

· 研究论文 ·

脂环族/直链脂肪族硬段复配对聚氨酯共混材料结构与性能的影响

王玉杰¹ 刘家甜¹ 荆友麒¹ 王非^{1*} 陈春东² 胡亚勇²

(¹河南工程学院化工与印染工程学院 郑州 450007)

(²兰考县鼎丰木业有限公司 开封 475399)

摘要 以聚碳酸酯二元醇为软段、1,4-丁二醇为扩链剂,分别采用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)合成了具有脂环族硬段的聚氨酯(R-PCPU)与直链脂肪族硬段的聚氨酯(L-PCPU),并通过溶液共混制备了不同质量比的R-PCPU/L-PCPU共混材料(PUB).采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热失重分析(TGA)、X射线衍射光谱(XRD)、示差扫描量热分析(DSC)及万能试验机对PUB的结构与性能进行表征.结果表明:受硬段空间位阻影响,L-PCPU中的氢键作用及微相分离程度均高于R-PCPU,而两者在PUB中均随L-PCPU含量的增加而增强.R-PCPU以软段结晶为主(熔融温度约43.26 °C),L-PCPU以硬段结晶为主(熔融温度约168.66 °C),PUB则同时呈现软、硬段结晶,其软段结晶能力随L-PCPU含量增加而减弱,硬段结晶能力则随之增强.得益于环型与线型硬段的协同效应,PUB实现了力学性能的可控调节,兼具优于R-PCPU的断裂伸长率(最高达900%)和优于L-PCPU的拉伸强度(最高达75.62 MPa).此外,软硬段的同时结晶赋予PUB优异的形状记忆性能,使其具备远高于R-PCPU或L-PCPU的应用价值.基于综合性能优势,PUB在正畸弓丝、自收缩缝合线等智能医用器械领域展现出广阔的应用前景,本工作同时为形状记忆聚氨酯的结构设计与简便制备提供了新策略.

关键词 聚氨酯共混物;硬段结构;氢键作用;形状记忆性能;力学性能

引用: 王玉杰,刘家甜,荆友麒,王非,陈春东,胡亚勇.脂环族/直链脂肪族硬段复配对聚氨酯共混材料结构与性能的影响.高分子学报,doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26113.

Citation: Wang, Y. J.; Liu, J. T.; Jing, Y. Q.; Wang, F.; Chen, C. D.; Hu, Y. Y. Effect of alicyclic/aliphatic hard segment on the structure and properties of polyurethane blends. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26113.

形状记忆高分子(SMP)能够在热^[1]、光^[2]、磁场^[3]、pH^[4]、水^[5]等外部刺激作用下,自发从临时形状回复至预设起始形状,这一独特响应行为使其在智能医疗器械^[6-8]、组织支架^[9]、航空航天^[10]、智能纺织^[11]及可穿戴设备^[12,13]等前沿领域展现出广阔的应用前景^[14].其中,热响应型SMP^[15,16]通常具有由固定相与可逆相构成的两相结构:固定相负责“记忆”并驱动回复至永久形

状,可逆相则通过可逆的软化-硬化转变实现临时形状的固定与对外界温度的响应.聚氨酯(PU)因其独特的嵌段结构与高度可设计的性能而备受关注^[17,18],其软段赋予材料柔韧性及可逆相变能力,硬段则通过氢键作用或结晶行为聚集形成物理交联点,充当稳定的固定相^[19].这种本征的微相分离结构天然契合SMP对“固定-可逆”两相结构的功能需求,使得形状记忆聚氨酯(SMPU)

2026-04-21收稿,2026-05-28录用,网络出版.

基金项目:河南省科技攻关项目(项目号262102320178、252102321152),河南省大学生创新创业训练计划(项目号202511517002),河南工程学院教育教学改革研究项目(项目号2025JYYB45)和河南工程学院开放实验室重点项目.

*通信联系人, E-mail: wf2003@haue.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26113; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7631

的设计与性能优化成为SMP重要的研究方向.

近年来, 研究者们围绕SMPU的嵌段结构与微相分离调控开展了大量工作, 在优化固定相与可逆相的构筑策略方面取得了重要进展. 在固定相调控方面, Xu等^[20,21]以不同分子量的聚己内酯(PCL)为软段, 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和己二酸二酰肼为硬段, 制备了硬段含量相同但嵌段长度不同的系列SMPU. 结果表明, 软段与硬段的长序列结构有利于促进微相分离, 且长链PCL软段更容易结晶. 己二酸二酰肼作为扩链剂可在硬段间引入密集氢键, 诱导硬段聚集形成纳米尺度的稳定物理交联点. 在形状记忆过程中, 这些硬段微区作为固定相不仅有效提高了形状回复率, 还可抑制PCL的过度结晶, 减小片层尺寸, 将熔融温度降至37 °C以下, 实现SMPU的体温响应. Rehman等^[22]则选用结晶性能优异的PCL为软段, 以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为基础, 引入三乙醇胺与*N,N,N,N*-四(2-羟丙基)乙二胺作为复合扩链剂, 通过构建多支化硬段结构合成了具有稳定固定相的SMPU, 其形状固定率达100%, 且可在响应温度下22 s内快速回复. 在可逆相设计方面, Guo等^[23]合成了一种由PCL、聚乙二醇(PEG)和聚丁二烯(PB)构成软段的SMPU. 其中, 半结晶型PCL与PEG赋予PU良好的拉伸强度与韧性, PEG还用于引入更多氢键位点以增强分子间作用. PB链段则作为无定形弹性体, 在形状记忆过程中扮演“分子弹簧”的角色, 用于储存和释放应力, 赋予材料无应力驱动的双向形状记忆能力.

上述研究表明, 构建具有可逆相转变能力的软段相与稳定的硬段相是开发高性能SMPU的关键. 然而, 传统SMPU的设计通常依赖于单一聚合物体系中的微相分离结构调控, 该方法不仅合成工艺复杂, 且难以兼顾调节材料的力学性能、热稳定性等. 对于微相分离程度较低的聚氨酯, 甚至无法有效呈现形状记忆效应. 如何通过简便的策略赋予传统高性能聚氨酯形状记忆功能、提升其应用价值, 成为当前亟待解决的重要问题. 我们前期以不同分子量的PCL为软段、1,4-丁二醇(BDO)为扩链剂, 分别采用脂环族IPDI和直链脂肪族HDI, 制备出硬段含量相近但嵌段分布不同的IPDI-PU和HDI-PU. 实验结果表明, IPDI-PU的软段结晶能力优异, 且随软段分子量增大而增

强, 但由于IPDI的大空间位阻, 其硬段难以紧密堆砌, 所形成的硬段微区稳定性较差, 无法有效充当形状记忆过程中的固定相. 与之相反, HDI-PU的硬段在氢键作用下易自组装形成稳定的硬段微区, 但这种自组装行为会干扰软段分子链的规整排列, 导致软段结晶能力显著下降, 且嵌段分布的改变对其结晶行为影响较弱, 不利于临时形状的固定^[24,25]. 因此, 我们设想采用聚碳酸酯为软段, 先合成高分子量软段、低硬段含量的IPDI-PU (以获得高软段结晶能力)和低分子量软段、高硬段含量的HDI-PU (以获得稳定的硬段相), 然后将二者共混, 利用IPDI硬段与HDI硬段间的氢键作用提高二者相容性, 以实现结构上的互补, 从而满足SMP对相结构的要求.

