

(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
2016 年 11 月 3 日 (03.11.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/172831 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08F 220/34 (2006.01) *C08F 216/20* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/077606
- (22) 国际申请日: 2015 年 4 月 28 日 (28.04.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 深圳大学 (SHENZHEN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号陈少军, Guangdong 518060 (CN)。
- (72) 发明人: 陈少军 (CHEN, Shaojun); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 陈杨扬 (CHEN, Yangyang); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号陈少军, Guangdong 518060 (CN)。 莫富年 (MO, Funian); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号陈少军, Guangdong 518060 (CN)。 卓海涛 (ZHUO, Haitao); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号陈少军, Guangdong 518060 (CN)。
- (74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADE MARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省深圳市龙岗区龙岗天安数

码新城 3 栋 4 楼 F12 室廖苑滨, Guangdong 518100 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))。

(54) Title: SHAPE MEMORY POLYMER, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种形状记忆聚合物及其制备方法和应用

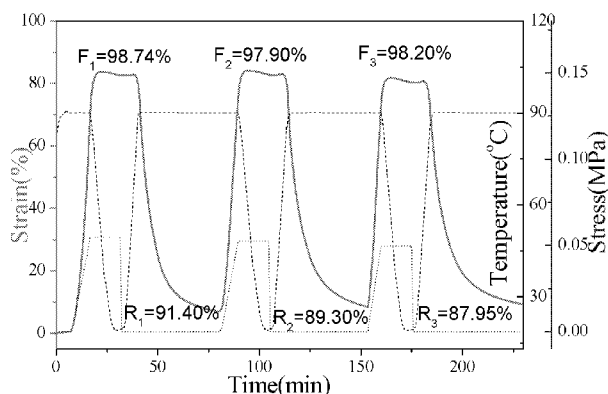


图 9

(57) Abstract: The present invention relates to the field of shape memory materials. Disclosed are a shape memory polymer, a preparation method therefor and an application thereof specifically. The shape memory polymer is formed by polymerizing isopentenol polyoxyethylene ether and dimethylamino ethyl methacrylate. The Synthesis steps of the shape memory polymer are simplified, the preparation method is simple, and the production cost is low. In addition, the shape memory polymer prepared in the present invention has excellent shape memory performance and high hydrophilicity and biocompatibility, and is suitable for preparing biomedical materials in the field of biomedical treatment.

(57) 摘要: 本发明涉及形状记忆材料领域, 具体公开了一种形状记忆聚合物及其制备方法和应用。所述的形状记忆聚合物, 是由异戊烯醇聚氧乙烯醚与甲基丙烯酸二甲氨乙酯聚合而成。其合成步骤少, 制备方法简单, 生产成本低。此外, 本发明制备得到的形状记忆聚合物具有很好的形状记忆性能以及良好的亲

水性和生物相容性, 适合用于生物医疗领域制备生物医学材料。

一种形状记忆聚合物及其制备方法和应用

技术领域

- 5 本发明涉及形状记忆材料领域，具体涉及一种形状记忆聚合物及其制备方法和应用。

背景技术

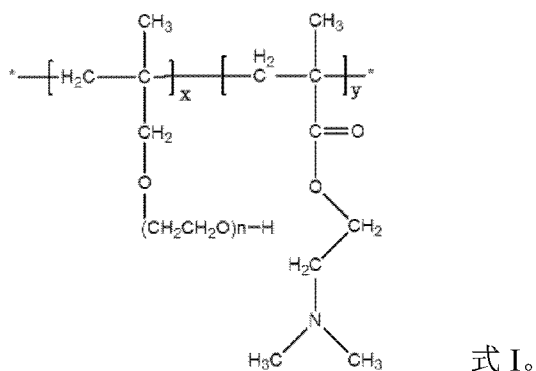
- 形状记忆效应是指能够感知环境变化（如温度、力、电磁、溶剂等的刺激），能够变形并且固定得到临时形状；而在感应外界环境的变化后，又能改变形状回到初始形状。按照刺激条件的不同，形状记忆材料可分为热致敏感型、光致敏感型、电致敏感型及化学感应型等形状记忆材料。目前，聚合物形状记忆材料被广泛应用于纺织，医疗，航空航天，工程等领域。国内外研究者已采用化学和物理的方法开发和应用了多种热致形状记忆聚合物。但普遍综合性能都不够理想，热致形状记忆聚合物若要满足生物医学临床上的应用，需具备与人体体温接近或生物环境相适应的温和刺激条件，以及适度的生物相容性和适宜强度等综合性能。因此，开发出成本较低、加工简单、具有多种性能、生物相容性好的热致形状记忆聚合物是目前理论和应用研究的发展方向。
- 10
- 15

- 形状记忆聚合物在生物医疗方面的应用一直是研究的重点，国内外医学界和材料学界的研究者致力于将医用高分子材料智能化，并应用于生物医学领域。然而，目前所研究的大多数形状记忆聚合物的生物相容性有待进一步改善。临床研究发现，聚氨酯形状记忆聚合物长期植入人体内会引起机体的炎症反应。因此，迫切需要开发一种具有良好生物相容性并且综合性能优越的形状记忆聚合物，以满足生物医学临床上的应用需要。
- 20

发明内容

- 25 本发明所要解决的技术问题是，一种结构新颖的形状记忆聚合物。

一种形状记忆聚合物，由异戊烯醇聚氧乙烯醚（英文名为：Methyl ally polyethenoxy ether；缩写为 TPEG）与甲基丙烯酸二甲氨乙酯（英文名为：2-(dimethylamino) ethyl methacrylate；缩写为：DMAEMA）聚合而成，具有式 I 所示的结构：



