

形状记忆聚氨酯及其在智能包装中的应用展望

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.01.007

卢唱唱¹ 陈良哲¹
王冠楠¹ 许建新²
王静² 黎厚斌¹

1. 武汉大学
印刷与包装系
湖北 武汉 430079
2. 甘肃银光化学工业
集团有限公司
甘肃 白银 730000

摘要: 智能包装已成为新时代包装发展的新方向。作为智能包装发展的基础, 新型智能包装材料一直是研究重点。形状记忆聚氨酯是一种具有嵌段结构和优异形状记忆效应的功能性材料。简述了形状记忆聚氨酯的结构、形状记忆原理、合成工艺以及发展概况, 综述了形状记忆聚氨酯在智能包装方面的潜在应用, 并提出了形状记忆聚氨酯在智能包装应用中存在的问题和应用展望。

关键词: 聚氨酯; 形状记忆材料; 智能包装

中图分类号: TQ323.8; TB48 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2019)01-0054-09

引文格式: 卢唱唱, 陈良哲, 王冠楠, 等. 形状记忆聚氨酯及其在智能包装中的应用展望 [J]. 包装学报, 2019, 11(1): 54-62.

0 引言

随着社会的快速发展, 人们对商品包装越来越重视。为了提高包装在运输和储存中的安全性, 促进产品销售, 包装智能化已成为 21 世纪科学研究的新趋势。所谓的智能包装是指通过检测包装产品的环境条件, 提供在流通和储存期间包装产品品质信息的包装形式^[1]。目前, 智能包装主要包括功能材料型、功能结构型及信息型 3 种类型。其中功能材料型智能包装是指采用智能包装材料进行相应包装设计, 制备出能够对包装内、外部环境具有“识别”和“判断”功能的包装^[2]。目前, 常用的智能包装材料有温敏、湿敏、气敏及光敏等功能性材料。

形状记忆聚合物 (shape memory polymer, SMPs) 是一种初始形状受外力影响变成临时形状, 然后在环境因素 (如温度、湿度、酸碱度、磁场等) 的刺激下,

通过力学参数 (如形状、位置、应变等) 进行调整而恢复到初始形状的智能材料^[3]。随着科学技术的发展, 自 20 世纪 80 年代以来, SMPs 的研究成果层出不穷^[4-6]。在这些 SMPs 中, 结构上具有可逆相和固定相的形状记忆聚氨酯 (shape memory polyurethane, SMPU) 被广泛研究, 其具有生产原料广、形状记忆温度可控且范围广、生物相容性优异以及可降解等优点, 已广泛应用于生物医学^[7]、智能纺织^[8]和航空航天^[9]等领域。并且, SMPU 还具有优良的透气透湿、力学和光学等性能, 在智能包装方面具有巨大的应用潜力。

本文首先对 SMPU 的结构、形状记忆原理和合成工艺进行简要介绍, 然后通过对国内外文献的梳理, 综述 SMPU 在智能包装上的潜在应用, 提出 SMPU 研究面临的问题以及研究展望, 为进一步开发 SMPU 在智能包装中的应用提供研究基础。

收稿日期: 2018-12-01

基金项目: 国家自然科学基金联合基金资助项目 (U1830127)

作者简介: 卢唱唱 (1994-), 女, 河南永城人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为功能性包装材料,
E-mail: 453011648@qq.com

通信作者: 黎厚斌 (1963-), 男, 湖北荆门人, 武汉大学教授, 博士生导师, 主要从事绿色包装材料与智能包装方面的教学与研究, E-mail: lhb@whu.edu.cn

1 形状记忆聚氨酯概述

1.1 形状记忆聚氨酯的组成与结构特点

聚氨酯 (polyurethane, PU) 是在大分子主链上含有氨基甲酸酯基 ($-NHCOO-$) 结构单元的高分子化合物的总称, 其结构如图 1 所示。SMPU 作为 PU 的一种, 同样由软链段和硬链段组成。

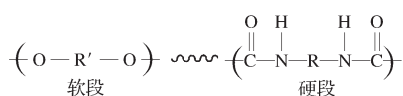


图 1 聚氨酯结构图

Fig. 1 Structure of polyurethane

从分子组成上看, SMPU 的软段一般由聚酯或聚醚多元醇构成, 软段分子一般比较柔顺, 易伸展与堆积排列, 具有低热转变温度 ($T_{g, \text{soft}}$); 硬段一般由异氰酸酯与小分子扩链剂组成, 分子极性较强且在链段间易形成氢键, 形成的分子链比较刚硬, 其热转变温度 ($T_{g, \text{hard}}$) 也较高^[10]。

从分子链交联结构上看, SMPU 的软段为物理交联结构, 而硬段可分为物理交联结构和化学交联结构。有研究表明, 形状记忆高分子材料可以看作转变两相结构, 即由记忆起始形状的固定相结构和随刺激变化能可逆发生固化-软化现象的可逆相结构^[11]。在 SMPU 中, 软段作为可逆相, 硬段作为固定相^[12]。硬段中以物理交联结构 (通过分子间相互作用或者长聚合物链的缠结形成) 为固定相的称为热塑性 SMPU; 以化学交联结构 (异氰酸酯和交联剂之间反应或者多元醇链本身的化学交联形成) 为固定相的称为热固性 SMPU^[13]。