基于上述背景, 本工作以聚碳酸酯二元醇(PCDL)为软段, 分别采用IPDI和HDI合成了具有脂环族硬段结构的R-PCPU和直链脂肪族硬段结构的L-PCPU, 并通过溶液共混制备了系列聚氨酯共混材料(PUB). 系统考察共混体系中硬段结构对氢键作用、微相分离、结晶行为、力学性能及形状记忆性能的影响, 旨在为高性能SMPU的结构设计与简便制备提供理论依据与研发思路.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚碳酸酯二醇(PCDL2000和PCDL6000, 数均分子量分别为2000和6000 g/mol, UH-200型), 工业级, 购自日本宇部株式会社, 使用前经120 °C减压旋蒸除去水分; 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 工业级, 购自上海阿达玛斯试剂有限公司; 1,4-丁二醇(BDO)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)及无水乙醇, 均为分析级, 购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2 含脂环族硬段结构的聚氨酯弹性体(R-PCPU)的合成

在氮气保护下, 将9.16 g (41.2 mmol) IPDI加入带有搅拌装置的三口烧瓶中, 于80 °C缓慢加入30 g (5 mmol) PCDL6000, 反应2 h, 得到IPDI封端的PCDL6000. 随后将温度降至60 °C, 加入110 μL DBTDL及适量DMF并搅拌均匀, 再逐滴加入3.15 g (35 mmol) BDO, 继续反应3 h; 反应过程中可根据体系黏度情况补加适量DMF.

最后将所得高黏度溶液倒入聚四氟乙烯模具中，置于 70 °C 鼓风烘箱中熟化 12 h，即得到含脂环族硬段结构、硬段含量为 28.6% 的 R-PCPU。该体系异氰酸根指数(NCO/OH)为 1.03，相应合成反应式见图 1(a)。

1.3 含直链脂肪族硬段结构的聚氨酯弹性体(L-PCPU)的合成

将 30.00 g (15 mmol) PCDL2000 与 10.60 g (63 mmol) HDI 置于带搅拌装置的三口烧瓶中，

在氮气保护下于 80 °C 反应 2 h，得到 HDI 封端的 PCDL2000。随后将体系降温至 0 °C (冰水浴)，并加入预先混合均匀的 90 μL DBTDL 与适量 DMF。在持续搅拌下，缓慢滴加 4.05 g (45.0 mmol) BDO，继续反应直至体系固化结块。将所得固体置于 70 °C 鼓风烘箱中熟化 12 h，即得含直链脂肪族硬段结构、硬段含量为 32.0% 的 L-PCPU，其异氰酸根指数(NCO/OH)为 1.05，相应合成反应式见图 1(b)。

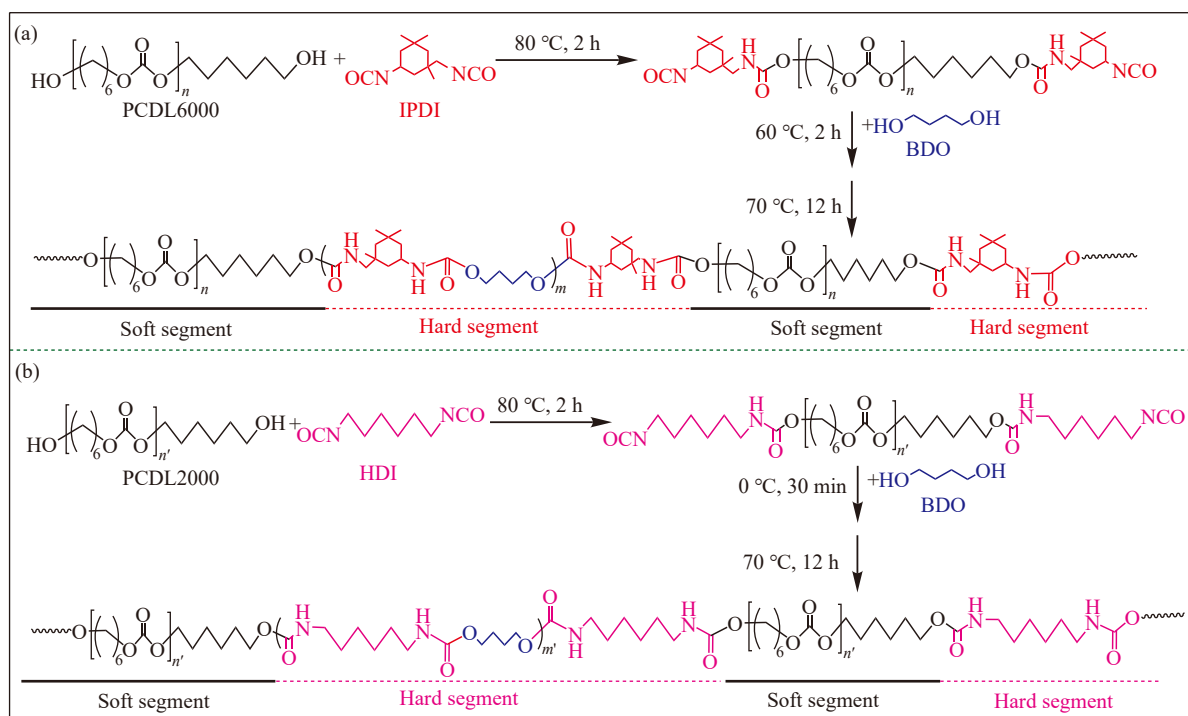


Fig. 1 Synthetic scheme of (a) R-PCPU and (b) L-PCPU.

1.4 R-PCPU/L-PCPU 共混薄膜(PUB)的制备

将适量 L-PCPU 与溶剂 DMF 加入配有搅拌和回流装置的三口烧瓶中，在 120 °C 下搅拌至完全溶解。随后将温度降至 95 °C，按预设质量比加入 R-PCPU，继续搅拌至全部溶解，得到均一透明的 PUB 溶液。将该溶液经超声及真空脱泡处理后，流延于聚四氟乙烯模具中，于 60 °C 鼓风烘箱中烘至恒重，制得不同质量比的 PUB 薄膜。具体共混配比及样品命名见表 1。

1.5 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FTIR): 采用液膜法制备红外待测样品，将 PUB 溶液均匀涂覆于 KBr 窗片上，于鼓风烘箱中干燥成膜。对室温下呈凝胶态的样品，涂覆前需在烘箱中加热使其转变为溶液。使用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪，

Table 1 Formulas design of PUB.