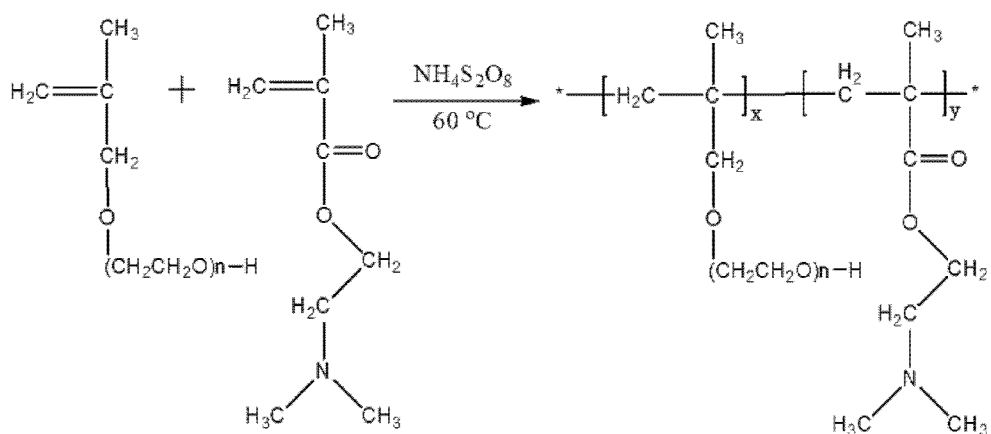
优选地,所述的原料异戊烯醇聚氧乙烯醚与甲基丙烯酸二甲氨乙酯的重量比为 8:2~2:8。

10 优选地,聚合物中聚异戊烯醇聚氧乙烯醚与甲基丙烯酸二甲氨乙酯的重量占比为 8:2~2:8。

最优选地,所述形状记忆聚合物的分子量为 10000 ~ 100000。

优选地,所述的异戊烯醇聚氧乙烯醚为 TPEG2400。

本发明所述的形状记忆聚合物的合成路线如下:



15 所述的形状记忆聚合物的制备方法,包含如下步骤:在保护气的保护下,加入异戊烯醇聚氧乙烯醚、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、水及引发剂,在 50~80°C 下搅拌反应 8~24h,干燥即得形状记忆聚合物。

优选地,所述的保护气为氮气。

20 优选地,水的加入量为异戊烯醇聚氧乙烯醚和甲基丙烯酸二甲氨乙酯总重量的 2~3 倍。

优选地,水的加入量为异戊烯醇聚氧乙烯醚和甲基丙烯酸二甲氨乙酯总重量的 2~3 倍。

优选地,所述的引发剂为过硫酸铵,引发剂的用量为 5~10mM。

最优选地，引发剂的用量为 5mM。

优选地，在 60°C 下搅拌反应 10h。

5 优选地，所述的干燥通过如下方法进行：反应结束后将溶液中形状记忆聚合物的质量分数调整至 10~30%，然后倒入模具中，放入 80~100°C 的鼓风箱中干燥 12~24h，再进行真空干燥 12~24h，即得形状记忆聚合物。

最优选地，所述的干燥通过如下方法进行：将反应结束后将溶液中形状记忆聚合物的质量分数调整至 20%，然后倒入模具中，放入 80°C 的鼓风箱中干燥 24h，再进行真空干燥 24h，即得形状记忆聚合物。

10 有益效果：本发明制备得到的形状记忆聚合物具有很好的形状记忆性能以及良好的亲水性和生物相容性，适合用于生物医疗领域制备生物医学材料。

附图说明

- 图 1 为实施例 1 样品 TPEG20 的红外光谱图；
图 2 为实施例 1 样品 TPEG20 的双重形状记忆循环曲线；
图 3 为实施例 2 样品 TPEG30 的红外光谱图；
15 图 4 为实施例 2 样品 TPEG30 的双重形状记忆循环曲线；
图 5 为实施例 3 样品 TPEG40 的红外光谱图；
图 6 为实施例 3 样品 TPEG40 的双重形状记忆循环曲线；
图 7 为实施例 4 样品 TPEG50 的红外光谱图；
图 8 为实施例 4 样品 TPEG50 的 NMR 谱图；
20 图 9 为实施例 4 样品 TPEG50 的双重形状记忆循环曲线；
图 10 为实施例 5 样品 TPEG60 的红外光谱图；
图 11 为实施例 6 样品 TPEG80 的红外光谱图；
图 12 为实施例 6 样品 TPEG80 的接触角测试图；
图 13 为实施例 1-5 样品的动态力学性能曲线；
25 图 14 为实施例 1-6 样品的 DSC 曲线图。

具体实施方式

以下结合具体实施例来进一步解释本发明，但实施例对本发明不做任何形式的限定。

以下实施例中形状固定率及形状回复率的测试方法使用的是力控模式的
30 DMA 循环形变测试法。首先样条固定在 DMA 设备拉伸模具中，升高温度至 90°C

后，调控力从 0 增加到 1.0N，使样条发生形变，当形变超过 80%时，得到拉伸形变 E1；然后，快速降低温度至 20℃，使形变固定 10 分钟；然后，调控力降至 0N，得到固定形变 E2；最后，再次升高温度至 90℃，维持该温度约 40 分钟，形变发生回复；最后得到回复后的形变 E3。重复上述操作即可得到循环形变曲线。

5 因此，每一循环的形状固定率（F）和形变回复率（R）可根据下式计算得到：

$$F=E2/E1*100\%$$

$$R=(E2-E3)/E2*100\%$$

以下实施例接触角测试方法采用静态接触角测试方法，具体参照文献（Shaojun Chen,* Funian Mo, Yan Yang, Florian J. Stadler, Shiguo Chen, Haipeng Yang, Zaochuan Ge, Development of zwitterionic polyurethanes with multi-shape memory effects and self-healing properties, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 2924.）。

实施例 1

在氮气的保护下，三口烧瓶中依次加入异戊烯醇聚氧乙烯醚（TPEG2400）20g、甲基丙烯酸二甲氨乙酯（DMAEMA）80g、水 200g，再加入 5 mM 引发剂过硫酸铵，在 60℃ 下搅拌反应 10h；反应结束后将溶液中聚合物的质量分数调整至 20%，然后倒入模具中，放入 80℃ 的鼓风箱中干燥 24h，再进行真空干燥 24h，即得形状记忆聚合物，命名为 TPEG 20（20 表示原料 TPEG 用量占原料 TPEG 和 DMAEMA 总重的 20%）。

