(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2022 年 7 月 28 日 (28.07.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/156149 A1

(51) 国际专利分类号:
D01F 6/70 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08G 18/12* (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/38* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/102662

(22) 国际申请日: 2021 年 6 月 28 日 (28.06.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110085017.1 2021年1月21日 (21.01.2021) CN

(71) 申请人: 五 邑 大 学 (WUYI UNIVERSITY) [CN/CN]; 中 国 广 东 省 江 门 市 东 成 村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。

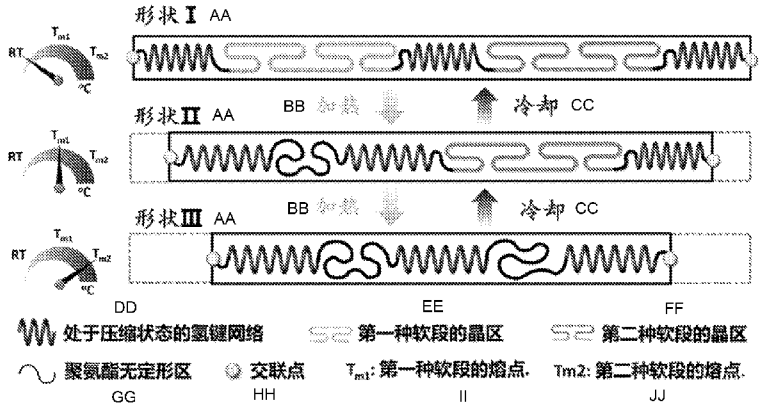
(72) 发明人: 范 龙 飞 (FAN, Longfei); 中 国 广 东 省 江 门 市 东 成 村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。 闵 磊 (MIN, Lei); 中 国 广 东 省 江 门 市 东 成 村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。 于 晖 (YU, Hui); 中 国 广 东 省 江 门 市 东 成 村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。 吴 玉 潇 (WU, Yuxiao); 中 国 广 东 省 江 门 市 东 成 村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。

(74) 代理人: 广 州 三 环 专 利 商 标 代 理 有 限 公 司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中 国 广 东 省 广 州 市 越 秀 区 先 烈 中 路 80 号 汇 华 商 贸 大 厦 1508 室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) **Title:** SPANDEX FIBER HAVING REVERSIBLE THREE-SHAPE MEMORY EFFECT, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维及其制备方法与应用



AA Shape
BB Heat
CC Cool
DD Hydrogen bond network in a compressed state
EE Crystalline region of a first soft segment
FF Crystalline region of a second soft segment
GG Polyurethane amorphous region
HH Cross-linking point
II Melting point of the first soft segment
JJ Melting point of the second soft segment

图 1

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are a spandex fiber having a reversible three-shape memory effect, a preparation method therefor, and an application thereof. The spandex fiber comprises the following raw materials in parts by weight: 3-100 parts of crystalline polyester diol or crystalline polyether diol, 1-30 parts of diisocyanate, 0.1-15 parts of a polyurethane chain extender, and 0.2-11 parts of a polyurethane cross-linking agent, the number average molecular weight of the crystalline polyester diol or the crystalline polyether diol being 1,000-10,000. A deformation process of the spandex material of the present invention is reversible; the spandex material has the capability of infinitely changing between an "elongation" state and a "shortening" state under the action of a temperature field, and can memorize two temporary shapes; the raw materials used for preparation are easy to obtain, the preparation method is simple, and the spandex material is suitable for industrial large-scale production.

WO 2022/156149 A1

[见续页]

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本发明公开了一种具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维及其制备方法与应用，该氨纶纤维包括如下重量份的原料：结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇3-100份、二异氰酸酯1-30份、聚氨酯扩链剂0.1-15份和聚氨酯交联剂0.2-11份，所述结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇的数均分子量为1000～10000。本发明的氨纶材料的形变过程具有可逆性，在温度场作用下具有无限次在"伸长"和"缩短"状态相互转变的能力，且能够记忆两种临时形状，制备所用的原料易得，制备方法简单，适合工业化大规模生产。

一种具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于智能聚合物材料技术领域，具体涉及一种具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维及其制备方法与应用。

背景技术

形状记忆纤维根据使用的原材料可分为形状记忆合金纤维和形状记忆聚合物纤维。形状记忆合金纤维利用马氏体相变原理能够实现在热刺激下的可逆变形过程。迄今为止，研究、应用最普遍的形状记忆纤维是镍钛合金纤维。形状记忆聚合物纤维的基体材料为形状记忆聚合物，形状记忆聚合物（shape memory polymer，简称 SMP）受到外界的刺激，能够产生可恢复的形变。形状记忆聚合物具有“临时形状”和“永久形状”两种形状。形状记忆聚合物在一定的外力和环境条件下，能够固定临时形状，通过光刺激、热刺激、电刺激等外界刺激回复到永久形状。形状记忆聚合物的聚合物网络具有潜在的活动能力，在外界的刺激之下，形状记忆聚合物的“转变”被触发，储存在临时形状的应变能被释放出来，从而最终导致了形变的恢复。形状记忆聚合物的形状记忆效应机理并非采用形状记忆合金的马氏体相变原理，形状记忆聚合物通过交联固定永久形状，通过相转变固定临时形状。

目前广泛使用、研究的形状记忆聚合物纤维均为单程形状记忆聚合物纤维，常见的热致型形状记忆聚合物纤维是通过热刺激（升温或降温）来触发形状的固定和回复。由于单程形状记忆聚合物的变形过程不具有可逆性，因此基于形状记忆聚合物制备得到的形状记忆聚合物纤维的形状回复过程也不具备可逆性，仅能从临时形状转变为永久形状，使得该形状记忆聚合物纤维仅能作为一次性产品使用。上述缺点极大地限制了形状记忆聚合物纤维的发展前景和应用领域，同时也不符合当今世界绿色环保的发展理念。

发明内容

为解决上述现有技术中存在的不足之处，本发明的目的在于提供一种具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维及其制备方法与应用。

