

• 研究论文 •

反式聚异戊二烯/聚丁烯-1动态硫化体系形状记忆性能

王雯慧 沈晓晨 刘晨光*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

摘要: 采用动态硫化的方法制备了多重结晶反式聚异戊二烯(TPI)/聚丁烯-1(PB-1)形状记忆材料, 研究不同份数的PB-1与TPI共混的聚集态结构和交联结构对形状记忆性能的调控作用。结果表明, 当30份PB-1与TPI共混时, PB-1形成连续相区, 使共混体系的第一临时形状固定率 $R_{f(O \rightarrow A)}$ 和第二临时形状固定率 $R_{f(A \rightarrow B)}$ 分别提升至86.2%和95.4%。利用共混体系分子链交联网络与结晶结构协同作用, 实现多温度点触发, 为材料提供了多重形状记忆能力与耐热能力, 为开发耐热型柔性智能器件、温度传感器等材料提供了可能性。

关键词: 反式聚异戊二烯; 聚丁烯-1; 聚集态结构; 交联结构; 形状记忆性能

Shape Memory Properties of Trans-polyisoprene/Polybutene-1 Dynamic Vulcanization System

WANG Wen-hui, SHEN Xiao-chen, LIU Chen-guang*

(School of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract: Multi-crystalline *trans*-polyisoprene (TPI)/polybutene-1 (PB-1) shape memory materials were prepared via dynamic vulcanization. The influence of blending varying amounts of PB-1 with TPI on the condensed matter structure, crosslinked network, and resulting shape memory properties was investigated. The results indicate that when 30 phr of PB-1 was blended with TPI, PB-1 formed a continuous phase region, which increased the first temporary shape fixity ratio $R_{f(O \rightarrow A)}$ and the second temporary shape fixity ratio $R_{f(A \rightarrow B)}$ of the blended system to 86.2% and 95.4%, respectively. Leveraging the synergistic effect between the molecular chain crosslinked network and the crystalline structure of the blended system enables triggering at multiple temperature points. This endows the material with multi-shape memory capability and enhanced thermal resistance, offering potential for application in heat-resistant flexible intelligent devices and temperature sensors.

Keywords: *Trans*-polyisoprene; Polybutene-1; Aggregated state structure; Cross-linked structure; Shape memory properties

引用: 王雯慧, 沈晓晨, 刘晨光. 反式聚异戊二烯/聚丁烯-1动态硫化体系形状记忆性能. 高分子通报, 2026, 39(8), 1454–1463.

Citation: Wang, W. H.; Shen, X. C.; Liu, C. G. Shape memory properties of *trans*-polyisoprene/polybutene-1 dynamic vulcanization system. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(8), 1454–1463.

青岛科技大学高分子研究专辑; 2026-03-01 收稿, 2026-04-02 录用, 2026-06-26 网络出版
基金项目: 国家重点研发计划(项目号 2022YFB3704700, 2022YFB3704702)

* 通信联系人: 刘晨光, E-mail: liuchenguang@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.106

形状记忆聚合物^[1~4] (shape memory polymer, SMP) 具有在外界刺激下(如热、光、电、磁、溶剂等), 从临时形变状态回复到初始形状的能力。与传统形状记忆合金和陶瓷相比, 形状记忆聚合物具有显著优势, 如可编程能力强、形变量大、性能可调、质轻以及刺激响应方式多元等, 因而在传感器、纺织品、航空航天工程及医疗器械等领域展现出广阔的应用前景^[5~8]。热响应是光、电、磁、溶剂等多种响应方式的基础^[9~11], 并通过材料内部的“固定相”和“可逆相”实现记忆过程^[12~13]。

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)被广泛应用于制备热致形状记忆材料, 因其反式结构与较低的 T_g 而呈现出独特橡塑两重性^[14]。20世纪90年代, 黄宝琛团队^[15]成功实现了TPI量产, 使TPI的应用得到了快速发展。近年来的研究通过对TPI进行多种结构改性^[16], 如嵌段改性、共价交联、动态交联、共混复合等, 拓宽了TPI材料在功能弹性体^[17]、绿色轮胎^[18~21]、热响应形状记忆材料^[22,23]等方面的应用。

通过共价键交联可使聚合物形成三维交联网络, TPI中最常见的共价键为S—S交联键(硫黄交联)和C—C交联键(过氧化物交联)。Tian等^[23]在TPI/石蜡材料中引入TPI硫黄交联体系, 通过调控硫磺用量调控材料的回复率, 并且保持较高的热稳定性, 循环记忆性能良好; Zhang等^[24]利用DCP交联TPI/PCL, 使材料展现出独特的多重响应, 实现宽温域的温度响应。近年来, 动态键(如Diels-Alder反应、二硫键、氢键、离子键)等被引入TPI形状记忆材料。Tsukada团队^[25]合成了马来化反式聚异戊二烯(MTPI)TPI基形状记忆材料, 使其具备可调控 T_g 与结晶度, 在120℃下实现自修复效率达85%, 且形状回复率保持在90%以上, 所得的具有动态交联结构的聚合物显示出智能材料的潜力。然而, 动态键的引入常伴随合成工艺复杂化与成本上升。

将TPI与结晶组分(PE、POE、石蜡、PCL、PLA等)共混^[23,26~29]是制备多重形状记忆材料更经济简单的方式, 具有较高的实际应用意义。聚丁烯-1(PB-1)是半结晶性聚烯烃材料, 等规度>95%, 结晶度大约在50%~55%之间, 具有独特的晶型转变行为, 具有优异的冲击韧性、耐应力开裂性、耐热蠕变性能等, 在柔性包装、管道工程及复合材料领域备受关注^[30~32]。

本研究旨在通过动态硫化引入PB-1结晶, 与TPI交联网络协同作用, 制备多重结晶TPI/PB-1形状记忆材料。系统研究凝聚态结构、交联结构等对材料形状记忆性能的调控, 解决TPI形状记忆材料温度响应单一和耐热性较差的问题, 实现多温度点触发的形状记忆效应, 并支持量产, 为开发耐热型柔性智能器件、温度传感器提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TPI, 购自青岛竣翔科技有限公司, 门尼黏度 $ML_{100}^{3+4}=60.7$ MU; PB-1, 购自山东东方宏业化工有限公司, 牌号EC042, 等规度97.5%, 重均分子量 $M_w=7.7\times 10^5$ g/mol; 硬脂酸(SA-800), 购自杭州赞宇油脂科技有限公司; 氧化锌(ZnO-80)、促进剂DM (MBTS)和硫黄(S-80), 购自莱茵化学(青岛)有限公司; 防老剂RD (TMQ), 购自山东尚舜化工有限公司。