Sample	$m(\text{R-PCPU})$ (g)	$m(\text{L-PCPU})$ (g)	Mass ratio of R-PCPU:L-PCPU
R-PCPU	6.0	0	—
PUB-R3L1	4.5	1.5	3:1
PUB-R2L1	4.0	2.0	2:1
PUB-R1L1	3.0	3.0	1:1
PUB-R1L2	2.0	4.0	1:2
PUB-R1L3	1.5	4.5	1:3
L-PCPU	0	6.0	—

在透射模式下进行结构表征。测试范围是 4000~500 cm^{-1} ，分辨率为 4 cm^{-1} 。

溶液-凝胶转变行为测试: 将 PUB 薄膜溶解，配制成浓度为 0.1 g/mL 的溶液，置于透明样品瓶中。通过改变溶液温度，观察并记录其在升温过

程中发生溶液-凝胶转变时的温度. 转变点以溶液恢复流动性时的温度为准.

X射线衍射谱(XRD): 将PUB薄膜裁剪成规格为10 mm × 10 mm的待测样品, 采用D8 Advance型X射线衍射仪在室温下测试样品晶体结构. 实验采用聚焦光模式, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$.

示差扫描量热分析(DSC): 从PUB薄膜上截取3~5 mg样品, 置于铝制坩埚中. 采用Q20型示差扫描量热仪, 在氮气气氛下, 记录样品在0~200 °C范围内的热流变化曲线, 升温速率设置为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 用于分析其晶体熔融转变行为.

热失重分析(TGA): 称取5~8 mg PUB薄膜样品置于氧化铝坩埚中, 使用STA449 F3型同步热分析仪在氮气气氛下测试. 升温速率设为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试范围设为30~500 °C, 并实时记录样品质量随温度的变化曲线.

力学性能: 使用 2×35 型哑铃裁刀, 从PUB薄膜上截取拉伸样条. 在室温下, 采用INSTRON 5982型电子万能试验机以 $50\text{ mm}/\text{min}$ 的拉伸速率进行测试, 记录相应的应力-应变曲线. 每组样品平行测定5次, 结果取平均值.

形状记忆性能: 将哑铃形样条夹持于手动拉伸夹具上, 设定初始标距为10 mm. 将夹具与样条一同置于 50°C 鼓风烘箱中恒温30 min后, 在相同温度下将样条手动拉伸至标距20 mm (应变为100%). 随后将拉伸状态下的样条迅速转移至 4°C 环境中固定2 h. 移除外力, 在室温下测量样条卸载后的长度, 记为 l_1 (nm). 将样条放入 50°C 水浴中使其自由回复, 待其尺寸稳定后, 测量其最终回复长度, 记为 l_2 (nm). 形状固定率(R_f , %)与形状回复率(R_r , %)按公式(1)和(2)计算:

$$R_f = \frac{l_1 - 10}{10} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = \frac{l_1 - l_2}{l_1 - 10} \times 100\% \quad (2)$$

形状记忆循环稳定性能: 使用Q800型动态热机械分析仪(DMA)的拉伸模式定量测定PUB材料的形状记忆循环稳定性.

程序设置: 60°C 下恒温5 min; 以 $25\%/ \text{min}$ 的应变速率拉伸至预设应变(ε_d); 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 -15°C , 恒温10 min; 卸载外力, 恒温5 min, 记录应变为 ε_r ; 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 60°C , 恒温15 min, 记录应变为 ε_f . 以上程序设置步骤循环

3次. 形状固定率(R_f , %)和回复率(R_r , %)按以下公式计算:

$$R_f = \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_d} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_r = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_r}{\varepsilon_f} \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 化学结构分析

采用FTIR对R-PCPU、L-PCPU及PUB的化学结构及氢键作用进行表征, 结果如图2所示. 在 $3386\sim 3321\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的吸收峰归属于N-H伸缩振动; $1748\sim 1682\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰对应于C=O伸缩振动; 1544 cm^{-1} 处的吸收峰为N-H弯曲振动; 1254 cm^{-1} 处的吸收峰则属于C-O伸缩振动. 这些氨基基团与碳酸酯基团特征峰的出现, 表明R-PCPU与L-PCPU的成功合成. 此外, 在 2273 cm^{-1} 附近未观察到异氰酸酯基团(-NCO)的特征吸收峰, 说明产物中无游离-NCO存在.

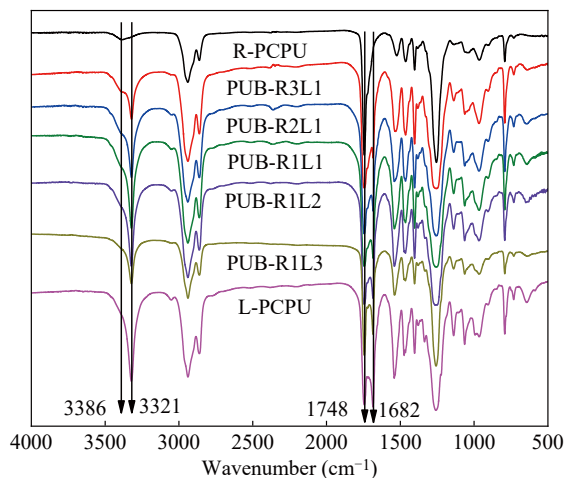


Fig. 2 FTIR spectra of R-PCPU, L-PCPU and PUBs.

PUB的红外光谱特征峰与2种合成PU的特征峰相符. 受氢键作用影响, 共混材料在N-H和C=O区域的吸收峰在位置、强度及峰形上均发生相应变化, 这些变化可用于系统分析不同R-PCPU/L-PCPU质量比对PUB中氢键作用及微相分离结构的影响.

2.2 氢键作用分析

在合成PU中, 氨基(-NH)可作为氢键给体, 氨基与碳酸酯基团中的羰基(C=O)则作为氢键受体. 氢键作用会导致-NH和C=O的红外吸收峰

发生红移及峰形变化. 图3(a)为R-PCPU、L-PCPU及PUB在-NH区域的红外光谱. R-PCPU的-NH伸缩振动峰位于 3386 cm^{-1} , 归属于自由-NH; 而在L-PCPU中, 3386 cm^{-1} 处的峰强度显著减弱, 同时在 3321 cm^{-1} 处出现明显红移峰, 表明其-NH参与形成氢键. 对于PUB体系, 随着L-PCPU含量增加, 3386 cm^{-1} 处峰强度逐渐降低, 3321 cm^{-1} 处红移峰强度相应升高, 说明共混材料中氢键作用随L-PCPU含量增加而增强.

在C=O区域(图3(b)), R-PCPU在 1748 cm^{-1} 和 1718 cm^{-1} 处出现2个吸收峰, 分别对应自由羰基和无序(非晶)氢键化羰基. L-PCPU及PUB则在该区域呈现3个峰: 除上述两处外, 在 1682 cm^{-1} 处出现第3个峰, 归属于有序(结晶)氢键化羰基, 该峰的出现表明体系形成了独立硬段微区, 即具有微相分离结构. 随着L-PCPU加入, PUB在 1682 cm^{-1} 处的有序氢键化羰基峰强度逐渐增加, 说明硬段间氢键作用增强, 微相分离程度提高.