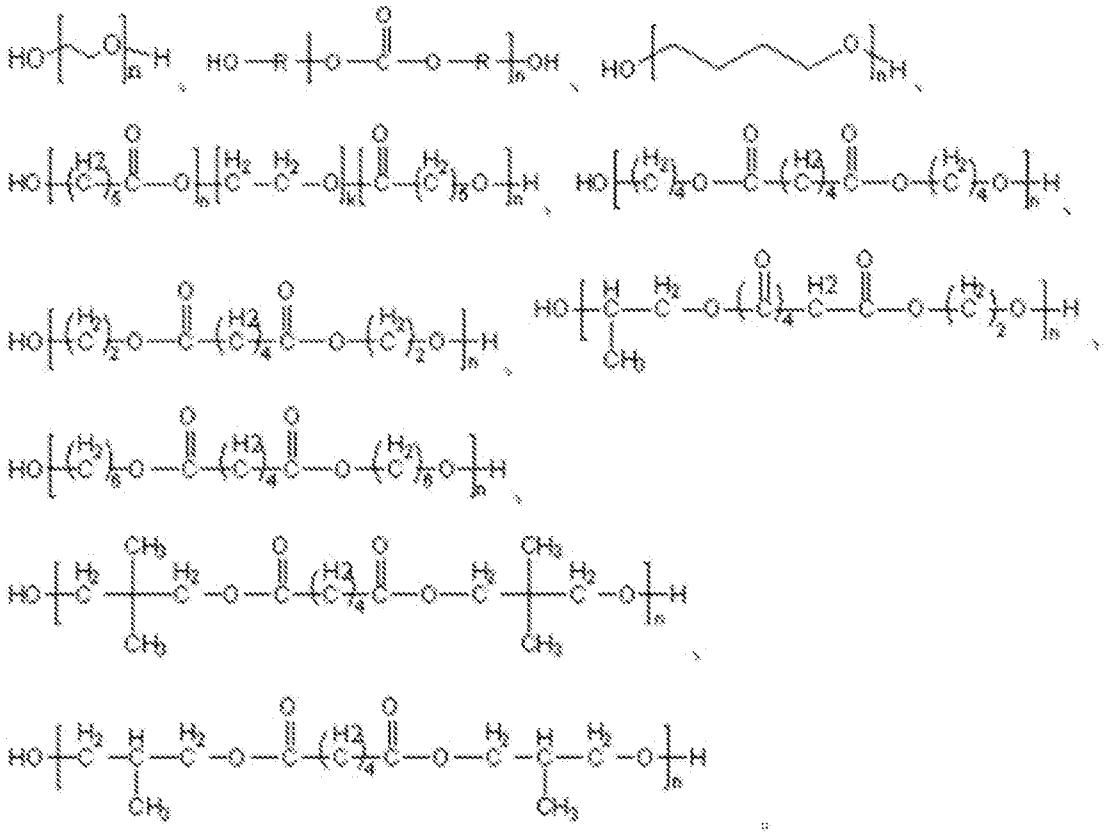
为达到其目的，本发明所采用的技术方案为：

一种具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维，其包括如下重量份的原料：

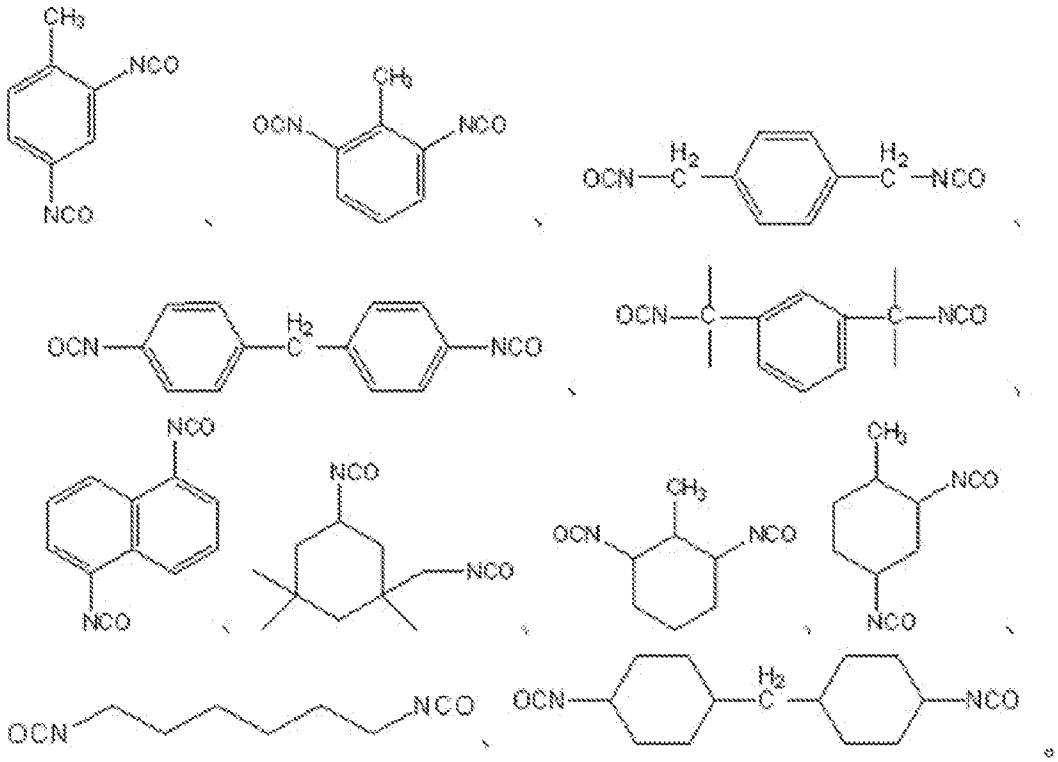
结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇	3-100 份
二异氰酸酯	1-30 份
聚氨酯扩链剂	0.1-15 份
聚氨酯交联剂	0.2-11 份

所述结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇的数均分子量为 1000~10000。

优选地，所述的结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇为如下结构式化合物中的至少两种：



优选地，所述的二异氰酸酯为如下结构式化合物中的至少一种：



优选地，所述聚氨酯扩链剂为二元醇类、二元胺类、二元酸类、二元硫醇类等小分子扩链剂中的至少一种，包括但不限于 1 ,3-丁二醇、1 ,4-丁二醇、1 ,6-己二醇、1 ,2-丙二醇、二乙二醇醚、新戊二醇、1 ,2-庚二醇、1 ,7-庚二醇、1 ,2-辛二醇、1 ,8-辛二醇、1 ,2-壬二醇、1 ,9-壬二醇、1 ,10-癸二醇、1 ,2-环己二醇、雌二醇、一缩二丙二醇、十二醇、1 ,2-十四碳二醇、2 ,8-喹啉二醇、1 ,2-十六烷二醇、1 ,4-环己二醇、2 ,3-樟脑二醇、1 ,12-十二烷二醇、三乙二醇、2-乙基-1 ,2-己二醇、1-苯基-1 ,2-乙二醇、3-甲基-1 ,3-丁二醇、1 ，4-丁炔二醇、3-氯-1 ,2-丙二醇、骨化二醇、2 ,5-二溴-1 ,4-苯二醇、2-乙基-1 ,3-己二醇、2-丁基-1 ,3-丙二醇、1 ,4-二溴-2 ,3-丁二醇、2 ,3-二溴-1 ,4-丁二醇、2-甲基-2 ,4-戊二醇、2 ,5-二甲基-3-己炔-2 ,5-二醇、2 ,5-二甲基-2 ,5-己二醇，2 ,2 ,4-三甲基-1 ,3-戊二醇、2 ,3-蒎烷二醇、2-氨基-1-苯基-1 ,3-丙二醇、2-甲基-1 ,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1 ,3-丙二醇、1-苯基-1 ,2-乙二醇、2 ,3-二羟基吡啶、1 ,4-双(二苯基膦基)-2 ,3-O-异亚丙基-2 ,3-丁二醇、十二甘醇、2 ,5-二羟基-1 ,4-二噻烷、N-苯基二乙醇胺、1H ,2H，10H ,10H-全氟-1 ,10-癸二醇、2-对甲苯磺酸-1-苯基-1 ,2-乙二醇、3-叔丁基氨基-1 ,2-丙二醇、临氯苯基乙二醇、3 ,6-二硫杂-1 ,8-辛二醇、3 ,7-二硫杂-1 ,9-壬二醇，1 ,3-金刚烷二醇、3-苄氧基-1 ,2-丙二醇、1 ,1-二苯基-1 ,2-丙二醇、三缩四乙二醇、丙二酸、癸二酸、己二酸、戊二酸、α-酮戊二酸、顺丁烯二酸、十四烷二

酸、十一烷二酸、十五烷二酸、丁二酸、十二烷二酸、辛二酸、山俞酸、反丁烯二酸、戊二酸、庚二酸、丁二酸、3-(4-氯苯基)戊二酸、2 ,3-二溴丁二酸、2 ,2-二甲基丙二酸、顺式-已二烯二酸、反式-1 ,2-环丁二酸、苯基丁二酸、3-噻吩丙二酸、癸二酸、3-苯基戊二酸、苯丙二酸、壬二酸、丁炔二酸、2-氨基己二酸、金刚烷丙二酸、溴代丁二酸、2-甲基戊二酸、5-甲基间苯二酸、苯基丁二酸、3 ,3-二甲基戊二酸、2-氨基辛二酸、2 ,2-二甲基戊二酸、3 ,6 ,9-三噁十一烷二酸、2 ,3-二巯基丁二酸、1 ,2-环己烷二甲酸、1 ,3-丙酮二羧酸、2 ,6-吡啶二羧酸、2 ,2 '-联苯二羧酸、4 ,4 '-二苯乙烯二羧酸、DL-2-氨基己二酸、乙二胺、草酰二胺、对苯二胺、1 ,6-己二胺、间苯二胺、二氰二胺、4-溴-1 ,2-苯二胺、N-Boc-间苯二胺、N-苄基乙二胺、萘乙二胺、4-硝基邻苯二胺、1 ,2-二苯基乙二胺、(1 ,1 '-联萘)-2 ,2 '-二胺、N-Boc-乙二胺、4-氯邻苯二胺、N-Boc-对苯二胺、N ,N-二乙基乙二胺、4 ,5-二氯邻苯二胺、N ,N′-二苯基乙二胺、1 ,8-辛二胺、4-氟-1 ,2-苯二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、间苯二胺、N-苯基对苯二胺、1 ,2-丙二胺、1 ,3-丙二胺、1 ,2-环己二胺、1 ,4-丁二胺、N ,N-二甲基乙二胺、1 ,10-二氨基癸烷、N ,N-二异丙基乙二胺、2-氯-5-甲基-1 ,4-苯二胺、N ,N-二甲基对苯二胺、N-苯基邻苯二胺、N-(叔丁氧羰基)-1 ,4-丁二胺、N ,N '-双(3-氨丙基)乙二胺、N ,N′-双(2-羟乙基)乙二胺、N ,N '-二苯基对苯二胺、1 ,2-环己二胺、4 ,5-二氟-1 ,2-苯二胺、N，N，N`-三苯基联苯二胺、2-(三氟甲基)-1 ,4-亚苯基二胺、N ,N '-双(亚水杨基)-1 ,4-丁烷二胺、2-硝基-1 ,4-苯二胺、N ,N′-二(2-氨乙基)-1 ,3-丙二胺、2 ,5-二氯-1 ,4-苯二胺、N ,N ,N ',N '-四甲基-1 ,3-丙二胺、二(4-甲氧基苯)-1 ,2-乙二胺、9 ,10-二氢-9 ,10-乙撑蒽-11 ,12-二胺、四(4-甲氧基苯基)-[1 ,1 '-联苯]-4 ,4 '-二胺、二甲基-1 ,2-二苯基-1 ,2-乙二胺、N ,N ,N ,N-四甲基-1 ,6-己二胺、N ,N '-二甲基环己烷-1 ,2-二胺、1 ,2-二苯基-1 ,2-乙二胺、1 ,2-环己二胺、N ,N-二乙基-1 ,3-丙二胺、3 ,6 ,9-三氧杂十一烷-1 ,11-二胺、N ,N′-二甲基-1 ,3-丙二胺、4-(羟乙氧基)-1 ,3-苯二胺盐酸盐、N-甲基-1 ,2-苯二胺、三甲基己二胺、异佛尔酮二胺、2 ,7-二氨基芴、1 ,8-二氨基萘、1 ,12-二氨基十二烷、2 ,6-二氨基蒽醌、9 ,10-二氨基菲、2 ,4-二氨基苯甲醚、1 ,4-二氨基环己烷、1 ,5-二氨基戊烷、2 ,3-二氨基萘、2 ,3-二氨基甲苯、尿素、N ,N′-乙烯基双丙烯酰胺、N-Boc-2 ,2′-(亚乙二氧基)二乙胺、联苯胺、三亚乙基四胺、1 ,4-苯二甲胺、N ,N '-二甲基乙二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、N ,N '-二甲基环己烷-1 ,2-二胺、N-(对甲苯磺酰基)-1 ,2-二苯基乙二胺、4 ,6-嘧啶二胺、