RM-200C型密炼机, 哈尔滨哈普电子机械有限公司; MM150-330型双辊开炼机, 美国法雷尔公司; MDR 2000无转子硫化仪, 美国阿尔法科技公司; NP24-100T4CS型平板硫化机, 美国RCM公司; DSC 8500型示差扫描量热仪, 美国Perkin-Elmer公司; Xeuss 2.0小角广角X射线散射仪, 法国Xenocs公司; DMAQ800动态力学分析仪, 美国TA公司。

1.2 实验过程

1.2.1 样品的制备

准备工作: 将TPI、PB-1分别于烘箱60/90℃烘干3 h, 充分干燥胶料, 按照下列配方: TPI/PB-1质量比分别为100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, SA 2, ZnO 4, DM 2, S-80 0.8, RD 1称量样品。

混炼: 密炼参数为125℃, 50 r/min, 三角转子, 在密炼机中先加入PB-1软化1 min, 后加入TPI、RD, 控制混炼时间5 min。

动态硫化: 升温至155℃, 转速调整为30 r/min, 加入S/DM, 观察扭矩先升高后降低, 稳定1 min后停止, 整体动态硫化时间12 min左右。

薄通处理: 将共混胶转移至开炼机薄通1次, 下片备用。

模压成型: 趁热将胶料在硫化机中以160℃

的温度在 5 MPa 的压力下热压 5 min, 冷压 20 min 冷却至环境温度。将样品命名为 TPI-PB-X (X 为 PB-1 份数)。

1.2.2 表征与测试

采用平衡溶胀法测试硫化胶的表观交联密度, 取 20 mg 样品 (厚度 1 mm) 置于 20 mL 甲苯中, 在 30 °C 下溶胀 5 h 直至溶胀平衡, 重复实验, 误差均在 1% 以内。

采用 SEM 测定不同共混比 TPI/PB-1 两相结构, 130 °C 下用二甲苯刻蚀掉未交联的 PB-1 组分, 干燥 24 h, 表面喷金 90 s。

采用 WAXD 测试样品广角衍射曲线, 扫描角度 $\theta=0^\circ\sim 35^\circ$, 曝光时间为 180 s。

采用 DSC 测定 2 组分结晶熔融温度以及结晶度, 氮气氛围, 吹扫速率为 20 mL/min。以 10 °C/min 的升温速率从 25 °C 升温至 180 °C, 等温 10 min 消除热历史, 以 10 °C/min 的降温速率降温至 -100 °C, 等温 10 min, 然后以 10 °C/min 的升温速率升至 180 °C。

采用 DMA 测试形状记忆固定与回复率, 控制力模式, 升降温速率为 10 °C/min, 编程设计如下。

步骤 1: 升温至 130 °C, 等温 3 min 使结晶完全熔融, 记初始应变为 $\varepsilon_{O,unload}$ 。

步骤 2: 施加 0.15 MPa 的拉伸应力, 降温到 80 °C 等温 10 min, 记应变为 $\varepsilon_{A,load}$, 撤去应力等温 3 min, 记应变为 $\varepsilon_{A,unload}$ 。

步骤 3: 施加 0.45 MPa 的拉伸应力, 降温到 0 °C 等温 10 min, 记应变为 $\varepsilon_{B,load}$, 撤去应力等温 3 min, 记应变为 $\varepsilon_{B,unload}$ 。

步骤 4: 分别升温到 60、130 °C, 每个阶段等温 10 min。记应变分别为 ε_A' 、 ε_O' 。材料的形状记忆性能用形状固定率 R_f 及形变回复率 R_r 表征, 依照公式计算:

$$R_{f(X \rightarrow Y)} = \frac{\varepsilon_{Y,unload} - \varepsilon_{X,unload}}{\varepsilon_{Y,load} - \varepsilon_{X,unload}} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_{r(Y \rightarrow X)} = \frac{\varepsilon_{Y,unload} - \varepsilon_X'}{\varepsilon_{Y,unload} - \varepsilon_{X,unload}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, X 为 A 时, Y 为 B; X 为 O 时, Y 为 A。

表观形状记忆性能测试, 首先将样品放置在 130 °C 油浴等温 3 min, 此时为初始形状 O (85 mm 长条), 编辑第一临时形状 A 为 30 mm 的螺旋环, 迅速转移至 60 °C 的油浴等温 3 min 固定形状, 并编辑第二临时形状 B 为 10 mm 的螺旋环, 迅速转

移至 0 °C 冰水等温 3 min 固定形状, 回复过程为将编辑的 10 mm 环放置在 50 °C 中, 回复 2 min 为临时形状 A', 随后将其放置在 130 °C 的油浴锅中, 再次回复 2 min 为临时形状 O', 分别记录各临时形状与回复形状。

采用 DMA 测试动态力学性能, 温度扫描, 温度范围 -100~60 °C, 应力 0.1%, 频率 10 Hz, 3 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶动态硫化性能

首先探究了动态硫化过程中扭矩变化。如图 1 所示, 动态硫化曲线上扭矩出现 3 段明显变化, 分别为 1 min: TPI/PB-1 物料加入、5 min: S/DM 物料加入、10~15 min: 动态硫化过程。在 10~15 min 动态硫化过程扭矩增加较为明显, 表明动态硫化过程比较成功。

如表 1、图 1 所示, 随 PB-1 含量增加, 达到扭矩平稳时, 转矩差 M_2-M_1 逐渐降低, 这是因为体系中能够交联的 TPI 组分减少, 体系整体交联程度降低。同时, 随着 PB-1 份数增加, PB-1 相区尺寸增大, 趋向于成为连续相, 整体扭矩降低。在动态硫化期间, 在不同硫化时期两组分的黏度 η 存在差异, 如图 1(c) 所示, 硫化初期 $\eta\text{-TPI} < \eta\text{-PB}$, 过程中 $\eta\text{-PB}$ 逐渐减小, 在整体动态硫化过程中, $\eta\text{-TPI}$ 会逐渐增大, PB 会趋向于成为连续相, 导致转矩下降, 最终达到平衡。

如表 1 所示, 甲苯溶胀程度 m_2/m_1 随 PB 含量增加而逐渐减小, 体系中甲苯溶胀程度 m_2/m_1 相对误差 γ 保持在 0.03%~0.59%, 具有较高的可信度与均匀性。体系中 TPI/PB-1 结晶与 TPI 的硫黄交联组分均提供交联作用, PB-1 组分结晶能力强于 TPI 组分, 随 PB-1 含量增加, 体系物理结晶网络增强。硫黄用量不变时, 硫化组分 TPI 含量减小, 共混体系整体交联程度减小, TPI 相区的交联密度略有增加, 交联逐渐完善, 能为形状记忆提供足够回复率。

