



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1986595 B

(45) 授权公告日 2011.03.09

(21) 申请号 200510132218.3

(22) 申请日 2005.12.22

(73) 专利权人 财团法人工业技术研究院  
地址 中国台湾新竹县竹东镇中兴路四段  
195号

(72) 发明人 蔡育勋 戴嘉宏 吴志郎 蔡世荣

(74) 专利代理机构 北京连和连知识产权代理有限公司 11278

代理人 李海燕

(51) Int. Cl.

C08G 63/181 (2006.01)

B29C 61/06 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2004096886 A1, 2004.11.11, 说明书3页  
最后一段—4页倒数第3段, 说明书实施例, 权利

要求书.

WO 2004092266 A1, 2004.10.28, 说明书全  
文.

JP 特开 2002 - 30206 A, 2002.01.31, 说明  
书全文.

US 6388043 B1, 2002.05.14, 说明书全文.

审查员 高志纯

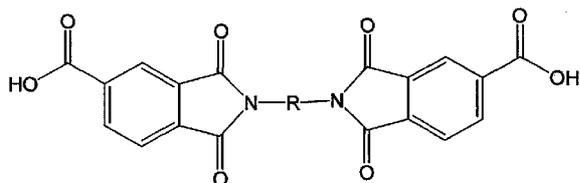
权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

形状记忆聚合物

(57) 摘要

一种形状记忆聚合物, 此聚合物是由至少  
一种芳香族二酸、至少一种直链脂肪族二酸或



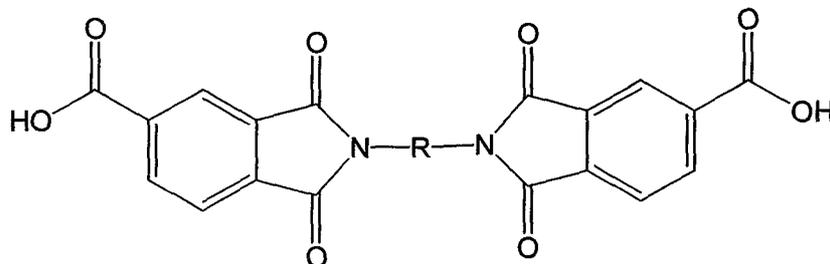
其中 R 为 2 至 5 个碳的直链脂肪族、或是芳香族,  
以及至少一种直链脂肪族二醇, 且不包括支链脂  
肪族二醇, 进行酯化与聚缩合反应而得的无规的  
共聚酯。此形状记忆共聚酯的黏度 [η] 为 0.3 至  
0.8dL/g; 玻璃转换温度在 30 摄氏度至 100 摄氏  
度之间; 熔点在 170 摄氏度至 250 摄氏度之间; 形  
状回复率为 60% 至 90%。

1. 一种形状记忆聚合物,其特征是是由二酸类化合物以及过量的二醇类化合物进行酯化与聚缩合反应而得的无规的共聚酯,其中:

该二酸类化合物包括:

30 至 99 摩尔%的至少一种芳香族二羧酸;以及

70 至 1 摩尔%的至少一种直链脂肪族二酸或



其中 R 为 2 至 5 个碳的直链脂肪族、或是芳香族;以及

该二醇类化合物为:

至少一种直链脂肪族二醇;

所述共聚酯的黏度  $[\eta]$  为 0.3 至 0.8dL/g;玻璃转换温度在摄氏 30 度至 100 度之间;熔点在摄氏 170 度至 250 度之间;形状回复率为 60%至 90%。

2. 根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物,其特征是该芳香族二羧酸包括对苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基醚二羧酸、二苯基二羧酸、二苯基砜二羧酸以及二苯氧基乙烷二羧酸。

3. 根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物,其特征是该直链脂肪族二酸的碳数为 4 至 10。

4. 根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物,其特征是该直链脂肪族二醇的碳数为 2 至 10。

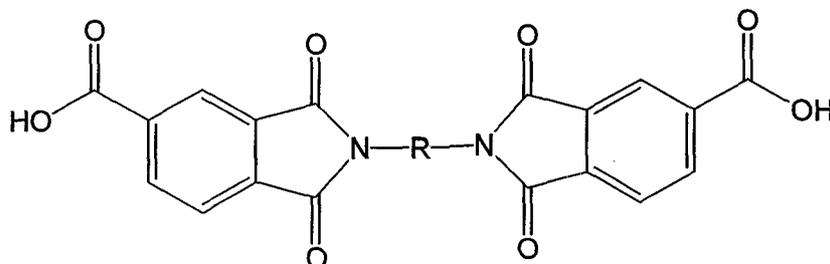
5. 根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物,其特征是该二酸类化合物以及该二醇类化合物的当量比为 1 : 1.2。