对比 DMAEMA 和 TPEG 的红外光谱，发现 TPEG 20 中，没有显示 DMAEMA 在 1640cm⁻¹ 处的 C=C 振动峰，说明原料 DMAEMA 成功聚合。TPEG 20 中显示有 1721cm⁻¹ 处的 C=O 振动峰以及 1104-1146cm⁻¹ 处的 C-O-C 振动峰，说明 DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 20，如图 1 所示。TPEG 20 的核磁共振 1H-NMR 谱显示在 2.19 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的(-N(CH₃)₂)甲基质子信号；在 2.63 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的(-CH₂-N(CH₃)₂)亚甲基质子信号；在 3.52 ppm 处检测到了 TPEG (-CH₂-CH₂-O-)的亚甲基质子信号；在 3.11 ppm 处检测到了 TPEG 的末端(-OH)质子信号；核磁共振 1H-NMR 谱表明，DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 20。

所制备的样品 TPEG20 表现出较好的双重形状记忆性能，如图 2 所示，初始形状固定率约为 98.71%；第一次形状回复率约 71.11%；第二次形状固定率约为 98.72%，第二次形状回复率约为 62.90%；第三次形状固定率约为 99.34%，第三

次形状回复率约为 56.92%。

实施例 2

在氮气的保护下，三口烧瓶中依次加入异戊烯醇聚氧乙烯醚（TPEG2400）30g、甲基丙烯酸二甲氨乙酯（DMAEMA）70g、水 200g，再加入 5 mM 引发剂过硫酸铵，在 80°C 下搅拌反应 10h；反应结束后将溶液中聚合物的质量分数调整至 30%，然后倒入模具中，放入 80°C 的鼓风箱中干燥 12h，再进行真空干燥 24h，即得形状记忆聚合物，命名为 TPEG 30（30 表示原料 TPEG 用量占原料 TPEG 和 DMAEMA 总重的 30%）。

对比 DMAEMA 和 TPEG 的红外光谱，发现 TPEG 30 中，没有显示 DMAEMA 在 1640cm⁻¹ 处的 C=C 振动峰，说明原料 DMAEMA 成功聚合。TPEG 30 中显示有 1721cm⁻¹ 处的 C=O 振动峰以及 1104-1146cm⁻¹ 处的 C-O-C 振动峰，说明 DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 30，如图 3 所示。TPEG 30 的核磁共振 1H-NMR 谱显示在 2.19 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的(-N(CH₃)₂)甲基质子信号；在 2.63 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的(-CH₂-N(CH₃)₂)亚甲基质子信号；在 3.52 ppm 处检测到了 TPEG (-CH₂-CH₂-O-)的亚甲基质子信号；在 3.11 ppm 处检测到了 TPEG 的末端(-OH)质子信号；核磁共振 1H-NMR 谱表明，DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 30。

所制备的样品 TPEG30 表现出较好的双重形状记忆性能，如图 4 所示，初始形状固定率约为 98.29%；第一次形状回复率约 87.80%；第二次形状固定率约为 98.03%，第二次形状回复率约为 91.92%；第三次形状固定率约为 97.74%，第三次形状回复率约为 73.51%。

实施例 3

在氮气的保护下，三口烧瓶中依次加入异戊烯醇聚氧乙烯醚（TPEG2400）40g、甲基丙烯酸二甲氨乙酯（DMAEMA）60g、水 200g，再加入 5 mM 引发剂过硫酸铵，在 50°C 下搅拌反应 24h；反应结束后将溶液中聚合物的质量分数调整至 10%，然后倒入模具中，放入 100°C 的鼓风箱中干燥 24h，再进行真空干燥 12h，即得形状记忆聚合物，命名为 TPEG 40（40 表示原料 TPEG 用量占原料 TPEG 和 DMAEMA 总重的 40%）。

对比 DMAEMA 和 TPEG 的红外光谱，发现 TPEG 40 中，没有显示 DMAEMA 在 1640cm⁻¹ 处的 C=C 振动峰，说明原料 DMAEMA 成功聚合。TPEG 40 中显示

有 1721cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰以及 $1104\text{-}1146\text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动峰, 说明 DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 40, 如图 5 所示。TPEG 40 的核磁共振 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示在 2.19 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的 $(-\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 甲基质子信号; 在 2.63 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的 $(-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 亚甲基质子信号; 在 3.52 ppm 处检测到了 TPEG $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 的亚甲基质子信号; 在 3.11 ppm 处检测到了 TPEG 的末端 $(-\text{OH})$ 质子信号; 核磁共振 $^1\text{H-NMR}$ 谱表明, DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 40。

所制备的样品 TPEG40 表现出较好的双重形状记忆性能, 如图 6 所示, 初始形状固定率约为 98.81% ; 第一次形状回复率约 90.68% ; 第二次形状固定率约为 98.81% , 第二次形状回复率约为 86.05% ; 第三次形状固定率约为 97.78% , 第三次形状回复率约为 84.27% 。

实施例 4

在氮气的保护下, 三口烧瓶中依次加入异戊烯醇聚氧乙烯醚 (TPEG2400) 50g 、甲基丙烯酸二甲氨乙酯 (DMAEMA) 50g 、水 200g , 再加入 5 mM 引发剂过硫酸铵, 在 60°C 下搅拌反应 10h ; 反应结束后将溶液中聚合物的质量分数调整至 20% , 然后倒入模具中, 放入 80°C 的鼓风箱中干燥 24h , 再进行真空干燥 24h , 即得形状记忆聚合物, 命名为 TPEG 50 (50 表示原料 TPEG 用量占原料 TPEG 和 DMAEMA 总重的 50%)。