2.2 微观形貌表征

如图 2 所示, 采用 SEM 观测 TPI/PB-1 硫化胶的微观结构。采用二甲苯将体系中 PB-1 组分刻蚀, 观察刻蚀后的材料形貌。如图 2(a) 和 2(b) 所示, 加入 PB-1, 刻蚀后出现明显孔洞, 并随着 PB-1 含量增加, 孔洞数量增加。PB-1 呈现不规则、多边形相结构, 整体分布均匀, 表明在动态硫化过程

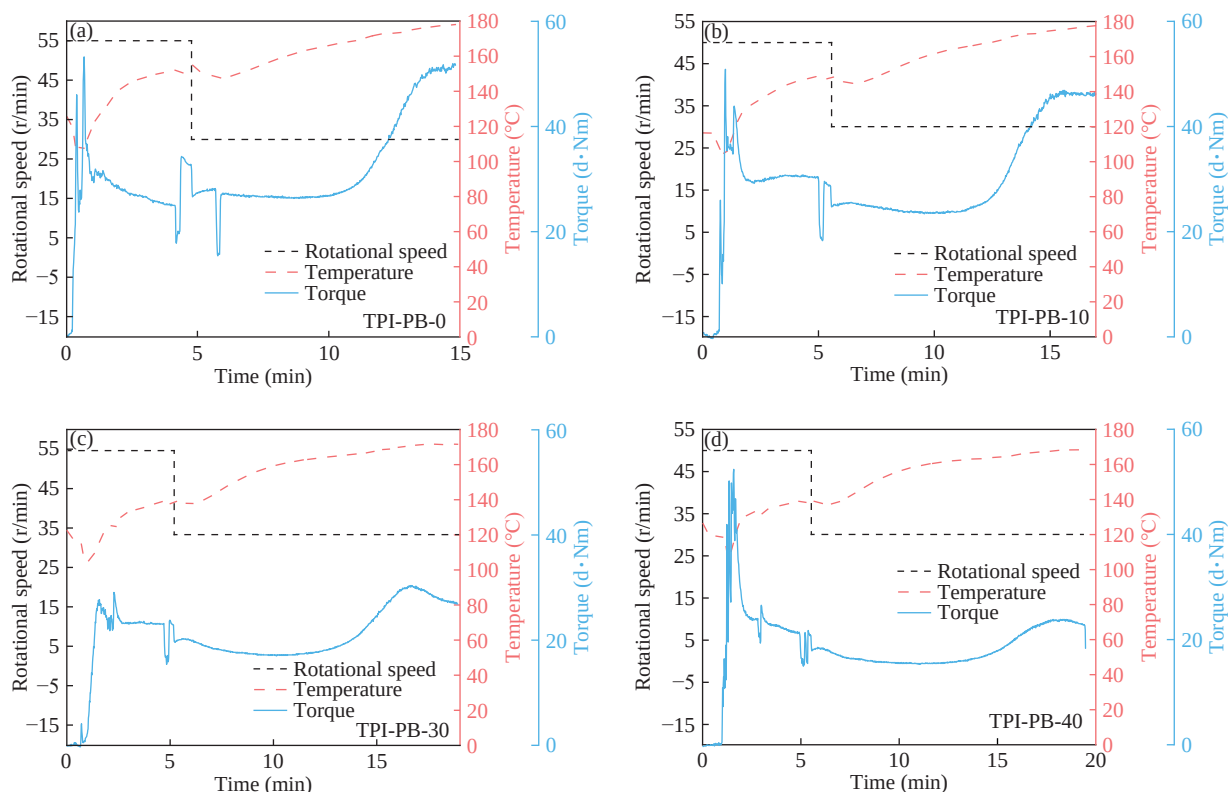


图1 动态硫化曲线: (a) TPI-PB-0, (b) TPI-PB-10, (c) TPI-PB-30, (d) TPI-PB-40

Figure 1 Dynamic vulcanization curves: (a) TPI-PB-0, (b) TPI-PB-10, (c) TPI-PB-30, (d) TPI-PB-40

表1 TPI-PB-X 混炼胶动态硫化特性数据与交联密度

Table 1 Dynamic vulcanization characteristics and cross-linking density of TPI-PB-X rubber

	M_1^a (d·Nm)	M_2^b (d·Nm)	M_2-M_1 (d·Nm)	ρ (g/cm ³)	m_2/m_1	γ^c (%)
TPI-PB-0	14.90	48.44	33.54	0.972	4.83	0.59
TPI-PB-10	23.77	46.73	22.96	0.969	3.94	0.63
TPI-PB-20	19.29	35.19	15.9	0.969	2.91	0.23
TPI-PB-30	17.14	26.92	9.78	0.964	2.66	0.21
TPI-PB-40	15.20	22.65	7.45	0.962	2.21	0.03
TPI-PB-50	16.32	19.09	2.77	0.951	2.03	0.32

^a M_1 , torque before vulcanization; ^b M_2 , torque after vulcanization; ^c γ , relative error of m_2/m_1

中剪切作用较均匀。如图1(a)所示, 纯TPI组分表面较粗糙, 如图1(b)和1(c)所示, 加入PB-1后刻蚀孔洞具有较清晰边缘, 两相界面处作用力较弱。

PB-1相区尺寸为亚 μm 级别, 如图2(b)和2(c)所示, 在PB-1加入份数为10/20份时, PB-1呈现分散的圆形形态, 直径约为1~3 μm , 在TPI基体中呈现“岛相结构”。随着PB-1份数增加, PB-1相区逐渐增大并趋向于成为连续的相态, PB-1相区宽度保持在1~3 μm 之间。如图2(d)所示, 在加入30份PB-1时, PB-1聚集成为连续相态, TPI/PB-1

形成“双连续”结构, 如图2(e)和2(f)所示, 在加入40、50份PB-1时, TPI/PB-1体系呈现出更加显著且复杂的“双连续”结构, 如图2(f)所示, 加入50份PB-1时, TPI相区呈现出进一步细化的趋势。PB-1连续相的形成能够有效缓解应力集中, 能够有效促进PB-1的结晶, 对于材料的力学、形状记忆性能具有重要意义。