研究表明, SMPU 硬段相不是溶于软段相而是散布在软段相之中 (如图 2^[14] 所示), 起固定形状的作用^[15]。硬段与软段在分子结构上存在的差异性, 导致二者热力学不相容, 从而形成“微相分离”, 这是 SMPU 具有形状记忆行为的结构基础^[16]。一般 PU 的软段分子越柔顺或者是硬段分子刚性越强, 都易促进 PU 材料的“微相分离”, 分离程度会影响 SMPU 材料的性能^[12]。

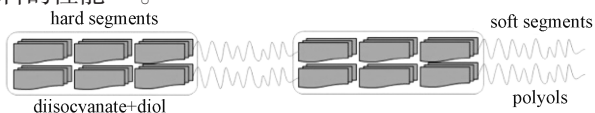


图 2 SMPU 微相分离结构

Fig. 2 Microphase separation structure in SMPU

1.2 形状记忆聚氨酯的形状记忆原理

SMPU 的形状记忆特性可以通过软段的分子量、

硬段和软段之间的摩尔比以及聚合过程来控制^[17], 可触发 SMPU 形状记忆行为的因素包括热、光、酸碱度、湿度和电磁场等。由此根据触发因素的不同, SMPU 材料可以分为: 温敏型 SMPU、湿敏型 SMPU、光敏型 SMPU、化学感应型 SMPU 等。其中, 响应热刺激的 SMPU 称为温敏型 SMPU, 其成本低廉且制备方法简单, 是应用最为广泛的形状记忆高分子材料之一^[18]。图 3^[19] 即表示了温敏型 SMPU 材料的形状记忆过程, SMPU 材料在外力下发生形变, 加热后又可恢复到原始形状。

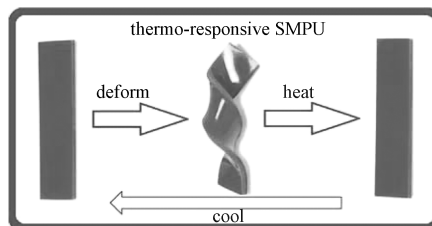


图 3 温敏型 SMPU 材料形状记忆过程

Fig. 3 Shape memory process of thermo-responsive SMPU

温敏型 SMPU 材料形状记忆周期的机理变化如图 4 所示。由 SMPU 结构特点可知: 硬段具有高玻璃化转变温度 $T_{g, \text{hard}}$, 软段具有低玻璃化转变温度 $T_{g, \text{soft}}$ 。当温度冷却至 $T_{g, \text{hard}}$ 以下时, 硬段链结构就会通过交联作用固形; 当温度在 $T_{g, \text{soft}}$ 和 $T_{g, \text{hard}}$ 之间时, 软段可做微观布朗运动, 仍然可以通过施以外力变为临时形状, 同时硬段储存应变能, 可阻止分子链滑移, 抵抗形变, 产生回弹性 (即所谓的记忆性); 当温度继续冷却到 $T_{g, \text{soft}}$ 以下时, SMPU 处于玻璃态, 在没有外部约束力的情况下将保持形变; 但当温度再次加热到 $T_{g, \text{soft}}$ 以上时, 软段虽剧烈运动但不能抵抗存储在硬段键合中的应变能量, 材料的形状可在硬段“骨架”的回弹力下获得恢复, 从临时形状恢复到原始“固定”形状; 在温度高于 $T_{g, \text{hard}}$ 时, 硬链段的交联作用被破坏, 形成永久变形, 从而消除了 SMPU 的“记忆”属性^[20, 21]。

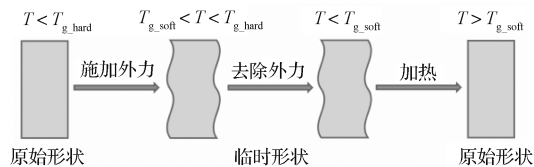


图 4 SMPU 形状记忆周期机理变化图

Fig. 4 A typical thermomechanical history during a shape memory cycle

对于非温敏型 SMPU 材料, 如受电、磁等刺激

产生形状记忆的 SMPU 材料,其形状记忆原理主要是在 SMPU 中加入一些具有导电、通磁的材料,这些材料通过与电场、磁场等发生作用,产生热量使 SMPU 分子链段运动从而产生形状记忆性能;另外还有一些如受光、湿气、酸碱度等因素刺激产生形状记忆的 SMPU 材料,其原理是在 SMPU 主链或侧链上接入一些对光、湿气、酸碱度等敏感的功能基团,这些功能基团受刺激后会发生振动,带动分子链作微布朗运动,此时 SMPU 的内应力得以释放,弹性增加,发生形变,因此形状得到恢复^[22]。

1.3 合成工艺

SMPU 的制备类似于传统的 PU,通常是在一定的催化剂和添加剂的作用下,由异氰酸酯、聚酯或聚醚多元醇和低分子二醇或二胺(作为扩链剂)3种原料合成^[23]。其合成方法可分为一步法和两步法(亦称为预聚物法)。