6. 一种改变形状记忆无规的共聚酯的形状记忆启动温度的方法,其特征是该形状记忆无规的共聚酯是由二酸类化合物以及过量的二醇类化合物进行酯化与聚缩合反应而得,

其中该二酸类化合物包括:

30 至 99 摩尔%的至少一种芳香族二羧酸;以及

70 至 1 摩尔%的至少一种直链脂肪族二酸或



其中 R 为 2 至 5 个碳的直链脂肪族、或是芳香族;且

该二醇类化合物为至少一种直链脂肪族二醇,

所述共聚酯的黏度  $[\eta]$  为 0.3 至 0.8dL/g;玻璃转换温度在摄氏 30 度至 100 度之间;熔点在摄氏 170 度至 250 度之间;形状回复率为 60%至 90%;

其改变启动温度的方法包括：

当要降低启动温度时，增加所使用的该直链脂肪族二酸的比例；以及  
当要增加启动温度时，降低所使用的该直链脂肪族二酸的比例。

## 形状记忆聚合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物,且特别涉及一种形状记忆型共聚合物。

### 背景技术

[0002] 热致感应型形状记忆高分子材料能够在经过加工赋型后,加热到一定的温度,受外力作用后变形,在变形状态下冷却并冻结应力,当再次加热到一定温度时,材料的应力释放,能自动回复到原来的赋型状态。

[0003] 形状记忆型高分子 (Shape Memory Polymer, SMP) 具有加工容易、质轻、操作温度低最大可变形率高达 100% 以上以及价格低廉等优势,因此在许多高值产业常有其应用与研究。

[0004] 高分子产生形状记忆功能,概括起来主要是通过物理方法和化学手段来实现的。所谓的物理方法,即分子链间产生非共价键之外的作用力,例如范德华力、氢键、离子键等,高温下这些键结提供高分子高弹形变的特性,致使高分子回复原来形状;化学手段是指用高能射线对高分子辐射,使高分子分子链间产生化学交联,或使用交联剂通过化学反应合成交联高聚物,形成一个网络结构,加热升温到  $T_g$  或  $T_m$  以上进行牵伸,交联的网络结构舒展开来,同时也产生了恢复内应力,回复原有形状。

[0005] 美国专利第 6388043 号揭示一种生物可分解性多重记忆行高分子的制造方法及其组成。此材料是由具有高玻璃转换温度的硬端寡合物分子与两种分别具有不同低玻璃转换温度的软端寡聚合物依照不同的比例,通过网状聚合等不同方式获得。由于硬端寡合物分子与软端寡聚合物均具有生物可分解性,因此,聚合后的分子同样为生物可分解高分子。

[0006] 美国专利第 5439966 号揭示一种热敏感与溶剂敏感的形状记忆聚苯醚 (PPO) 的组成物此聚合物是由不同分子量的聚苯醚寡聚物经过聚合反应所形成,其形状记忆效应的展现主要是通过操作聚合物的结晶温度来达成。

[0007] 美国专利早期公开第 2004/0210027 号揭示一种形状记忆聚胺酯 (PU) 的制法组成以及以该高分子为主的强化纤维的制法。其制法是将双官能或三官能的异氰酸酯单体与具有官能基的多醇在无链延长剂 (chain-extender) 的情况下聚合,即可得到该形状记忆聚胺酯。其记忆效应可通过改变多醇的分子量来调整聚胺酯的玻璃转换温度,其范围介于摄氏 55 至 150 度,但其仅有单一形状记忆功能。

[0008] 世界知识产权组织 WO 02/059170 A1 揭示一种隐形眼镜用的形状记忆聚苯乙烯的组成。其利用苯乙烯作为单体,丙烯酸酯化合物作为架桥剂,并搭配起始剂进行反应,以得到聚苯乙烯的网状高分子,此外,可通过调整聚合物交联度的大小,来决定聚合物的玻璃转换温度 (摄氏 20 至 150 度)。