4-乙酰氨基苯胺、乙二胺、草酰二胺、对苯二胺、1 ,6-己二胺、间苯二胺、二氰二胺、4-溴-1 ,2-苯二胺、N-Boc-间苯二胺、N-苄基乙二胺、萘乙二胺、4-硝基邻苯二胺、1 ,2-二苯基乙二胺、(1 ,1 '-联萘)-2 ,2 '-二胺、N-Boc-乙二胺、4-氯邻苯二胺、N-Boc-对苯二胺、N ,N-二乙基乙二胺、4 ,5-二氯邻苯二胺、N ,N′-二苯基乙二胺、1 ,8-辛二胺、4-氟-1 ,2-苯二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、间苯二胺、N-苯基对苯二胺、1 ,2-丙二胺、1 ,3-丙二胺、1 ,2-环己二胺、1 ,4-丁二胺、N ,N-二甲基乙二胺、1 ,10-二氨基癸烷、N ,N-二异丙基乙二胺、2-氯-5-甲基-1 ,4-苯二胺、N ,N-二甲基对苯二胺、N-苯基邻苯二胺、N-(叔丁氧羰基)-1 ,4-丁二胺、N ,N '-双(3-氨丙基)乙二胺、N ,N′-双(2-羟乙基)乙二胺、N ,N '-二苯基对苯二胺、1 ,2-环己二胺、4 ,5-二氟-1 ,2-苯二胺、N ，N ，N`-三苯基联苯二胺、2-(三氟甲基)-1 ,4-亚苯基二胺、N ,N '-双(亚水杨基)-1 ,4-丁烷二胺、2-硝基-1 ,4-苯二胺、N ,N′-二(2-氨乙基)-1 ,3-丙二胺、2 ,5-二氯-1 ,4-苯二胺、N ,N ,N ',N '-四甲基-1 ,3-丙二胺、二(4-甲氧基苯)-1 ,2-乙二胺、9 ,10-二氢-9 ,10-乙撑蒽-11 ,12-二胺、四(4-甲氧基苯基)-[1 ,1 '-联苯]-4 ,4 '-二胺、二甲基-1 ,2-二苯基-1 ,2-乙二胺、N ,N ,N ,N-四甲基-1 ,6-己二胺、N ,N '-二甲基环己烷-1 ,2-二胺、1 ,2-二苯基-1 ,2-乙二胺、1 ,2-环己二胺、N ,N-二乙基-1 ,3-丙二胺、3 ,6 ,9-三氧杂十一烷-1 ,11-二胺、N ,N′-二甲基-1 ,3-丙二胺、4-(羟乙氧基)-1 ,3-苯二胺盐酸盐、N-甲基-1 ,2-苯二胺、三甲基己二胺、异佛尔酮二胺、2 ,7-二氨基芴、1 ,8-二氨基萘、1 ,12-二氨基十二烷、2 ,6-二氨基蒽醌、9 ,10-二氨基菲、2 ,4-二氨基苯甲醚、1 ,4-二氨基环己烷、1 ,5-二氨基戊烷、2 ,3-二氨基萘、2 ,3-二氨基甲苯、尿素、N ,N′-乙烯基双丙烯酰胺、N-Boc-2 ,2′-(亚乙二氧基)二乙胺、联苯胺、三亚乙基四胺、1 ,4-苯二甲胺、N ,N '-二甲基乙二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、N ,N '-二甲基环己烷-1 ,2-二胺、N-(对甲苯磺酰基)-1 ,2-二苯基乙二胺、4 ,6-嘧啶二胺、4-乙酰氨基苯胺、二巯基丙醇、2，4-二巯基嘧啶、2 ,6-二巯基嘌呤、1 ,6-己二硫醇、甲苯-3 ,4-二硫酚、1 ,3-丙二硫醇、1 ,2-乙二硫醇中的一种或几种的混合物。

优选地，所述聚氨酯交联剂为多元醇类、多元胺类、多元酸类、多元硫醇类化合物中的至少一种，包括但不限于三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、巯基丙酸季戊四醇酯、丙三醇、1-(对硝基苯)甘油、1, 2, 4-丁三醇、苦马豆素、1,2,4-苯三酚、植烷三醇、1,8,9-三羟基蒽、棓儿茶酸、儿茶素、1-脱氧野尻霉素、雌

三醇、三(羟甲基)氨基甲烷、1-硫代甘油、钙三醇、三聚氰酸、季戊四醇、双季戊四醇、苏糖醇、赤藓醇、醌茜隐色体、伏格列波糖、二硫赤藓醇、木糖醇、甜醇、肌醇、山梨醇、碘海醇、N-丁基硫代磷酸三胺、1,4,7-三氮杂环壬烷、3,3'-二氨基二丙胺、三聚氰胺、三亚乙基四胺、3,3'-二氨基联苯胺中的一种或几种的混合物。

本发明所述的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维的制备方法，包括如下步骤：

（1）通过二异氰酸酯、单体 A、以及聚氨酯扩链剂合成聚氨酯预聚物 A，所述单体 A 为所述结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇；

（2）通过二异氰酸酯、单体 B、以及聚氨酯扩链剂合成聚氨酯预聚物 B，所述单体 B 为所述结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇、且与所述单体 A 为不同的物质；

（3）将步骤（1）得到的聚氨酯预聚物 A 与步骤（2）得到的聚氨酯预聚物 B 降至室温并混合均匀，然后加入聚氨酯交联剂，搅拌均匀，配制成纺丝原液；

（4）将步骤（3）得到的纺丝原液完全脱泡，然后通过纺丝工艺形成氨纶纤维，然后将氨纶纤维进行加热，使聚氨酯预聚物 A 和聚氨酯预聚物 B 与聚氨酯交联剂反应完全；

（5）将经步骤（4）处理的氨纶纤维进行加热，使其内部晶区熔融及氢键解离，然后通过牵伸使其进一步伸长并用夹具固定形变，然后降至室温，卸除夹具，使氨纶纤维收缩，然后升温至其熔限上限温度，使氨纶纤维进一步收缩，收缩结束后降至室温，即得所述具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维。

优选地，所述步骤（1）和所述步骤（2）的合成反应在惰性气体保护下进行，反应温度为 25~100℃。优选地，所述步骤（1）和所述步骤（2）的合成反应过程中还加入了有机锡催化剂。

优选地，所述步骤（4）中，对氨纶纤维进行加热的条件为 25~50℃下加热 2~24 h。

所述步骤（5）中，对氨纶纤维进行加热的温度区间为氢键的解离温度至氨纶的热氧降解温度之间。

所述氨纶纤维的可逆三形状记忆效应机理为：本发明制备的氨纶纤维内部具有两种不同的结晶性软段，能够记忆两种临时形状。在使用时，只需将氨纶纤维的温度升高至使其中一种结晶性软段完全熔融，该结晶性软段将由熵值较小的取向结晶融化并转变为熵值较大的无规线团状态，氨纶纤维在宏观上表现为长度缩短；当氨纶纤维的温度继续升高至使另一种结晶性软段完全熔融，氨纶纤维在宏观上将继续收缩；当温度降低至使氨纶纤维的其中一种结晶性软段开始结晶，该处于熔融状态的软段分子链又在氢键网络提供的张应力作用下取向结晶，从而氨纶纤维宏观上表现为长度增加；当温度进一步降低，使氨纶纤维内部的另外一种结晶性软段开始发生取向结晶，此时氨纶纤维在宏观上将进一步伸长。因此，本发明的氨纶纤维在三种形状之间可逆的形变过程是随温度变化而循环往复的，实现了可逆三形状记忆效应。

另一方面，本发明还提供了所述具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维在智能聚合物材料、智能纺织品、驱动器、软机器人和 4D 打印领域中的应用。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：本发明提供的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维与现有的单程形状记忆聚合物纤维相比，具有如下突出的优势：单程形状记忆聚合物纤维在外界刺激下仅能实现一次性的形状转变，而本发明的氨纶纤维的形变过程具有可逆性，在温度场作用下具有无限次在“ 伸长”和“ 缩短” 状态相互转变的能力，且能够记忆两种临时形状。另外，本发明制备所述氨纶纤维所用的原料易得，制备方法简单，适合工业化大规模生产。

附图说明

图 1 为本发明所述具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维实现可逆三形状记忆效应的机理示意图。

具体实施方式

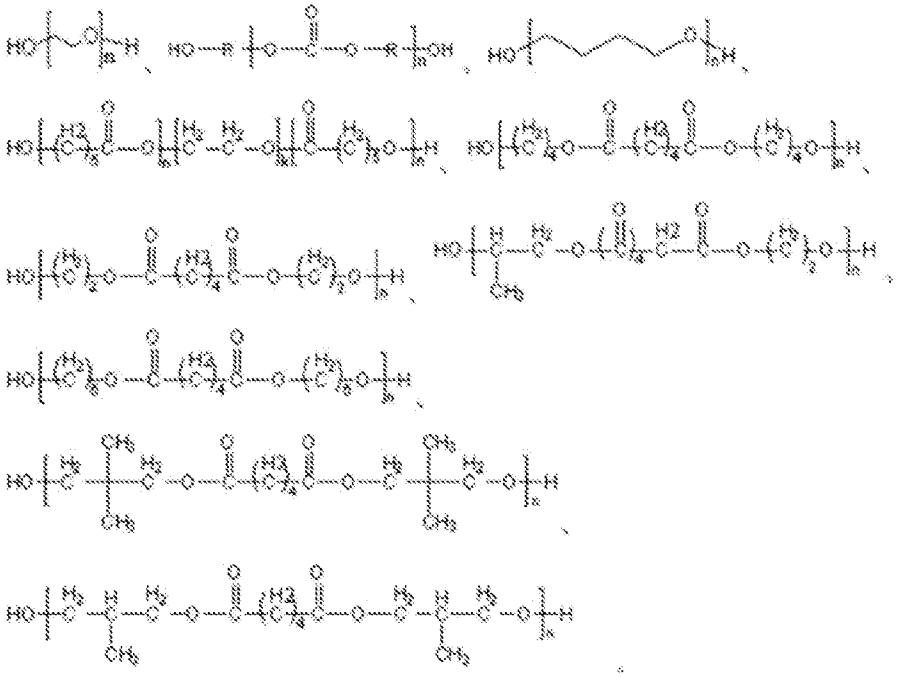
本发明提供了一种具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维，其包括如下重量份的原料：