一步法是将多元醇、异氰酸酯、扩链剂和催化剂等同时加入反应装置中进行反应,合成步骤如图 5^[24]所示。该方法操作简单,反应时间较短,可以在多元醇和异氰酸酯的反应速率相当的情况下发挥最佳优势,并且产物具有更高的结晶度。但是该方法不易控制,反应机理也比较复杂,很难按照要求生成软硬链段分布规则的聚合物^[25]。此外,该方法对原料和配方的选择要求较为严格,比如异氰酸酯基团的反应活性、扩链剂的类型以及添加量等因素都可能影响分子链中硬段的分布,进而影响产品的性能。

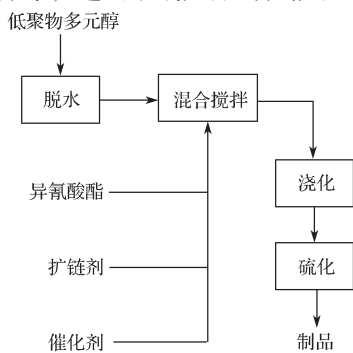


图 5 一步法合成 SMPU 流程图

Fig. 5 Process flow chart of SMPU synthesized by one-step method

目前用于合成 SMPU 的最常用方法是预聚物法,合成工艺流程如图 6^[24]所示。第一步,一般先将聚合多元醇与过量的异氰酸酯反应,生成低相对分子质量的端异氰酸酯预聚物^[26-27];第二步,预聚物在催化剂作用下与扩链剂反应,生成高相对分子质量聚氨酯

或聚氨酯-脲嵌段共聚物^[28]。该方法与一步法相比,反应速度更容易控制,副反应少且毒性小,生成的 SMPU 具有更典型的硬-软-硬-软序列,同时物理性能更好。

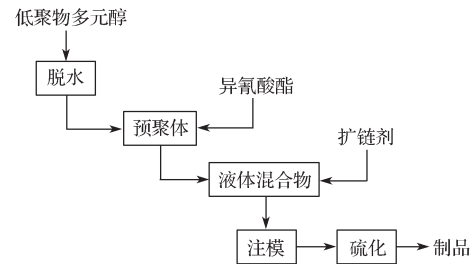


图 6 预聚物法合成 SMPU 工艺流程图

Fig. 6 Process flow chart of SMPU synthesized by prepolymer method

1.4 形状记忆聚氨酯的研究进展

SMPU 作为 SMPs 材料的一种,其发展历程可以追溯到 20 世纪。早在 1932 年,瑞典人奥兰德就在金镉合金中第一次观察到了“记忆”效应^[29]。到 20 世纪 60 年代,镍钛形状记忆合金研究取得重大进展,开创了“形状记忆”实用阶段。其后,形状记忆合金渐渐被价格便宜、易于加工和高形变恢复率的 SMPs 材料替代。在所研究出的 SMPs 材料中,由于 SMPU 材料具有原料来源广、耐气候性好、温度记忆可选择范围宽、形变量大和可重复形变等优点,成为发展较快的 SMPs 材料之一。

世界上首例 SMPU 由日本 Mitsubishi 公司于 1988 年采用聚四亚甲基醚二醇 (polytetramethylene ether glycol, PTMEG)、4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (4,4-diphenylmethane diisocyanate, MDI) 和扩链剂 3 种原料聚合而成^[30]。随后该公司进行配方优化又制备出室温模量与高弹模量比值高达 200 的 SMPU,与普通的 SMPs 材料相比,其具有优异的热稳定性与减震性能^[31]。日本三洋化成公司也开发了一类液态聚氨酯系列 SMPs,其将 130~230 °C 温度下材料的形状定义为原始形状,在温度低于 130 °C 时,施加外力使材料塑造成另一种所需的形状,然后继续降温至 40 °C 以下来固定形变,具有新形状的制品在加热至 40 °C 以上时可恢复到原来的形状;该系列的 SMPs 分为热固性与热塑性两类,加工性能优异,可加工成多孔片材、合成革与涂料等^[32]。韩国学者 Kim B. K. 等^[33]以羟基封端的聚己内酯 (polycaprolactone, PCL) 为软段,芳香二异氰酸酯

以及小分子链二醇为硬段合成 SMPU, 并研究了软段分子质量及含量等因素对 SMPU 力学性能的影响。我国中科院化学研究所于 1996 年采用溶液聚合法, 合成了一种具有形状记忆功能的线型多嵌段 PU, 并对该体系的结晶性和微相分离行为进行了研究^[34]。目前, 基于 SMPU 的商业产品已经用于电子设备、医疗卫生、航空航天、纺织服装等领域, 并且仍有许多学者在增强其性能, 确定新的应用方向上进行研究^[35]。

2 形状记忆聚氨酯在智能包装中的潜在应用

研制新型性能优异的功能性材料一直是智能包装技术的发展重点。SMPU 是一种原料丰富、价格便宜的智能高分子材料, 具有良好的记忆温度可调节性 (可在 $-30\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内调节)、热膨胀性、透气透湿性, 同时还具有优异的力学性能、光学性能以及可生物降解性^[36]; 此外, 易加工性能使 SMPU 可以通过挤出、压延、吹塑等生产工艺制备薄膜、片材、泡沫等各种形状的产品^[37], 在智能包装领域有较为广阔的应用前景。