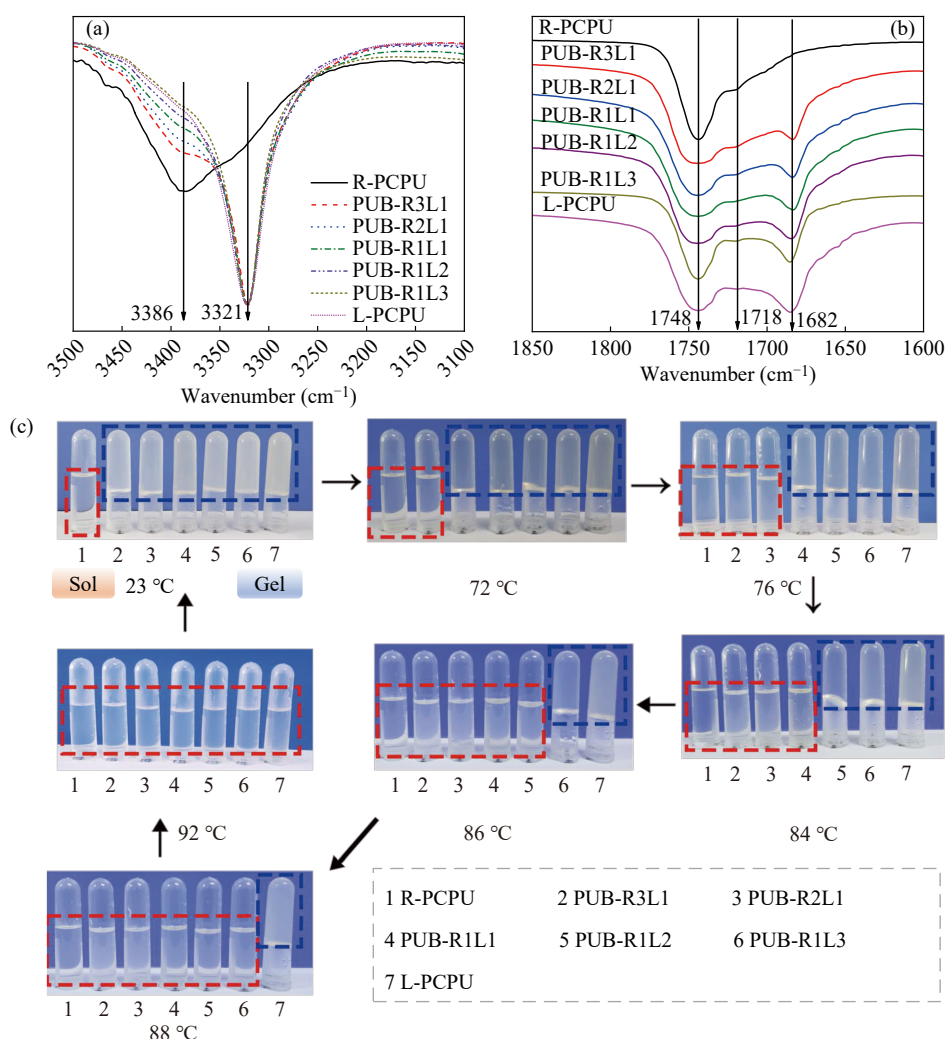


Fig. 3 FTIR spectra in (a) the N-H region and (b) the C=O region; (c) Sol-gel phenomena of R-PCPU, L-PCPU and PUB.

通过溶液-凝胶现象对PUB分子链间的氢键作用强度进行半定量分析, 将浓度为 0.1 g/mL 的R-PCPU、L-PCPU及PUB溶液置于室温(约 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$)下观察其状态. 如图3(c)所示, R-PCPU呈现均匀透明溶液, 而L-PCPU及PUB则依赖硬段间的氢键作用形成凝胶. 凝胶-溶液转变温度与硬段间氢键作用强度相关, 氢键越强, 转变温度

越高. 图3(c)显示, 随L-PCPU含量增加, PUB的凝胶转变温度从 $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ 逐渐升高至 $88\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且L-PCPU的转变温度最高($92\text{ }^{\circ}\text{C}$). 这表明PUB中氢键作用强度随L-PCPU含量增加而提高, 直观地证实了前述FTIR的分析结果.

2.3 热稳定性分析

通过TG与DTG曲线分析了R-PCPU、

L-PCPU 及 PUB 的热稳定性(图4), 相关数据汇总于表2. 如图4(a)所示, 各样品的起始分解温度($T_{5\%}$)介于280~299 °C, 完全分解温度(T_{end})为472~487 °C. 其中, R-PCPU的 $T_{5\%}$ 高于L-PCPU, 这主要归因于两者微相分离程度的差异: R-PCPU软硬段相互混合程度较高, 硬段的热分解受软段保护而向高温区移动; 而L-PCPU形成了独立的硬段微区, 硬段分解受软段影响较小, 因而起始分解温度略低. 这一趋势反映了微相分离结构对

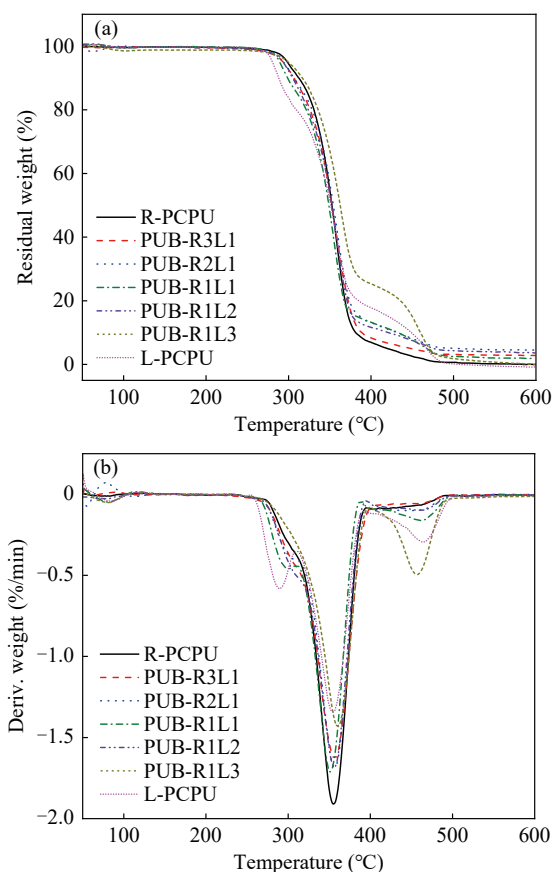


Fig. 4 (a) TG and (b) DTG curves of R-PCPU, L-PCPU and PUBs.

Table 2 Thermal decomposition temperature of R-PCPU, L-PCPU, and PUBs.

