

# 聚乙二醇基聚氨酯形状记忆泡沫的制备与性能研究

谢贵堂<sup>1</sup>, 李满霞<sup>1</sup>, 姚明<sup>1</sup>, 张均<sup>2,3\*</sup>, 姜志国<sup>1,2</sup>

(1.北京化工大学材料科学与工程学院,北京100029; 2.北京化工大学高新技术研究院,北京100029; 3.惠州北化工产学研基地有限公司,广东惠州516081)

**摘要:**以聚乙二醇、液化二苯基甲烷二异氰酸酯为主要原料,采用一步发泡法制备聚乙二醇基聚氨酯形状记忆泡沫(SMPF),考察了水(发泡剂)用量对SMPF形态结构、密度、热性能和形状记忆性能的影响。结果表明,随着水用量的增加,SMPF泡孔孔径先增大后减小,密度先减小后增大;聚乙二醇软段结晶熔融温度由40.2℃增大至53.1℃,SMPF起始热分解温度由318.0℃减小至297.3℃;形状固定率( $R_f$ )逐渐降低,热激发形状回复率( $R_{r,热}$ )和水激发形状回复率( $R_{r,水}$ )均呈现先减小后增大的变化规律,且当水用量 $\leq 1.5$  phr时, $R_f$ 和 $R_r$ 均大于80%。

**关键词:**聚乙二醇;形状记忆;聚氨酯;泡沫;水激发

中图分类号:TQ328.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)03-0187-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.034

## Preparation and properties of polyethylene glycol-based polyurethane shape memory foam

XIE Gui-tang<sup>1</sup>, LI Man-xia<sup>1</sup>, YAO Ming<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>2,3\*</sup>, JIANG Zhi-guo<sup>1,2</sup>

(1.College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2.High-Tech Research Institute, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3.Huizhou BUCT Production, Learning and Research Base Co., Ltd., Huizhou 516081, China)

**Abstract:** Shape memory polyurethane foams (SMPFs) are prepared through one-step foaming method with polyethylene glycol and liquefied diphenylmethane diisocyanate as main raw materials. The effect of water (foaming agent) dosage on SMPF's morphological structure, density, thermal properties and shape memory properties is studied. It is shown that with the increasing of water dosage, the pore size of SMPF increases firstly and decreases then, while the density decreases firstly and increases then. The crystallization melting temperature of polyethylene glycol soft segment increases from 40.2℃ to 53.1℃, and the initial thermal decomposition temperature of SMPF decreases from 318.0℃ to 297.3℃. SMPF's shape fixity ratio ( $R_f$ ) drops gradually, and its shape recovery ratios of heat-triggered ( $R_{r,heat}$ ) and water-triggered ( $R_{r,water}$ ) decrease firstly and increase then. Both  $R_f$  and  $R_r$  are larger than 80% when water dosage is not larger than 1.5 phr.

**Key words:** polyethylene glycol; shape memory; polyurethane; foam; water-triggered

聚乙二醇是一种具有结晶性能的亲水高分子化合物。近年来,利用其结晶性能和亲水性能,聚乙二醇被广泛应用于制备各种刺激响应的形状记忆材料,如热致形状记忆材料<sup>[1-2]</sup>、溶致形状记忆材料<sup>[3-4]</sup>、pH致形状记忆材料<sup>[5]</sup>以及多重响应形状记忆材料<sup>[6]</sup>等。其中,溶致形状记忆材料大多以水作为刺激响应源,加之聚乙二醇具有良好的生物相容性,因此,在生物医学领域溶致聚乙二醇基形状记忆材料备受关注。

聚氨酯形状记忆泡沫(Shape memory polyurethane foam, SMPF)具有低密度、高压缩率、赋形容易、可快速成型等特点<sup>[7-8]</sup>,其在生物医学领域有着极大的

应用前景<sup>[9]</sup>。笔者以聚乙二醇和液化二苯基甲烷二异氰酸酯(L-MDI)为主要原料、水为发泡剂制备了聚乙二醇基SMPF,考察了水用量对聚乙二醇基SMPF泡孔结构、密度、热性能以及在“热激发”和“水激发”条件下的形状记忆性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

试剂:聚乙二醇(PEG,  $M_n = 2\ 000$ ),化学纯,上海百舜生物科技有限公司生产;L-MDI,工业级,德国巴斯夫公司生产;辛酸亚锡(T9)、三乙烯二胺溶液(A33)、开孔剂(M9955),工业级,江苏美思德化