结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇	3-100 份
二异氰酸酯	1-30 份

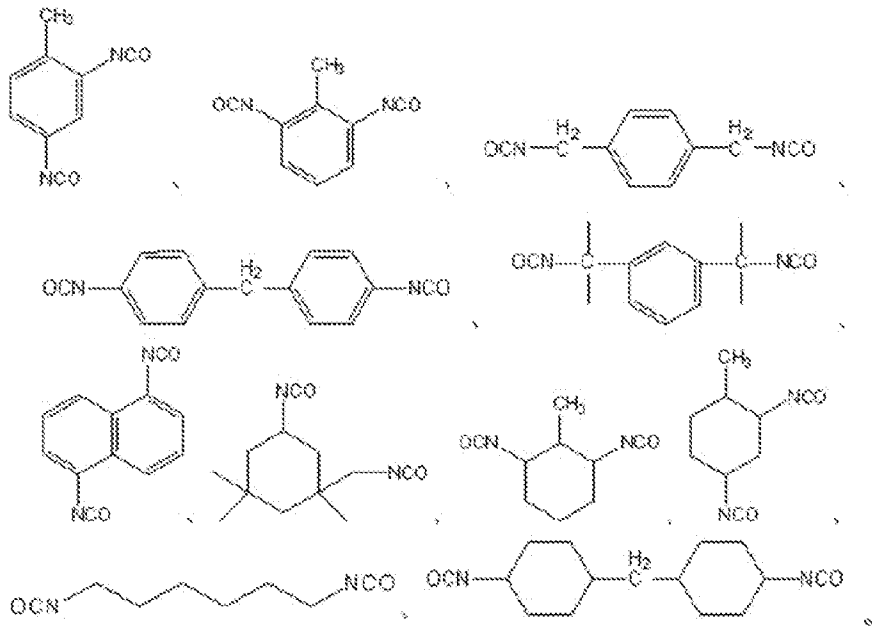
聚氨酯扩链剂	0.1-15 份
聚氨酯交联剂	0.2-11 份

所述的结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇的数均分子量为 1000~10000。

优选地，所述的结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇为如下结构式化合物中的至少一种：



优选地，所述的二异氰酸酯为如下结构式化合物中的至少一种：



优选地，所述聚氨酯扩链剂为二元醇类、二元胺类、二元酸类、二元硫醇类等小分子扩链剂中的至少一种，包括但不限于 1 ,3-丁二醇、1 ,4-丁二醇、1 ,6-己二醇、1 ,2-丙二醇、二乙二醇醚、新戊二醇、1 ,2-庚二醇、1 ,7-庚二醇、1 ,2-辛二醇、1 ,8-辛二醇、1 ,2-壬二醇、1 ,9-壬二醇、1 ,10-癸二醇、1 ,2-环己二醇、雌二醇、一缩二丙二醇、十二醇、1 ,2-十四碳二醇、2 ,8-喹啉二醇、1 ,2-十六烷二醇、1 ,4-环己二醇、2 ,3-樟脑二醇、1 ,12-十二烷二醇、三乙二醇、2-乙基-1 ,2-己二醇、1-苯基-1 ,2-乙二醇、3-甲基-1 ,3-丁二醇、1，4-丁炔二醇、3-氯-1 ,2-丙二醇、骨化二醇、2 ,5-二溴-1 ,4-苯二醇、2-乙基-1 ,3-己二醇、2-丁基-1 ,3-丙二醇、1 ,4-二溴-2 ,3-丁二醇、2 ,3-二溴-1 ,4-丁二醇、2-甲基-2 ,4-戊二醇、2 ,5-二甲基-3-己炔-2 ,5-二醇、2 ,5-二甲基-2 ,5-己二醇，2 ,2 ,4-三甲基-1 ,3-戊二醇、2 ,3-蒎烷二醇、2-氨基-1-苯基-1 ,3-丙二醇、2-甲基-1 ,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1 ,3-丙二醇、1-苯基-1 ,2-乙二醇、2 ,3-二羟基吡啶、1 ,4-双(二苯基膦基)-2 ,3-O-异亚丙基-2 ,3-丁二醇、十二甘醇、2 ,5-二羟基-1 ,4-二噻烷、N-苯基二乙醇胺、1H ,2H，10H ,10H-全氟-1 ,10-癸二醇、2-对甲苯磺酸-1-苯基-1 ,2-乙二醇、3-叔丁基氨基-1 ,2-丙二醇、临氯苯基乙二醇、3 ,6-二硫杂-1 ,8-辛二醇、3 ,7-二硫杂-1 ,9-壬二醇，1 ,3-金刚烷二醇、3-苄氧基-1 ,2-丙二醇、1 ,1-二苯基-1 ,2-丙二醇、三缩四乙二醇、丙二酸、癸二酸、己二酸、戊二酸、α-酮戊二酸、顺丁烯二酸、十四烷二酸、十一烷二酸、十五烷二酸、丁二酸、十二烷二酸、辛二酸、山俞酸、反丁烯二酸、戊二酸、庚二酸、丁二酸、3-(4-氯苯基)戊二酸、2 ,3-二溴丁二酸、2 ,2-二甲基丙二酸、顺式-已二烯二酸、反式-1 ,2-环丁二酸、苯基丁二酸、3-噻吩丙二酸、癸二酸、3-苯基戊二酸、苯丙二酸、壬二酸、丁炔二酸、2-氨基己二酸、金刚烷丙二酸、溴代丁二酸、2-甲基戊二酸、5-甲基间苯二酸、苯基丁二酸、3 ,3-二甲基戊二酸、2-氨基辛二酸、2 ,2-二甲基戊二酸、3 ,6 ,9-三噁十一烷二酸、2 ,3-二巯基丁二酸、1 ,2-环己烷二甲酸、1 ,3-丙酮二羧酸、2 ,6-吡啶二羧酸、2 ,2 '-联苯二羧酸、4 ,4 '-二苯乙烯二羧酸、DL-2-氨基己二酸、乙二胺、草酰二胺、对苯二胺、1 ,6-己二胺、间苯二胺、二氰二胺、4-溴-1 ,2-苯二胺、N-Boc-间苯二胺、N-苄基乙二胺、萘乙二胺、4-硝基邻苯二胺、1 ,2-二苯基乙二胺、(1 ,1 '-联萘)-2 ,2 '-二胺、N-Boc-乙二胺、4-氯邻苯二胺、N-Boc-对苯二胺、N ,N-二乙基乙二胺、4 ,5-二氯邻苯二胺、N ,N′-二苯基乙二胺、1 ,8-辛二胺、4-氟-1 ,2-苯二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、间苯二胺、N-苯基对苯二胺、1 ,2-丙二胺、1 ,3-丙二胺、1 ,2-

环己二胺、1 ,4-丁二胺、N ,N-二甲基乙二胺、1 ,10-二氨基癸烷、N ,N-二异丙基乙二胺、2-氯-5-甲基-1 ,4-苯二胺、N ,N-二甲基对苯二胺、N-苯基邻苯二胺、N-(叔丁氧羰基)-1 ,4-丁二胺、N ,N '-双(3-氨丙基)乙二胺、N ,N′-双(2-羟乙基)乙二胺、N ,N '-二苯基对苯二胺、1 ,2-环己二胺、4 ,5-二氟-1 ,2-苯二胺、N，N，N`-三苯基联苯二胺、2-(三氟甲基)-1 ,4-亚苯基二胺、N ,N '-双(亚水杨基)-1 ,4-丁烷二胺、2-硝基-1 ,4-苯二胺、N ,N′-二(2-氨乙基)-1 ,3-丙二胺、2 ,5-二氯-1 ,4-苯二胺、N ,N ,N ',N '-四甲基-1 ,3-丙二胺、二(4-甲氧基苯)-1 ,2-乙二胺、9 ,10-二氢-9 ,10-乙撑蒽-11 ,12-二胺、四(4-甲氧基苯基)-[1 ,1 '-联苯]-4 ,4 '-二胺、二甲基-1 ,2-二苯基-1 ,2-乙二胺、N ,N ,N ,N-四甲基-1 ,6-己二胺、N ,N '-二甲基环己烷-1 ,2-二胺、1 ,2-二苯基-1 ,2-乙二胺、1 ,2-环己二胺、N ,N-二乙基-1 ,3-丙二胺、3 ,6 ,9-三氧杂十一烷-1 ,11-二胺、N ,N′-二甲基-1 ,3-丙二胺、4-(羟乙氧基)-1 ,3-苯二胺盐酸盐、N-甲基-1 ,2-苯二胺、三甲基己二胺、异佛尔酮二胺、2 ,7-二氨基芴、1 ,8-二氨基萘、1 ,12-二氨基十二烷、2 ,6-二氨基蒽醌、9 ,10-二氨基菲、2 ,4-二氨基苯甲醚、1 ,4-二氨基环己烷、1 ,5-二氨基戊烷、2 ,3-二氨基萘、2 ,3-二氨基甲苯、尿素、N ,N′-乙烯基双丙烯酰胺、N-Boc-2 ,2′-(亚乙二氧基)二乙胺、联苯胺、三亚乙基四胺、1 ,4-苯二甲胺、N ,N '-二甲基乙二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、N ,N '-二甲基环己烷-1 ,2-二胺、N-(对甲苯磺酰基)-1 ,2-二苯基乙二胺、4 ,6-嘧啶二胺、4-乙酰氨基苯胺、乙二胺、草酰二胺、对苯二胺、1 ,6-己二胺、间苯二胺、二氰二胺、4-溴-1 ,2-苯二胺、N-Boc-间苯二胺、N-苄基乙二胺、萘乙二胺、4-硝基邻苯二胺、1 ,2-二苯基乙二胺、(1 ,1 '-联萘)-2 ,2 '-二胺、N-Boc-乙二胺、4-氯邻苯二胺、N-Boc-对苯二胺、N ,N-二乙基乙二胺、4 ,5-二氯邻苯二胺、N ,N′-二苯基乙二胺、1 ,8-辛二胺、4-氟-1 ,2-苯二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、间苯二胺、N-苯基对苯二胺、1 ,2-丙二胺、1 ,3-丙二胺、1 ,2-环己二胺、1 ,4-丁二胺、N ,N-二甲基乙二胺、1 ,10-二氨基癸烷、N ,N-二异丙基乙二胺、2-氯-5-甲基-1 ,4-苯二胺、N ,N-二甲基对苯二胺、N-苯基邻苯二胺、N-(叔丁氧羰基)-1 ,4-丁二胺、N ,N '-双(3-氨丙基)乙二胺、N ,N′-双(2-羟乙基)乙二胺、N ,N '-二苯基对苯二胺、1 ,2-环己二胺、4 ,5-二氟-1 ,2-苯二胺、N，N，N`-三苯基联苯二胺、2-(三氟甲基)-1 ,4-亚苯基二胺、N ,N '-双(亚水杨基)-1 ,4-丁烷二胺、2-硝基-1 ,4-苯二胺、N ,N′-二(2-氨乙基)-1 ,3-丙二胺、2 ,5-二氯-1 ,4-苯二胺、N ,N ,N ',N '-四甲基-1 ,3-丙二胺、二(4-甲氧基苯)-1 ,2-乙二胺、9 ,10-二氢-9 ,10-乙撑蒽-11 ,12-二胺、四(4-甲氧基

