

形状记忆聚氨酯研究进展

湛建阶, 陈朝辉, 盘毅

(国防科技大学航天与材料工程学院, 长沙 410073)

摘要:对形状记忆聚合物(主要以聚氨酯为例)的总体研究概况、合成方法、表征手段、数学模型等方面进行了综述。

关键词:形状记忆; 聚氨酯; 进展

1 形状记忆聚合物国内外研究概况

形状记忆聚合物(Shape Memory Polymer, SMP)的发现甚至比形状记忆合金还早,它是智能结构中最先应用的一种驱动元件。1948年日本 Nipponzeon 公司生产了一种以 Polynorborene 为基体的聚合物材料,它的玻璃化转变温度 $T_g = 35 \sim 40^\circ\text{C}$,有一定的形状记忆效应(Shape Memory Effect, SME),但其加工很困难。20世纪50年代末,Charlesby 和 Duhe^[1]首次发现经辐射交链的聚乙烯有记忆效应。1981年, Ota^[2]则发现交联聚乙烯在高能辐射作用下,具有形状记忆效应。1987年日本 Kuraray 公司研制出以 trans-isopolypreme 为基体的玻璃化转变温度 $T_g = 67^\circ\text{C}$ 的 SMP^[3],但加工仍较困难。1988年,日本的一些公司又研制出以 Styrene-Butadiene 为基体,玻璃化转变温度 $T_g = 60 \sim 90^\circ\text{C}$ 的 SMP^[4]。1984年法国煤化学(C·D·F Chimie)公司则开发出了聚降冰片烯 SMP^[5]。而加工性能最好的当数 1988年以后出现的以聚氨酯为基体的热塑性 SMP^[6~8],它的玻璃化转变温度 $T_g = -30 \sim 70^\circ\text{C}$,其应变可达 500%,并且通过加热可以复原,从玻璃态到橡胶态,弹性模量变化可达 500 倍以上。我国开展形状记忆聚合物材料研究的单位有:中科院化学研究所、清华大学、北京大学智能材料研究中心、天津大学材料研究中心、南京大学、上海交通大学、西北工业大学、北京化工大学、湖南大学、武汉工业大学等十几所大学或研究机构,并取得了可喜成绩^[9~12]。

目前已推出的形状记忆聚合物的品种主要有以上提到的聚降冰片烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(PBS)、交联聚乙烯(PE)以及聚氨酯(PU)。此外,已发现的 SMP 还有^[13~19]:聚乙烯醇缩醛凝胶、反式聚异戊二烯(TPI)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、聚己内酯(PCL)、聚酰胺、聚氟代烯烃及聚氨酯系聚合物合金等。其中,形状记忆聚氨酯的原料来源广、配方可调性大、性能选择范围宽,能够满足很多场合的要求,且兼具聚氨酯材料出众的机械性能和形状记忆功能,日益受到材料科学工作者的青睐,对其研究和开发也最为活跃^[20~23]。

2 形状记忆聚氨酯(SMPU)的研究进展

日本三菱重工公司(Mitsubishi)首先开发出的 SMPU,是由聚四亚甲基醚二醇(PTMG)、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和链增长剂三种单体原料聚合而成的^[24],它是含有部分结晶态的线形聚合物。该聚合物以软段即非结晶部分作可逆相,硬段即结晶部分作物理交联点(固定相),软段的 T_g 即是形状恢复温度($-30 \sim 70^\circ\text{C}$)。通过原料的选择和原料配比调节 T_g ,可得到不同响应温度的形状记忆聚氨酯,现已制得 T_g 分别为 25°C 、 35°C 、 45°C 和 55°C 的形状记忆聚氨酯^[25]。该公司还进一步开发了综合性能优异的形状记忆聚氨酯,室温模量与高弹模量比值可达到 200,甚至更大,与通常的形状记忆高分子材料相比,具有极高的湿热稳定性与减震性能,且 $\tan \delta$ 很大,在 47°C 时 $\tan \delta$ 趋于 1^[26]。日本三洋化成公司^[27]则开发了一

作者简介:湛建阶(1966-),男,博士,副教授,主要从事有机高分子研究。

类液态聚氨酯 SMPU 产品,分为热塑性和热固性,制成的制品将其变形后,加热至 40~90℃,即可恢复到原来的形状。

韩国学者 Han 等^[28]在聚氨酯体系中引入结晶性软段聚己内酯,得到热致性 SMPU 材料,这种材料具有很大的可恢复应变和较高的恢复速率,而且其形状记忆行为与体系的化学组成、软段的结晶性、相态结构等有着密切的关系。Byung 等^[29]以羟基封端的聚己内酯为软段、甲苯二异氰酸酯-1,4-丁二醇为硬段合成出形状记忆聚氨酯,并研究了软段相对分子质量、软段含量等因素对形状记忆聚氨酯力学性能的影响。