[0009] 美国专利第 6538089 号揭示一种可用于药物传递系统 (drug delivery system) 与酶传递系统 (enzyme-delivery system) 的记忆凝胶高分子的制法。通过氢键单体、热敏型单体以及疏水单体形成一热可逆共聚合物,其形状记忆效应的操作温度约在摄氏 0 至 40 度之间,但仅有单一形状记忆功能。

[0010] 美国专利第 5270388 号揭示一种形状记忆共聚聚苯乙烯的制法。其是以玻璃转换温度较高的聚苯乙烯寡聚合物（分子量介于 5000 至 300000）、玻璃转换温度较低的乙烯基二烯（vinyl-diene）寡聚合物（分子量介于 10000 至 300000）与催化剂为反应物合成出分子量介于 50000 至 800000 的共聚聚苯乙烯结构。其玻璃转换温度介于前两种寡聚合物的玻璃转换温度之间，但仅有单一记忆功能。

[0011] 欧洲专利 EP 0374961 揭示一种形状记忆高分子的组成，此高分子是由玻璃转换温度较高的丁二烯或其它二烯类化合物搭配上玻璃转换温度较低的乙烯基化合物所组成，其结构可以是直链共聚高分子、散乱共聚高分子或是接枝高分子等结构，但仅具有单一形状记忆功能。

[0012] 日本专利第 2002030206 号揭示一种形状记忆高分子的制备方法。利用丁二酸 / 戊二酸等长链单体与 1,4-丁二醇等长链的二醇单体合成出聚丁烯对苯二甲酸酯（PBT）衍生物，并将聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）与常用的 PET 按照不同的比例混合（摩尔比 5/95 至 60/40）制备出 PET/PBT 混合物。此材料可以在摄氏 50 度至 100 度之间塑形且其形状回复率约在 60 至 80% 之间。

[0013] 美国专利第 6156842 号揭示一种形状记忆高分子的制备方法与其应用对象，其是将亚乙烯基与酯环族乙烯基 / 亚乙烯基等单体以共聚合方式形成实质无规的聚烯烃共聚物。应用对象方面，聚烯烃可与其它种类的高分子进一步形成具有形状记忆特性的纤维或发泡材。

[0014] 简而言之，目前大多数的形状记忆型高分子是以聚胺基甲酸酯、苯乙烯丁二烯、聚异丙烯、聚烯烃为主。然而，这一些高分子的回复温度较高，因此，在操作上受到较多的限制。

## 发明内容

[0015] 本发明的目的就是提供一种无规的形状记忆型共聚物，其可自由调控形状记忆启动温度，增加在不同领域应用的可行性。

[0016] 本发明的又一目的是提供一种形状记忆型共聚物，其启动的温度较低。

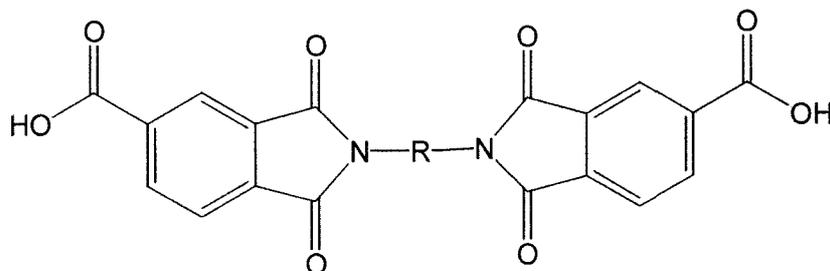
[0017] 本发明的再一目的是提供一种形状记忆型共聚物，其形状回复率可达 60% 以上。

[0018] 本发明的再一目的是提供一种形状记忆型共聚物，其具有多次记忆功能。

[0019] 本发明的再一目的是提供一种形状记忆型共聚物，其不仅具有形状记忆效应，还具有自修补功能。

[0020] 本发明提出一种形状记忆聚合物，其是由二酸类化合物以及过量的二醇类化合物进行酯化与聚缩合反应而得的无规的共聚酯（random polyester copolymer），其中该二酸类化合物包括 30 至 99 摩尔%的至少一种芳香族二羧酸以及 70 至 1 摩尔%的至少一种直链脂肪族二酸或

[0021]