苯基)-[1 ,1 '-联苯]-4 ,4 '-二胺、二甲基-1 ,2-二苯基-1 ,2-乙二胺、N ,N ,N ,N-四甲基-1 ,6-己二胺、N ,N '-二甲基环己烷-1 ,2-二胺、1 ,2-二苯基-1 ,2-乙二胺、1 ,2-环己二胺、N ,N-二乙基-1 ,3-丙二胺、3 ,6 ,9-三氧杂十一烷-1 ,11-二胺、N ,N′-二甲基-1 ,3-丙二胺、4-(羟乙氧基)-1 ,3-苯二胺盐酸盐、N-甲基-1 ,2-苯二胺、三甲基己二胺、异佛尔酮二胺、2 ,7-二氨基芴、1 ,8-二氨基萘、1 ,12-二氨基十二烷、2 ,6-二氨基蒽醌、9 ,10-二氨基菲、2 ,4-二氨基苯甲醚、1 ,4-二氨基环己烷、1 ,5-二氨基戊烷、2 ,3-二氨基萘、2 ,3-二氨基甲苯、尿素、N ,N′-乙烯基双丙烯酰胺、N-Boc-2 ,2′-(亚乙二氧基)二乙胺、联苯胺、三亚乙基四胺、1 ,4-苯二甲胺、N ,N '-二甲基乙二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、N ,N '-二甲基环己烷-1 ,2-二胺、N-(对甲苯磺酰基)-1 ,2-二苯基乙二胺、4 ,6-嘧啶二胺、4-乙酰氨基苯胺、二巯基丙醇、2，4-二巯基嘧啶、2 ,6-二巯基嘌呤、1 ,6-己二硫醇、甲苯-3 ,4-二硫酚、1 ,3-丙二硫醇、1 ,2-乙二硫醇中的一种或几种的混合物。

优选地，所述聚氨酯交联剂为多元醇类、多元胺类、多元酸类、多元硫醇类化合物中的至少一种，包括但不限于三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、巯基丙酸季戊四醇酯、丙三醇、1-(对硝基苯)甘油、1, 2, 4-丁三醇、苦马豆素、1,2,4-苯三酚、植烷三醇、1,8,9-三羟基蒽、棓儿茶酸、儿茶素、1-脱氧野尻霉素、雌三醇、三(羟甲基)氨基甲烷、1-硫代甘油、钙三醇、三聚氰酸、季戊四醇、双季戊四醇、苏糖醇、赤藓醇、醌茜隐色体、伏格列波糖、二硫赤藓醇、木糖醇、甜醇、肌醇、山梨醇、碘海醇、N-丁基硫代磷酸三胺、1,4,7-三氮杂环壬烷、3,3'-二氨基二丙胺、三聚氰胺、三亚乙基四胺、3,3'-二氨基联苯胺中的一种或几种的混合物。

所述具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维的制备方法，包括如下步骤：

（1）将二异氰酸酯和有机锡催化剂溶于溶剂中，然后置于惰性气体保护的反应容器中，将单体 A 用溶剂溶解后加入上述反应容器中，25~100℃搅拌反应 1~3 h，然后加入适量聚氨酯扩链剂，搅拌反应 1~3h，得到聚氨酯预聚物 A；所述单体 A 为所述结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇；

（2）将二异氰酸酯和有机锡催化剂溶于溶剂中，然后置于惰性气体保护的反应容器中，将单体 B 用溶剂溶解后加入上述反应容器中，25~100℃搅拌反应 1~3 h，然后加入余量聚氨酯扩链剂，搅拌反应 1~3h，得到聚氨酯预聚物 B；所

述单体 B 为所述结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇、且与所述单体 A 为不同的物质；

（3）将步骤（1）得到的聚氨酯预聚物 A 与步骤（2）得到的聚氨酯预聚物 B 降至室温并混合均匀，然后加入聚氨酯交联剂，搅拌均匀，配制成纺丝原液；

（4）将步骤（3）得到的纺丝原液在真空条件及室温条件下进行脱泡，以确保纺丝原液中无气泡存在，然后将纺丝原液经过计量泵压入管道，经喷丝板上的喷丝口挤出纺丝原液细流，从喷丝口中喷出的纺丝原液细流进入热甬道后，纺丝原液中的溶剂被高温气流迅速蒸发并从甬道下出口回收，纺丝原液细流则凝固成长条丝状并细化，最后形成氨纶纤维；将氨纶纤维置于 25~50 ℃下加热 2~24 h，使聚氨酯预聚物 A 和聚氨酯预聚物 B 与聚氨酯交联剂反应完全；

（5）将经步骤（4）处理的氨纶纤维进行加热，使其内部晶区熔融及氢键解离，然后通过牵伸使其进一步伸长并用夹具固定形变，然后降至室温，卸除夹具，使氨纶纤维收缩，然后升温至其熔限上限温度，使氨纶纤维进一步收缩，收缩结束后降至室温，即得所述具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维。

本发明所制备的氨纶纤维可逆三形状记忆效应的工作原理是：如图 1 所示，所述的氨纶纤维具有相分离结构，未经训练的氨纶纤维其内部的晶区是任意取向的；对其加热使其两种晶区完全融化且氢键解离；在此状态下将内部晶区完全融化的氨纶纤维进行拉伸，此时氨纶纤维内部的分子链在应力的作用下取向；将形变后的氨纶纤维两端固定并降至室温，此时氨纶纤维内部的两种结晶性软段将在外力作用下取向结晶，且其内部的氢键网络将重新生成，此时氢键网络处于不受力的状态；将氨纶纤维两端的固定去除并加热至其熔限上限温度，氨纶纤维内部的分子链将会熔融回缩从而使处于伸长状态的氨纶纤维回缩，但由于内部重新生成的氢键限制了氨纶纤维分子链的回缩程度，使其并不能完全回复到原始状态，此时重新生成的氢键网络处于受力状态；将温度降至室温后，其内部的结晶性软段将在氢键网络提供的应力作用下结晶并沿着此应力方向生长，从而氨纶纤维的宏观长度变长。经过以上训练过程后，氨纶纤维即具备了可逆形状记忆效应。由于氨纶纤维内部具有两种不同的结晶性软段，因此能够记忆两种临时形状。在使用时，只需将氨纶纤维的温度升高至使其中一种结晶性软段完全熔融，该结晶性软段将由熵值较小的取向结晶融化并转变为熵值较

大的无规线团状态，氨纶纤维在宏观上表现为长度缩短；当氨纶纤维温度继续升高至使另一种结晶性软段完全熔融，氨纶纤维在宏观上将继续收缩；当温度降低至使氨纶纤维的其中一种结晶性软段开始结晶，该处于熔融状态的软段分子链又在氢键网络提供的张应力作用下取向结晶，从而氨纶纤维宏观上表现为长度增加；当温度进一步降低，使氨纶纤维内部另外一种结晶性软段开始发生取向结晶，此时氨纶纤维在宏观上将进一步伸长。可见，本发明的氨纶纤维在上述三种形状之间可逆的形变过程是随温度变化循环往复的，实现了可逆三形状记忆效应。

下面将结合实施例对本发明的技术方案作进一步描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。实施例中所使用的原料、溶剂和试剂均可通过市售购买获得。如无特别说明，实施例中提及的“份”均指重量份数。