我国的李凤奎等^[30]以 PCL 为软段、二异氰酸酯(TDI)、BDO 为硬段,采用溶液聚合的方法合成了具有形状记忆功能的线形多嵌段聚氨酯,利用 DSC、DMTA、WAXD 等测试手段对体系的结晶性、微相分离行为进行了研究。喻春红等^[31]采用聚己二酸乙丙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己内酯和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯为原料,以丙三醇为交联剂合成了一系列低度交联的聚氨酯,讨论了组成、配比等对性能的影响,比较了它们和线形聚氨酯在性能上的差别。于明昕等^[32]以 MDI、双酚 A 环氧丙烷加成物和 1,4-丁二醇为原料,以甲苯为溶剂由两步溶液聚合法制备了一种新型聚氨酯形状记忆材料,其玻璃化转变温度在 75~90℃之间。该聚合物试样在 100℃的记忆形状恢复时间不超过 10s。严冰等^[33]以 2,4-TDI、PBAG 和 1,4-BDO 为原料合成了具有软段高度集中和硬段微区的形状记忆聚氨酯,其后还进行了离子型形状记忆聚氨酯的合成和性能表征^[34]。陈少军等^[35]用 PHBA、4,4-MDI、和 1,4-BDO 制备了形状记忆聚氨酯,着重讨论了材料的回复性能。

其它研究情况可参考关于形状记忆聚合物的研究进展的综述:张欢琴^[36]、胡金莲^[37]、杜宗罡^[38]、肖建华^[39]、曾跃民^[40]、严冰^[41]、白子文^[42]、马志鹏^[43]、王诗任等^[59]十数位有这方面的文章发表。

日本的石田正雄和我国的曾跃民等^[44~46]对形状记忆效应的原理进行了研究,一般性的共识有:热致性嵌段聚合物 SMPU,由记忆起始形状的固定相和随温度变化可逆地固化和软化的可逆相组成。固定相是由氨基甲酸酯组成的硬段,可分为物理交联结构或化学交联结构;可逆相是由线形聚酯或聚醚构成的软段,为物理交联结构。软、硬段的聚集状态、热行为不同:软段部分结晶,而其熔点和玻璃化温度较低;硬段链间存在氢键,其玻璃化温度较高。这种软段和硬段分子结构的异同性,导致聚合物分子间产生微相分离,由于两相间的 T_g 差,使大分子聚集体在一定温度下具有形状记忆功能。

从记忆机理可以知道,对 SMPU 的结构设计需要基于以下几点:保证软硬段充分地相分离,以便获得好的记忆效果;其物理交联作用的硬段含量要适当,使得聚合物在高弹态时有一定的强度并承受一定的形变而不滑移和断裂;软段有一定的临界相对分子质量,且软段的 T_g 或熔点较高,在室温时能冻结拉伸形变。

2.3 SMPU 的合成^[47~50]

2.3.1 SMPU 合成材料 SMPU 是由二异氰酸酯和端羟基聚酯或聚醚及小分子二元醇进行聚合所形成的共聚物。

合成 SMPU 的异氰酸酯主要有芳香族的二异氰酸酯:例如,2,4-甲苯二异氰酸酯(TPI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、多苯基甲烷多异氰酸酯(PAPI)和脂肪族的二异氰酸酯等;

聚醚、聚酯二醇主要考虑端羟基聚乙二醇(PEG)、聚丁二醇(PTMEG)、聚己二醇(PHG)、聚己二酸丁二醇酯(PHBA)、聚己二酸己二醇酯(PHDEG)、聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)等;

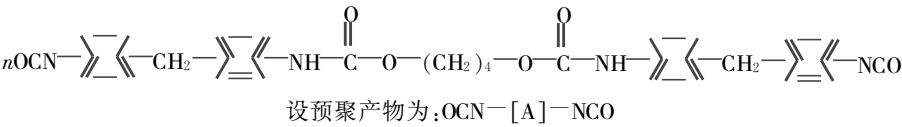
扩链剂多为小分子二元醇:如 1,4-丁二醇(BDO)、乙二醇(EG)、丙三醇(PG)等。