对比 DMAEMA 和 TPEG 的红外光谱, 发现 TPEG 50 红外图谱 (见附图 1) 中, 没有显示 DMAEMA 在 1640cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 振动峰, 说明原料 DMAEMA 成功聚合。TPEG 50 中显示有 1721cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰以及 $1104\text{-}1146\text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动峰, 说明 DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 50, 如图 7 所示。TPEG 50 的核磁共振 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (见附图 8) 显示在 2.19 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的 $(-\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 甲基质子信号; 在 2.63 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的 $(-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 亚甲基质子信号; 在 3.52 ppm 处检测到了 TPEG $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 的亚甲基质子信号; 在 3.11 ppm 处检测到了 TPEG 的末端 $(-\text{OH})$ 质子信号; 核磁共振 $^1\text{H-NMR}$ 谱表明, DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 50。

所制备的样品 TPEG50 表现出较好的双重形状记忆性能, 如图 9 所示, 初始形状固定率约为 98.74% ; 第一次形状回复率约 91.40% ; 第二次形状固定率约为 97.90% , 第二次形状回复率约为 89.30% ; 第三次形状固定率约为 98.20% , 第三

次形状回复率约为 87.95%。

实施例 5

在氮气的保护下，三口烧瓶中依次加入异戊烯醇聚氧乙烯醚（TPEG2400）60g、甲基丙烯酸二甲氨乙酯（DMAEMA）40g、水 200g，再加入 5 mM 引发剂过硫酸铵，在 60°C 下搅拌反应 10h；反应结束后将溶液中聚合物的质量分数调整至 20%，然后倒入模具中，放入 60°C 的鼓风箱中干燥 24h，再进行真空干燥 24h，即得形状记忆聚合物，命名为 TPEG 60（60 表示原料 TPEG 用量占原料 TPEG 和 DMAEMA 总重的 60%）。

对比 DMAEMA 和 TPEG 的红外光谱，发现 TPEG 60 中，没有显示 DMAEMA 在 1640cm⁻¹ 处的 C=C 振动峰，说明原料 DMAEMA 成功聚合。TPEG 60 中显示有 1721cm⁻¹ 处的 C=O 振动峰以及 1104-1146cm⁻¹ 处的 C-O-C 振动峰，说明 DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 60（见附图 10）。TPEG 60 的核磁共振 1H-NMR 谱显示在 2.19 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的(-N(CH₃)₂)甲基质子信号；在 2.63 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的(-CH₂-N(CH₃)₂)亚甲基质子信号；在 3.52 ppm 处检测到了 TPEG (-CH₂-CH₂-O-)的亚甲基质子信号；在 3.11 ppm 处检测到了 TPEG 的末端(-OH)质子信号；核磁共振 1H-NMR 谱表明，DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 60。

实施例 6

在氮气的保护下，三口烧瓶中依次加入异戊烯醇聚氧乙烯醚（TPEG2400）80g、甲基丙烯酸二甲氨乙酯（DMAEMA）20g、水 200g，再加入 5 mM 引发剂过硫酸铵，在 60°C 下搅拌反应 10h；反应结束后将溶液中聚合物的质量分数调整至 20%，然后倒入模具中，放入 60°C 的鼓风箱中干燥 24h，再进行真空干燥 24h，即得形状记忆聚合物，命名为 TPEG 80（80 表示原料 TPEG 用量占原料 TPEG 和 DMAEMA 总重的 80%）。

对比 DMAEMA 和 TPEG 的红外光谱，发现 TPEG 80 中，没有显示 DMAEMA 在 1640cm⁻¹ 处的 C=C 振动峰，说明原料 DMAEMA 成功聚合。TPEG 80 中显示有 1721cm⁻¹ 处的 C=O 振动峰以及 1104-1146cm⁻¹ 处的 C-O-C 振动峰，说明 DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 80（见附图 11）。TPEG 80 的核磁共振 1H-NMR 谱显示在 2.19 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的(-N(CH₃)₂)甲基质子信号；在 2.63 ppm 处检测到了 DMAEMA 中的(-CH₂-N(CH₃)₂)亚甲基质子信号；在

3.52 ppm 处检测到了 TPEG (-CH₂-CH₂-O-)的亚甲基质子信号；在 3.11 ppm 处检测到了 TPEG 的末端(-OH)质子信号；核磁共振 1H-NMR 谱表明，DMAEMA 和 TPEG 成功聚合成了 TPEG 80。

5 实施例 6 所制备的 TPEG80 经接触角测试如图 12 所示，样品的静态接触角约为 24°，表明该样品具有较好的亲水性能。同时，众所周知聚乙二醇是一种生物相容性良好的聚合物，也具有较好的亲水性能。因此，接触角测试预示着样品 TPEG80 also 具有良好的生物相容性。

10 实施例 1~6 制备的到的形状记忆聚合物经元素分析仪分析结果见表 1 所示，实施例 1~5 制备的到的形状记忆聚合物的动态力学性能如图 13 所示。实施例 1~6 制备的到的形状记忆聚合物的热性能如图 14 所示。

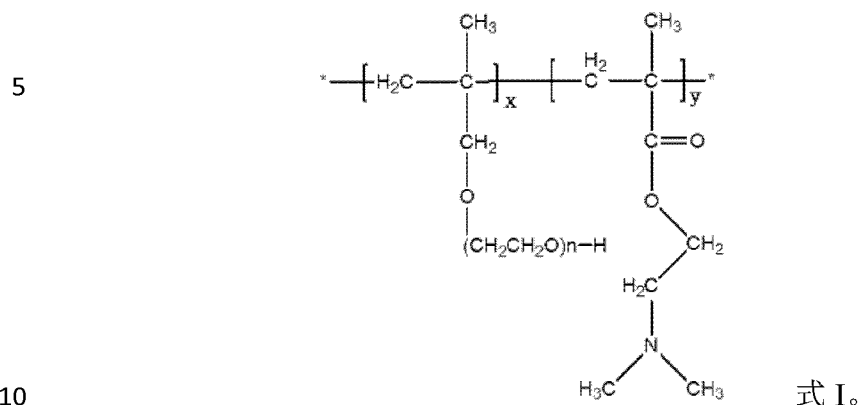
表 1. 形状记忆聚合物元素分析表

样品	原料中的重量比 (DMAEMA:TPEG)	元素组成 (wt.%)				聚合物中组分含量 (wt.%)	
		N	C	H	S	TPEG	DMAEMA
TPEG20	8:2	6.21	57.07	9.23	0.19	30.27	69.73
TPEG 30	7:3	5.26	26.11	9.15	0.19	40.93	59.07
TPEG 40	6:4	4.63	56.20	9.13	0.17	48.00	52.00
TPEG 50	5:5	4.17	55.67	9.08	0.22	53.17	46.83
TPEG 60	4:6	2.93	54.39	9.02	0.19	67.10	32.90
TPEG80	2:8	1.41	51.80	9.31	0.23	84.17	15.83

