概述

在大分子主链上含有—NH—COO—重复基团的高聚物称为聚氨基甲酸酯,常简称聚氨酯<sup>[1]</sup>。它由多异氰酸酯与多羟基化合物通过逐步加成聚合反应而制得。一般而言,使用二异氰酸酯与二羟基化合物反应,可制得线型聚氨酯,而使用二异氰酸酯与三羟基或四羟基化合物反应,则制得体型产物<sup>[1,2]</sup>。

大多数聚氨酯是由软段(长链的低聚物二醇)及硬段(二异氰酸酯及扩链剂)所组成的线性(或体型)嵌段聚合物<sup>[1-9]</sup>,其性能随原料二异氰酸酯低聚物二醇及短链二醇扩链剂的品种及配比而变化<sup>[8,9,10]</sup>。由于硬段具有很强的极性,硬段之间通过氢键形成硬段微相区,分布于软段基体中,形成一种物理性交联点,使聚氨酯弹性体具有硫化橡胶的弹性恢复性能;使聚氨酯粘合剂、涂料等具有粘接性好、涂膜韧性好等特点;又由于聚氨酯分子结构中的软段和硬段存在极性差异,使它与生物体具有良好的相容性。

现有的聚氨酯合成方法是德国 Bayer 公司在 1937 年开创的<sup>[1]</sup>。二次世界大战后,美、英、日相继建立工业化生产。中国的聚氨酯生产始于六十年代初,八十年代后开始快速发展<sup>[11]</sup>。由于聚氨酯具有可发性、弹性、耐磨性、粘接性、耐低温性、耐溶剂性、耐生物老化性、品种多样性等特点,因而用途广泛,发展较快<sup>[3-9]</sup>,在塑料行业、纺织行业、生物医学工程中的应用呈逐

年增加的趋势<sup>[1,2,10]</sup>,并有多种应用形式,如粘合剂、纤维、泡沫、弹性体和薄膜等<sup>[1,2,10]</sup>。

## 二、形状记忆聚氨酯

### 1. 形状记忆聚合物

形状记忆聚合物是指具有在无外加负荷的条件下能固定其形变,在通过一系列的热机械处理后又可回复到其初始状态特征的聚合物。随着高分子材料科学的进步和发展,人们通过分子设计等方法已相继开发了几种不同结构的形状记忆聚合物,有部分已得到了实际的应用<sup>[25]</sup>。

从高分子的微相结构结构来看,聚合物若要具有形状记忆能力就必须包含“固定相”和“可逆相”二相结构,其“固定相”能使聚合物维持固定形状(原形),“可逆相”则随外界条件(如温度)而使聚合物发生软化与硬化的可逆变化<sup>[2]</sup>。

一般地,形状记忆聚合物通过一次或多次成型后,成型物的形状被化学的或物理的方式固定(即记忆),进而在低于一次成型温度,高于玻璃化温度  $T_g$  时,再第二次成型,此时处于玻璃态的可逆相的强力高于固定相的弹性恢复力,于是将这一形状“冻结”下来;当聚合物由玻璃态转向橡胶态的条件实现时,可逆相抵制固定相弹性恢复的强力降低至一定程度,上述二次成形的冻结状态溶解,其形状又恢复到一次成形的形状。作为形状记忆聚合物,在宏观上应满足的条件及必要的分子结构如下所述<sup>[12]</sup>。

表 1 形状记忆聚合物在宏观上应满足的条件

条 件	机 理
①易成形 ②易变形 ③变形能固定 ④具有恢复温度 ⑤恢复容易	热塑性 弹性体(弹性变形) 玻璃化转变(冻结高分子运动)或结晶化 玻璃化转变(解冻)或熔解 橡胶弹性

形状记忆聚合物必要分子结构条件:

①由柔性的高分子链组成;②有交联结构(化学或物理交联);③具有在室温以上的某一特定温度下,分子运动被冻结或受到限制的结构;④橡胶状分子具有如“挂钩”那样作用的结构;⑤具有玻璃化转变温度;⑥在变形温度下的热历程(微晶熔解)使结构产生或消失。

目前,具有形状记忆性能的高分子材料有聚氨酯、聚降冰片烯、反式 1-4 聚异戊二烯、苯己烯-丁二烯共聚物等;另外,聚内酯、聚酰胺也能在特定条件下表现出形状记忆功能。由于聚氨酯在形状记忆功能方面具有如上所述更为优异的特性,因此,国外各大公司及研究机构均进行了较多的研究工作,并有少数品种的产品问世。在材料开发上,以日本三菱公司<sup>[20-22]</sup>为先;在材料性能及形成机理的研究上,以台湾大学<sup>[16-18]</sup>所做工作为多。