2.3.2 SMPU 合成反应 在化学本质上,SMPU 与普通 PU 的合成方法并无显著区别,所用原料基本相同。反应原理以溶液预聚法为例来说明,一般认为它是两步法,实际可分解成如下形式:

(1) 预聚反应

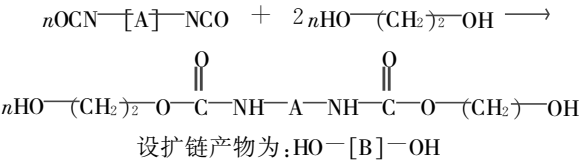
以 4,4'-MDI 与 PTMEG 的反应为例来说明:



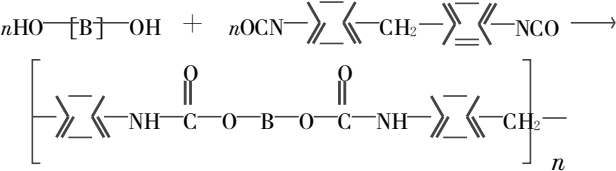


(2) 扩链反应

预聚产物 $\text{OCN}-[\text{A}]-\text{NCO}$ 与 EG 反应:



(3) 聚合反应



2.3.3 SMPU 合成方法 SMPU 的合成有本体熔融聚合与溶液聚合两种方法。熔融聚合的特点是反应速度极快,易爆聚,形成的聚合物粘度大,不利于后续工艺的进行;溶液聚合通常采用溶液预聚法(两步法)来完成合成,溶液预聚法的反应比较平稳,容易控制,所得产品结构规整,可以预测聚合物 SMPU 的记忆性能、力学性能和加工性能应该较好。

采用的具体方法为:在溶剂[如甲苯、二甲亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)或甲基异丁基甲酮(MIBK)等极性溶剂]中,让聚合多元醇和二异氰酸酯预先反应生成端氰酸酯基预聚体,然后再进行扩链,聚合等步骤就生成 PU。

3 SMPU 形状记忆聚合物材料性能表征的研究内容

形状记忆聚合物材料性能主要有:形状记忆效应、玻璃转变温度、弹性模量、延展率、阻尼特征、耐候性和抗反复使用特性、物理性能、化学性能等;其相应的测试方法有:回复应力与应变的关系测定、玻璃转变温度与热焓的关系测定、弹性模量与温度的关系测定、拉伸试验、阻尼试验、耐温耐热耐分解试验、熔点和密度测试以及耐酸碱、溶剂等试验。

3.1 形状记忆效应^[51~54]

一般的聚合物变形后不能完全复原,存在着残留的非弹性变形。但对 SMP 加热,并超过玻璃转变温度,借助材料的布朗运动,能使得高达 400%的残留塑性变形恢复。并且在回复时,同样存在着回复应力,回复应力也与初始应变有关,如图 1 所示,回复温度 70~80℃。不同的是 SMP 变形所需要的应力比 SMA 小得多,一般情况下,SMP 最大是 4MPa,而 SMA 则需要大于 500MPa 的应力。对合成的聚氨酯这是表现其形状记忆效应基本性质的表征试验。

3.2 玻璃转变温度

当热塑性聚合物加热超过一定温度时,它从玻璃状态变成橡胶态,转变过渡区内的中心温度被定义为聚合物的玻璃转变温度 T_g 。通常采用差动扫描测热法(DSC)及动力热分析法(DTA)进行测量,图 2^[33,35]是 PBAG-TDI-BDO 形成的聚氨酯样品的 DSC 曲线图,图中除出现第一个相转变温度——软段的玻璃化转变温度 T_g ,第二个相转变温度——硬段结晶熔融

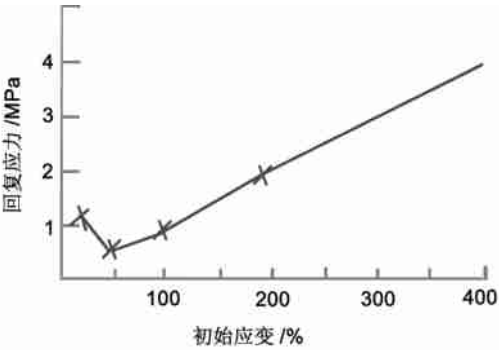


图 1 某种聚氨酯的回复应力与初始应变的关系曲线
Figure 1 Curve of restoration strains-initial stresses on SMPU

温度 $T_{m,s}$ 外, 还有很明显的软段结晶熔融峰 $T_{m,h}$ 。此类聚氨酯的 T_g 一般低于室温, 而形状记忆效应是在经过高于室温时完成的, 据此说明玻璃态——橡胶态的相转变不是形成形状记忆的原因, 软段的结晶——熔融才是实现形状记忆功能的真正原因。