注：以氮原子重量为基础进行计算

权 利 要 求 书

1、一种形状记忆聚合物，其特征在于，由异戊烯醇聚氧乙烯醚与甲基丙烯酸二甲氨乙酯聚合而成，具有式 I 所示的结构：



2、根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述的原料异戊烯醇聚氧乙烯醚与甲基丙烯酸二甲氨乙酯的重量比为 8:2~2:8。

3、根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物，其特征在于，聚合物中异戊烯醇聚氧乙烯醚与甲基丙烯酸二甲氨乙酯的重量占比为 8:2~2:8。

15 4、根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述形状记忆聚合物的分子量为 10000~100000。

5、根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述的异戊烯醇聚氧乙烯醚为 TPEG2400。

6、权利要求 1~5 任一项所述的形状记忆聚合物的制备方法，其特征在于，
20 包含如下步骤：在保护气的保护下，加入异戊烯醇聚氧乙烯醚、甲基丙烯酸二甲氨乙酯、水及引发剂，在 50~80°C 下搅拌反应 8~24h，干燥即得形状记忆聚合物。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述的保护气为氮气；水的加入量为异戊烯醇聚氧乙烯醚和甲基丙烯酸二甲氨乙酯总重量的 2~3 倍。

8、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述的引发剂为过硫酸铵，引发剂的用量为 5~10mM。
25

9、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，在 60°C 下搅拌反应 10h。

10、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述的干燥通过如下方法进行：反应结束后将溶液中聚合物的质量分数调整至 10~30%，然后倒入模具中，放入 80~100°C 的鼓风箱中干燥 12~24h，再进行真空干燥 12~24h，即得形状记忆聚合物。
30