Sample	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{\text{max}1}$ (°C)	$T_{\text{max}2}$ (°C)	$T_{\text{max}3}$ (°C)	T_{end} (°C)
R-PCPU	298	-	354	461	472
PUB-R3L1	292	-	356	461	472
PUB-R2L1	293	305	357	464	478
PUB-R1L1	288	300	350	462	478
PUB-R1L2	292	-	357	464	480
PUB-R1L3	299	-	360	456	480
L-PCPU	279	289	354	464	487

热稳定性的调控作用.

由图4(b)的DTG曲线可知, L-PCPU的热分解过程呈现3个失重阶段^[26]: 第一个最大失重速率峰($T_{\text{max}1}$)位于289 °C, 归属于硬段氨基酯基团的热分解; 第二个峰($T_{\text{max}2}$)位于354 °C, 主要归属于软段碳酸酯基团的分解, 此阶段失重率最高; 第3个峰($T_{\text{max}3}$)位于464 °C, 归属于碳化残留物的热分解. 相比之下, R-PCPU因微相分离程度较低, 其软硬段降解过程相互交叠, DTG曲线主要显示2个阶段: 354 °C处的强失重峰对应于软硬段的共同分解, 461 °C处的弱峰对应于碳化残留物分解. 对于PUB系列, 随着L-PCPU含量的增加, 其热分解阶段呈现出从2个阶段向3个阶段过渡的趋势, 表明共混材料的微相分离程度逐渐增强, 这与FTIR分析结果一致. 但由于微相分离结构形成的不完全性, 该趋势并非严格的线性变化. 所有样品的高分解温度表明其整体具有良好的热稳定性, 能够满足多数实际应用的热性能要求.

2.4 晶体结构分析

通过XRD谱图分析R-PCPU、L-PCPU及PUB的晶体结构. 如图5所示, R-PCPU在 $2\theta=20.1^\circ$ 和 23.3° 处出现衍射峰, 分别对应聚碳酸酯软段的(110)与(200)晶面, 表明R-PCPU中主要由软段进行结晶. 而L-PCPU在 $2\theta=24.2^\circ$ 附近显示衍射峰, 该峰归属于HDI硬段的有序排列, 说明L-PCPU中以硬段结晶为主. 在PUB的XRD谱图中, 可同时观察到属于软段和硬段的特征衍射峰. 随着L-PCPU含量的增加, 软段衍射峰的相对强度逐渐减弱, 而硬段衍射峰的相对强度逐渐增强. 这表明L-PCPU的引入促进了PUB中HDI硬段的有序堆积与结晶, 但同时减弱了软段分子

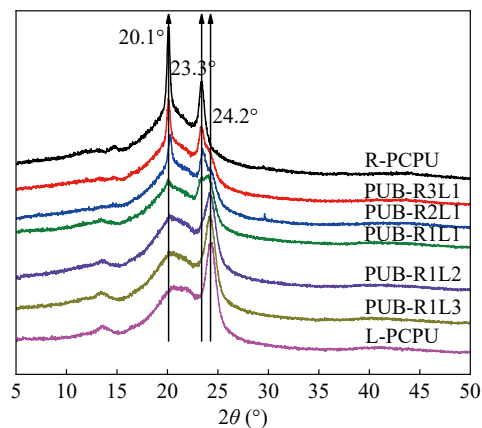


Fig. 5 XRD patterns of R-PCPU, L-PCPU and PUBs.

链的结晶能力。

2.5 结晶行为分析

通过DSC曲线(图6)对R-PCPU、L-PCPU及PUB的结晶行为与相结构进行分析,相关晶体熔融参数总结于表3。R-PCPU在43.26 °C处观察到对应于软段晶体的熔融峰, L-PCPU则在168.66 °C处观察到 HDI 硬段晶体的熔融峰, 同时在54.77 °C处可见较弱的软段熔融峰, 与XRD谱图对晶体结构的表征结果相符。在PUB体系中, 可以同时观察到软段晶体(41.49~42.35 °C)与 HDI 硬段晶体(163.89~166.15 °C)的熔融峰, 进一步证实PUB中存在明显的相分离结构。随着L-PCPU质量分数增加, 软段晶体熔融焓从17.66 J/g持续下降至1.70 J/g, 说明软段结晶逐渐被抑制。值得注意的是, PUB-R1L1的软段晶体熔融焓(1.23 J/g)显著偏低, 原因可能是L-PCPU与R-PCPU含量相近时, 受两组分相容性的影响, 干扰了软段分子链的有序排列与结晶。HDI硬段的晶体熔融焓则随L-PCPU质量分数提高由5.03 J/g上升至26.86 J/g, 表明硬段结晶能力随之增强, 主要归因于HDI硬段间强氢键作用促进了其聚集与有序化。同时, HDI硬段结晶能力的增强进一步限制了软段分子链的运动与规整排列, 导致PUB中软段结晶度随之下落。此外, PUB中HDI硬段熔融峰较宽(熔程约27~51 °C), 表明其晶体结构规整度较低, 该结构特征直接影响着PUB的力学性能与形状记忆行为等。

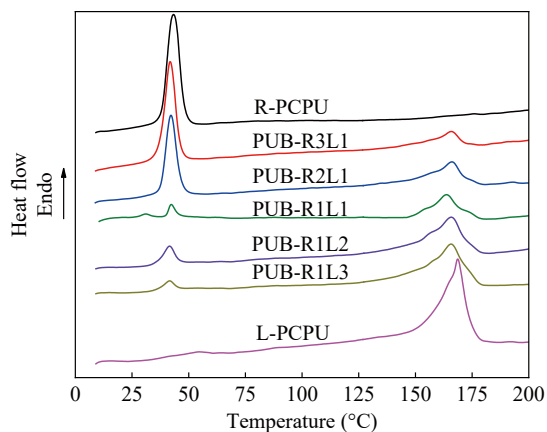


Fig. 6 DSC curves of R-PCPU, L-PCPU and PUBs.

2.6 力学性能分析

采用应力-应变曲线(图7)对R-PCPU、L-PCPU及PUB的力学性能进行表征, 相关力学

Table 3 Crystal melting parameters of R-PCPU, L-PCPU, and PUBs.

Sample	T_{sm} (°C)	ΔH_{sm} (J/g)	T_{hm} (°C)	ΔH_{hm} (J/g)
R-PCPU	43.26	18.75	—	—
PUB-R3L1	41.86	17.66	165.92	5.03
PUB-R2L1	42.15	11.88	166.15	6.91
PUB-R1L1	42.35	1.23	163.89	9.99
PUB-R1L2	41.49	3.38	165.73	21.45
PUB-R1L3	41.52	1.70	165.75	26.86
L-PCPU	54.77	0.80	168.66	30.55

Note: T_{sm} , melting temperature of soft segments; ΔH_{sm} , crystallized enthalpy of soft segments; T_{hm} , melting temperature of hard segments; ΔH_{hm} , crystallized enthalpy of hard segments.