收稿日期:2022-03-10;修回日期:2023-01-06

作者简介:谢贵堂(1995-),男,硕士研究生,主要从事聚氨酯泡沫材料研究,buctxgt@163.com;张均(1982-),男,博士,助理研究员,主要从事功能聚氨酯材料研究,通讯联系人,zhangjun413@buct.edu.cn。

学股份有限公司生产;硅油(Si6106),工业级,北京茵泰德科技有限公司生产;去离子水,自制。

仪器:DHG-9023A 型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;RW20 型搅拌机,德国 IKA 生产;AL204 型电子天平,梅特勒托利多生产;生物显微镜(B1-223),麦克奥迪实业集团有限公司生产;DSC25 型差示扫描量热仪,美国 TA 仪器公司生产;同步热分析仪(TGA/DSC+),瑞士梅特

勒公司生产。

### 1.2 SMPF 的制备

将 PEG 在 80℃ 干燥箱中预热 2 h,待用。在纸杯中依次计量加入 PEG、T9、A33、M9955、Si6106 和水,2 000 r/min 搅拌 2 min 得到 A 组分,待 A 组分降温至 40℃ 时计量加入 L-MDI,2 000 r/min 搅拌 6~8 s,发泡完成后,室温放置 24 h,得到 SMPF。样品编号及组成如表 1 所示。

表 1 SMPF 样品编号及组成

样品编号	$m(\text{PEG2000})/\text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{T9})/\text{g}$	$m(\text{A33})/\text{g}$	$m(\text{M9955})/\text{g}$	$m(\text{Si6106})/\text{g}$	$m(\text{L-MDI})/\text{g}$
SMPF-05	100	0.5	0.35	1.4	2	1	19.80
SMPF-10	100	1.0	0.35	1.4	2	1	26.87
SMPF-15	100	1.5	0.35	1.4	2	1	33.94
SMPF-20	100	2.0	0.35	1.4	2	1	41.01
SMPF-30	100	3.0	0.35	1.4	2	1	55.15

### 1.3 表征及测试方法

#### 1.3.1 形态结构测试

将泡沫裁成 10 mm×10 mm×2 mm 样块,放置在载玻片上,用 B1-223 生物显微镜放大 40 倍进行观察。

#### 1.3.2 密度测试

参照 GB/T 6343—2009 中所述方法进行测试。

#### 1.3.3 差式扫描量热仪测试

利用 DSC25 型差示扫描量热仪进行测试, $\text{N}_2$  气氛,温度为 -80~200℃,升温速率为 10℃/min。

#### 1.3.4 热失重测试

采用 TGA/DSC3+同步热分析仪对样品进行测试, $\text{N}_2$  气氛,温度为室温~600℃,升温速率为 10℃/min。

#### 1.3.5 形状记忆性能测试

将泡沫裁成 15 mm×15 mm×15 mm 样块,记录初始厚度为  $L_1$ ;将样块于 120℃ 干燥箱中放置 30 min;然后在 15℃ 条件下压缩至  $L_1$  的 20%,记为  $L_2$ ,保持 1 h;卸压后 15℃ 条件下放置 30 min,测量厚

度,记为  $L_3$ ;将样块置于 120℃ 干燥箱或浸入去离子水中,待尺寸稳定后测量厚度,记为  $L_4$ 。计算形状固定率  $R_f$  和形变回复率  $R_r$ :

$$R_f = (L_1 - L_3)/(L_1 - L_2) \quad (1)$$

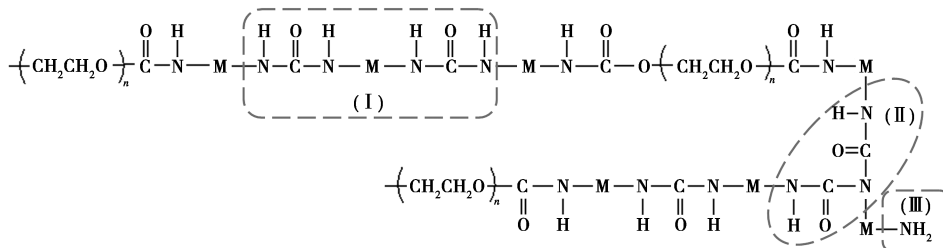
$$R_r = (L_4 - L_3)/(L_1 - L_3) \quad (2)$$