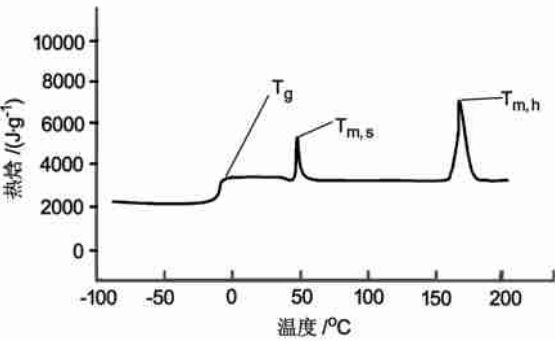


图 2 SMPU 的 DSC 曲线
Figure 2 DSC curve of SMPU

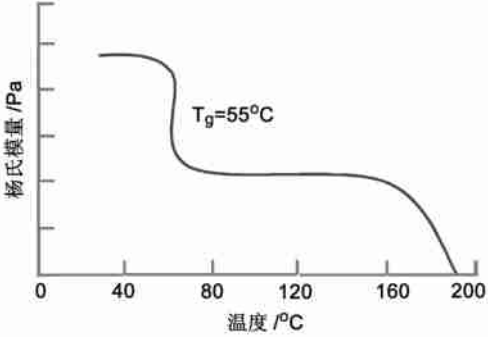


图 3 SMPU 弹性模量随温度的变化情况
Figure 3 Varying Yang elastic mould with temperature on SMPU

3.3 弹性模量^[55, 56]

SMP 弹性模量是规定在低于 T_g 温度 10°C 及高于 T_g 温度 10°C 时进行拉伸试验得到的。玻璃转变温度的特点是约在 10°C 温度范围内, 弹性模量有急剧变化, 没有滞后现象, 即弹性模量和温度之间为单调关系, 图 3 是某种聚氨酯 SMPU 弹性模量随温度变化的示意情况, 在玻璃态域内的弹性模量 $E=0.8\text{GPa}$, 在橡胶态域内的弹性模量 $E=1.5\text{MPa}$, 比值为 550 倍。

3.4 拉伸试验^[57]

首先应制作试件: 采用聚氨酯 SMP 注模成型, 试件一般制成的长、宽、高分别为: $25\times5\times5\text{mm}^3$; 试验时其横截面积 $5\times5=25\text{mm}^2$, 夹持长度 20mm ;

第二步, 拉伸试验: 假定这种 SMP 的 $T_g=45^{\circ}\text{C}$, 则拉伸试验在室温 (20°C) 及高于 T_g 温度 10°C , 即 55°C 下进行。分析不同速率下, 载荷-伸长率的关系, 可用此种 SMP 的不同速率下的应力-应变曲线图 4 来示意; 研究内容还包括该种聚氨酯拉伸时的弹性模量、弹性极限、塑性变形时的平台应力以及延伸率等。

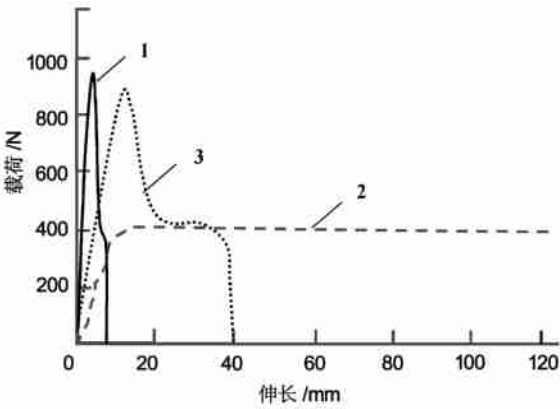


图 4 室温下某种 SMPU 在不同应变速率下的应力-应变曲线
图中, 1-应变速率 $125\% \cdot \text{min}^{-1}$, 延伸率 30%; 2-应变速率 $1.5\% \cdot \text{min}^{-1}$, 延伸率 600%; 3-介于 1 和 3 之间, $45\% \cdot \text{min}^{-1}$, 延伸率 200%。

Figure 4 The strains and stresses curve on SMPU at varying rate(room temperature)

1-Very quickly stress $125\% \cdot \text{min}^{-1}$, coefficient of elongation(c.e) 30%; 2-Very slowly stress $1.5\% \cdot \text{min}^{-1}$, c.e 600%; 3-between 1 and 3, $45\% \cdot \text{min}^{-1}$, c.e 200%.