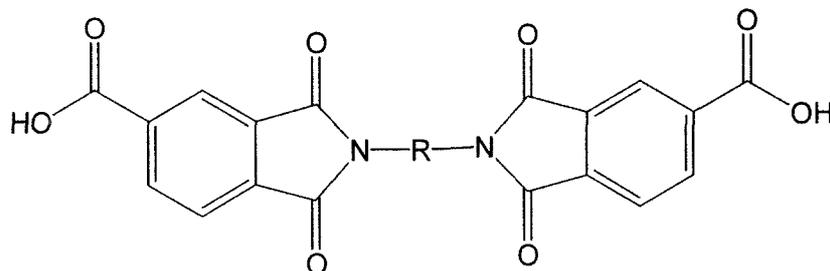


[0022] 其中R为2至5个碳的直链脂肪族、或是芳香族；该二醇类化合物包括至少一种直链脂肪族二醇，且不包括支链脂肪族二醇。所述共聚酯的黏度 $[\eta]$ 为0.3至0.8dL/g；玻璃转换温度在摄氏30度至100度之间；熔点在摄氏170度至250度之间；形状回复率为60%至90%。

[0023] 依照本发明实施例所述，上述二酸类化合物以及上述二醇类化合物的当量比为1：1.2。上述芳香族二羧酸包括对苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基醚二羧酸、二苯基二羧酸、二苯基砜二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸。上述直链脂肪族二酸的碳数为4至10。直链脂肪族二醇的碳数为4至10。

[0024] 本发明提出一种改变形状记忆无规的共聚酯的形状记忆启动温度的方法，此形状记忆无规的共聚酯是由二酸类化合物以及过量的二醇类化合物进行酯化与聚缩合反应而得，其中该二酸类化合物包括30至99摩尔%的至少一种芳香族二羧酸，70至1摩尔%的至少一种直链脂肪族二酸或

[0025]



[0026] 其中R为2至5个碳的直链脂肪族、或是芳香族，以及该二醇类化合物包括至少一种直链脂肪族二醇，且不包括支链脂肪族二醇，所述共聚酯的黏度 $[\eta]$ 为0.3至0.8dL/g；玻璃转换温度在摄氏30度至100度之间；熔点在摄氏170度至250度之间；形状回复率为60%至90%。其改变启动温度的方法是当要降低启动温度时，增加所使用的该直链脂肪族二酸的比例；当要增加启动温度时，降低所使用的该直链脂肪族二酸的比例。

[0027] 本发明的形状记忆共聚酯可自由调控形状记忆启动温度，增加在不同领域应用的可行性，而且具有多次记忆功能，且其形状回复率可达90%以上，而且还具有自修补功能。

[0028] 为了让本发明的上述和其它目的、特征和优点能更明显易懂，下文特举较佳实施例，作详细说明如下。

### 具体实施方式

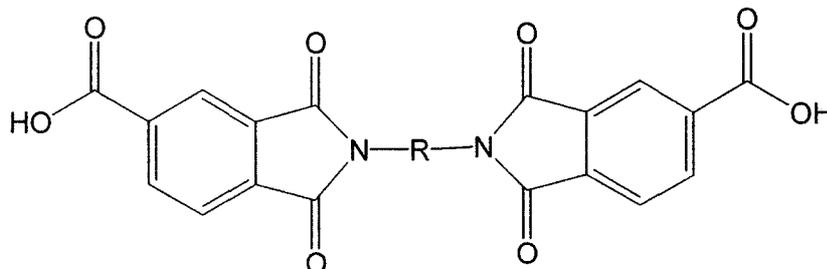
[0029] 本发明的形状记忆聚合物，是由二酸类化合物以及过量的二醇类化合物进行酯化与聚缩合反应而得的一种无规的共聚酯，其黏度 $[\eta]$ 为0.3至0.8dL/g。

[0030] 所使用的二酸类化合物包括至少一种芳香族二羧酸以及至少一种直链脂肪族二

酸或含酰亚胺基二酸。芳香族二羧酸包括对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基醚二羧酸、二苯基二羧酸、二苯基砜二羧酸以及二苯氧基乙烷二羧酸。直链脂肪族二酸为 4 至 10 个碳的直链脂肪族二酸，例如是丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、顺丁烯二酸、顺式甲基丁烯二酸、反丁烯二酸、反式甲基丁烯二酸，但不仅局限于上述二酸。