式中: $L_1$  为初始厚度; $L_2$  为压缩后的厚度; $L_3$  为稳定后的厚度; $L_4$  为回复后的厚度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SMPF 分子结构分析

聚氨酯发泡过程中存在 4 个主要化学反应:异氰酸酯与羟基生成氨基甲酸酯、异氰酸酯与水生成氨基甲酸、氨基甲酸分解成氨基和  $\text{CO}_2$ 、氨基与异氰酸酯生成脲键。由于氨基甲酸分解反应的速度小于异氰酸酯与羟基的反应速度,且后者受催化剂影响更大,因此,氨基甲酸酯首先大量生成<sup>[10]</sup>。由于异氰酸酯与羟基的摩尔比为 0.9,导致端基出现未反应的氨基[图 1 中(III)所示]。当水用量为 1.0 phr 时,水与 PEG 的羟基摩尔比为 1.1:1,分子链中出现



M-L-MDI 分子链;(I)—脲键;(II)—缩二脲;(III)—氨基

图 1 SMPF 分子结构示意图

连续脲键结构[图1中(I)所示],且随着水用量的增加,连续脲键结构的长度增加,形成更大的硬段微区结构。此外,水用量增加导致发泡过程更剧烈,发泡温度更高,泡沫上升更快,在催化剂作用下形成缩二脲[图1中(II)所示]的几率增加,导致分子链中产生交联结构。

## 2.2 水用量对 SMPF 形态结构的影响

不同水用量 SMPF 的光学显微镜照片如图2所示。

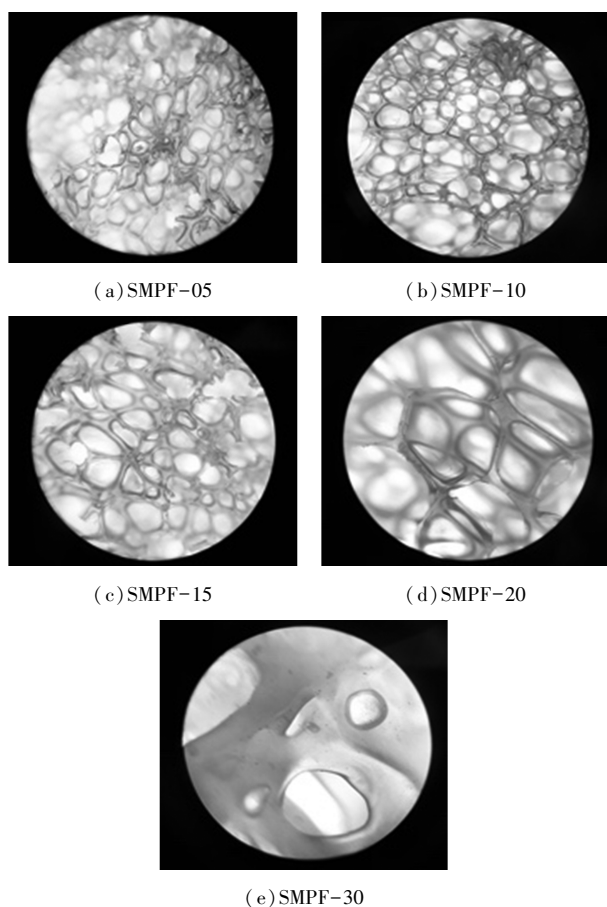


图2 不同水用量 SMPF 的光学显微镜照片

从图2可以看出,水用量对 SMPF 形态结构具有重要影响,随着水用量的增加,SMPF 泡孔孔径逐渐增大,相同放大倍数下(40倍),视野内的泡孔数量逐渐减少,而且当水用量为3.0 phr时,泡孔的经络骨架变得粗大。发泡过程中,异氰酸酯与水反应的最终产物为脲和 $\text{CO}_2$ 。因此,随着水用量的增加,气体发生反应愈加剧烈,生成 $\text{CO}_2$ 量增大,从而使得泡沫孔径变大。当水用量增加至3.0 phr时,初期 $\text{CO}_2$ 产生速度过快,体系黏度不足以将气体包围起来,导致气体逸出发生塌泡<sup>[11-12]</sup>,后期体系黏度能够束缚气体时才可以形成稳定气泡,但