2.3 结晶结构表征

共混材料的结晶结构直接影响热响应材料的形状记忆性能, 结晶与熔化行为决定了形状记忆的固定与回复温度。采用DSC测试共混结晶结构, 如表2、图3所示, TPI与PB-1 2组分结晶-熔融温度差距大于50 $^{\circ}\text{C}$ 。随着PB-1的含量增多, TPI的熔融温度、结晶温度和结晶度均降低, 表明PB-1在一定程度上阻碍TPI结晶, 使其结晶程度和结晶规整性降低。随着PB-1份数增加, TPI相的硫黄交联网络对于TPI结晶性能也产生影响, 交联程度的增加会降低TPI结晶性能。如图2所示, PB-1的熔融温度、结晶温度与结晶度在加入30份PB-1时明显提高, 这是因为PB-1成为连续相后, PB-1结晶能力提高, 共混相态结构的转变对结晶性能影响显著。

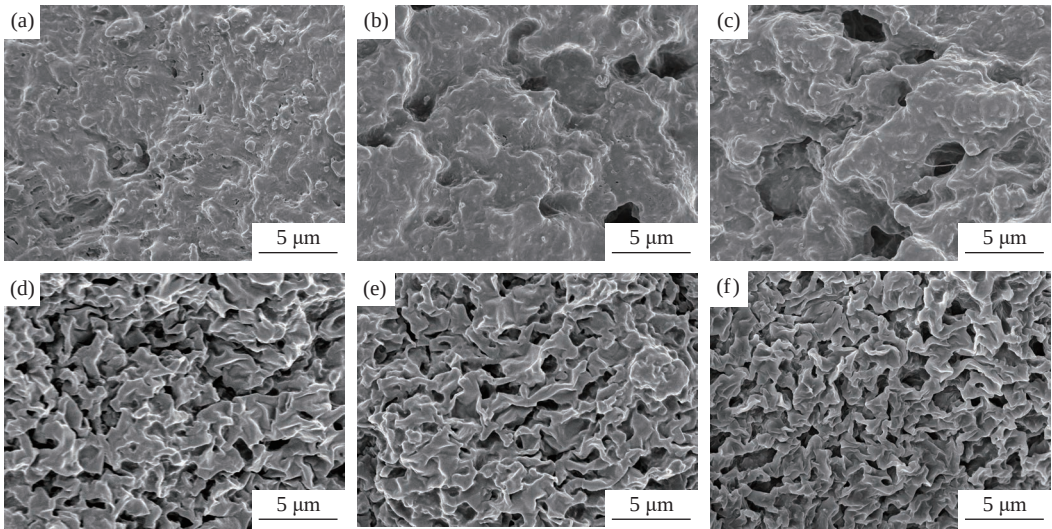


图2 TPI-PB-X硫化胶刻蚀PB-1后SEM图: (a) TPI-PB-0, (b) TPI-PB-10, (c) TPI-PB-20, (d) TPI-PB-30, (e) TPI-PB-40, (f) TPI-PB-50

Figure 2 SEM images of TPI-PB-X vulcanized rubber after etching PB-1: (a) TPI-PB-0, (b) TPI-PB-10, (c) TPI-PB-20, (d) TPI-PB-30, (e) TPI-PB-40, (f) TPI-PB-50

表2 TPI-PB-X 结晶结构DSC数据汇总图

Table 2 Summary of DSC data for the crystalline structure of TPI-PB-X

Run	First heating				Cooling		Second heating			
	T_{m-TPI}^a (°C)	X_{c-TPI}^b (%)	T_{m-PB-I} (°C)	X_{c-PB-I} (%)	T_{c-TPI}^c (°C)	$T_{c-PB-II}$ (°C)	T_{m-TPI} (°C)	X_{c-TPI} (%)	$T_{m-PB-II}$ (°C)	$X_{c-PB-II}$ (%)
TPI-PB-0	53.66	29	—	—	20.27	—	52.03	29.16	—	—
TPI-PB-10	54.28	29.34	125.78	31.13	17.6	62.57	51.86	28.19	113.82	33.87
TPI-PB-20	56.32	28.47	127.26	31.91	17.4	66.41	50.73	26.96	114.16	33.39
TPI-PB-30	56.17	28.36	128.4	38.46	17.05	82.8	50.57	28.01	115.64	41.45
TPI-PB-40	54.16	25.73	128.65	39.18	15.38	82.72	47.4	25.94	114.42	39.76
TPI-PB-50	53.2	24.25	130.77	38.84	13.2	84.58	38.6	26.69	114.75	42.9

^a T_m , melting temperature; ^b X_c , crystallinity; ^c T_c , crystalline temperature. The standard enthalpy of TPI is 144 J/g, while the values for PB-1 crystal form II and crystal form I are 62 and 141 J/g, respectively. The first heating step calculates the crystallinity of PB-I, and the second heating step calculates the crystallinity of PB-II

对材料进行WAXD表征,探究共混体系中TPI和PB-1多晶型结构。如图2(d)所示,TPI和PB-1均表现出明显的结晶衍射峰,其中 $2\theta=9.9^\circ$ 的衍射峰为PB-1的晶型I(110)衍射峰, $2\theta=11.9^\circ$ 的衍射峰为PB-1的晶型II(200)衍射峰。TPI- α 晶型在 $2\theta=17.5^\circ$ 存在明显衍射峰,TPI- β 晶型在 $2\theta=18.6^\circ$ 存在明显衍射峰。共混物中PB-1以晶型I为主,TPI以 α 晶型为主。共混后TPI衍射峰位置与纯组分TPI没有偏差,由此可得TPI和PB-1为独立结晶,没有出现共结晶。TPI与PB-1较大的熔融温度差距与独立结晶行为可为设计三重形状记忆性能奠定基础。

2.4 形状记忆性能表征

采用DMA对硫化后共混材料的形状记忆

性能固定率与回复率进行测试。如图4、表3所示,材料展示出优异的三重形状记忆性能。结合DSC,确定中间温度为60 °C,设置升温时触发温度为60 °C和130 °C,降温时固定温度为60 °C和0 °C。如表3所示, $R_{f(O\rightarrow A)}$ 为130 °C $\rightarrow$ 60 °C时PB-1结晶物理网络固定临时形状A时的固定率; $R_{f(A\rightarrow B)}$ 为60 °C $\rightarrow$ 0 °C时TPI结晶物理网络固定临时形状B时的固定率; $R_{r(B\rightarrow A)}$ 为0 °C $\rightarrow$ 60 °C时,TPI熔融,TPI化学交联网络熵弹性提供的回复率; $R_{r(A'\rightarrow O)}$ 为60 °C $\rightarrow$ 130 °C时TPI化学交联网络熵弹性提供的回复率; ϵ_{max} 是临时形状的最大形变量,表征临时形状的形变程度。