[0031] 含酰亚胺基二酸例如是下式的分子：

[0032]

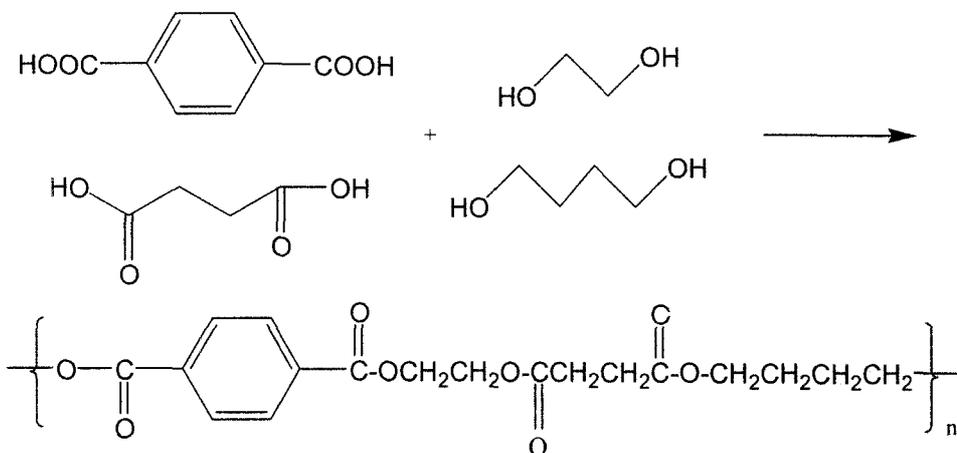


[0033] 其中 R 可为 2 至 5 个碳的直链脂肪族，或是芳香族如苯、或联苯类如萘等，但不仅局限于以上所述者。

[0034] 直链脂肪族二醇为 2 至 10 个碳的一级二醇或二级二醇，例如：乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、甲基丙二醇、1,6-己二醇、1,3-丁二醇、2-乙基-1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,4-丁二醇等，但不仅局限于上述二醇。

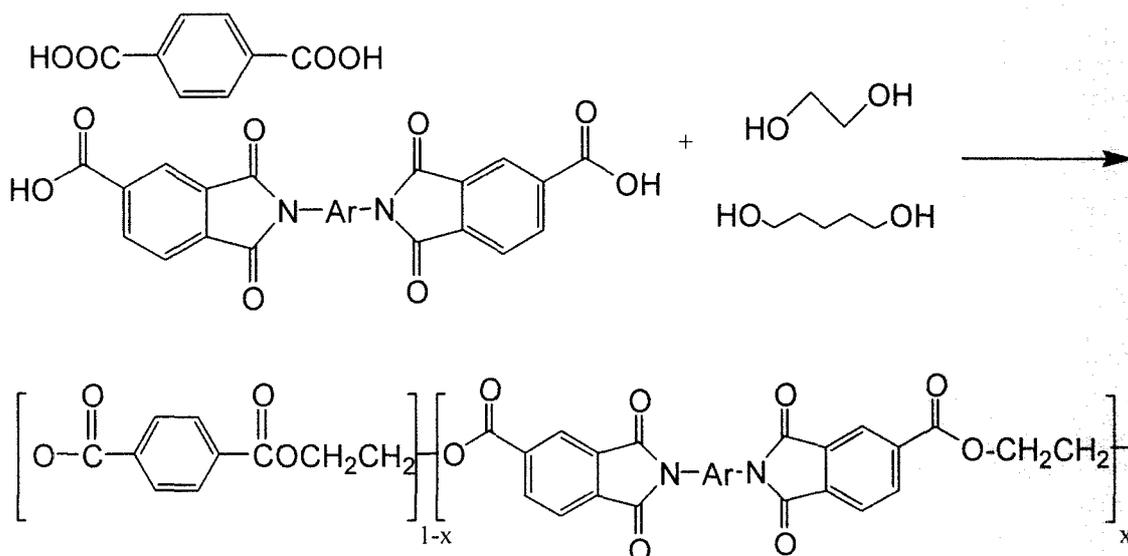
[0035] 在一实施例中，是使用对苯二甲酸、1,4-丁二酸、乙二醇以及 1,4-丁二醇进行酯化与聚缩合反应，以形成无规的共聚酯，其反应式如下：

[0036]