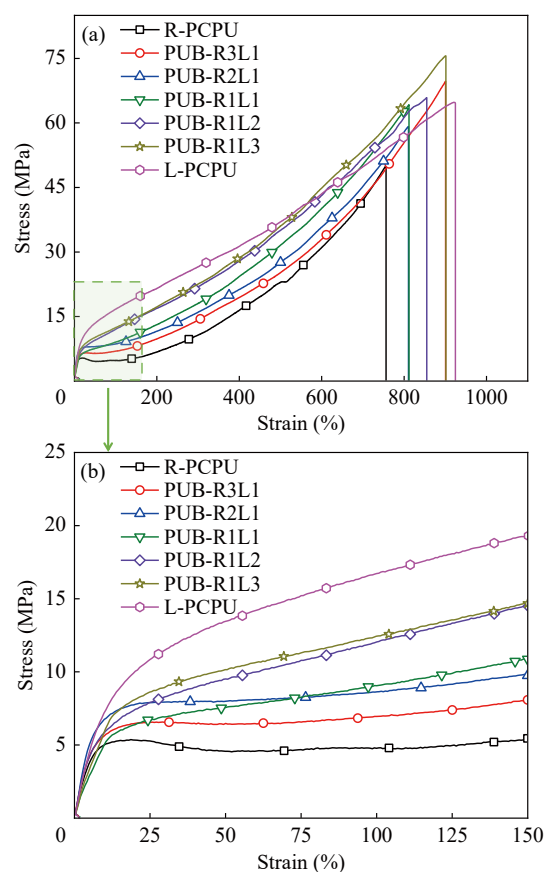


Fig. 7 (a) Stress-strain curves of R-PCPU, L-PCPU, PUBs and (b) the enlarged section.

性能指标汇总于表4。受嵌段晶体结构及结晶度的影响, R-PCPU的应力-应变曲线呈现典型的屈服成颈行为, 屈服强度为5.3 MPa。L-PCPU的曲线则表现为非典型屈服, 呈现出明显转折, 屈服强度达8.9 MPa, 符合硬弹性材料的力学特征。在PUB体系中, 随着L-PCPU含量的增加, 应力-

Table 4 Tensile properties parameters of R-PCPU, L-PCPU and PUBs.

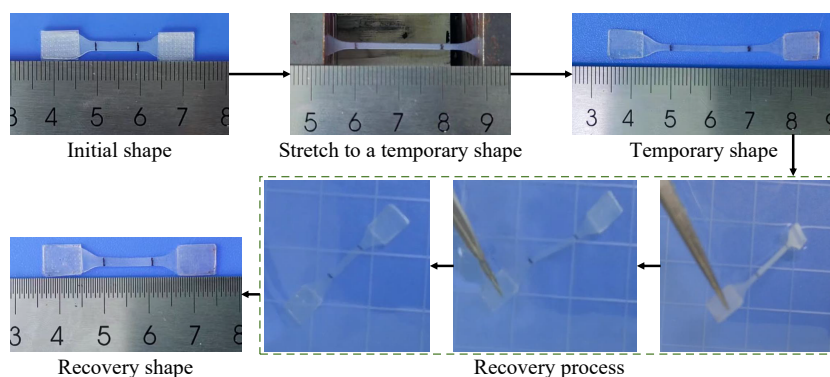
Sample	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
R-PCPU	5.3±0.9	50.1±2.4	756±12
PUB-R3L1	6.5±1.1	69.7±3.2	901±21
PUB-R2L1	7.9±0.7	59.2±2.1	810±16
PUB-R1L1	5.8±0.5	64.2±2.7	812±18
PUB-R1L2	6.5±1.6	65.8±1.5	854±24
PUB-R1L3	7.2±1.3	75.6±3.6	901±11
L-PCPU	8.9±0.6	64.8±2.8	923±16

应变曲线逐渐由典型的屈服成颈向非典型屈服转变. 屈服强度呈现两段式上升趋势: 在L-PCPU含量较低时由6.5 MPa升至7.9 MPa, 在含量较高时由5.8 MPa升至7.2 MPa. 其中, PUB-R1L1样品的屈服强度最低, 这可能与两组分含量相近时, 软段结晶度低且硬段微区结构不稳定有关. 从拉伸性能来看, R-PCPU因脂环族硬段中刚性结构的存, 断裂伸长率仅为756%, 拉伸强度为50.1 MPa, 而具有直链脂肪族硬段结构的L-PCPU

表现出更好的韧性, 断裂伸长率达923%, 拉伸强度为64.8 MPa. 在PUB样品中, PUB-R3L1展现出最佳的断裂伸长率(901%)及较高的拉伸强度(69.7 MPa). 除该样品外, 其余PUB样品的断裂伸长率和拉伸强度均随L-PCPU含量增加而提高. PUB表现出更加优异的力学性能, 原因可能是其形成了环型/线型混合堆积的硬段微区, 其中环型结构提供较高的模量, 线型结构则赋予良好的延展性. 这种协同作用使PUB在保持较高断裂伸长率的同时(优于R-PCPU), 拉伸强度亦超越L-PCPU, 最高可达75.6 MPa, 表现出力学性能的提升.

2.7 形状记忆性能分析

如图8所示, 以PUB-R3L1为例展示了形状记忆性能的测试过程. 将热处理后的PUB-R3L1样品拉伸至100%应变处, 在保持应变的条件下, 将样条置于4 °C冰箱中, 进行临时形状的固定, 随后测得临时形状长为19.4 mm, 计算其形状固定率为94%. 将临时固定样条置于55 °C水中, 可以观察到样条在2 s内迅速回复, 回复后长度为10.5 mm, 计算其回复率达94.7%.

**Fig. 8** Shape memory process of PUB-R3L1.

采用上述方法测得PUB的形状记忆性能并总结至图9, 其中R-PCPU因缺乏稳定的硬段相作为固定相, 未表现出形状记忆效应. L-PCPU的引入则为PUB提供了稳定的硬段相, 使其具有形状记忆性能. 在临时形状的固定过程中, 随着L-PCPU质量分数增加, PUB的形状固定率随之波动, 但整体相差不大(94%~97%). 当L-PCPU的质量分数提高至75%时, PUB的形状固定率降至89%, L-PCPU则进一步降至61%. 原因是L-PCPU含量增加提高了硬段结晶度, 使材料变形产生的内应力增大, 同时导致软段结晶能力降

低, 使得内应力难以被完全冻结, 因此PUB形状固定率随之降低. 在形状回复阶段, PUB的形状回复率随L-PCPU含量增加呈先下降后上升的趋势, PUB-R1L1的回复率最低(84.2%). 这是由于当R-PCPU和L-PCPU含量相近时, 不仅软段的结晶度低, 并且硬段的稳定性差, 在拉伸过程中硬段相发生塑性变形, 使得初始形状难以完全恢复, 导致形状回复率最低.