2.1 SMPU 热收缩膜

以 SMPU 材料制备的热收缩膜在智能包装领域的应用最为成熟。热收缩膜可应用于电子设备、医药卫生、食品保鲜等领域, 特别是在食品保鲜方面, 应用范围尤为广阔。比如经过热处理的食品, 一般需要用柔性薄膜包装热封后进行冷链保存, 由于其包装和储存分别在不同的温度下进行, 出于食品安全考虑, 这就需要包装材料在不同的环境温度下皆能保持完整性。因此, 在不同温度下呈现不同形状 SMPU 热收缩膜就具有较大的应用价值。SMPU 热收缩膜不仅可以保护产品, 而且具有指示作用, 一旦食物失去冷链环境, 热收缩膜将在升温过程中恢复其原始形状, 即可传递冷链损失的信息^[38]。

M. P. Arrieta 等^[38]利用聚乳酸 (polylactide, PLA)、聚己内酯 (polycaprolactone, PCL) 和 1, 6-六亚甲基二异氰酸酯 (1, 6-hexamethylene diisocyanate, HDI) 等材料合成 SMPU, 并添加抗氧化剂儿茶素 (catechin), 成功制备了可降解的聚氨酯儿茶素复合透明薄膜 (如图 7^[38] 所示), 并对其颜色外观、光学性能、机械性能、抗氧化性等进行测试, 同时选择 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为最高温度模拟食品热处理温度, 选 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$

来模拟冰箱储存温度, 评估复合膜用作智能热收缩薄膜的可能性。结果表明, 在 PU 基材料中添加少量 (质量分数为 1% 或 3%) 的 catechin, 可提高薄膜透明度、耐水性和抗氧化活性, 减少紫外光透射率。同时 catechin 的添加增强了 SMPU 的形状记忆行为, 使应变恢复率恒定保持在 100%。该 PU-Cat 复合材料作为一种智能可降解食品包装材料, 虽然在实际包装应用中仍需要进行许多研究, 但其在热加工食品的智能包装系统具有很大的应用前景。

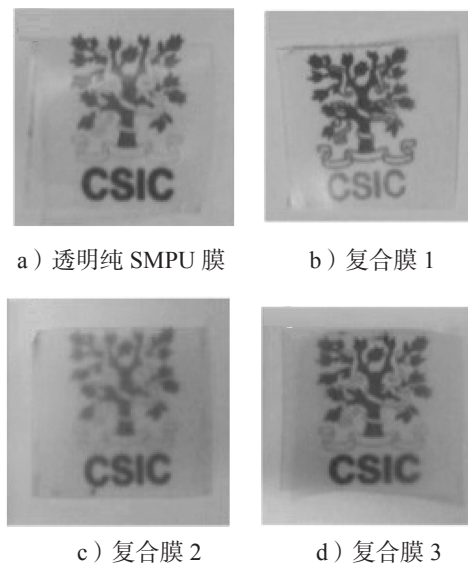


图 7 透明纯 SMPU 膜和复合膜的外观图
Fig. 7 Visual appearance of transparent SMPU film and composite film

2.2 温敏型 SMPU 透气透湿膜

SMPU 材料除了可以制备热收缩薄膜外, 还可以制备对温度敏感的智能透气透湿膜, 并应用于新鲜果蔬的包装。一般果蔬保鲜是采用低温储存, 或通过气调包装 (modified atmosphere packaging, MAP) 来调节环境中 O_2 和 CO_2 含量, 从而降低果蔬的呼吸速率进而减缓腐败速率。而 MAP 在维持稳定的气氛条件时, 需要在储存、运输和销售过程中保持恒温^[39], 但常常由于各种因素会导致包装内温度波动较大。若果蔬呼吸速率的温度敏感程度高于包装膜内气体渗透性对温度的敏感程度, 随着温度升高, 使得呼吸速率高于气体渗透速率, 最终导致包装内的 O_2 含量过低 CO_2 含量过高, 形成厌氧条件, 产品变质的可能性增加^[40]。此外, 新鲜农产品也需要用水蒸汽渗透性良好的薄膜进行包装^[41], MAP 中使用的大多数聚合物膜的水蒸汽渗透性较差, 因此

包装顶空容易凝结水蒸气,导致微生物生长,产品腐烂^[42-43]。而且在储存、分配和销售过程中的温度波动也会加剧水蒸气冷凝,故温敏型 SMPU 透气透湿膜成为研究热点。

1988年, T. S. Lioutas^[44]在 *Food Technology* 杂志发表的一篇文章中提出,需要开发能够实际“感知”变化并在一定温度范围内调整其渗透性的“智能薄膜”。1993年, R. F. Stewart^[45]发明了一种由“智能”高分子制备的食品包装,聚合物经过特殊设计,具有可变的气体渗透性,通过相对较小的温度变化可逆地改变包装的渗透率。该发明引领了聚氨酯基“智能”渗透性包装材料的快速发展。