随着PB-1用量增加,由PB-1提供结晶物理交联固定 $R_{f(O\rightarrow A)}$ 不断提高, $R_{f(O\rightarrow A)}$ 在加入30份PB-1

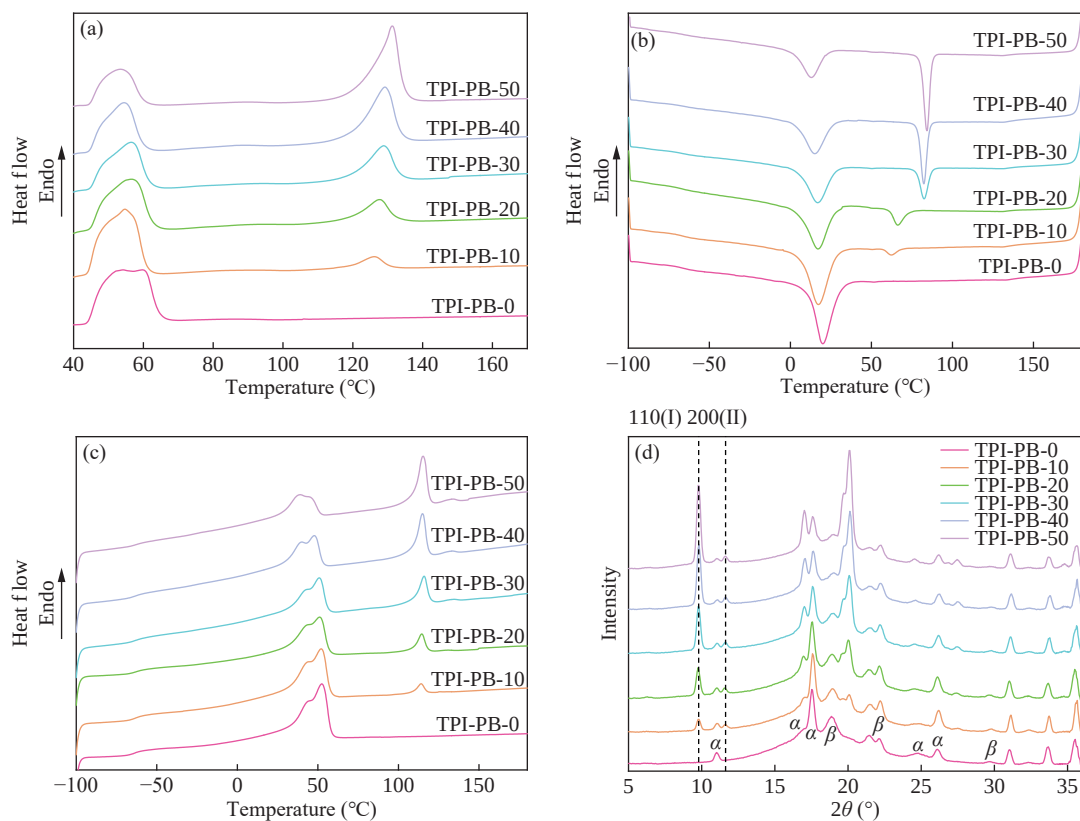


图3 TPI-PB-X结晶结构表征:(a) DSC一次升温曲线;(b) DSC降温结晶曲线;(c) DSC二次升温曲线;(d) WAXD表征

Figure 3 Crystal structure characterization of TPI-PB-X: (a) DSC primary heating curves; (b) DSC cooling crystallization curves; (c) DSC secondary heating curves; (d) WAXD characterization

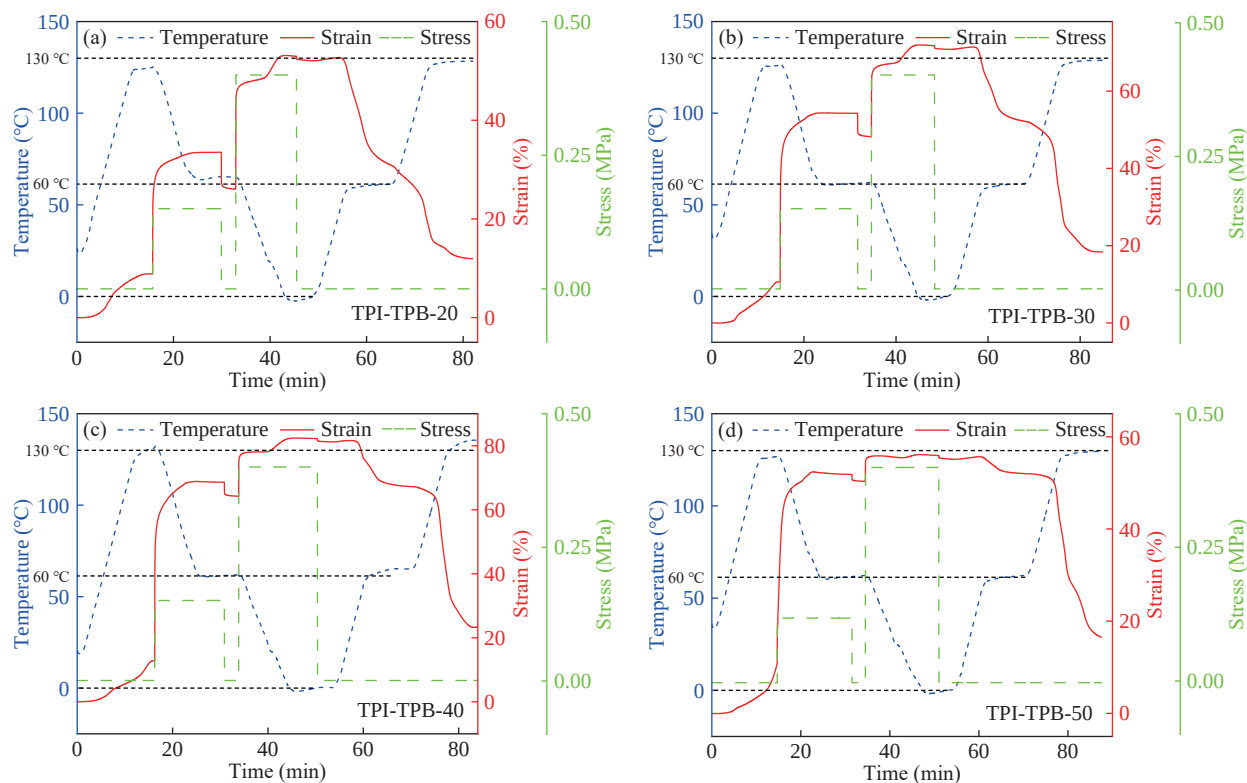


图4 TPI-PB-X形状记忆性能:(a) TPI-PB-20, (b) TPI-PB-30, (c) TPI-PB-40, (d) TPI-PB-50

Figure 4 Shape memory properties of TPI-PB-X: (a) TPI-PB-20, (b) TPI-PB-30, (c) TPI-PB-40, (d) TPI-PB-50