3.5 阻尼特征

形状记忆聚合物象所有高分子物质一样具有粘弹性。粘弹性可用 SMP 的衰减系数与温度之间的曲

线表示,从关系曲线又可得知玻璃转变温度。

3.6 耐气候性和材料的耐重复加工特性

一般说来,SMP 具有良好的耐气候性和抗反复使用的特性。

耐气候性:在太阳下暴晒,观察弹性模量与放置时间的变化关系,看 SMP 作为室外用材的可行性和极限。

材料的耐重复加工特性:在不同温度下,使用不同的应力作用于试件,观察 SMP 试件的外观和玻璃转变温度的变化情况,看材料的耐重复加工性能的效果。

3.7 物理和化学性能

物理性能:主要测试合成样品的密度(d)、硬度(如邵氏硬度)、熔点(T_m)、结晶度(f_c)。

化学性能:主要做如下实验:

- (1) 分解温度实验:确定分解组分和最终分解温度;
- (2) 溶解性(包括溶于有机溶剂、无机和有机酸、碱等)实验:使用有机溶剂,如汽油,DMF 等,观察样品的体积改变;浸入水或含钠洗涤剂中,观察拉伸强度和玻璃转变温度与浸透时间、浸透温度的关系。
- (3) 酸和碱的腐蚀,观察作用于 SMP 后的影响情况。

4 聚合物形状记忆数学模型简介

4.1 聚合物形状记忆效应的数学模型

三口章三郎^[58]建立了形状记忆聚氨酯的数学模型,他认为用理想弹簧和粘壶组合的力学模型(如图 5 所示)能描述热致性形状记忆高分子的形变及回复过程,并从理论上加以分析:处于橡胶态(形状恢复温度 T_r 以上)的 SMPU 在外力 σ 作用下发生的总形变 ϵ_t 包括三部分,即瞬时形变率 ϵ_0 (相当于 A 部)、松弛形变率 ϵ_r (相当于 B 部)和蠕变形变率 ϵ_c (相当于 C 部):

$$\begin{aligned}\epsilon_t &= \epsilon_0 + \epsilon_r + \epsilon_c \\ &= \sigma/E_0 + \sigma(1 - e^{-t/\tau})/E_2 + t\sigma/\eta \\ &= \sigma/E_0 + \sigma(1 - e^{-t/\tau})/E_m + b\sigma g(1 + t/2)\end{aligned}\tag{1}$$

式(1)中 E_0 、 E_m 分别表示室温及橡胶态模量; t 外力作用时间; τ 松弛时间; b 蠕变常数。外力解除后,已经固化的变形态受热时发生瞬时形变率 ϵ'_0 和蠕变形变率 ϵ'_c 。由于松弛形变率 ϵ_r 为塑性变形,其形变恢复率极小,但加热至形状恢复温度时, ϵ_r 发生的形变恢复率部分可用 ϵ_n 来表示。至此,材料在宏观上恢复原状。

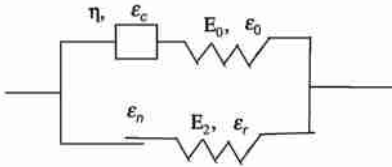


图 5 形状记忆聚合物的流变学模型
Figure 5 Rheology model on SMP

王诗任等^[59]则认为,松弛形变率 ϵ_r 并非塑性变形,其形状的恢复只是需要时间而已,他们根据高分子的粘弹性理论建立了另一套数学模型,认为高分子的形变实际上是普弹形变 ϵ_{R1} 、高弹形变 ϵ_{R2} 、粘性流动形变 ϵ_{IR} 的叠加,其中粘性流动形变是不可逆的塑性形变。对于处于高弹态的交联高分子,有 $\epsilon_{R1}/\epsilon_{R2} \approx 0$, $\epsilon_{IR}/\epsilon_{R2} \approx 0$, 所以交联高分子总的形变为:

$$\begin{aligned}\epsilon_t &= \epsilon_{R1} + \epsilon_{R2} + \epsilon_{IR} \approx \epsilon_{R2} \\ &= \epsilon_\infty(1 - e^{-t/\tau})\end{aligned}\tag{2}$$