实施例 1

取 1.11 份 1,6-己二异氰酸酯（HDI）和两滴二月桂酸二丁基锡（DBTDL）溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 9 份聚己内酯二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.13 份扩链剂 1,4-丁二醇（BDO）搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 A；取 2.59 份 1,6-己二异氰酸酯（HDI）和两滴二月桂酸二丁基锡（DBTDL）溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 20.3 份聚四氢呋喃二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1h，然后加入 0.3 份扩链剂 1,4-丁二醇（BDO）搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 B；将冷却至室温后的聚氨酯预聚物 A 和聚氨酯预聚物 B 混合搅拌 30 min 后，加入 1.91 份交联剂三羟基丙烷三（3-巯基丙烯酸酯）（TMPMP）搅拌均匀，然后通过调控所用二氯甲烷的用量，配制成质量分数为 35%的纺丝原液。

将纺丝原液在真空条件及室温条件下进行脱泡 30 min，确保纺丝原液中无气泡存在。纺丝原液经过计量泵压入管道，经喷丝板上的喷丝口挤出纺丝原液细流，从喷丝口中喷出的纺丝原液细流进入 120℃热甬道后，纺丝原液中的溶剂被

高温气流迅速蒸发并从甬道下出口回收，纺丝原液细流则凝固成长条丝状并细化，最后形成氨纶纤维。将氨纶纤维置于 50℃下加热 2 h，使聚氨酯预聚物与聚氨酯交联剂反应完全。

将氨纶纤维加热使其内部晶区熔融及氢键解离，后通过牵伸使其进一步伸长并用夹具固定形变，后降至室温，去除固定氨纶纤维的夹具，氨纶纤维将轻微收缩。后升温至其熔限上限温度，此时氨纶纤维将发生进一步收缩，收缩结束后即得到具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维。

实施例 2

取 1.85 份 1,6-己二异氰酸酯（HDI）和两滴二月桂酸二丁基锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 15 份聚己内酯二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.22 份扩链剂 1,4-丁二醇搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 A；取 1.85 份 1,6-己二异氰酸酯和两滴二月桂酸二丁基锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 14.5 份聚四氢呋喃二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.3 份扩链剂 1,4-丁二醇搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 B；将冷却至室温后的聚氨酯预聚物 A 和聚氨酯预聚物 B 混合搅拌 30 min 后，加入 1.91 份交联剂三羟基丙烷三（3-巯基丙烯酸酯）搅拌均匀，通过调控所用二氯甲烷的用量，配制成质量分数为 35%的纺丝原液。

将纺丝原液在真空条件及室温条件下进行脱泡 30 min，确保纺丝原液中无气泡存在。纺丝原液经过计量泵压入管道，经喷丝板上的喷丝口挤出纺丝原液细流，从喷丝口中喷出的纺丝原液细流进入 120℃热甬道后，纺丝原液中的溶剂被高温气流迅速蒸发并从甬道下出口回收，纺丝原液细流则凝固成长条丝状并细化，最后形成氨纶纤维。将氨纶纤维置于 50℃下加热 2 h，使聚氨酯预聚物与聚氨酯交联剂反应完全。

将氨纶纤维加热使其内部晶区熔融及氢键解离，后通过牵伸使其进一步伸长并用夹具固定形变，后降至室温，去除固定氨纶纤维的夹具，氨纶纤维将轻微收缩。后升温至其熔限上限温度，此时氨纶纤维将发生进一步收缩，收缩结束

后即得到具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维。

实施例 3

取 2.75 份二苯基甲烷二异氰酸酯和两滴二月桂酸二丁基锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 15 份聚己内酯二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.22 份扩链剂 1,4-丁二醇搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 A；取 2.75 份二苯基甲烷二异氰酸酯和两滴二月桂酸二丁基锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 14.5 份聚四氢呋喃二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.3 份扩链剂 1,4-丁二醇搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 B；将冷却至室温后的聚氨酯预聚物 A 和聚氨酯预聚物 B 混合搅拌 30 min 后，加入 1.91 份交联剂三羟基丙烷三（3-巯基丙烯酸酯）搅拌均匀，通过调控所用二氯甲烷的用量，配制成质量分数为 35%的纺丝原液。

将纺丝原液在真空条件及室温条件下进行脱泡 30 min，确保纺丝原液中无气泡存在。纺丝原液经过计量泵压入管道，经喷丝板上的喷丝口挤出纺丝原液细流，从喷丝口中喷出的纺丝原液细流进入 120℃热甬道后，纺丝原液中的溶剂被高温气流迅速蒸发并从甬道下出口回收，纺丝原液细流则凝固成长条丝状并细化，最后形成氨纶纤维。将氨纶纤维置于 50℃下加热 2 h，使聚氨酯预聚物与聚氨酯交联剂反应完全。

将氨纶纤维加热使其内部晶区熔融及氢键解离，后通过牵伸使其进一步伸长并用夹具固定形变，后降至室温，去除固定氨纶纤维的夹具，氨纶纤维将轻微收缩。后升温至其熔限上限温度，此时氨纶纤维将发生进一步收缩，收缩结束后即得到具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维。

实施例 4

取 1.11 份 1,6-己二异氰酸酯和两滴二月桂酸二丁基锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 9 份聚己内酯二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.13 份扩链剂 1,4-丁二醇搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 A；取 2.59 份 1,6-己二异氰酸酯和两滴二月桂酸二丁基

锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 20.3 份聚四氢呋喃二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.3 份扩链剂 1,4-丁二醇（BDO）搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 B；将冷却至室温后的聚氨酯预聚物 A 和聚氨酯预聚物 B 混合搅拌 30 min 后，加入 0.6 份交联剂丙三醇搅拌均匀，通过调控所用二氯甲烷的用量，配制成质量分数为 35%的纺丝原液。

将纺丝原液在真空条件及室温条件下进行脱泡 30 min，确保纺丝原液中无气泡存在。纺丝原液经过计量泵压入管道，经喷丝板上的喷丝口挤出纺丝原液细流，从喷丝口中喷出的纺丝原液细流进入 120℃热甬道后，纺丝原液中的溶剂被高温气流迅速蒸发并从甬道下出口回收，纺丝原液细流则凝固成长条丝状并细化，最后形成氨纶纤维。将氨纶纤维置于 50℃下加热 2 h，使聚氨酯预聚物与聚氨酯交联剂反应完全。

将氨纶纤维加热使其内部晶区熔融及氢键解离，后通过牵伸使其进一步伸长并用夹具固定形变，后降至室温，去除固定氨纶纤维的夹具，氨纶纤维将轻微收缩。后升温至其熔限上限温度，此时氨纶纤维将发生进一步收缩，收缩结束后即得到具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维。

实施例 5

取 1.85 份 1,6-己二异氰酸酯和两滴二月桂酸二丁基锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 15 份聚己内酯二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.15 份扩链剂乙二醇搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 A；取 1.85 份 1,6-己二异氰酸酯和两滴二月桂酸二丁基锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 14.5 份聚四氢呋喃二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.15 份扩链剂乙二醇搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 B；将冷却至室温后的聚氨酯预聚物 A 和聚氨酯预聚物 B 混合搅拌 30 min 后，加入 1.91 份交联剂三羟基丙烷三（3-巯基丙烯酸酯）搅拌均匀，通过调控所用二氯甲烷的用量，配制成质量分数为 35%的纺丝原液。

将纺丝原液在真空条件及室温条件下进行脱泡 30 min ,确保纺丝原液中无气泡存在。纺丝原液经过计量泵压入管道，经喷丝板上的喷丝口挤出纺丝原液细流，从喷丝口中喷出的纺丝原液细流进入 120℃热甬道后，纺丝原液中的溶剂被高温气流迅速蒸发并从甬道下出口回收，纺丝原液细流则凝固成长条丝状并细化，最后形成氨纶纤维。将氨纶纤维置于 50℃下加热 2 h，使聚氨酯预聚物与聚氨酯交联剂反应完全。

将氨纶纤维加热使其内部晶区熔融及氢键解离，后通过牵伸使其进一步伸长并用夹具固定形变，后降至室温，去除固定氨纶纤维的夹具，氨纶纤维将轻微收缩。后升温至其熔限上限温度，此时氨纶纤维将发生进一步收缩，收缩结束后即得到具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维。

对比例 1

取 1.85 份 1,6-己二异氰酸酯和两滴二月桂酸二丁基锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中 ,将 15 份聚己内酯二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.22 份扩链剂 1,4-丁二醇搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物；将得到的聚氨酯预聚物冷却至室温后，加入 0.96 份交联剂三羟基丙烷三(3-巯基丙烯酸酯)搅拌均匀 ,通过调控所用二氯甲烷的用量，配制成质量分数为 35%的纺丝原液。

将纺丝原液在真空条件及室温条件下进行脱泡 30 min ,确保纺丝原液中无气泡存在。纺丝原液经过计量泵压入管道，经喷丝板上的喷丝口挤出纺丝原液细流，从喷丝口中喷出的纺丝原液细流进入 120℃热甬道后，纺丝原液中的溶剂被高温气流迅速蒸发并从甬道下出口回收，纺丝原液细流则凝固成长条丝状并细化，最后形成氨纶纤维。将氨纶纤维置于 50℃下加热 2 h，使聚氨酯预聚物与聚氨酯交联剂反应完全。

将氨纶纤维加热使其内部晶区熔融及氢键解离，后通过牵伸使其进一步伸长并用夹具固定形变，后降至室温，去除固定氨纶纤维的夹具，氨纶纤维将轻微收缩。后升温至其熔限上限温度，此时氨纶纤维将发生进一步收缩，收缩结束后即得到具有可逆形状记忆效应的氨纶纤维。