表3 三重形状记忆固定率、回复率与应变最大值

Table 3 Triple shape memory fixity, recovery and maximum strain

Sample	$R_f(O \rightarrow A)$ (%)	$R_f(A \rightarrow B)$ (%)	$R_r(B \rightarrow A')$ (%)	$R_r(A' \rightarrow O')$ (%)	$\epsilon_{\max}$ (%)
TPI-PB-20	73.3	96.0	77.9	78.2	52.13
TPI-PB-30	86.2	95.4	74.0	79.4	70.89
TPI-PB-40	91.9	94.4	72.6	79.6	81.06
TPI-PB-50	95.3	86.9	65.5	86.9	55.11

时,即PB-1成为连续相时出现较高提升。TPI结晶固定 $R_{f(A \rightarrow B)}$ 加入50份PB-1时降低明显,PB-1对TPI结晶有一定阻碍,同时PB的较大尺寸的连续相,不利于TPI结晶固定第二临时形状;体系中提供回复力的为TPI化学交联网络,物理结晶网络熔融使得体系中熵弹性释放出来,TPI化学交联网络使材料形状回复。当PB-1增加到50份时,体系的 $R_{r(B \rightarrow A')}$ 略有下降,整体 $R_{r(B \rightarrow A')}$ 与 $R_{r(A' \rightarrow O')}$ 都保持较高水平,即体系化学交联网络适中,能够提供足够的熵弹性;在30/40份PB-1时, $\epsilon_{\max}$ 形变量较大,具有较高的临时形状编辑能力。

如图5所示,为了更加直观地表现TPI/PB-X

的形状记忆过程,设计了表观形状记忆测试,设计初始形状为长条形Shape O,第一临时形状为粗圆环状Shape A,第二临时形状为细螺旋状Shape B,Shape A'是Shape A的回复形状,Shape O'是Shape O回复形状。实验结果与表3呈现的DMA数据吻合,可以看到,材料整体形状记忆性能表现较好。材料临时形状A和临时形状B都能得到良好的固定,60℃发生第一临时形状的回复,材料发生一定程度展开。PB-1份数为20份时,在130℃回复形状O'与初始形状O有一定差异,30份以上时形状O'与初始形状O一致,说明30份以上时PB-1连续相的形成,可以赋予材料良好的耐热性和形状记忆性能。

图6为TPI-PB-30材料形状记忆模型图,在加入30份PB-1时,TPI/PB-1为2项互锁结构,体系中存在TPI、PB-1结晶区及TPI化学交联点。130℃时,TPI、PB-1晶区熔融,初始形状为长条形Shape O;应力作用下编辑形状并降温至60℃,PB-1生成结晶交联网络,固定形状为第一临时形状粗圆环状Shape A;更大应力作用下编辑形状并降温至0℃,使得TPI物理结晶交联固定形状为

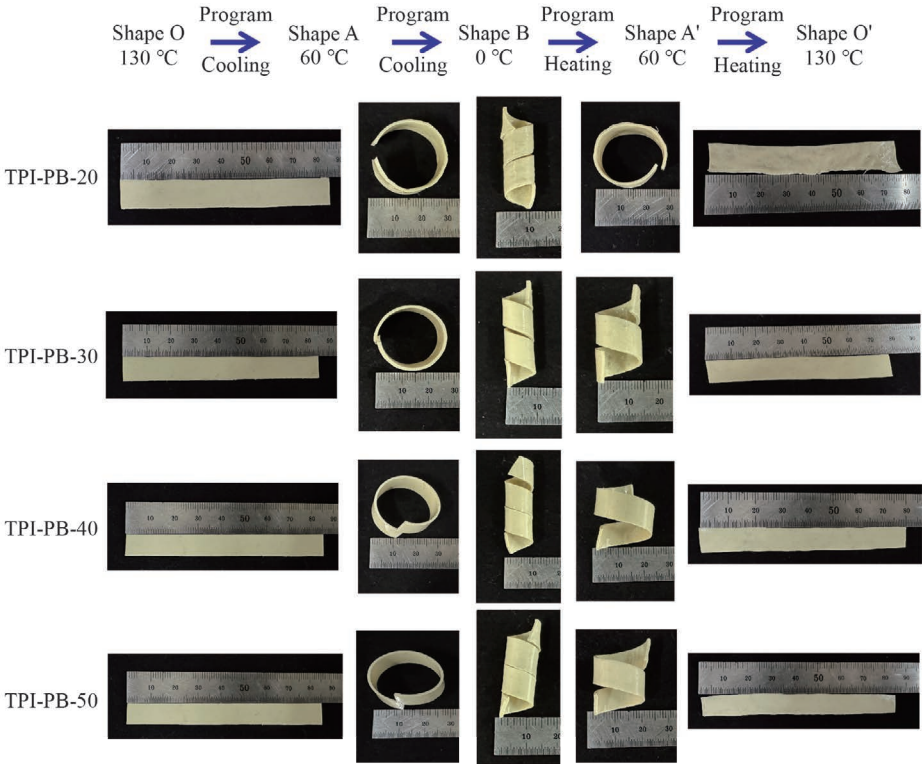


图5 TPI-PB-X表观形状记忆性能:(O→A,A→B)固定过程等温3 min,(B→A',A'→O')回复过程等温2 min

Figure 5 The apparent shape memory properties of TPI-PB-X: The fixation process, (O→A, A→B) isothermal for 3 min, and the recovery process (B→A', A'→O') isothermal for 2 min