当观察时间足够长,即 t 远大于 τ 时(τ 为松弛时间),则有: $\epsilon_t \approx \epsilon_{R2} \approx \epsilon_\infty$ 。形状记忆高分子实际上是进行物理交联或化学交联的高分子,当 $T < T_m$ 或 $T > T_g$ 时处于高弹态,此时在外力作用下发生高弹形变,以 E_0 、 E_m 分别表示室温及橡胶态模量,近似可得:

$$\eta = E_m \epsilon_\infty\tag{3}$$

先保持外力,将制品冷却到室温,然后去除外力,制品将产生一定的回缩形变 ϵ' ,由 Hoke 定律可得:

$$\epsilon' = \eta/E_0 \approx E_m \epsilon_\infty/E_0 = (E_m/E_0)/\epsilon_\infty\tag{4}$$

令 $A = E_0/E_m$, 有: $\epsilon' = \epsilon_\infty/A$

而总形变中能固定的形变为:

$$\epsilon_{\text{fix}} = \epsilon_i - \epsilon' = \epsilon_\infty - (\epsilon_\infty/A) = (1 - A^{-1}) \epsilon_\infty \quad (5)$$

将 $\epsilon_{\text{fix}}/\epsilon_\infty$ 定义为形状固定率 ϵ_f , 它是形状记忆高分子的一个重要指标, 则其大小可表示为:

$$\epsilon_f = 1 - A^{-1} \quad (6)$$

另一方面, 定义形状回复率 (R_f) 为形状恢复程度, 即:

$$R_f = (\epsilon_{\text{fix}} - \epsilon_{\text{IR}}) / \epsilon_{\text{fix}} = 1 - \frac{\epsilon_{\text{IR}}}{\epsilon_{\text{fix}}} = 1 - \frac{\epsilon_{\text{IR}}}{(1 - A^{-1}) \epsilon_\infty} \approx 1 - \frac{\epsilon_{\text{IR}}}{(1 - A^{-1}) / \epsilon_f} \quad (7)$$

R_f 是评价形状记忆高分子的关键指标, 一般而言, R_f 应在 95% 以上。对于交联高分子而言, 分子链在应力作用下相对滑移不容易, 但是塑性变形不可能为零, 只不过非常小。

如果令 $\alpha = \epsilon_{\text{IR}}/\epsilon_f$, 则 $\alpha < 5\%$, 从而有:

$$R_f = 1 - [\alpha / (1 - A^{-1})] \quad (8)$$

此外, 还有聚合物形状记忆效应的 Maxwell 粘弹性模型, 其概要有: 聚合物的形状记忆效应, 可视为应力冻结和释放过程, 或者是应变的恢复过程。形状记忆聚合物是由固定相和可逆相组成的多相体系, 可逆相转变温度低, 固定相转变温度高。故可用两个 Maxwell 粘弹模型并联后来表征高分子形状记忆材料的粘弹行为。 T_1 时可逆相的弹性模量和粘度很低, 固定相的弹性模量和粘度高, T_2 时则与此相反。由此模型可得以下方程式(9)和(10):

$$d\epsilon_r/dt = \epsilon_r \epsilon_f' / \eta_r(T_2) \quad (9)$$

$$\epsilon_r = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \epsilon_\infty (1 - e^{-t/\tau}) \quad (10)$$

ϵ_r 一表示可逆相粘性变形, t 一时间, ϵ_f 一固定相弹性变形, $\eta_r(T_2)$ 在 T_2 时可逆相粘度, T_1 、 T_2 一低温、高温状态, ϵ_1 一普弹变形, ϵ_2 一高弹变形, ϵ_3 一粘性流动变形, $\tau = \eta/E$ 。

4.2 聚合物形状记忆效应的热力学分析

对聚合物形状记忆效应的热力学过程, 可建立图 6 所示的分析过程图, 进行分析:

图 6 中, A 为一定聚集态结构的高分子材料。B 为加热到高弹态, C 为拉伸后的高弹态, D 为拉伸并冷却到室温的存储状态。体系热力学函数表达式:

$$G = U + PV - TS \quad (11)$$

$$\text{等压条件下体积无变化时的自由能变化: } dG = dU - T dS - S dT \quad (12)$$

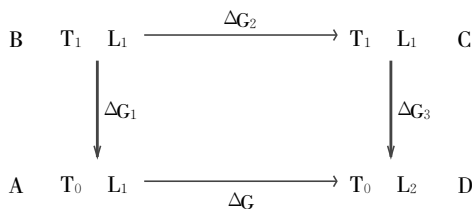


图 6 聚合物形状记忆过程的热力学分析过程图

Figure 6 Analysis procedure of thermodynamics on SMP

形状记忆聚合物制备过程变化:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \quad (13)$$

ΔG_1 是 $T_0 \rightarrow T_1$, ΔG_3 是 $T_1 \rightarrow T_0$ 热力学函数变化, 若忽略体积变化的影响, 可导出

$$\Delta G_1 = -\Delta G_3$$

所以有: $\Delta G = \Delta G_2$

拉伸伸长不大时, 内能变化可以忽略, 高弹态主要为熵变化, 所以:

$$\Delta G = \Delta G_2 = T_1 dS \quad (14)$$

$dS > 0$ 时, $\Delta G > 0$ 或 $\Delta G < 0$; $dS < 0$ 时, $\Delta G > 0$. dS 符号可以决定自由能是增加还是减小, 又外力