PUB-R3L1的4次循环形状记忆曲线如图10所示. 样品经60 °C热处理后拉伸至50%应变, 降温至-15 °C固定临时形状. 降温过程中应力降

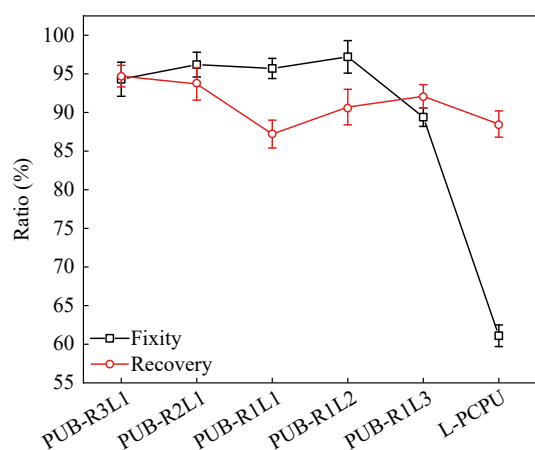


Fig. 9 Shape memory efficiency of R-PCPU, L-PCPU and PUBs.

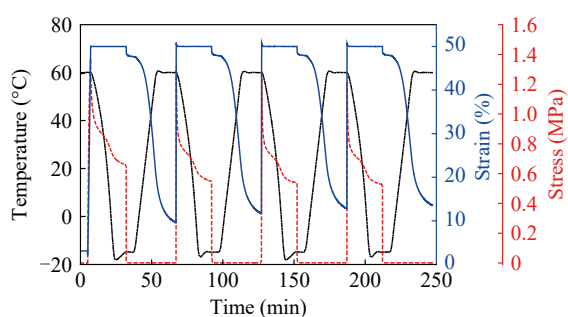


Fig. 10 Multiple shape memory process of PUB-R3L1.

低呈现2个阶段：第一阶段源于应力松弛，第二阶段归因于软段结晶将应力冻存于样品内部。卸载外力后，未完全固定的应力导致部分形状回复，这是形状固定率降低的主要原因；再升温后，软段晶体熔融，冻存内应力释放，样品回复至起始形状。4次循环中，固定率在95.3%~96.0%之间轻微波动，回复率则由85.7%逐渐升高至98.1%，原因是首次循环后分子链间内摩擦减小，回复、

更加充分，PUB材料表现出优异的形状记忆循环稳定性。综合而言，所制备的PUB表现出优异的形状记忆性能与力学性能，有望在正畸弓丝、自收缩手术缝合线等智能医用器械方面得到应用。

3 结论

分别以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为硬段单体，合成了具有脂环族硬段结构的R-PCPU和直链脂肪族硬段结构的L-PCPU，并通过溶液共混制备了一系列不同R-PCPU/L-PCPU质量比的PUB。研究表明，受硬段结构空间位阻效应影响，L-PCPU分子链间的氢键作用强于R-PCPU，PUB的氢键作用强度随L-PCPU含量增加而增强。L-PCPU因微相分离程度较高，呈现3个热分解阶段，而R-PCPU仅有2个阶段。PUB的热分解行为随L-PCPU含量增加，由两阶段向三阶段过渡，表明其微相分离程度逐步提高。R-PCPU以软段结晶为主，L-PCPU以硬段结晶为主，PUB则同时呈现软段与硬段结晶，且随L-PCPU含量增加，软段结晶能力减弱、硬段结晶能力增强。得益于环型与线型硬段的协同作用，PUB兼具优于R-PCPU的断裂伸长率和优于L-PCPU的拉伸强度。尤为重要的是，PUB中软硬段的同時结晶赋予其优异的形状记忆性能，弥补了R-PCPU缺乏固定相、L-PCPU缺乏可逆相的结构缺陷，使其在正畸弓丝、自收缩缝合线等智能医疗器械领域展现出应用潜力。本工作为高性能PU相结构与性能的调控提供了一种简便有效的策略，并为SMPU的结构设计及制备提供了新思路。

REFERENCES

- Lu, X. Y.; Wei, H. Q.; Zhang, P.; Wei, A.; Zhao, S. Y.; Wang, Q.; Liu, J. P.; Yu, Y. Designing strong yet tough, multifunctional and printable dynamic cross-linking waterborne polyurethane for customizable smart soft devices. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(36), 2502720.
- Yao, W. J.; Huang, J.; Liu, W.; Ma, J. H.; Li, J. Y.; Liu, D. S.; Yang, Y. M.; Liu, X. Y.; Tian, Q. Y.; Liu, W. T. Thermal/NIR activated self-healing polyurethane with shape memory toward multi-level encryption. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 522, 167643.
- Mirasadi, K.; Yousefi, M. A.; Jin, L. C.; Rahmatbadi, D.; Baniassadi, M.; Liao, W. H.; Bodaghi, M.; Baghani, M. 4D printing of magnetically responsive shape memory polymers: toward sustainable solutions in soft robotics, wearables, and biomedical devices. *Adv. Sci.*, **2026**, 13(15), e13091.
- Zhang, Y. C.; Hu, Q. Q.; Yang, S. R.; Wang, T.; Sun, W. X.; Tong, Z. Unique self-reinforcing and rapid self-healing polyampholyte hydrogels with a pH-induced shape memory effect. *Macromolecules*, **2021**, 54(11), 5218–5228.