此时泡孔数量减小,而且黏度较高,从而使得泡沫经络变粗。

## 2.3 水用量对 SMPF 密度的影响

不同水用量 SMPF 的密度如表2所示。

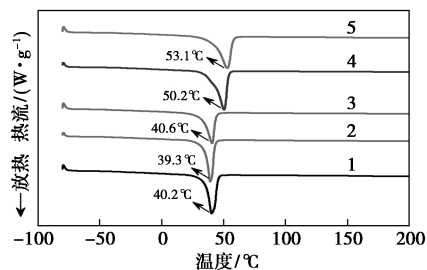
表2 不同水用量 SMPF 的密度

样品	水用量/phr	密度/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
SMPF-05	0.5	172.3
SMPF-10	1.0	127.3
SMPF-15	1.5	100.9
SMPF-20	2.0	57.0
SMPF-30	3.0	190.5

由表2中可以看出,当水用量从0.5 phr增加至2.0 phr时,SMPF密度从 $172.3\text{ kg/m}^3$ 逐渐减小至 $57\text{ kg/m}^3$ ;当水量继续增加至3.0 phr时,SMPF密度反而增大至 $190.5\text{ kg/m}^3$ 。当凝胶反应和气体发生反应能够平衡时,随着水用量的增加,生成的 $\text{CO}_2$ 气体增加,泡沫密度减小,但当水用量过大时,此时气体发生反应过快,泡沫凝胶强度不够,气体逸出造成塌泡,从而导致泡沫密度变大。SMPF密度随水用量的增加的变化规律与其形态结构的变化规律一致。

## 2.4 不同水用量 SMPF 的 DSC 分析

不同水用量 SMPF 的 DSC 曲线如图3所示。



1—SMPF-05;2—SMPF-10;3—SMPF-15;4—SMPF-20;  
5—SMPF-30

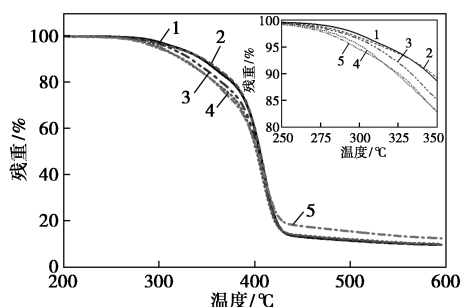
图3 不同水用量 SMPF 的 DSC 曲线

由图3可知,DSC曲线中均出现明显的熔融吸热峰,该吸热峰对应 SMPF 软段结晶熔融转变,表明 SMPF 具有热致形状记忆效应,熔融吸热峰的顶点温度为软段的结晶熔融温度( $T_m$ ),其随着水用量的增加向高温区偏移。水用量增加,硬段含量增加,当水用量从0.5 phr增加至3.0 phr时,硬段质量分数由16.9%增加至36.8%,且硬段中连续脲键结构[如图1(I)所示]的长度增加,形成脲键硬段微

区,其相对于氨基甲酸酯硬段微区具有更高的内聚强度、堆积更紧密。此外,水用量增加导致缩二脲交联结构的出现几率增大。上述两方面因素(硬段质量分数的增大和交联结构的产生)均增加了 PEG 软段分子链运动的难度。因此,随着水用量的增大, SMPF 软段  $T_m$  呈现向高温区偏移的现象。

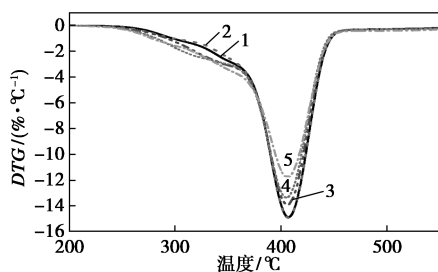
### 2.5 不同水用量 SMPF 的热失重分析

不同水用量 SMPF 的 TG 曲线和 DTG 曲线分别如图 4 和图 5 所示,对应特征热降解温度如表 3 所示。



1—SMPF-05;2—SMPF-10;3—SMPF-15;  
4—SMPF-20;5—SMPF-30

图 4 不同水用量 SMPF 的 TG 曲线



1—SMPF-05;2—SMPF-10;3—SMPF-15;  
4—SMPF-20;5—SMPF-30

图 5 不同水用量 SMPF 的 DTG 曲线

表 3 SMPF 的特征热降解温度

样品	$T_{d5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d\max}/^{\circ}\text{C}$
SMPF-05	318.0	405.4	407.1
SMPF-10	315.6	405.8	407.0
SMPF-15	310.3	403.4	406.3
SMPF-20	302.2	402.1	405.2
SMPF-30	297.3	403.1	406.2