针对温敏型渗透性 SMPU 膜的研究越来越多。D. Turan 等^[46]使用聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (1,6-hexamethylene diisocyanate, HDI)、1,4-丁二醇 (1,4-butylene glycol tetramethylene glycol, BDO) 和蓖麻油 (castor oil, CO) 制备了热响应型气体渗透性 SMPU 薄膜。研究表明,以摩尔质量为 1500 g/mol 的 PEG 制得的薄膜,相转变温度为 20~27 °C,具有优良的热稳定性,且表现出优异的形状记忆行为,形状恢复率大于 85%,形状固定率大于 90%,同时具有高达 67% 的氧气渗透率,与普通商业膜相比增加了两倍。随后 D. Turan 等^[47]又进一步研究了 SMPU 材料同时对 O₂ 和水蒸气的渗透性能,并采用光学方法测试氧气渗透性,结果表明, SMPU 薄膜的 O₂ 渗透性和选择渗透性 (渗透系数 $\beta = P_{CO_2}/P_{O_2}$) 分别是低密度聚乙烯 (low density polyethylene, LDPE) 的 2 倍和 3 倍;薄膜在 98% 的相对湿度下大约能吸收 18% 的水蒸气,其水蒸气渗透率几乎是 LDPE 薄膜的 100 倍。Zhou H. 等^[48]也进行了可控水蒸气渗透性温敏 PU 膜的研究,基于膜材料的自由体积孔大小、形状控制气体扩散速率及其渗透率,合成了具有“功能门”的分段式温敏 PU 膜。实验结果表明,PU 薄膜在 53 °C (定义为相转换温度并称作“功能门”)表现出明显的相分离结构。薄膜的自由体积孔大小与相变温度密切相关,当温度在 -10~10 °C 的区间周期性变化时,膜的自由体积孔的平均半径和水蒸气渗透率也分别在 0.230~0.467 nm 和 4.30~8.58 kg/(m²·d) 之间周期性变化。图 8^[49]可形象地表示 SMPU 膜在温度升高时,其结构出现微相分离,自由体积孔增加,进而渗透性能增加的过程。

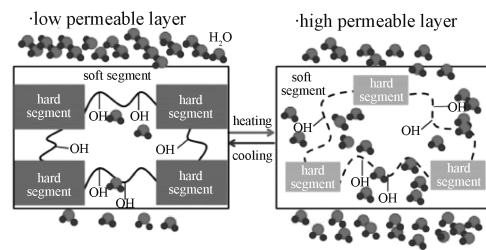


图 8 温敏型 SMPU 膜水蒸气渗透机理图

Fig. 8 Water vapor permeability of temperature sensitive SMPU layer

综上所述, SMPU 薄膜可以提高气体渗透性,减少水蒸气的冷凝,可用于具有热响应性透氧和透湿的智能包装的开发。

2.3 SMPU 防伪标签

防伪标签是一种防伪标识,可以粘贴或印刷在包装上,消费者通过查询防伪标签来检验产品真假。近年来,假冒伪劣现象越来越严重,然而传统的防伪标签,如全息图、水印、条码等,因其制备工艺简单而易被伪造,在防伪效果上具有一定的局限性^[50]。利用 SMPU 优异的形变回复能力和光学性能,也可制备出具有不同防伪形式的防伪标签。由 SMPU 制备的新型智能标签以其独特的性能,在防伪电子、化妆品、食品、医药等领域的包装中具有较大的潜在应用价值。

N. Fritzsche 等^[51]采用两步法,以聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇 (poly(1,4-butylene adipate), PBA) 为软段,以 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (4,4-diphenylmethane diisocyanate, MDI) 和 1,4-丁二醇 (1,4-butylene glycol, BDO) 为硬段合成玻璃化转变温度分别是 0, 10, 20 °C 的 SMPU, 如图 9^[52]所示。然后在制备的 SMPU 材料上打印防伪二维码,温度低于玻璃化转变温度时,材料形状固定,二维码处于变形不可识别状态,当需要识别二维码时,加热使材料形状回复,即可扫描二维码进行真伪鉴别。

SMPU 具有独特的结构,除了上述宏观结构上显示的形状记忆效应外,在微观结构也具有记忆形变和回复的能力,扩大了其在防伪智能包装上的应用范围。S. R. Armstrong 等^[53]研究了聚己内酯/聚氨酯层状复合膜的从微米级到纳米级厚度对形状记忆效应的影响。Xu H. X. 等^[54]在 SMPs 材料表面上压印尺度范围从微尺度 (即微棱镜,微透镜) 到纳米尺度 (即光栅,全息图) 光学图案,证明了形状记忆高分子材料在微观尺度上除了具有形状记忆效应外,也具有

优良的光学性能。Li Z. P. 等^[52]在 PVAc 和 PU 多层复合膜上研究了微尺度表面的形状记忆效应, 使用软光刻法在多层膜的表面上压印微棱镜图案制备防伪标签。该防伪标签的形状记忆过程如图 10 所示, 在给与微棱镜压力之前, 微棱镜的顶部是尖锐的, 可以反射所有入射光, 将透明度降低至 0 时, 隐藏在膜下方的徽标不可见; 在 60 °C 下施予压力, 再降温到 25 °C

后固形, 部分微棱镜图案在顶部被压平, 图案只能反射入射光的一部分, 其余的光透过微棱镜顶部, 使薄膜透明度增加, 图案变得可见; 而当温度再次加热到 60 °C 后, 压缩的微棱镜阵列恢复原始结构, 透明度再次降低, 无法看到徽标。SMPU 防伪标签具有直观易鉴别、安全难仿造、制作成本低廉等优点, 与包装相结合制备的智能防伪包装将得到更好的应用。