[0037] 在一实施例中，是使用对苯二甲酸、含酰亚胺基二酸、乙二醇以及 1,4-丁二醇进行酯化与聚缩合反应，以形成无规的共聚酯，其反应式如下：

[0038]



[0039] 长链脂肪族的加入可有效阻碍共聚酯结晶,进而降低共聚酯的结晶温度。因此,提高脂肪族的比例可有效降低共聚酯的启动温度,使其启动温度可从摄氏 100 度下降至摄氏 30 度左右。换言之,本发明可通过改变进行反应的二酸或二醇的脂肪族的比例或碳含量来调整所形成的共聚酯的结晶温度,进而降低其启动温度。更具体地说,当要降低启动温度时,则增加所使用的该直链脂肪族二酸的比例或使用含碳数较高的该直链脂肪族二酸或含碳数较高的该直链脂肪族二醇;当要增加启动温度时,则降低所使用的该直链脂肪族二酸的比例或使用含碳数较低的该直链脂肪族二酸或含碳数较低的该直链脂肪族二醇。

[0040] 本发明所使用的二酸类化合物以及二醇类化合物的当量比例如是 1 : 1.2。此外,在一实施例中,所使用的二酸类化合物中,对苯二甲酸的含量为 30 至 99 摩尔%;其余的二酸类为 70 至 1 摩尔%;所使用的二醇类化合物中,乙二醇的含量为 1 至 100 摩尔%;其余的二醇物质的含量为 99 至 0 摩尔%。

[0041] 进行聚酯化反应的温度在摄氏 240 度至 260 度左右,进行反应的时间约为 1.5 小时至 3 小时,然而,其实际反应时间,可由反应所生成的水来判断,当反应不再生成水表示反应酯化反应结束。酯化反应结束后,所进行的聚缩合反应的温度在摄氏 270 度至 290 度之间,进行反应的时间约为 4 小时至 6 小时,然而,其实际的反应时间,可视分子量的大小而定。在进行聚缩合反应时还可以添加催化剂,如醋酸锑和醋酸钴等。

[0042] 黏度测试:

[0043] 预先将样品置于 60℃烘箱中 24 小时以去除水分,取 0.25 克样品与 5 克的 60 : 40 的酚 : 四氯乙烷混合溶液混合并溶解,然后,使用 75 号奥斯瓦黏度管 J-185 测量样品在 30℃的黏度,即固有黏度 (Intrinsic Viscosity, IV)。

[0044] 形状记忆效应的测试:

[0045] 将所形成的产物以热压成膜的方式制成长  $L_0 = 10\text{cm}$ 、宽 0.5cm、厚 0.1cm 的长条物体。然后,升温至玻璃转换温度之上,使物体呈橡胶态,然后施加外力,外力大小可为 0 至 40kgf,将产物拉伸至 20cm ( $2L_0$ )。接着,在外力负载下降温至室温,以生成结晶。由于结晶的生成,物体在无外力负担下约可维持在  $2L_0$ 。之后,在无外力负担下,再次升温至玻璃转换温度之上,此时长度产生收缩,测量物体长度得  $L_1$ ,即可得物体的回复率:

[0046] 形状回复率 (%)

[0047]  $= [ \text{拉伸后长度} (2L_0) - \text{回复后长度} (L_1) ] \times 100 / (2L_0)$

[0048] 实施例 1-5

[0049] 将对苯二甲酸 (Terephthalate acid, TPA)、对苯二甲酸乙酯 (Bis(2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET)、醋酸锑 ( $\text{Sb}(\text{OAc})_2$ )、醋酸钴 ( $\text{Co}(\text{OAc})_3$ )、丁二酸 (Succinic acid, SA) 置入反应槽内,再于反应槽内加入乙二醇 (Ethylene Glycol, EG), 详细的比例如表 1 所示。之后,于反应槽内通入氮气,直至反应槽内已无空气,接着,控制升温速度,以大约 40 分钟的时间将反应槽外温由室温升温至  $250^\circ\text{C}$ 。升温过程中,沸点较低的乙二醇在溶解粉体过程中有部分会先挥发,因此槽内气体同时存在着氮气与乙二醇蒸气,控制槽内压力维持 3 公斤。其后,将外温进一步升温至  $280^\circ\text{C}$  (升温速率 =  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 此时槽内温度约为  $230$  至  $240^\circ\text{C}$ , 收集流出物,直至无流出物产生为止,降低槽内压力至常压 (降压速率 =  $0.1\text{kg}/\text{min}$ )。关闭氮气并将反应槽抽真空,结束聚酯化反应。进一步将槽外温度由  $280^\circ\text{C}$  升温至  $290^\circ\text{C}$ , 最后反应 2 小时以进行聚缩合反应,最后可得到产物 (产率 95%)。之后,以热差分析仪 (DSC) 鉴定各聚酯的  $T_g$ 、 $T_m$ , 并测试产物的黏度以及回复率、形状记忆效应的测试。其结果如表 2 所示。其结果显示所使用的丁二酸的比例愈高,则玻璃转换温度以及熔点愈低,且所形成的无规的共聚酯具有多次记忆功能。