注: $T_{d5\%}$ 为热失重 5%时的温度, $T_{d50\%}$ 为热失重 50%时的温度, $T_{d\max}$ 为热失重速率最大时的温度。

由图 4 和图 5 中可以看出,SMPF 热降解过程

分为 2 个阶段,分别对应硬度和软段的热降解<sup>[13]</sup>。在第 1 阶段热降解过程中,随着水用量的增加, $T_{d5\%}$  逐渐减小,且减小程度大,最大值与最小值之间相差 20.7 $^{\circ}\text{C}$ ,热失重量逐渐增大;在第 2 阶段热降解过程中,随着水用量的增加, $T_{d50\%}$  和  $T_{d\max}$  整体呈减小趋势,但变化量较  $T_{d5\%}$  小很多,对应最大值与最小值之差分别为 3.3 $^{\circ}\text{C}$  和 1.9 $^{\circ}\text{C}$ ,热失重量逐渐减小。聚氨酯热降解首先发生在硬段,因此,随着水用量增加,硬段含量逐渐增大,第 1 阶段热分解失重量增加,第 2 阶段热分解失重量减小。硬段中脲键、氨基甲酸酯和缩二脲对应热分解温度分别为 250、200 $^{\circ}\text{C}$  和 130~140 $^{\circ}\text{C}$ <sup>[14]</sup>,然而,随着水用量的增加, $T_{d5\%}$  并没有因为脲键含量的增加而增加,反而呈现逐渐减小的变化规律,这与发泡体系中 NCO 不足所导致的端基数量较多和分子质量较小有关。

### 2.6 水用量对 SMPF 形状记忆性能的影响

不同水用量 SMPF 的形状记忆性能如表 4 所示。

表 4 不同水用量 SMPF 的形状记忆性能

样品	$R_f/\%$	$R_{f\text{热}}/\%$	$R_{f\text{水}}/\%$
SMPF-05	100.00	100.00	100.00
SMPF-10	100.00	100.00	100.00
SMPF-15	91.15	100.00	80.35
SMPF-20	82.86	35.48	66.66
SMPF-30	57.79	43.71	100.00

由表 4 中可以看出, $R_f$  随水用量的增加逐渐减小,当水用量增加至 3.0 phr 时, $R_f$  减小至 57.8%。水用量增加,SMPF 硬段质量分数增大,即记忆初始形状的“固定相”质量分数增大,相应软段“开关相”质量分数减小,使得 SMPF 压缩后回复初始形状的内应力增大,导致  $R_f$  减小。对 SMPF 形状回复过程而言,无论是热激发还是水激发, $R_f$  随水用量增加均呈现先减小后增大的变化规律。一方面,水用量增加导致硬段质量分数增大,材料形状回复能力增强<sup>[15]</sup>;另一方面,水用量增加导致泡沫密度减小,单位体积内的聚合物占比减小,材料形状回复能力减弱。结合表 4 和表 2 可知,所制备的聚乙二醇基 SMPF 形状回复过程受密度影响更大,因此,其  $R_f$  随水用量增加呈现先减小后增大的变化规律。