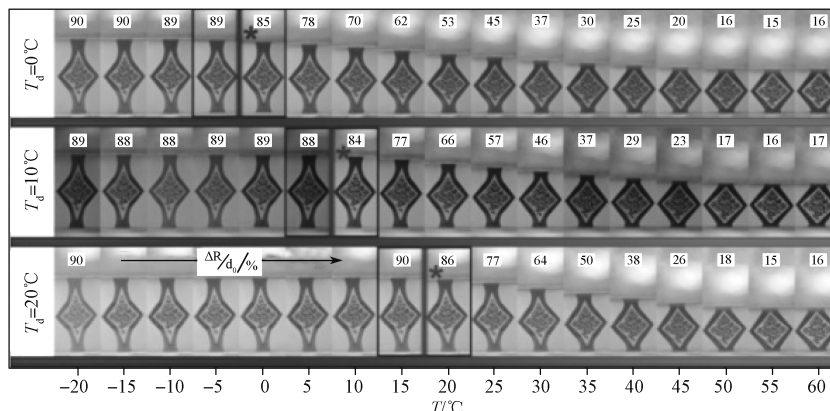


图 9 SMPU 防伪码的形状记忆过程图

Fig. 9 Shape memory process of SMPU anti-counterfeiting code

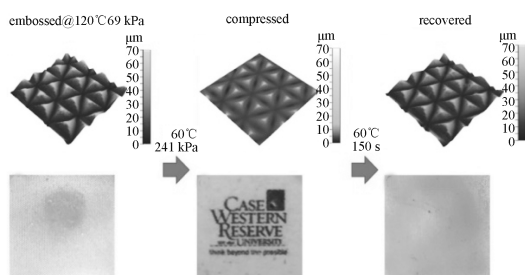


图 10 SMPU 防伪标签的形状记忆过程

Fig. 10 Shape memory process of SMPU anti-counterfeiting label

3 存在的问题与展望

作为智能包装行业的一种新型材料, SMPU 材料对包装行业的发展产生了积极作用。但由于其自身的缺点, 如耐酸碱、耐水、耐紫外光等性能较差, 以及易产生内耗和蠕变现象, 使其形状记忆性能在实际使用过程中受环境影响显著, 因此需要对 SMPU 材料进行改性研究, 以获得环境性能稳定、形状记忆性能优异的 SMPU 材料。其次, SMPU 材料具有优异的食品保鲜功能, 在食品包装方面的研究较为广泛, 但其食品安全性也存在一定的争议, 包装中迁移和溶

解的有害物质会影响食品质量^[55], 因此, 提高材料的安全性也是研究者下一步研究的重点。此外, SMPU 材料在我国智能包装方面的应用研究才刚刚起步, 实验理论研究较多, 实际应用相对较少, 未来需要不断优化其制备工艺, 早日实现工业化生产。

综上所述, 由 SMPU 材料制备的热收缩膜、透湿 / 透气薄膜以及防伪标签等在智能包装方面具有广阔的应用前景。以 SMPU 为基础开发的“智能”包装材料也将朝着性能佳、安全性高、生产工艺简单的方向发展。随着研究的不断深入, 相信 SMPU 材料将会为智能包装行业注入一股新的活力。

参考文献:

- [1] GHAANI M, COZZOLINO C A, CASTELLI G, et al. An Overview of the Intelligent Packaging Technologies in the Food Sector[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 51: 1-11.
- [2] JANJARASSKUL T, SUPPAKUL P. Active and Intelligent Packaging: The Indication of Quality and Safety[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018, 58(5): 808-831.
- [3] BEHL M, ZOTZMANN J, LENDLEIN A. Shape-