对比例 2

取 1.11 份 1,6-己二异氰酸酯和两滴二月桂酸二丁基锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 9 份聚己内酯二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.13 份扩链剂 1,4-丁二醇搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 A；取 2.59 份 1,6-己二异氰酸酯和两滴二月桂酸二丁基锡溶于适量二氯甲烷中，置于 60℃氩气保护的三口烧瓶中，将 20.3 份聚四氢呋喃二元醇溶于适量二氯甲烷中，然后加入三口烧瓶中搅拌反应 1 h，然后加入 0.3 份扩链剂 1,4-丁二醇（BDO）搅拌反应 1 h，得到聚氨酯预聚物 B；将冷却至室温后的聚氨酯预聚物 A 和聚氨酯预聚物 B 混合搅拌 30 min 后，加入 1.91 份交联剂三羟基丙烷三（3-巯基丙烯酸酯）搅拌均匀，通过调控所用溶剂的用量，配制成质量分数为 35%的纺丝原液。

将纺丝原液在真空条件及室温条件下进行脱泡 30 min，确保纺丝原液中无气泡存在。纺丝原液经过计量泵压入管道，经喷丝板上的喷丝口挤出纺丝原液细流，从喷丝口中喷出的纺丝原液细流进入 120℃热甬道后，纺丝原液中的溶剂被高温气流迅速蒸发并从甬道下出口回收，纺丝原液细流则凝固成长条丝状并细化，最后形成氨纶纤维。

性能测试：

通过动态热机械分析仪(DMA)评价所得材料的可逆形状记忆效应，将实施例 1~5 和对比例 1~2 所得的氨纶纤维裁切成符合 DMA 测试要求的纤维试样，进行 DMA 测试。测试条件为：拉伸模式，在不施加任何应力的条件下，从-20℃为起点以 1℃/min 的升温速率升温至 60℃，恒温 2min，后以 1℃/min 的降温速率降温至-20℃，恒温 2min，测试在上述温度变化过程中，被测样条的应变随温度的变化。重复 5 次上述变温过程，并计算 5 个循环中被测试样应变平均值，测试结果见表 1。

表 1　氨纶纤维的可逆应变测试结果

样品	平均总可逆应变（%）	PCL 软段的平均可逆应变（%）	PTMEG 软段的平均可逆应变（%）

实施例 1	12.12	5.46	6.66
实施例 2	10.75	8.77	1.98
实施例 3	10.32	8.23	2.09
实施例 4	11.88	5.12	6.76
实施例 5	9.93	7.97	1.96
对比例 1	15.56	15.56	0.00
对比例 2	0.00	0.00	0.00

最后所应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

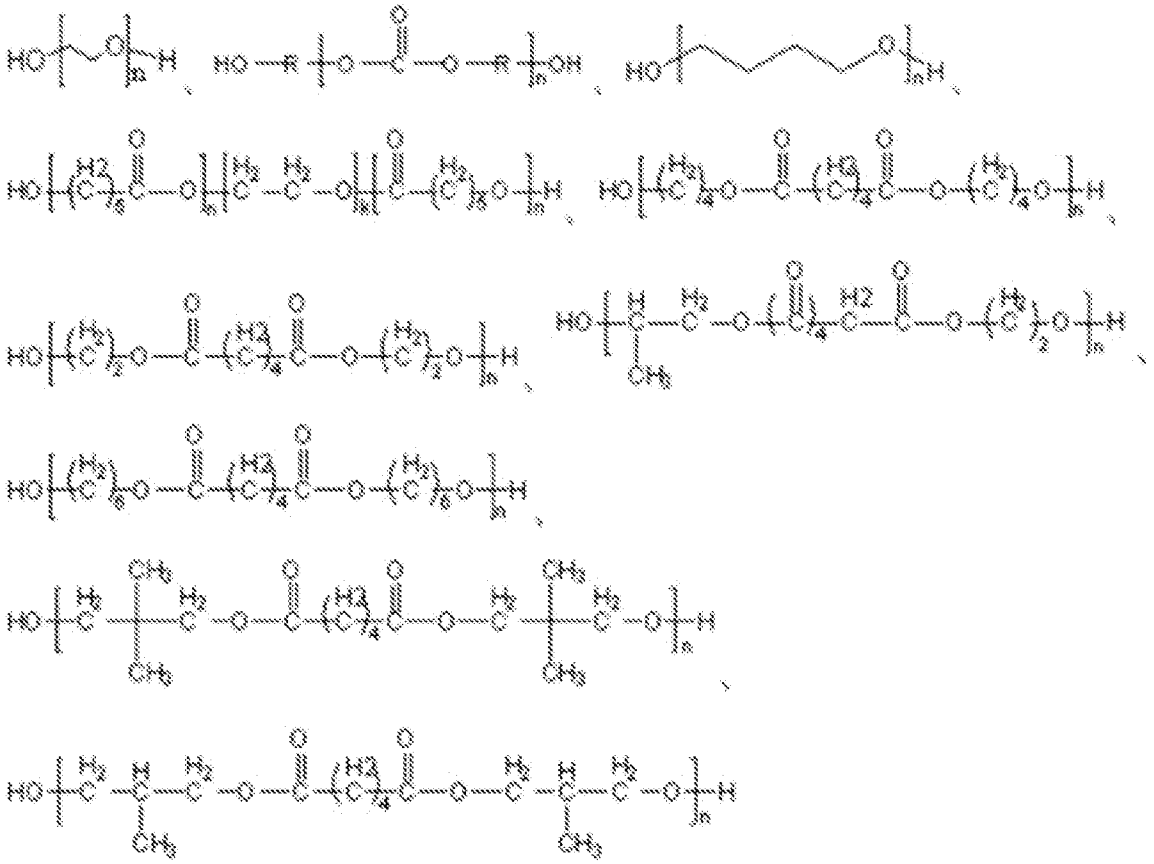
权 利 要 求 书

1、一种具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维，其特征在于，包括如下重量份的原料：

结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇	3-100 份
二异氰酸酯	1-30 份
聚氨酯扩链剂	0.1-15 份
聚氨酯交联剂	0.2-11 份

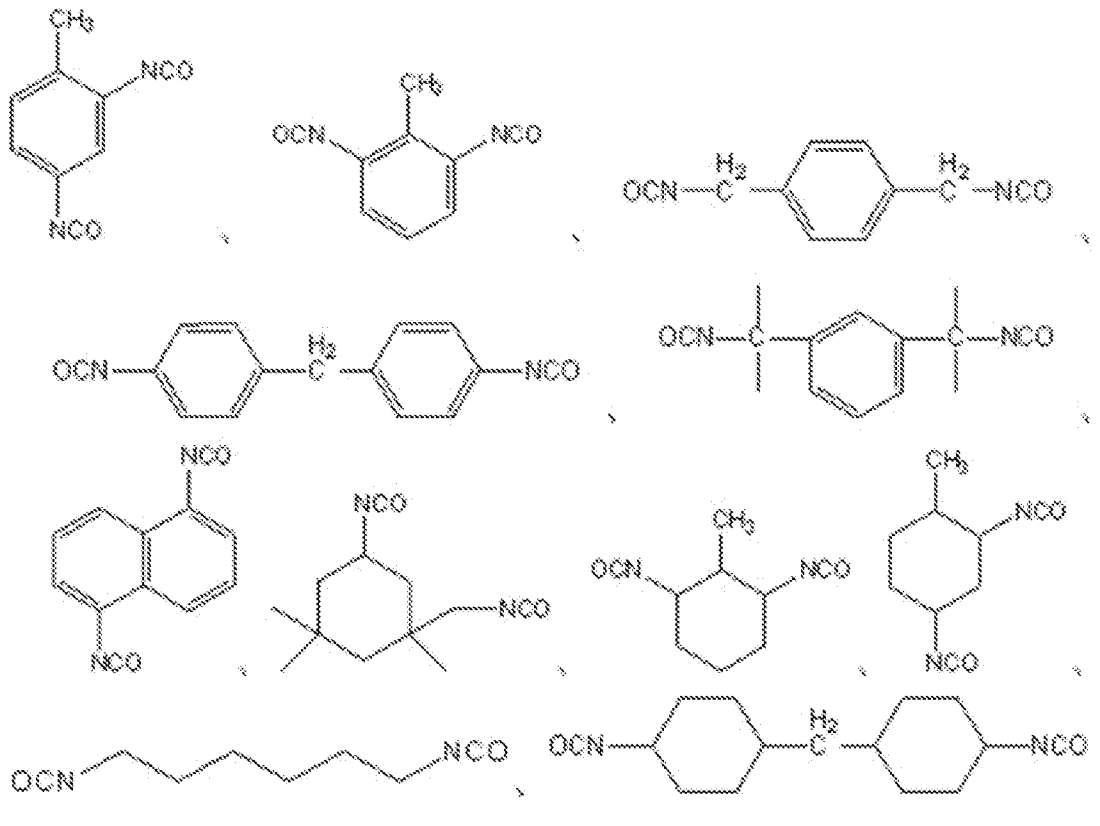
所述结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇的数均分子量为 1000~10000。

2、如权利要求 1 所述的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维，其特征在于，所述的结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇为如下结构式化合物中的至少两种：



。

3、如权利要求 1 所述的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维，其特征在于，所述的二异氰酸酯为如下结构式化合物中的至少一种：



4、如权利要求 1 所述的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维，其特征在于，所述聚氨酯扩链剂为二元醇类、二元胺类、二元酸类、二元硫醇类化合物中的至少一种。

5、如权利要求 1 所述的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维，其特征在于，所述聚氨酯交联剂为多元醇类、多元胺类、多元酸类、多元硫醇类化合物中的至少一种。

6、如权利要求 1~5 任一项所述的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

（1）通过二异氰酸酯、单体 A、以及聚氨酯扩链剂合成聚氨酯预聚物 A，所述单体 A 为所述结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇；