## 2. 形状记忆聚氨酯的形成机理

前已述及,大多数嵌段型聚氨酯是由软段和硬段组成的聚合物。前者以脂肪族二元醇为主,后者以芳香族二异氰酸酯及低分子量的二元醇扩链剂为主<sup>[1]</sup>。由于大分子链中存在结构不同的链节,以及这些链节在热力学上的互不相容性,使大分子链间存在排斥作用,导致不同程度的相分离,并且形成硬段区和软段区,这些区域的形态结构进而影响聚氨酯的机械性能及热性能<sup>[1,9]</sup>。聚氨酯的形态结构取决于单体的化学结构、组成及配比关系、硬段与软段的连续长度及分布、大分子的分子量及其分布、热历史等<sup>[16-17]</sup>。Koberstein<sup>[13-15]</sup>等以硬段长度及其分布为基础,提出了硬段性质与聚氨酯形貌关系模型。他们认为,硬段长度短于临界连续长度时,硬段可溶于富软段相;反之,长度较大的硬

段,会发生相互折叠或缠绕,导致富硬段相的形成。因此,由芳香族二异氰酸酯和扩链剂形成的硬段的性质(长度、含量及其分布等)决定聚氨酯的形貌,进而亦决定聚氨酯的玻璃化转变温度  $T_g$  及其性能。

与形状记忆聚合物的形成过程类似,形状记忆聚氨酯的形成也是以具有固定相和可逆相为前提的。而固定相和可逆相的形成又是以硬段的性质为基础的,因此,根据 Koberstein<sup>[13-15]</sup>模型可推知,控制硬段的性质(长度、含量及其分布等),可获得相分离程度不同、相结构(尺寸、相容性)各异的不同类型的聚氨酯产品,其中包括形状记忆聚氨酯。进而推知,通过控制硬段的主要组成部分——芳香族二异氰酸酯及低分子量的二元醇扩链剂的含量,即可获得形状记忆聚氨酯。

在 Koberstein<sup>[13-15]</sup>模型的基础上,J. R. Lin 等<sup>[16-17]</sup>仿照形状记忆合金的测试方法,详细考查了硬段和软段的性质对形状记忆聚氨酯的形成过程后则认为,硬段的含量和软段的分子量均可影响形状记忆聚氨酯的形成。即在固定软段组成(结构相同、分子量相同)和含量不变的情况下,调节硬段含量,使可逆相由富软段相和短硬段组成,固定相由富硬段相组成时,即可形成形状记忆聚氨酯。同时发现,当硬段含量增加时, $T_g$  升高,模量比  $E_{T_g-20^\circ C}/E_{T_g+20^\circ C}$  降低,而软段区和硬段区的相容性增加,即相分离的可能性变小,从而使材料的形状恢复率增大,而形状恢复速率降低。软段的分子量对形状记忆聚氨酯的形成主要表现在,当软段由较大分子量的单体构成时,其恢复形变温度有所下降,即  $T_g$  下降,但由于软硬段区的相容性不好,导致相分离,从而使聚氨酯的形状恢复速率降低;当软段由较小分子量的单体构成时,软硬段区的相容性好,无相分离发生,聚氨酯的形状恢复速率增加。

综上所述,形状记忆聚氨酯的形成主要是由硬段的含量和软段的分子量决定的。

## 3. 形状记忆聚氨酯的合成及加工

如前所述,形状记忆聚氨酯的形成主要是由硬段的含量和软段的分子量决定的,即通过控制硬段组成单体和适宜分子量软段的加入量来实现的。因此,在化学本质上,形状记忆聚氨酯的合成与普通聚氨酯的合成方法并无显著区别<sup>[1,2,16,17]</sup>,即所用原料相同。它们是:有机多异氰酸酯,如2,4-TDI,二苯甲烷二异氰酸酯(MDI),4,4'-MDI三聚体,PAPI,IPDI,H<sub>12</sub>MDI等;聚合多元醇,如聚酯多元醇,聚醚多元醇,聚丁二烯多元醇,氢化聚丁二烯多元醇或它们的化合物等;小分子多元醇,如乙二醇,1,4-丁二醇,己二醇等。成型加工工艺亦与普通聚氨酯相似,即可由一步法或预聚合法合成。