做功,所以导出:

$$dW = dU - TdS \quad (15)$$

式中: dU — 内能变化值, dW — 外力做功

拉伸张力做功: $dW = F \cdot dL$, 所以:

$$F = (\partial U / \partial L)_{T,V} - T \cdot (\partial S / \partial L)_{T,V} \quad (16)$$

由(16)式可知, 张力作用有两部分, 一部分作用于内能变化, 一部分作用于熵值的改变。又 $S = K \cdot \ln \Omega$ (K 为玻尔兹曼常数, Ω 为体系的混乱程度) 拉伸过程为有序化过程, $dS < 0$, 所以, $\Delta G = \Delta G_2 = -T_1 dS > 0$ 所以, 拉伸并冻结应力后的形状记忆聚合物的储存状态为热力学不稳定状态, 只是骤冷时, 不稳定状态被冻结。再加热至高弹态, 体系必然趋于无序化, 熵增加, 自由能减小, 这时内应力消除后的形态便稳定下来, 故形变恢复过程是热力学的自发过程。

5 形状记忆聚氨酯的发展趋势

形状记忆聚氨酯的发展主要体现在以下几个方面:

(1) 利用分子设计(如原位复合技术、模板技术等)和材料改性技术(如纤维加强型), 优化材料的形状记忆性能, 提高材料的综合性能;

(2) 从改善聚氨酯链段结构等措施入手, 提高其恢复形状记忆温度的精确性, 为更广泛、更实用打基础;

(3) 完善热致型形状记忆聚氨酯与开发光致感应型和化学感应型聚氨酯并举, 以满足不同的应用要求;

(4) 从单一的形状记忆效应向智能材料系统与结构的综合发展进行研究;

(5) 理论方面: 从形状记忆合金理论研究成果出发, 对 SMPU 的形状记忆效应原理、热力学模型、加入增强材料后的复合材料的本构关系等进行深入探讨。

参考文献:

[1] Charlesby A 著. 李世缙, 张蔚盛译. 原子辐射与聚合物. 上海: 科学技术出版社, 1963.

[2] Ota S. Radiat Phys Chem, 1981, 18, 81~84.

[3] Shizuo K, Nobuo N. . USP, 5043396, 1991-08-27.

[4] Okumura K. JP, 96678, 2001-09-06.

[5] Shizuo K. et al. JP 535520, 1984-05-14.

[6] Williams H A. New Scientist, 1990, 17, 37.

[7] Service R E. Science, 1997, 275, 1878.

[8] Lee Y M, Shim J K. Polymer, 1997, 38(5), 1227~1232.

[9] 傅玉成. 高分子材料科学与工程, 1991, 7 (2), 99~100.

[10] 杨哲. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(4), 19~22.

[11] 王诗任. 功能高分子学报, 1999, 12(2), 132~134.

[12] 吴嘉民, 姜治国, 等. 北京化工大学学报, 2003, 30(1), 89~91.

[13] Li X W, Huang Y S, Xiao J, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 55, 1779~1785.

[14] Yohachi Y S. Am Ceram Soc Bull, 1994, 73 (8), 74.

[15] Kaempf G, Loewer H, Witman M W. Polym Eng Sci, 1987, 27(19), 421.

[16] Xiao M T. Hong Kong University Press, 2002. 1.

[17] Kim B K, Lee S Y. Polymer, 1996, 37(26), 5781~5793.

[18] Chang H L, et al. USP 5442037, 1995-08-15.

[19] Tomita Y, et al. JP 96616, 2001-04-10.

[20] Tobushi H, Hayashi S, Endo M, Shimada S. Proceed SPIE Inter Soci Opt Eng, 1996, 2779, 418~423.

[21] Tobushi H, Hayashi S, Endo M, Shimada S. Tran Jap Soci Mech Eng, Part A, 2002, 68(11), 1 594~1 599.

[22] Kim B K, Lee I S, Lee Y M, et al. J Macromol Sci Phys, 2001, 40(6), 1 179~1191.