- Memory Polymers and Shape-Changing Polymers[M]// BEHL M, ZOTZMANN J, Lendlein A. Shape-Memory Polymers. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009: 1–40. doi: 10.1007/12_2009_26.
- [4] ZHANG X, TAN B H, LI Z B. Biodegradable Polyester Shape Memory Polymers: Recent Advances in Design, Material Properties and Applications[J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2018, 92: 1061–1074.
- [5] MU T, LIU L W, LAN X, et al. Shape Memory Polymers for Composites[J]. Composites Science and Technology, 2018, 160: 169–198.
- [6] DÍAZ LANTADA A. Systematic Development Strategy for Smart Devices Based on Shape-Memory Polymers[J]. Polymers, 2017, 9(10): 496. doi: 10.3390/polym9100496.
- [7] WEEMS A C, BOYLE A J, MAITLAND D J. Two-Year Performance Study of Porous, Thermoset, Shape Memory Polyurethanes Intended for Vascular Medical Devices[J]. Smart Materials and Structures, 2017, 26(3): 035054. doi: 10.1088/1361-665X/aa59ec.
- [8] HU J L, LU J. Shape Memory Polymers in Textiles[J]. Advances in Science and Technology, 2013, 80: 30–38.
- [9] LIU Y Y, ZHAO J, ZHAO L Y, et al. High Performance Shape Memory Epoxy/Carbon Nanotube Nanocomposites [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(1): 311–320.
- [10] IMRE B, GOJZEWSKI H, CHECK C, et al. Properties and Phase Structure of Polycaprolactone-Based Segmented Polyurethanes with Varying Hard and Soft Segments: Effects of Processing Conditions[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2018, 219(2): 1700214. doi: 10.1002/macp.201700214.
- [11] LENG J S, LAN X, LIU Y J, et al. Electroactive Thermoset Shape Memory Polymer Nanocomposite Filled with Nanocarbon Powders[J]. Smart Materials & Structures, 2009, 18(7): 28–31.
- [12] HUANG M M, DONG X, GAO Y Y, et al. Probing the Structure Evolution/Orientation Induced by Interaction Between Polyurethane Segments and SiO₂ Surface in Shape Memory Process[J]. Polymer, 2014, 55(16): 4289–4298.
- [13] PRETSCH T. Review on the Functional Determinants and Durability of Shape Memory Polymers[J]. Polymers, 2010, 2(3): 120–158.
- [14] EREKATH S, SREEJALEKSHMI K G. Theoretical Predictions on Microphase Separation in Polyurethane: Combinatorial Design, Synthesis and Demonstration of Shape Memory Property[J]. Materials Today Communications, 2018, 16: 71–80.
- [15] LUO N, WANG D N, YING S K. Hydrogen-Bonding Properties of Segmented Polyether Poly(urethane urea) Copolymer[J]. Macromolecules, 1997, 30(15): 4405–4409.
- [16] HUANG W M, DING Z, WANG C C, et al. Shape Memory Materials[J]. Materials Today, 2010, 13(7/8): 54–61.
- [17] LEE B S, CHUN B C, CHUNG Y C, et al. Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect[J]. Macromolecules, 2001, 34(18): 6431–6437.
- [18] ZHOU H, YU B, XUN R P, et al. Novel Temperature-Sensitive and pH-Sensitive Polyurethane Membranes: Preparation and Characterization[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2015, 10(2): 193–200.
- [19] AHMED N, KAUSAR A, MUHAMMAD B. Advances in Shape Memory Polyurethanes and Composites: A Review[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015, 54(13): 1410–1423.
- [20] CHAKRABORTY J N, DHAKA P K, SETHI A V, et al. Technology and Application of Shape Memory Polymers in Textiles[J]. Research Journal of Textile and Apparel, 2017, 21(2): 86–100.
- [21] LENG J S, LAN X, DU S Y. Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites[M]//LENG J S, LAN X, DU S Y. Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites. CRC Press, 2010: 203–232. doi: 0.1201/9781420090208-c7.
- [22] 蓝承东. 形状记忆聚氨酯的制备及性能研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
LAN Chengdong. Preparation and Property of Shape Memory Polyurethane[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2015.
- [23] CALVO-CORREAS T, GABILONDO N, ALONSO-VARONA A, et al. Shape-Memory Properties of Crosslinked Biobased Polyurethanes[J]. European Polymer Journal, 2016, 78: 253–263.
- [24] 赵 钢, 王正平. 浇注型聚氨酯合成工艺 [J]. 应用科技, 2001, 28(4): 31–32.
ZHAO Gang, WANG Zhengping. Study of Synthesis Process of Casted Polyurethanes[J]. Applied Science and Technology, 2001, 28(4): 31–32.
- [25] KRICHELDORF H R. Handbook of Polymer Synthesis[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1991: 511–547.
- [26] PRISACARIU C, SCORTANU E, AGAPIE B. The