### 三、形状记忆聚氨酯与普通聚氨酯的区别

如前所述,凡能满足形状记忆聚合物构成条件的聚氨酯,即可称为形状记忆聚氨酯,反之,则是普通聚氨酯。两者主要区别如下:<sup>[12-19]</sup>

1. 形状恢复能力方面,形状记忆聚氨酯具有良好的形状可恢复性,而普通聚氨酯则不具备此性能。图1示出了聚氨酯的形状记忆过程,即将经过物理(化学)方法处理后得到的、具有一定结构(形状)的初始态形状聚氨酯(A状态),进行一系列热处理,材料形态所发生的变化。

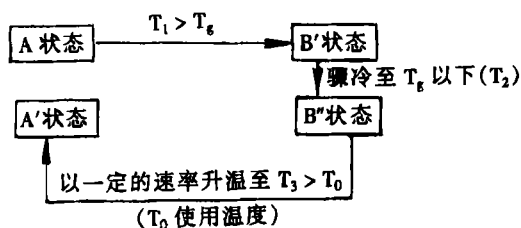


图1 聚氨酯形状记忆过程

$T_g$ —玻璃化温度, $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ —操作温度, $T_0$ —使用温度

L. R. Lin<sup>[16-17]</sup>等仿照形状记忆合金记忆恢复率的测试方法,测试了他们所合成的聚氨酯的记忆恢复率 $k$ ,即将材料在其玻璃化温度以上温度弯曲成一定角度 $\theta_i$ ,经过图1所示的一系列处理后,测试材料的最终保持的弯曲角

度 $\theta_f$ 。从而,记忆恢复率 $k$ 可用式(1)表征:

$$k = (\theta_i - \theta_f) / \theta_i \quad (1)$$

由式(1)可知,对于普通聚氨酯而言, $k \rightarrow 0$ ;而对于形状记忆聚氨酯而言, $k \rightarrow 1$ 。即形状记忆聚氨酯材料经历这一过程,最终状态(A')接近初始态(A),即材料形状基本可恢复;而普通聚氨酯最终状态(A')与初始态(A)相差较大,甚至在B''态(橡胶态)被固定下来,不能进入A'状态。

需要指出的是,通常情况下,形状记忆聚氨酯并非经过一次处理即可100%“记忆恢复”。实验证明,随着重复实验次数的增加,记忆恢复 $k' = (\theta_i + \theta_{f_n} / \theta_i)$ 逐渐减小,而 $k'' = (\theta_i - \theta_{f_n} / \theta_{in})$ 则逐渐趋近1,即逐渐达到100%“记忆恢复”<sup>[16-19]</sup>。

2. 在相结构上,形状记忆聚氨酯具有组成一定的可逆相和固定相,而普通聚氨酯则不具备。

3. 在链结构上,构成形状记忆聚氨酯的软段的分子量和硬段的含量经准确控制,而普通聚氨酯则无此过程。

正是由于形状记忆聚氨酯的软段的分子量和硬段的含量经准确控制,才使形状记忆聚氨酯与普通聚氨酯在性能上产生差异。

### 四、形状记忆聚氨酯的用途<sup>[12,20-22,25]</sup>

由于形状记忆聚氨酯的发展时间较短,其应用尚处于开拓阶段,已商品化并得到实际应用的举例如下:

1. 使用过程中易变形的制品。如领带、腰带、衣料衬里、垫肩、坐垫等在使用过程中易变形,经加热处理,便可恢复原形,继续使用;

2. 使用过程中需要性能发生变化的制品。如应用于织物涂层,利用形状记忆聚氨酯的分子间隔会随体温升降而扩张或收缩的特点,实现涂层织物具有防水透湿且透湿量可以通过体温来控制的功能的目的,从而达到调节体温,改善织物穿着环境适应性及舒适性能的作用;

3. 使用过程中需要形状发生变化的制品。如制成随着儿童年龄的增加、头部尺寸的增大

而可以扩大的帽子;各种可以从狭小的入口插入到内部再扩大使用的填充材料、密封材料、铆接材料等;

4. 在使用过程中易受到损伤的制品。如汽车防撞器、运动用保护器等,在损伤后,经加热可以恢复原状;

5. 各种矫形、保形用品。如牙科矫形器、骨科矫形器、绷带、乳罩、腹带等,可以先做成所希望的形状,然后二次成型为易于使用的形状,在使用时再加热使其恢复原形,从而达到预期的目的。