## 3 结论

(1)随着水用量的增加,SMPF 泡孔孔径逐渐增

大,密度先减小后增大,当水用量为 2.5 phr 时,泡沫密度最小,为  $57 \text{ kg/m}^3$ 。

(2) DSC 测试结果表明, SMPF 软段具有结晶熔融性能,且随着水用量的增加,软段结晶熔融温度向高温区偏移。

(3) SMPF 具有热激发和水激发形状记忆效应,随着水用量的增加,  $R_f$  逐渐减小,  $R_r$  先减小后增大。

### 参考文献

- [1] 李兴建,白宝仕,刘升,等.具有相分离结构的 PMMA/PEG 半互穿网络形状记忆高分子[J].材料导报,2020,34(2):2142-2146.
- [2] Bonfil M, Sirkecioglu A, Bingol-Ozakpinar O, et al. Castor oil and PEG-based shape memory polyurethane films for biomedical applications [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15):40590.
- [3] Gu X, Mather P T. Water-triggered shape memory of multiblock thermoplastic polyurethanes (TPUs) [J]. RSC Advances, 2013, 3(36):15783-15791.
- [4] Jung Y C, So H H, Cho J W. Water-responsive shape memory polyurethane block copolymer modified with polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2006, 45(4):453-461.
- [5] Zhou L, Yu L, Ding M, et al. Synthesis and characterization of pH-sensitive biodegradable polyurethane for potential drug delivery applications [J]. Macromolecules, 2011, 44(4):857-864.
- [6] Chan B, Heng S, Liow S S, et al. Dual-responsive hybrid thermo-plastic shape memory polyurethane [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1(4):767-779.
- [7] 李帅,张均,陈建君,等.形状记忆聚氨酯泡沫的制备与性能研究[J].聚氨酯工业,2019,34(2):20-22.
- [8] 李帅,张均,何成汉,等.发泡剂对形状记忆聚氨酯泡沫性能的影响[J].化工新型材料,2019,47(9):249-252.
- [9] Singhal P, Small W, Cosgriff-Hernandez E, et al. Low density biodegradable shape memory polyurethane foams for embolic biomedical applications [J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10(1):67-76.
- [10] Ravey M, Pearce E M. Flexible polyurethane foam. I. Thermal decomposition of a polyether-based, water-blown commercial type of flexible polyurethane foam [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(1):47-74.
- [11] 陈涛,杜海晶,米岩,等.水用量对全水发泡聚氨酯泡沫形态和力学性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2012,28(7):67-71.
- [12] Tang X, Zhang Z, Zhang X, et al. Design and formulation of polyurethane foam used for porous alumina ceramics [J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(6):1-10.
- [13] Zhang J, Chen J, Yao M, et al. Hydrolysis-resistant polyurethane elastomers synthesized from hydrophobic bio-based polyfarnesene diol [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(25):47673.
- [14] Chattopadhyay D K, Webster D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes [J]. Progress in Polymer Science, 2019, 34(10):1068-1133.
- [15] 崔航,王锋,胡剑青,等.形状记忆聚氨酯材料的研究进展[J].材料导报,2017,31(2):1-6. ■
- [7] 莫松平,陈颖,李兴等.基于粒子吸附层的纳米流体有效导热系数模型[J].材料导报,2014,28(10):137-140.
- [8] Lu R, Liang R, Duan W. (2021). Dispersion and stability of fine-grained soils under different pretreatments based on the particle size distribution [J]. Journal of Soils and Sediments, 2021, 21(1):96-105.
- [9] 陈亚凤.纳米流体池沸腾传热特性研究[D].南京:南京航空航天大学航空工程,2017.
- [10] Sezer, Nurettin, Atieh, et al. A comprehensive review on synthesis, stability, thermophysical properties, and characterization of nanofluids (Review) [J]. Powder Technology, 2019, 344:404-431.
- [11] 徐鑫鑫.用于直接吸收式太阳能集热器的水-乙二醇基纳米流体研究[D].广州:华南理工大学,2019.
- [12] Lee S, Choi S U, Li S, et al. (May 1, 1999). measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles [J]. ASME J Heat Transfer, 1999, 121(2):280-289.
- [13] Mohammad Hemmat Esfe, Arash Karimipour, Wei-Mon Yan, et al. Experimental study on thermal conductivity of ethylene glycol based nanofluids containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 88:728-734.
- [14] Choudhary R, Khurana D, Kumar A, et al. Stability analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /water nanofluids [J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2017, 12(1):1-12.
- [15] Zhai Y L, Li L, Wang J, et al. Evaluation of surfactant on stability and thermal performance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ethylene glycol (EG) nanofluids [J]. Powder Technology, 2019, 343:215-224.
- [16] 李艳娇,孙崇锋,郭剑锋等. AIN/EG 纳米流体的制备及稳定性研究[J].功能材料,2015,46(8):8018-8022.
- [17] 周登青,吴慧英.乙二醇基纳米流体黏度的实验研究[J].化工学报,2014,65(6):2021-2026.
- [18] 刘冉.纳米流体稳定性和导热系数测试及其流动与换热特性研究[D].北京:北京工业大学,2016.
- [19] Norlin Pauzi, Norashikin Mat Zain, Nurul Amira Ahmad Yusof. Gum arabic as natural stabilizing agent in green synthesis of ZnO nanofluids for antibacterial application [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(3):103331.
- [20] Chakraborty S. An investigation on the long-term stability of  $\text{TiO}_2$  nanofluid [J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 11:714-718. ■

(上接第 186 页)