- Effect of Hard Sequence Ordering on the Mechanical Behavior of Polyurethane Elastomers[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2012, 17(4): 312-320.
- [27] WANG T L, LYMAN D J. The Effect of Reaction Conditions on the Urethane Prepolymer Formation[J]. *Polymer Bulletin*, 1992, 27(5): 549-555.
- [28] PRETSCH T, JAKOB I, MÜLLER W. Hydrolytic Degradation and Functional Stability of a Segmented Shape Memory Polyurethane[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(1): 61-73.
- [29] HANE K F, SHIELD T W. Microstructure in the Cubic to Trigonal Transition[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 291(1/2): 147-159.
- [30] HAYASHI S, SHIRAI Y. Developments of Polymers Elasticity Memory Materials[J]. *Mitsubishi Technical Bulletin*, 1988, 184: 213-219.
- [31] WACHE H M, TARTAKOWSKA D J, HENTRICH A, et al. Development of a Polymer Stent with Shape Memory Effect as a Drug Delivery System[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 2003, 14(2): 109-112.
- [32] KOUZI H, YOSHIO K, KATSUHIKO I. Articles with Polyurethane Resin Having Memory Shape Characteristics and Method of Utilizing Same: US, US4990545(A)[P]. 1991-02-05.
- [33] KIM B K, SHIN Y J, CHO S M, et al. Shape-Memory Behavior of Segmented Polyurethanes with an Amorphous Reversible Phase: The Effect of Block Length and Content[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, 38(20): 2652-2657.
- [34] 李凤奎, 张 贤, 侯建安, 等. 具有热致形状记忆功能的热塑性多嵌段聚氨酯 [J]. *高分子学报*, 1996(4): 462-467.
LI Fengkui, ZHANG Xian, HOU Jianan, et al. Thermoplastic Segmented Polyurethanes with Shape Memory Properties[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1996(4): 462-467.
- [35] HUSSEIN Z, CALEB O J, OPARA U L. Perforation-Mediated Modified Atmosphere Packaging of Fresh and Minimally Processed Produce: A Review[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2015, 6: 7-20.
- [36] ALTEHELD A, FENG Y K, KELCH S, et al. Biodegradable, Amorphous Copolyester-Urethane Networks Having Shape-Memory Properties[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2005, 44(8): 1188-1192.
- [37] 王璐璐, 余希林, 李志国, 等. 形状记忆聚氨酯材料研究进展 [J]. *聚氨酯工业*, 2008, 23(6): 6-9.
- WANG Lulu, SHE Xilin, LI Zhiguo, et al. Research Progress of Shape Memory Polyurethane[J]. *Polyurethane Industry*, 2008, 23(6): 6-9.
- [38] ARRIETA M P, SESSINI V, PEPONI L. Biodegradable Poly(ester-urethane) Incorporated with Catechin with Shape Memory and Antioxidant Activity for Food Packaging[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 94: 111-124.
- [39] TANO K, OULÉ M K, DOYON G, et al. Comparative Evaluation of the Effect of Storage Temperature Fluctuation on Modified Atmosphere Packages of Selected Fruit and Vegetables[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2007, 46(3): 212-221.
- [40] BRADY P, MORRIS J. Temperature Effects on Produce Degradation[M]//BRADY P, MORRIS J. *Produce Degradation*. CRC Press, 2005: 599-647. doi: 10.1201/9781420039610.ch20.
- [41] MASTROMATTEO M, LUCERA A, LAMPIGNANO V, et al. A New Approach to Predict the Mass Transport Properties of Micro-Perforated Films Intended for Food Packaging Applications[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 113(1): 41-46.
- [42] RUX G, MAHAJAN P V, GEYER M, et al. Application of Humidity-Regulating Tray for Packaging of Mushrooms[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2015, 108: 102-110.
- [43] SINGH P, LANGOWSKI H C, WANI A A, et al. Recent Advances in Extending the Shelf Life of Fresh Agaricus Mushrooms: A Review[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2010, 90(9): 1393-1402.
- [44] LIOUTAS T S. Challenges of Controlled and Modified Atmosphere Packaging a Food Companys Perspective[J]. *Food Technology*, 1988, 42(9): 78-86.
- [45] STEWART R F. Food Package Comprised of Polymer with Thermally Responsive Permeability: EP, 92901781[P]. 1993-12-06.
- [46] TURAN D, GUNES G, SENIHA GÜNER F. Synthesis, Characterization and O₂ Permeability of Shape Memory Polyurethane Films for Fresh Produce Packaging[J]. *Packaging Technology and Science*, 2016, 29(7): 415-427.
- [47] TURAN D, SÄNGERLAUB S, STRAMM C, et al. Gas Permeabilities of Polyurethane Films for Fresh Produce Packaging: Response of O₂ Permeability to Temperature and Relative Humidity[J]. *Polymer Testing*, 2017, 59: 237-244.
- [48] ZHOU H, SHI H H, FAN H J, et al. Thermo-Sensitive

- Polyurethane Membrane with Controllable Water Vapor Permeation for Food Packaging[J]. *Macromolecular Research*, 2009, 17(7): 528–532.
- [49] KIM D, SEO J. A Review: Breathable Films for Packaging Applications[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 76: 15–27.
- [50] YANG L, WANG Z X, ZHAO T, et al. Facile Synthesize of Upconversion β -NaYF₄ Capped with Waterborne Polyurethane Prepolymer for Packaging Anti-Counterfeiting[J]. *Materials Express*, 2018, 8(3): 199–210.
- [51] FRITZSCHE N, PRETSCH T. Programming of Temperature-Memory Onsets in a Semicrystalline Polyurethane Elastomer[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(17): 5952–5959.
- [52] LI Z P, BLACK T, RAHMAN M A, et al. Opto-Mechanical Programming of Micro-Scale Information on Transparent Multilayer Shape Memory Film[J]. *Polymer*, 2018, 137: 156–168.
- [53] ARMSTRONG S R, DU J, BAER E. Co-Extruded Multilayer Shape Memory Materials: Nano-Scale Phenomena[J]. *Polymer*, 2014, 55(2): 626–631.
- [54] XU H X, YU C J, WANG S D, et al. Deformable, Programmable, and Shape-Memorizing Micro-Optics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(26): 3299–3306.
- [55] FÉLIX J S, ISELLA F, BOSETTI O, et al. Analytical Tools for Identification of Non-Intentionally Added Substances (NIAS) Coming from Polyurethane Adhesives in Multilayer Packaging Materials and Their Migration into Food Simulants[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 403(10): 2869–2882.

(责任编辑: 黄海波)

Shape Memory Polyurethane and Its Application Prospect in Intelligent Packaging

LU Changchang¹, CHEN Liangzhe¹, WANG Guannan¹, XU Jianxin², WANG Jing², LI Houbin¹

(1. School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China;
2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Gansu Baiyin 730000, China)

Abstract: Intelligent packaging has become a new direction of packaging development in the new era. As the basis of intelligent packaging development, new intelligent packaging materials have always been the focus of research. Shape memory polyurethane is a functional material with block structure and excellent shape memory effect. The structure, shape memory principle, synthesis process and development of shape memory polyurethane were introduced firstly. Then the potential application of shape memory polyurethane in intelligent packaging was summarized. Finally, the problems and potential application of shape memory polyurethane in intelligent packaging were indicated in order to provide theoretical basis for further application research.

Keywords: polyurethane; shape memory materials; intelligent packaging