随着对形状记忆聚氨酯材料性能的不断深入研究,将会有其更多的用途得以开发和应用。

### 参 考 资 料

- [1] Guenter Oertel, Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, 1985.  
 [2] 《涂料工艺》,化学工业出版社,1982. 6.  
 [3] 李绍雄,朱吕民:《聚氨酯树脂》,江苏科技出版

- 社,1992。  
 [4] 山西省化工研究所编:《聚氨酯弹性体》,化工出版社,1985。  
 [5] 《聚氨酯工业》,4(3),53,1989。  
 [6] 《聚氨酯工业》,9(4),5,1994。  
 [7] 《聚氨酯工业》,12(3),34-37,1997。  
 [8] 《聚氨酯工业》,7(1),39-41,1992。  
 [9] 《聚氨酯工业》,6(3),7-9,1991。  
 [10] 《化工新型材料》,27(9),19,1999。  
 [11] 《聚氨酯工业》,14(1),1-7,1999。  
 [12] 《化工新型材料》,25(3),19,1997。  
 [13] L. M. Leung and J. T. Koberstein, Macromolecules, 19, 706(1996).  
 [14] J. Polym. Sci. Polym. Phys., 21, 1439(1983).  
 [15] Polym. Sci. Polym. Phys., 32, 437(1994).  
 [16] J. Appl. Polym. Sci., 69, 1563-1574(1998).  
 [17] J. Appl. Polym. Sci., 69, 1575-1586(1998).  
 [18] J. Appl. Polym. Sci., 52, 1707-1717(1994).  
 [19] Polymer, 31(8), 1435-1440(1990).  
 [20] New Technology Japan, 21(6), 16(1993).  
 [21] J. of Coated Fabrics, 23, 74-83(1993).  
 [22] J. of Coated Fabrics, 20, 88-107(1990).  
 [23] J. Appl. Polym. Sci., 39, 2308(1989).  
 [24] Plast. Eng., 51(2), 29(1995).  
 [25] 《合成橡胶工业》,22(3), 184-188(1999)。

(上接第 64 页)

领带、装饰布等的产品设计。设计了适用各种信息介质的各种信息接口,适用国外连续纹板提花织机、电子提花织机、电子提花圆机、袜机等不同织机的需要。把 CAD 拓展到 CAM,研制成功电子提花圆机、电子提花袜机、电子花板以及电子提花龙头,形成了提花织物 CAD/CAM 系统系列科研成果,满足了各种不同的提花机械和织造工艺的提花织物的花型设计和生产过程自动化需要。正是市场创新成了浙江大学在开发推广提花织物 CAD/CAM 系统系列科研成果过程中进行不断的技术创新的力量源泉。

### 四、结 束 语

目前我国处于多种经济并存的时代,知识经济已见端倪,从我们熟悉的提花织造行业来看,纺织 CAD 软件是集提花织物产品设计知识和计算机信息处理知识于一体的软件,在被国外垄断的年代,一套软件在国内售价近高达 10 万美元,国外含有信息处理和控制的机电一体化设备如电脑提花织机、电脑提花圆机及电

脑提花袜机等,价格都贵得惊人。的确是体现了知识与技术是一种巨大的财富,自从我们相继开发完成纺织 CAD 系统、电脑提花圆机和电脑提花袜机以来,用我们的软件和设备取代进口同类产品,我们也尝到了知识经济时代高技术高附加值的甜头。

知识和技术将成为 21 世纪社会发展的主要推动力,一个国家对知识的开发和利用的程度将决定其综合国力及在国际上的地位。这场竞争将是我们赶超发达国家的最后一次机会,我们必须坚持技术创新以便在这场竞争中争取了主动,占据优势,获得与世界发达国家同步发展、平等竞争的有利条件,使我国以崭新的姿态走进知识经济新时代。

### 参 考 资 料

- [1] 党中央、国务院:《关于加强技术创新,发展高科技,实现产业化的决定》,1999,8。  
 [2] 浙江大学电气自动化研究所:《提花织物 CAD/CAM 科研工作报告》,1998,1。

the research results are analyzed according to the theory of spinning ..... *Xing Mingjie et al(34)*

#### **The Adjustment and Analysis of Yarn Delivery Length from Tape Storage Feeder**

In this paper, an accurate method was introduced for adjusting the yarn length in tape positive feed knitting machine. By analysing the working principle, a relation formula was derived between  $\alpha$  and  $\beta$ , so that it was possible to adjust the angle of drive pulley at once to adapt several fabrics. .... *Gao Jing et al(36)*