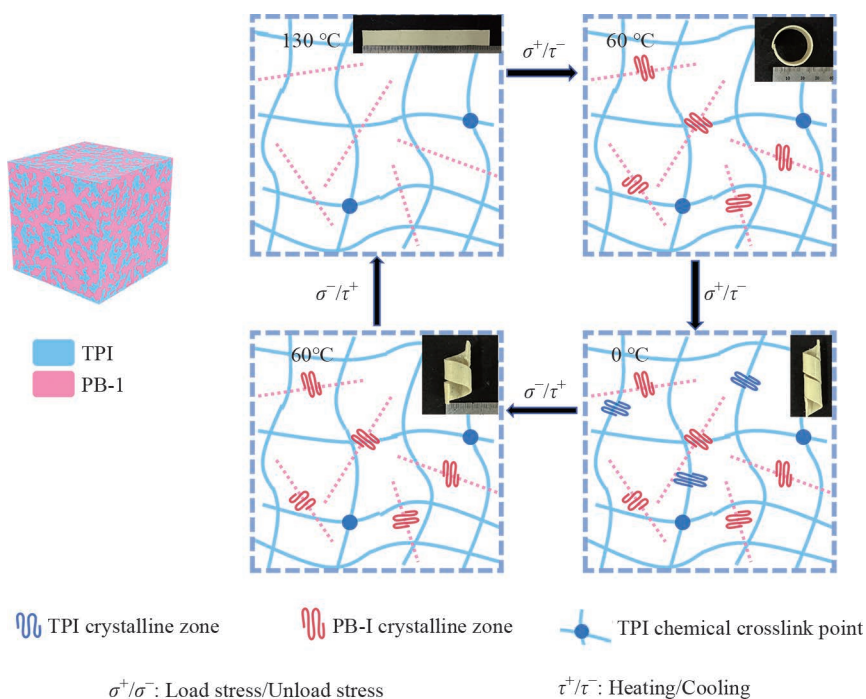


图6 TPI-PB-X形状记忆模型图(以TPI-PB-30为例)

Figure 6 Shape memory diagram of TPI-PB-X (example: TPI-PB-30)

第二临时形状细螺旋状 Shape B; 升温状态下升温至 60 °C, TPI 结晶熔融, 熵增趋势使得在 TPI 化学交联作用力下回复至第一临时形状粗圆环 Shape A', 同时熔融热膨胀也对材料回复起一定作用。升温至 130 °C, PB-1 物理交联熔融, TPI 化学交联网络与熔融热膨胀使得形状回到 Shape O'。PB-1 连续相的相态机构, 两相的物理结晶网络与 TPI 的硫化交联网络共同作用, 使得共混体系具有优异的三重形状记忆性能, 在高温柔性材料、传感器等领域展现出广泛的应用前景。

2.5 力学性能表征

如表4、图7所示, 对共混材料的动态力学性能进行分析。共混后2组分玻璃化转变温度几乎不变, 近乎不相容, 两相界面处作用力较弱。随

表4 TPI/PB-X 2组分 T_g 及储能模量汇总Table 4 Summary of T_g and storage modulus of TPI/PB-X

	T_{g-TPI} (°C)	T_{g-PB} (°C)	Storage modulus @ -75 °C (MPa)
TPI-PB-0	-55.2	-11.9	29300
TPI-PB-10	-54.5	-11.9	31100
TPI-PB-20	-54.2	-10.3	26000
TPI-PB-30	-53.6	-9.3	17400
TPI-PB-40	-57.4	-7.04	29900
TPI-PB-50	-57.7	-7.23	35700

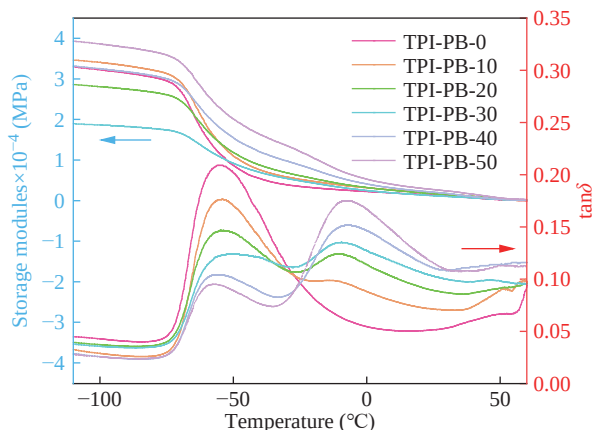


图7 TPI-PB-X的DMA动态力学性能

Figure 7 DMA dynamic mechanical properties of TPI-PB-X

着PB-1份数增加, 共混材料的储能模量先减小后增大, 这是因为PB-1分子链插入TPI网络中会削弱TPI链间作用力, 会使网络缠结减弱导致模量的下降。但是, 当PB-1份数加到30份时, PB-1物理结晶网络增强, 网络间作用纠缠增大, 导致体系模量上升, 这对材料力学性能起到了积极作用。

3 结论

采用动态硫化的方法制备了一系列TPI/PB-1形状记忆材料, 通过PB-1份数调控体系的聚集态结构与交联结构, 体系中TPI的化学交联网络与

TPI、PB-1 结晶网络共同作用,影响材料的形状记忆性能。共混材料中 TPI、PB-1 独立结晶且两组分熔融结晶温度差距较大,为三重形状记忆效应提供了结构基础。加入 30 份 PB-1 可以制备双连相续结构材料,显著提高共混材料的 $R_{f(O \rightarrow A)}$ 与 $R_{f(A \rightarrow B)}$, 回复至形状 O' 性能表现较好,为材料提供可靠的形状记忆能力与耐热能力。本研究为 TPI 基多重响应材料提供新思路,可拓展其在高温柔性材料、传感器等方面的应用。未来研究可聚焦于增强界面作用或纳米填料增强,以平衡力学性能与智能响应特性。