（2）通过二异氰酸酯、单体 B、以及聚氨酯扩链剂合成聚氨酯预聚物 B，所述单体 B 为所述结晶性聚酯二醇或结晶性聚醚二醇、且与所述单体 A 为不同的物质；

（3）将步骤（1）得到的聚氨酯预聚物 A 与步骤（2）得到的聚氨酯预聚物 B 降至室温并混合均匀，然后加入聚氨酯交联剂，搅拌均匀，配制成纺丝原液；

（4）将步骤（3）得到的纺丝原液完全脱泡，然后通过纺丝工艺形成氨纶纤维，然后将氨纶纤维进行加热，使聚氨酯预聚物 A 和聚氨酯预聚物 B 与聚氨酯交联剂反应完全；

（5）将经步骤（4）处理的氨纶纤维进行加热，使其内部晶区熔融及氢键解离，然后通过牵伸使其进一步伸长并用夹具固定形变，然后降至室温，卸除夹具，使氨纶纤维收缩，然后升温至其熔限上限温度，使氨纶纤维进一步收缩，收缩结束后降至室温，即得所述具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维。

7、如权利要求 6 所述的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）和所述步骤（2）的合成反应在惰性气体保护下进行，反应温度为 25~100℃。

8、如权利要求 6 所述的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）和所述步骤（2）的合成反应过程中还加入了有机锡催化剂。

9、如权利要求 6 所述的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维的制备方法，其特征在于，所述步骤（4）中，对氨纶纤维进行加热的条件为 25~50℃下加热 2~24 h。

10、如权利要求 1~5 任一项所述的具有可逆三形状记忆效应的氨纶纤维在智能聚合物材料、智能纺织品、驱动器、软机器人和 4D 打印领域中的应用。

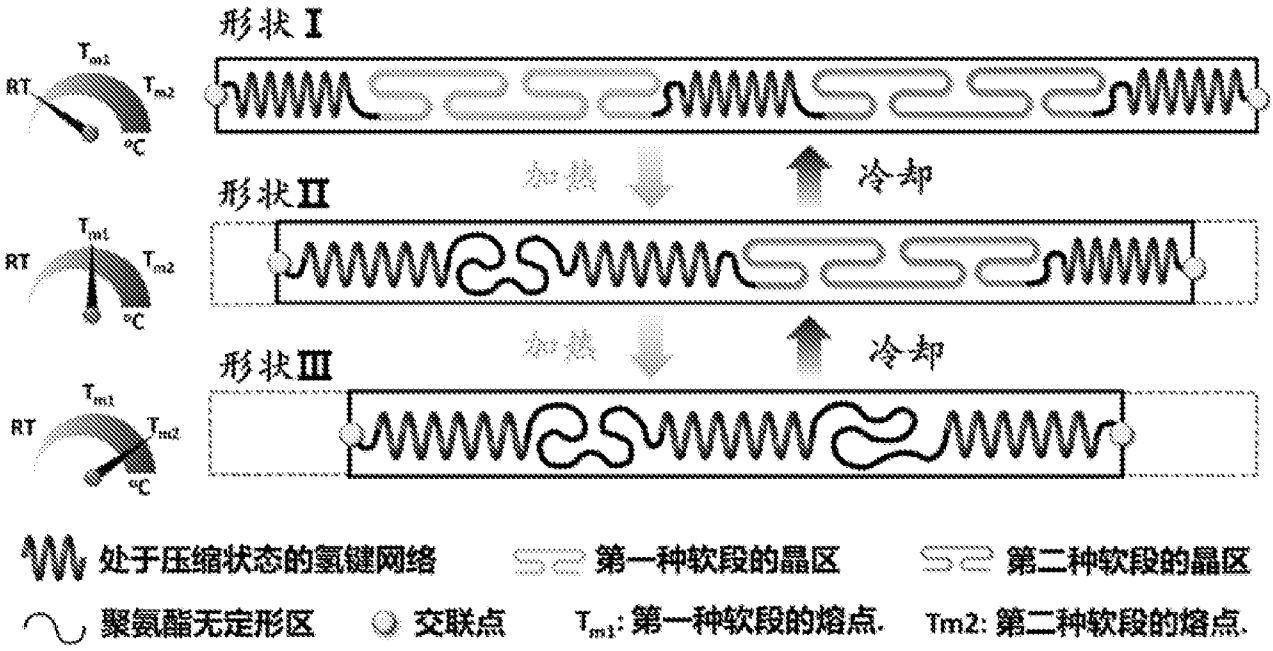

形状Ⅰ
RT
T_{m1}
T_{m2}
℃
加热
冷却
形状Ⅱ
RT
T_{m1}
T_{m2}
℃
加热
冷却
形状Ⅲ
RT
T_{m1}
T_{m2}
℃
处于压缩状态的氢键网络
第一种软段的晶区
第二种软段的晶区
聚氨酯无定形区
交联点
T_{m1}: 第一种软段的熔点.
Tm2: 第二种软段的熔点.

图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/102662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F 6/70(2006.01)i; C08G 18/76(2006.01)i; C08G 18/73(2006.01)i; C08G 18/66(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i; C08G 18/42(2006.01)i; C08G 18/12(2006.01)i; C08G 18/32(2006.01)i; C08G 18/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F6, C08G18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, 百度, Web of Science: 五邑大学, 范龙飞, 闵磊, 于晖, 吴玉潇, 可逆, 三, 形状记忆, 形状, 记忆, 氨纶, 聚氨酯, PU, 纤维, 聚酯二醇, 聚醚二醇, 聚己内酯, PCL, 聚四氢呋喃, PTMG, 二醇, 异氰酸酯, reversible+, three, +shape+, memory, spandex, polyurethane, fiber, fibre, polyester diol, polyether diol, polycaprolactone, polytetrahydrofuran, diol, +isocyanate+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112962165 A (WUYI UNIVERSITY) 15 June 2021 (2021-06-15) claims 1-10	1-10
PY	CN 112663168 A (WUYI UNIVERSITY) 16 April 2021 (2021-04-16) description, paragraphs 4-40	1-10
Y	CN 1706998 A (THE HONG KONG POLYTECHNIC UNIVERSITY) 14 December 2005 (2005-12-14) description page 4 lines 6-19, page 5 lines 5-22, embodiment 5	1-10
Y	CN 101033286 A (THE HONG KONG POLYTECHNIC UNIVERSITY) 12 September 2007 (2007-09-12) description page 3 paragraph 8- page 5 paragraph 10, embodiment 5	1-10
Y	Shaojun Chen et al. "Triple shape memory effect in multiple crystalline polyurethanes" *Polym. Adv. Technol.*, Vol. 21, No. 5, 11 August 2009 (2009-08-11), ISSN: 1099-1581, pp. 377-380	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 October 2021	**21 October 2021**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105802196 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 27 July 2016 (2016-07-27) entire document	1-10
A	CN 105802195 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 27 July 2016 (2016-07-27) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/102662

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 112962165 A	15 June 2021	None	
CN 112663168 A	16 April 2021	None	
CN 1706998 A	14 December 2005	CN 1283855 C	08 November 2006
CN 101033286 A	12 September 2007	None	
CN 105802196 A	27 July 2016	CN 105802196 B	07 August 2018
CN 105802195 A	27 July 2016	CN 105802195 B	11 May 2018

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/102662

A. 主题的分类

D01F 6/70(2006.01)i; C08G 18/76(2006.01)i; C08G 18/73(2006.01)i; C08G 18/66(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i; C08G 18/42(2006.01)i; C08G 18/12(2006.01)i; C08G 18/32(2006.01)i; C08G 18/38(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

D01F6, C08G18

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS、CNTXT、VEN、WOTXT、EPTXT、USTXT、CNKI、百度、Web of Science:五邑大学、范龙飞、闵磊、于晖、吴玉潇、可逆、三、形状记忆、形状、记忆、氨纶、聚氨酯、PU、纤维、聚酯二醇、聚醚二醇、聚己内酯、PCL、聚四氢呋喃、PTMG、二醇、异氰酸酯、reversible+、three、+shape+、memory、spandex、polyurethane、fiber、fibre、polyester diol、polyether diol、polycaprolactone、polytetrahydrofuran、diol、+isocyanate+

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 112962165 A (五邑大学) 2021年 6月 15日 (2021-06-15) 权利要求1-10	1-10
PY	CN 112663168 A (五邑大学) 2021年 4月 16日 (2021-04-16) 说明书第4-40段	1-10
Y	CN 1706998 A (香港理工大学) 2005年 12月 14日 (2005-12-14) 说明书第4页第6-19行、第5页第5-22行、实施例5	1-10
Y	CN 101033286 A (香港理工大学) 2007年 9月 12日 (2007-09-12) 说明书第3页第8段-第5页第10段、实施例5	1-10
Y	Shaojun Chen et al. "Triple shape memory effect in multiple crystalline polyurethanes" Polym. Adv. Technol., 第21卷，第5期，2009年 8月 11日 (2009-08-11), ISSN: 1099-1581, 第377-380页	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2021年 10月 7日	2021年 10月 21日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	王敏莲
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-(20)-28950779

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/102662

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105802196 A (中山大学) 2016年 7月 27日 (2016 - 07 - 27) 全文	1-10
A	CN 105802195 A (中山大学) 2016年 7月 27日 (2016 - 07 - 27) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/102662

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 112962165 A	2021年 6月 15日	无	
CN 112663168 A	2021年 4月 16日	无	
CN 1706998 A	2005年 12月 14日	CN 1283855 C	2006年 11月 8日
CN 101033286 A	2007年 9月 12日	无	
CN 105802196 A	2016年 7月 27日	CN 105802196 B	2018年 8月 7日
CN 105802195 A	2016年 7月 27日	CN 105802195 B	2018年 5月 11日