- 5 Liu, W. K.; Wang, A.; Yang, R. B.; Wu, H. C.; Shao, S. R.; Chen, J. L.; Ma, Y.; Li, Z.; Wang, Y. C.; He, X. L.; Li, J. H.; Tan, H.; Fu, Q. Water-triggered stiffening of shape-memory polyurethanes composed of hard backbone dangling PEG soft segments. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(46), 2201914.
- 6 Lin, C.; Yang, M. J.; Zhang, F. H.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. Stimuli-responsive smart materials for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **2026**, 167, 101126.
- 7 You, D. Q.; Lin, L. N.; Dong, M. Y.; Wu, Y. H.; Hu, Y. J.; Hu, X. Y.; Shao, Y. J.; Xie, Y.; Xu, M. H.; Chen, G. C.; Lan, R.; Ma, H. Y.; Zhou, Y. T.; Wang, H. M.; Jin, B. J.; Yu, M. F. Recent advances in shape memory polymers for biomedical applications: bridging macro- and micro-scale effects. *Smart Mater. Med.*, **2025**, 6(2), 240–269.
- 8 王有朋. 具有多重响应形状记忆和自修复两性离子聚合物的制备研究. *高分子通报*, **2020**, (6), 43–49.
- 9 Zheng, W.; Wang, Y. L.; Zhang, F. H.; Li, C. Y.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. Development of shape memory polymers micro/nanofiber membranes in biomedical applications. *Sci. Sin.-Tech.*, **2018**, 48(8), 811–826.
- 10 朱光明, 魏堃, 王坤. 形状记忆聚合物及其在航空航天领域中的应用. *高分子材料科学与工程*, **2010**, 26(8), 168–171.
- 11 Liu, C.; Xue, T. T.; Yang, Y. J.; Mu, X. S.; Wan, X.; Fan, W.; Liu, T. X. Shape memory polyimide aerogel fabrics with high-thermal-switching-ratio enabled by synergistic micro- and macro-deformation. *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, 36(35), e30874.
- 12 Chen, T. Z.; Xu, J.; Wang, C. Y.; Zhang, X. R.; Pei, X. Q.; Wang, T. M.; Wang, Q. H. Shape-memory polyurethanes for polar wearables with ultrasensitive multi-monitoring. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 11329.
- 13 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.
- 14 冯茹, 许雅惠, 韩慧, 黄文峻, 王延斌, 李兴建. 4D打印形状记忆高分子的打印方法、驱动原理、变形模式和应用. *材料导报*, **2021**, 35(5), 5147–5157.
- 15 Lin, C.; Xin, X. Z.; Tian, L. F.; Zhang, D.; Liu, L. W.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. Thermal-, magnetic-, and light-responsive 4D printed SMP composites with multiple shape memory effects and their promising applications. *Compos. Part B Eng.*, **2024**, 274, 111257.
- 16 李兴建, 白宝仕, 刘升, 苗玉杰, 郑朝晖, 丁小斌. 具有相分离结构的PMMA/PEG半互穿网络形状记忆高分子. *材料导报*, **2020**, 34(1), 2142–2146.
- 17 王玉杰, 陈科宇, 程国栋, 荆友麒, 刘家甜, 聂慧芳, 王世民, 王非. 羟基磷灰石的异氰酸酯改性及其对热塑性聚氨酯性能的影响. *高分子学报*, **2025**, 56(6), 992–1001.
- 18 王瑞, 轩慧霞, 陈海良, 刘广臣, 李英乾, 管永, 管清宝, 游正伟. 多重动态杂化交联构建聚脲氨酯弹性体及其自愈合与可回收再加工性能. *高分子学报*, **2025**, 56(11), 1976–1986.
- 19 熊勇, 姜昀良, 董育民, 邓景月, 周建萍, 周炳华, 梁红波. 基于分级氢键的自修复聚氨酯弹性体的微相分离结构与性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(3), 487–500.
- 20 Shi, J. X.; Xia, F.; Tu, Q. C.; Wang, C.; Wang, Z. Q.; Li, B.; Guo, B. H.; Qiu, C.; Xu, J. Damage-resistant and body-temperature shape memory skin-mimic elastomer for biomedical applications. *Sci. Adv.*, **2025**, 11(24), eadv4646.
- 21 史家昕, 郭宝华, 徐军. 调控嵌段序列长度提升热塑性聚氨酯的力学性能. *高分子学报*, **2025**, 56(9), 1537–1545.
- 22 Ur Rehman, H.; Chen, Y. J.; Hedenqvist, M. S.; Li, H.; Xue, W. C.; Guo, Y. L.; Guo, Y. P.; Duan, H. N.; Liu, H. Z. Self-healing shape memory PUPCL copolymer with high cycle life. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(7), 1704109.
- 23 Guo, Y. T.; Chen, Y. J.; Yu, Q. L.; Liu, H. Z.; Li, H.; Yu, Y. X. Ultra-tough and stress-free two-way shape memory polyurethane induced by polymer segment “spring”. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 470, 144212.
- 24 Wang, Y. J.; Wang, L. L.; Liu, H.; He, S. Q.; Liu, X. Y.; Liu, W. T.; Huang, M. M.; Zhu, C. S. Polyurethane as smart biocoatings: effects of hard segments on phase structures and properties. *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 150, 106000.
- 25 Wang, Y. J.; Zhu, M.; Hao, C. B.; Dai, R. X.; Huang, M. M.; Liu, H.; He, S. Q.; Liu, W. T. Development of semi-crystalline polyurethane with self-healing and body temperature-responsive shape memory properties. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 167, 111060.
- 26 袁开军, 江治, 李疏芬, 周允基. 聚氨酯的热分解研究进展. *高分子通报*, **2005**, (4), 22–26.

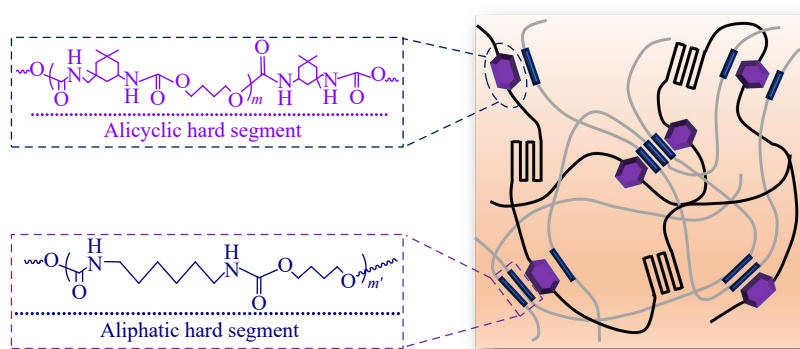
Effect of Alicyclic/Aliphatic Hard Segment on the Structure and Properties of Polyurethane Blends

Yu-jie Wang¹, Jia-tian Liu¹, You-qi Jing¹, Fei Wang^{1*}, Chun-dong Chen², Ya-yong Hu²

(¹School of Chemical and Printing-dyeing Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007)

(²Lankao Dingfeng Wood Industry Co., Ltd., Kaifeng 475399)

Abstract Using polycarbonate diol as the soft segment and 1,4-butanediol as the chain extender, polyurethanes with alicyclic hard segments (R-PCPU) and aliphatic hard segments (L-PCPU) were synthesized using isophorone diisocyanate (IPDI) and hexamethylene diisocyanate (HDI), respectively. A series of R-PCPU/L-PCPU blends (PUB) with different mass ratios were prepared *via* solution blending. The structure and properties of PUB were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analyze (TGA), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), and a universal testing machine. The results showed that, owing to the steric hindrance of the hard segments, hydrogen bonding and microphase separation were stronger in L-PCPU than in R-PCPU, and both properties in PUB increase with increasing L-PCPU content. R-PCPU primarily exhibited soft-segment crystallization (melting temperature of approximately 43.26 °C), whereas L-PCPU exhibited hard-segment crystallization (approximately 168.66 °C). PUB exhibited crystallization behavior in both soft and hard segments. As the L-PCPU content increased, the crystallinity of the soft segment decreased, whereas that of the hard segment increased. Benefiting from the synergistic effects of the ring-shaped and linear hard segments, PUB exhibited controllable mechanical properties, with an elongation at break (up to 900%) higher than that of R-PCPU and a tensile strength (up to 75.62 MPa) higher than that of L-PCPU. Furthermore, the synchronized crystallization behavior of the soft and hard segments endowed PUB with excellent shape memory properties, making it significantly more valuable than R-PCPU or L-PCPU. Owing to its comprehensive performance advantages, PUB showed great potential for application in the field of smart medical devices, such as orthodontic wires and self-contracting sutures. This study also provides a novel strategy for the structural design and simple preparation of shape memory polyurethane.



Keywords Polyurethane blends; Hard segment structure; Hydrogen bonding; Shape memory property; Mechanical property

* Corresponding author: Fei Wang, E-mail: wf2003@haue.edu.cn