参考文献

- 1 Mu, T.; Liu, L. W.; Lan, X.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. Shape memory polymers for composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 160, 169–198.
- 2 Hu, J. L.; Zhu, Y.; Huang, H. H.; Lu, J. Recent advances in shape-memory polymers: structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(12), 1720–1763.
- 3 Kong, Q. M.; Tan, Y.; Zhang, H. Y.; Zhu, T. Y.; Li, Y. T.; Xing, Y. Z.; Wang, X. Mimosa-inspired body temperature-responsive shape memory polymer networks: high energy densities and multi-recyclability. *Adv. Sci.*, **2024**, 11(39), 2407596.
- 4 顾书英, 刘玲玲, 高俊峰. 纳米复合形状记忆聚合物. *高分子通报*, **2014**, (9), 1–9.
- 5 Janipour Shahroudkolaei, M.; Mredha, M. T. I.; Chuang, K. C.; Jeon, I. Hofmeister-effect-driven hybrid glycerogels for perfect wide-temperature shape fixity and shape recovery in soft robotics applications. *Small*, **2024**, 20(38), 2400567.
- 6 Xue, J. Y.; Ge, Y. H.; Liu, Z. T.; Liu, Z. W.; Jiang, J. Q.; Li, G. Photoprogrammable moisture-responsive actuation of a shape memory polymer film. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(8), 10836–10843.
- 7 Wang, L.; Zhang, F. H.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. Shape memory polymer fibers: materials, structures, and applications. *Adv. Fiber Mater.*, **2022**, 4(1), 5–23.
- 8 Buckley, P. R.; McKinley, G. H.; Wilson, T. S.; Small, W.; Benett, W. J.; Bearinger, J. P.; McElfresh, M. W.; Maitland, D. J. Inductively heated shape memory polymer for the magnetic actuation of medical devices. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **2006**, 53(10), 2075–2083.
- 9 王天娇, 李丽英, 汪东, 柯红军, 许晓洲, 王国勇. 光响应形状记忆聚合物的研究进展. *化工新型材料*, **2023**, 51(6), 235–240.
- 10 杨增辉; 张耀明; 张新瑞; 王廷梅; 王齐华. 高温形状记忆聚合物研究进展. *功能高分子学报*, **2022**, 35(4), 314–327.
- 11 Zhang, J.; Xu, M. K.; Zhang, N.; Tao, L. M.; Shao, M. C.; Wang, T. M.; Yang, Z. H.; Wang, Q. H.; Zhang, Y. M. Exploring the adaptability of 4D printed shape memory polymer featuring dynamic covalent bonds. *Small*, **2024**, 20(49), 2406358.
- 12 郑宇, 李颖, 沈佳斌, 郭少云. 结晶行为对无定型/结晶聚合物共混体系形状记忆性能影响的研究进展. *高分子通报*, **2015**, (2), 10–17.
- 13 Jerusalem, R. D. L.; Maricanov, M.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C. Cross-linked shape memory polymer blends with tunable heating rate sensitivity. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(2), 932–937.
- 14 方庆红. 杜仲胶的基础与应用研究进展. *橡胶工业*, **2023**, 70(9), 686–702.
- 15 宋景社, 黄宝琛, 范汝良, 姚薇, 周瑞圣, 史显忠. 反式-1,4-聚异戊二烯硫化胶及其共混硫化胶的研究. *橡胶工业*, **1997**, (4), 17–21.
- 16 邵建铭, 仇超, 董侠, 王笃金. 反式-1,4-聚异戊二烯(杜仲胶)改性方法与形状记忆应用进展. *高分子学报*, **2025**, 56(5), 734–753.
- 17 Qi, X.; Zhang, J. C.; Zhang, L. Q.; Yue, D. M. Bio-based, robust, shape memory, self-healing and recyclable elastomers based on a semi-interpenetrating dynamic network. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(45), 25399–25407.
- 18 Wang, S.; Yu, Z. H.; Wang, S. J.; Wang, R. G.; He, A. H. Strategy for improving high-temperature properties of polyisoprene vulcanizates by addition of polymorphic TBIR. *Polymer*, **2024**, 313, 127685.
- 19 Zhao, J. J.; Wang, W. H.; Liu, C. G.; He, A. H. Investigation into the flame retardant composite of natural rubber modified by crystalline *trans*-1,4-poly(butadiene-co-isoprene) block copolymer (TBIR). *Polym. Degrad. Stab.*, **2025**, 239, 111409.
- 20 Wang, H.; Wang, R. G.; Ma, Y. S.; Luan, B.; He, A. H. The influence of *trans*-1,4-poly(butadiene-co-isoprene) copolymer rubbers (TBIR) with different molecular weights on the NR/TBIR blends. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37(10), 966–973.
- 21 Niu, Q. T.; Zou, C.; Liu, X. Y.; Wang, R. G.; He, A. H. Isothermal crystallization fractionation and fraction characterization of *trans*-1,4-poly(isoprene-co-butadiene). *Polymer*, **2017**, 109, 197–204.
- 22 Qi, X.; Pan, C. L.; Zhang, L. Q.; Yue, D. M. Bio-based, self-healing, recyclable, reconfigurable multifunctional polymers with both one-way and two-way shape memory properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(2), 3497–3506.

- 23 Tian, M.; Gao, W. S.; Hu, J.; Xu, X. W.; Ning, N. Y.; Yu, B.; Zhang, L. Q. Multidirectional triple-shape-memory polymer by tunable cross-linking and crystallization. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(5), 6426–6435.
- 24 Zhang, W. Z.; Zou, C. L.; Pan, Q. Z.; Hu, G. X.; Shi, H. H.; Zhang, Y.; He, X. Y.; He, Y. H.; Zhang, X. C. A triple shape memory material of trans-polyisoprene/polycaprolactone with customizable response temperature controlled by crosslinking density. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(33), 2400245.
- 25 Tsukada, G.; Tokuda, M.; Torii, M. Temperature triggered shape memory effect of transpolyisoprene-based polymer. *J. Endod.*, **2014**, 40(10), 1658–1662.
- 26 Kang, H. L.; Cui, Y.; Li, X.; Hu, J. M.; Ni, H.; Li, D. H.; Li, L.; Fang, Q. H.; Zhang, J. C. Biobased and biodegradable shape memory polymers of eucommia ulmoides gum and polycaprolactone via dynamic vulcanization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2024**, 63(25), 11218–11229.
- 27 Kang, H. L.; Gong, M.; Xu, M. Z.; Wang, H. Y.; Li, Y. S.; Fang, Q. H.; Zhang, L. Q. Fabricated biobased eucommia ulmoides gum/polyolefin elastomer thermoplastic vulcanizates into a shape memory material. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58(16), 6375–6384.
- 28 Wang, Y.; Xia, L.; Xin, Z. X. Triple shape memory effect of foamed natural *Eucommia ulmoides* gum/high-density polyethylene composites. *Polym. Adv. Technol.*, **2018**, 29(1), 190–197.
- 29 Zhang, T.; Ma, R. Z.; Xu, H. H.; Xue, C. H.; Liang, Y. R. Research on shape memory performance of TPI/PE composite materials. *Polym. Bull.*, **2025**, 82(10), 4649–4665.
- 30 Ma, Y. P.; Liu, C. G.; Nie, H. R.; He, A. H. Accelerated phase transition of polybutene-1 in polybutene-1/polypropylene blends induced by poly((butene-1)-block-propylene) copolymers. *Macromolecules*, **2024**, 57(23), 11130–11140.
- 31 Xu, Y.; Ma, Y. P.; Liu, C. G.; Men, Y. F.; He, A. H. Crystallization of forms I' and form II of polybutene-1 in stretched polypropylene/polybutene-1 blends. *Polymer*, **2019**, 182, 121817.
- 32 Meng, X. Y.; Ma, H. F.; Ma, Y. P.; Liu, C. G.; He, A. H. Shape memory polybutene-1 alloy with superior high-temperature resistances to creep and raw petroleum. *Polymer*, **2025**, 324, 128266.