[23] Hayashi S. Plas Engin, 1995, 51(2), 29~31.

- [24] Hayashi S, Kondo S, Kawamura K. SPI - 34th Annual Polyurethane Technical/ Marketing Conference. New Orleans, LA, 1992 ; 605~611.
- [25] Tobushi H, Okumuura K, Hayashi S. Mech Mat, 2001, 33(10) ; 545~554.
- [26] Wache H M, Tartakowska D J, et al. J Mat Sci, Mat Med, 2003, 14 ; 109~112.
- [27] 三洋化成工业(株). 日本特许公报, 平 5 - 57287. 1993.
- [28] Han M J, Byoung K A, et al. Eur Polym J, 2001, 37(11) ; 2245~2252.
- [29] Kim B K, Lee S Y, Xu M. Polymer, 1996, 37 (26) ; 5781~5793.
- [30] 李凤奎, 张贤, 侯建安, 等. 高分子学报, 1996, 4 ; 462~467.
- [31] 喻春红, 陈强, 胡柏星, 等. 聚氨酯工业, 1999, 14(4) ; 12~15.
- [32] 于明昕, 周 啸. 清华大学学报(自然科学版), 2002, 42 (5) ; 608~610.
- [33] 严冰, 邓剑如. 化工新型材料, 2003, 31(11) ; 37~39.
- [34] 严冰, 邓剑如. 合成纤维, 2004, 3 ; 16~18.
- [35] 陈少军, 梁宝峡, 等. 湘潭大学学报, 2003, 27(5) ; 217~218.
- [36] 张欢琴. 化工新型材料, 1997, 3 ; 32~33
- [37] 胡金莲, 杨卓鸿. 印染, 2004, 3 ; 44~46.
- [38] 杜宗罡, 朱光明, 等. 中国塑料, 2004, 18(4) ; 6~10.
- [39] 肖建华. 工程塑料应用, 2005, 33(1) ; 64~67.
- [40] 曾跃民, 胡金莲, 等. 印染, 2001, 1 ; 5~7.
- [41] 严冰, 邓剑如. 塑料科技. 2003, 3 ; 56~59.
- [42] 白子文等. 合成橡胶工业, 1999, 22(3) ; 184~188.
- [43] 马志鹏. 北京纺织, 2004, 25(3) ; 33~36.
- [44] 石田正雄. 配管技术, 1989, 31(8) ; 112~134.
- [45] 喻春红, 陈 强, 等. 机械科学与技术, 2001, 20 (1) ; 69~71.
- [46] 曾跃民, 胡金莲, 等. 中国纺织大学学报. 2000, 26(6) ; 127~128.
- [47] Tobushi H, Okumuura K, et al. J Intell Mat Sys Stru, 2001, 12(4) ; 283~287.
- [48] Han M J, Sang Y L, Byung K K. J Mat Sci, 2000, 35 ; 1 579~1 583.
- [49] Tobushi H, Okumuura K, et al. Mat Sci Foru, 2002, 394~395 ; 577~580.
- [50] Anda N. 日本公开特许公报(日文), 昭 59 - 227 438, 1984.
- [51] 曾跃民, 胡金莲, 严颢景. 青岛大学学报, 2002, 17 (2) ; 39~31.
- [52] Zhang X, Zhu W, Li F K, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 64 ; 1511~1516.
- [53] Li F, Hou J, Zhu W, et al. J Appl polym Sci, 1996, 62 ; 631~638.
- [54] Annick M, et al. Biomaterials, 2003, 24 ; 491~497.
- [55] Wei Z G, Sandstrom R. J Mat Sci, 1998, (33) ; 3 743~3 762.
- [56] Hu J L, Zeng Y M, et al. Text Resear J, 2003, 73 (2) ; 172~178.
- [57] Yampolskii Y P, Kamiya Y, Alemtive A Y. J Appl Polym Sci, 2000 (76) ; 1 691~1 705.
- [58] 三口章三郎. 化学, 1983, 34 (10) ; 58~63.
- [59] 王诗任, 吕强, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1) ; 1~4.

Progress in Shape Memory Polyurethane

ZHAN Jian-jie, CHEN Zhao-hui, PAN Yi

(College of Aerospace and Material Engineering, NUDT, Changsha 410073, China)

Abstract: The development of research on shape memory polymer, for major instance polyurethanes, were all reviewed. Genernal survey of studies, methods of synthesis, measures of characterization, mathematical models were introduced.

Key words: Shape Memory ; Polyurethane ; Progress