[0050] 实例 6-9

[0051] 实例 6-9 是先将对苯二甲酸、对苯二甲酸乙酯、醋酸锑、醋酸钴、丁二酸置入反应槽内,再将乙二醇与丁二醇 (1,4-butanediol, BDO) 依次加入反应槽内,各成分的比例如表 3 所示。然后,依照实例 1-5 的方法,进行聚合反应。之后,鉴定各聚酯的  $T_g$ 、 $T_m$ , 并测试产物的黏度以及回复率、形状记忆效应的测试。其结果如表 4 所示。其结果显示所使用的丁二醇的比例愈高,则玻璃转换温度以及熔点大致上愈低,且所形成的无规的共聚酯具有多次记忆功能。

[0052] 表 1

实例	对苯二甲酸 (mole/g)	乙二醇 (mole/g)	丁二酸 (mole/g)	对苯二甲酸乙酯 (mole/g)	$\text{Co}(\text{OAc})_2$ (g/50ppm)	$\text{Sb}(\text{OAc})_3$ (g/100ppm)
[0053] 1	0.95/157.7	1.5/93.6	0.05/5.90	0.37/97.96	0.03	0.125
2	0.90/149.4	1.5/93.6	0.10/11.8	0.37/97.96	0.03	0.125
3	0.85/141.1	1.5/93.6	0.15/17.71	0.37/97.96	0.03	0.125
4	0.80/132.8	1.5/93.6	0.20/23.6	0.37/97.96	0.03	0.125
5	0.75/124.5	1.5/93.6	0.25/29.5	0.37/97.93	0.03	0.125

[0054] 表 2

实例	Tg (°C)	Tm (°C)	[η] (dL/g)	第一次回复率 (%)	第二次回复率 (%)	第三次回复率 (%)
1	69.73	231.67	0.76	60	50	50
[0055] 2	66.94	227.33	0.72	70	66	64
3	63.59	224.08	0.79	90	90	80
4	58.55	212.89	0.79	76	74	70
5	55.21	203.98	0.81	50	50	-

[0056] 表 3

[0057]

实例	对苯二甲酸 (mole/g)	乙二醇 (mole/g)	丁二酸 (mole/g)	对苯二甲酸乙酯 (mole/g)	1,4-丁二醇 (mole/g)	Co(OAc) <sub>2</sub> (g/50ppm)	Sb(OAc) <sub>3</sub> (g/100ppm)
6	0.75/124.5	1.25/78	0.25/29.5	0.37/97.96	0.25/22.53	0.03	0.125
7	0.75/124.5	1.00/62	0.25/29.5	0.37/97.96	0.50/45	0.03	0.125
8	0.75/124.5	0.75/46	0.25/29.5	0.37/97.96	0.75/68	0.03	0.125
9	0.75/124.5	0.60/37	0.25/29.5	0.37/97.96	0.9/81.1	0.03	0.125

[0058] 表 4

	实 例	Tg (°C)	Tm (°C)	[η] (dL/g)	第一次回复 率 (%)	第二次回复率 (%)	第三次回复率 (%)
[0059]	6	56.28	217.20	0.53	90	80	74
	7	50.7	199.99	0.53	80	84	84
	8	44.62	175.76	0.44	84	84	80
	9	45.61	177.01	0.48	70	74	76

[0060] 虽然本发明已以较佳实施例披露如上,然其并非用以限定本发明,任何所属技术领域的技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作些许的更动与改进,因此本发明的保护范围当视权利要求所界定者为准。