#### **The Relationship Investigation of Quality Indexes between Raw Cotton and Cotton Fibre**

..... *Zheng Zhi Jiang et al(38)*

#### **Study on the Wool-Like Filament Properties and Fabric Handle**

The orientation structure and properties of the wool-like composite filament were studied. The association of properties with its wool-like handle of fabric and elasticity was found through analyzing iso-fineness, iso-shrinkage, alkali deweighting, elongation elastic recovery and creep recovery. It was shown that the composite filament could produce fair wool-like handle, good elasticity and crease-resistance through iso-fineness, iso-shrinkage and alkali deweighting process. .... *Cheng Si et al(41)*

#### **Research of the Relationship between Bagging Deformation and loop Length in Kitted Fabric**

Based on the mechanical analysis, the equation between stress and loop length is set up, and it is proved by testing result of kitted fabrics with different stitch densities. The theoretical method is proposed to lower bagging deformation in kitted fabric to some extent. .... *Liu Yan jun (44)*

#### **Optimum of the Size Prescription**

In this paper, fifteen size prescriptions for 13tex T65/C35 warp are designed, and on the basis of the test on eleven quality indexes of the size and sizing, the method of concentrated shine and the functional appraisal value is used to process the experiment data, and the sizing costs are counted. By the comprehensive study, the optimum size prescription is used to improve the sizing quality, to lower the environment pollution and to reduce the sizing costs. .... *Cheng Lihua et al(47)*

#### **Laser Interference Fibre Count Tester and Its Application**

This paper introduced the principle and method of laser interference fibre count tester. The measured results on IWTO STANDLOST sample by the tester and microscope were respectively listed. By analyzing and discussing the measured data, the advantages and practicability of indicating fibre count by laser interferometry were demonstrated. .... *Wang Cai xia(51)*

#### **Research on Swelling Treatment of Oil Flax Textiles**

In this paper, the swelling pretreatment is discussed for oil flax textiles. The process with a swellant can improve the fibre properties and dyeing performance. The technological effects are remarkable on increasing dye levelness, colour fastness, shade brilliance and dyeing depth. .... *Wei yu Juan et al(53)*

### **★Comprehensive Reviews★**

#### **Analysis of the Differences between Ordinary Polyurethanes and Shape Memory Polyurethanes**

Memory polyurethanes (SM-PU) were analyzed in terms of shape memory behavior, shape memory process and phase transformation as well as their chain structures. This study is based on investigating the mechanism forming shape memory polyurethanes and the factors influencing the recovery ratio and the recovering rate of this new material. These factors include molecular weight and composition of soft and hard segments, modulus ratio and size of the dispersed phase in the micro-morphology. It is identified that the key differences between ordinary PUs and SM-PU are molecular weight and contents of soft and hard segment together with their control. .... *Ding Xuemei et al(56)*

#### **Technological Innovation of China Knitting Industry**

By analyzing the present R&D state of CAD/CAM computerized jacquard circular knitting machine, this paper points out that if it is a must to develop the national knitting industry and enhance the competitiveness capacity of the Chinese products in the international market, the sole way is to improve our technological innovation power. .... *Xu Weimin et al(60)*

#### **Thought on Technology Innovation from Scientific Practice of CAD/CAM for Jacquard Fabrics**

Based on the scientific research experience of computer aided design for jacquard fabrics, the significance of concept, mechanism and market innovations is dealt with. The relationship between these ones and technology innovation is also discussed in this paper. .... *Wu Changchun(63)*

#### **A Survey of Research On Health-Care Function of Silk Dress**

Through laboratory and clinic investigation, it was found that antibacterial property of silk dress had a pretty curing effect to skin scratchiness. Its antibacterial property could be explained through the relation between silk clothes microclimate and human body the sanitation and security of silk, and the effects of physical structure and chemical composition on the body. .... *Yang mingying et al(65)*

#### **Today and Future of Eco-Textiles Research**

This paper presents ecology-textiles current research situation, for example, the research overview of harmful material in textiles, production technology, regulation rules and eco-textiles development direction in China and other countries. It points out that as a big country of textile production, China should highlight the research of eco-textiles. .... *Wu Weiwei et al(67)*

### **★Newsbriefs★**

#### **Activities of the Society**