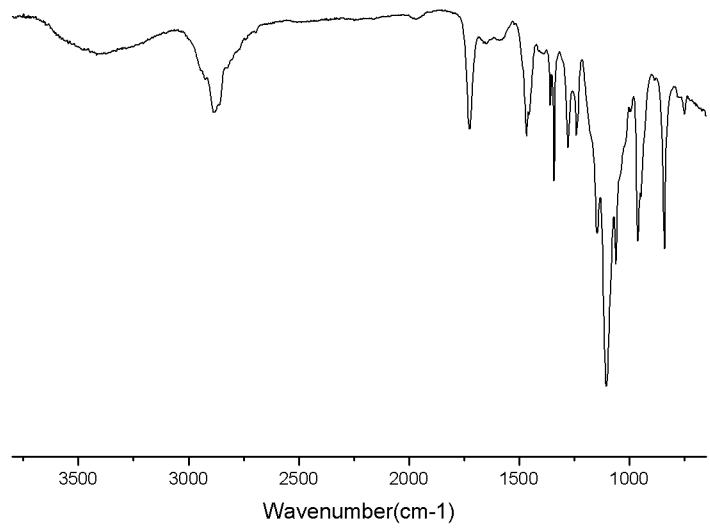


图 1

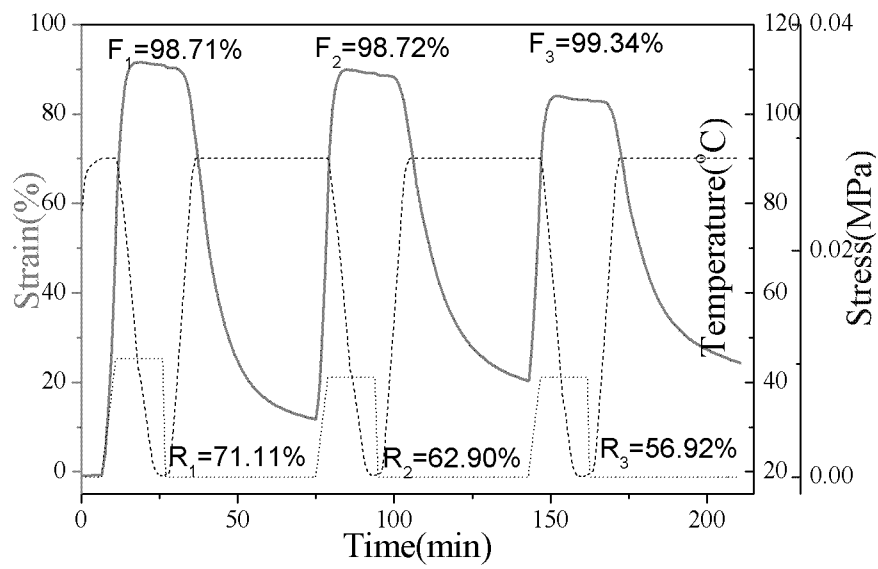


图 2

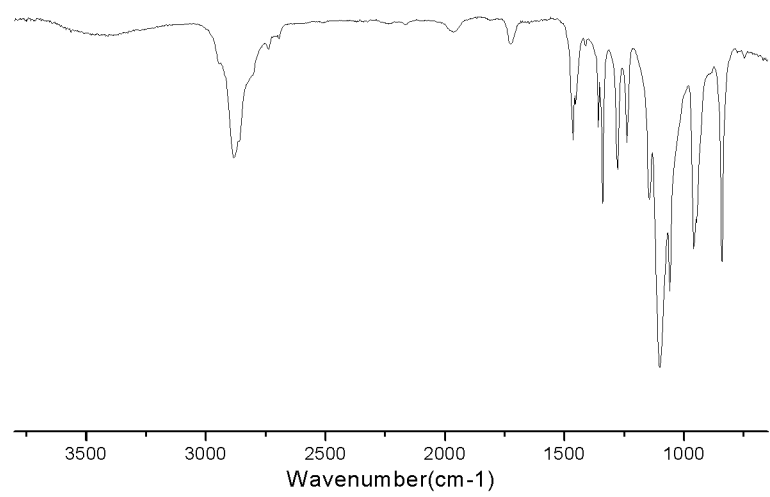


图 3

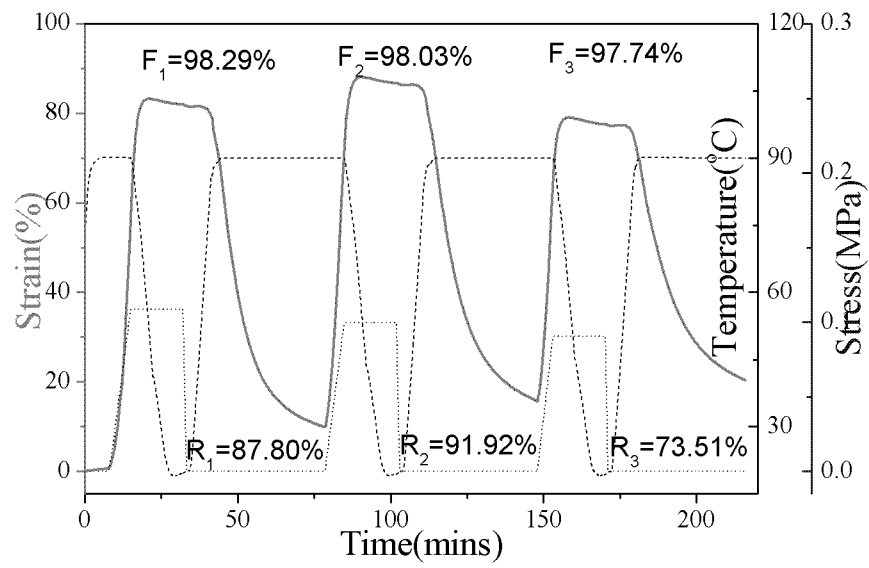


图 4

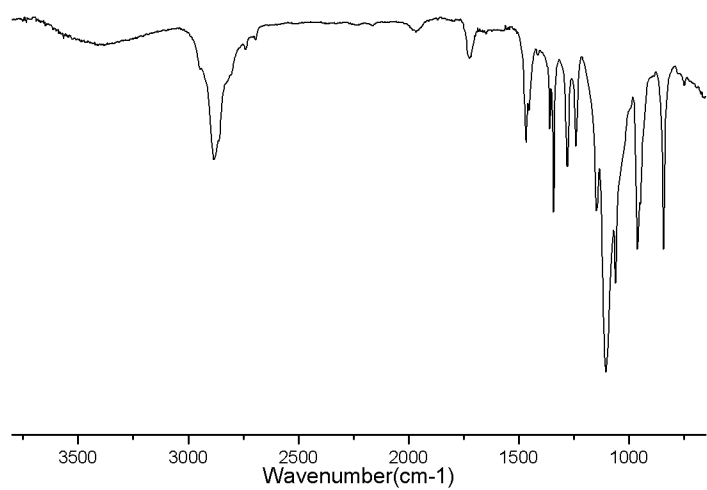


图 5

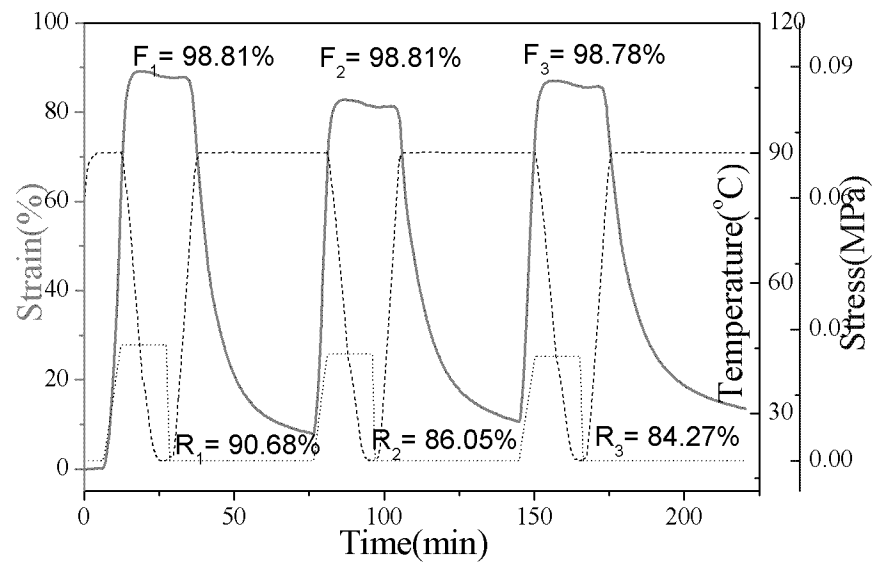


图 6

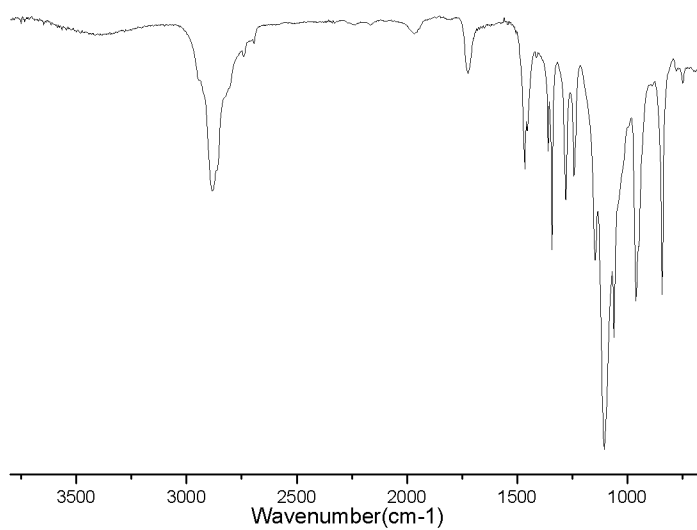


图 7

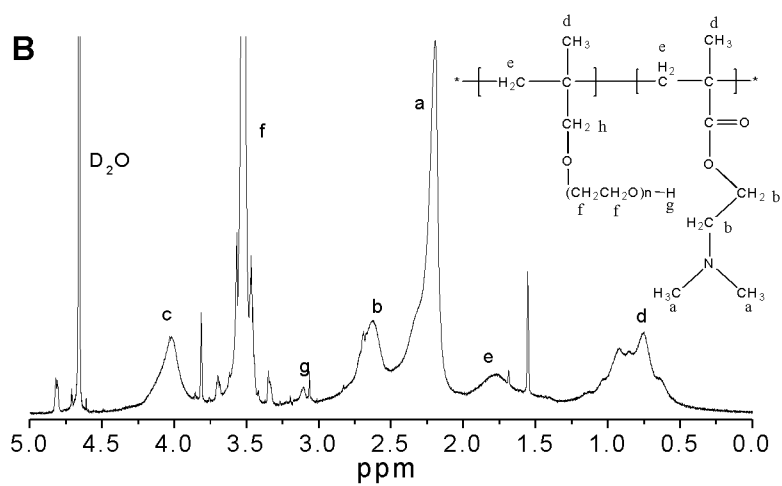


图 8

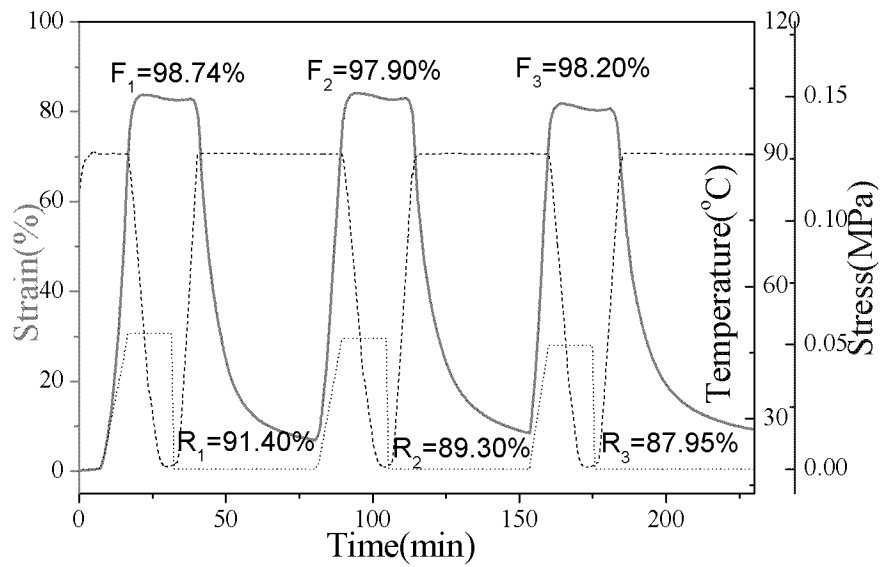


图 9

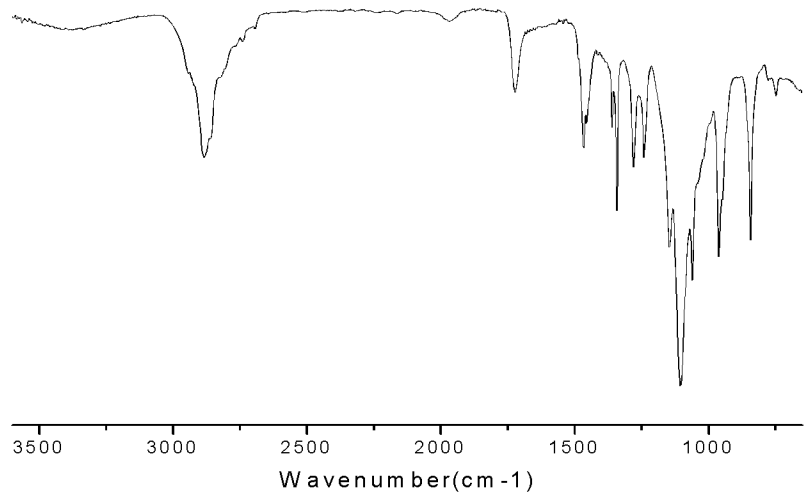


图 10

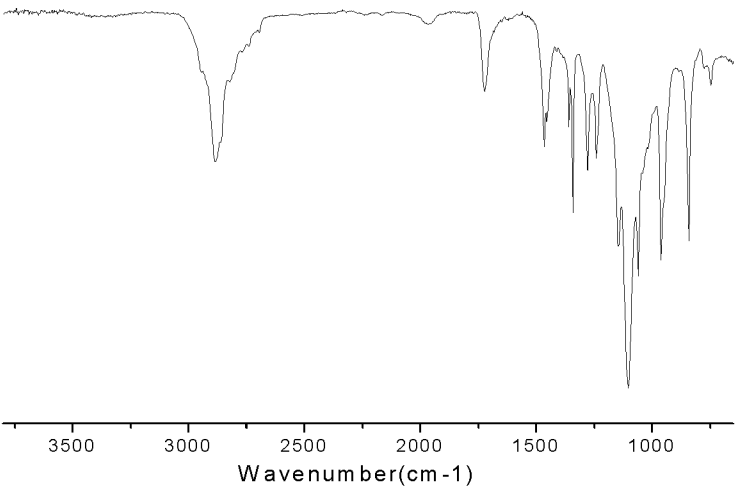


图 11

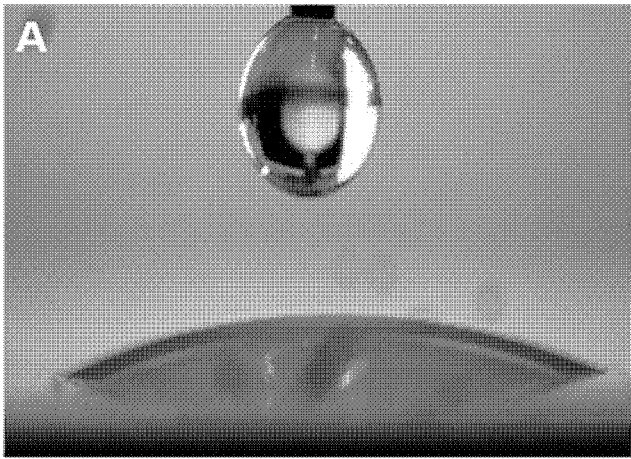


图 12

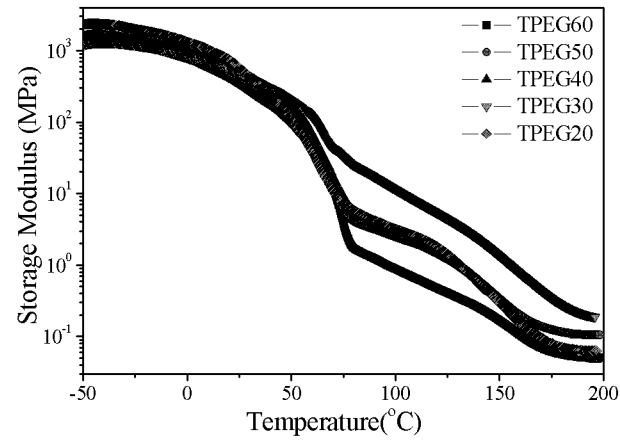


图 13

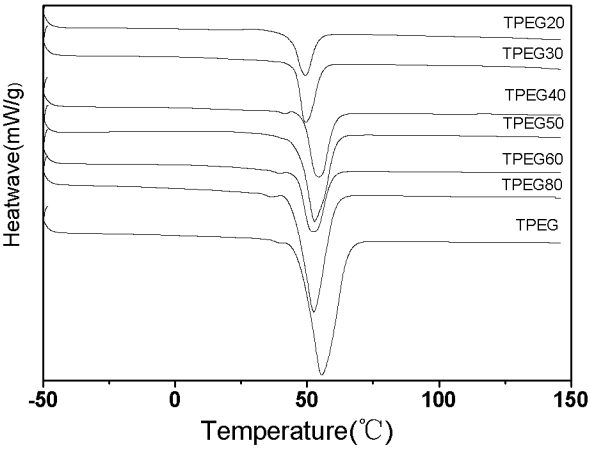


图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/077606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/34 (2006.01) i; C08F 216/20 (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)

C08F 216; C08F 220; C08F 261

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)

DWPI, CNKI, CNABS, SIPOABS, STN on the web: isoamyl alcohol, polyoxyethylene, TPEG, DMAEMA, dimethylamino, methacrylate, +zwitter+, +ampholyte+, shape memory

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 0039176 A1 (THE B.F. GOODRICH COMPANY et al.), 06 July 2000 (06.07.2000), the whole document	1-10
A	LOWE, A.B.; MCCORMICK, C.L.; "Synthesis and Solution Properties of Zwitterionic Polymers", CHEMICAL REVIEWS, vol. 102, no. 11, 25 October 2002 (25.10.2002), pages 4177-4189	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
11 January 2016 (11.01.2016)

Date of mailing of the international search report
27 January 2016 (27.01.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer

LIANG, Shuang

Telephone No.: (86-10) **62084228**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/077606

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 0039176 A1	06 July 2000	BR 9916721 A	13 November 2001
		AU 2383500 A	31 July 2000
		EP 1147138 A1	24 October 2001
		JP 2002533537 A	08 October 2002
		CA 2356692 A1	06 July 2000
		CN 1334830 A	06 February 2002
		US 6361768 B1	26 March 2002
		KR 20010086408 A	10 September 2001
		MX PA 01006609 A	12 August 2002

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/077606

A. 主题的分类

C08F 220/34(2006.01)i; C08F 216/20(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)

C08F216; C08F220; C08F261

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))

DWPI, CNKI, CNABS, SIPOABS, STN on the web: 形状记忆, 二甲基氨基, 二甲氨基, 甲基丙烯酸, 异戊醇, 聚氧乙烯, 聚氧化乙烯, TPEG, DMAEMA, 两性离子, 两性电解质, dimethylamino, methacrylate, +zwitter+, +ampholyte+, shape memory

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	WO 0039176 A1 (GOODRICH CO B F等) 2000年 7月 6日 (2000 - 07 - 06) 全文	1-10
A	ANDREW B. Lowe, CHARLES L. McCormick. "Synthesis and Solution Properties of Zwitterionic Polymers" Chemical Reviews, 第102卷, 第11期, 2002年 10月 25日 (2002 - 10 - 25), 4177-4189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

2016年 1月 11日

国际检索报告邮寄日期

2016年 1月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

梁爽

电话号码 (86-10)62084228

国际申请号	PCT/CN2015/077606
-------	-------------------

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)
WO	0039176	A1	2000年 7月 6日	BR	9916721	A	2001年 11月 13日
				AU	2383500	A	2000年 7月 31日
				EP	1147138	A1	2001年 10月 24日
				JP	2002533537	A	2002年 10月 8日
				CA	2356692	A1	2000年 7月 6日
				CN	1334830	A	2002年 2月 6日
				US	6361768	B1	2002年 3月 26日
				KR	20010086408	A	2001年 9月 10日
				MX	PA01006609	A	2002年 8月 12日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)