



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102803320 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201080032725. 9

*C08G 18/00* (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 05. 26

*C08J 3/24* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*C08L 75/14* (2006. 01)

61/183, 759 2009. 06. 03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/036096 2010. 05. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02010/141274 EN 2010. 12. 09

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 贾森·D·克拉珀

凯文·M·莱万多夫斯基

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

*C08F 238/00* (2006. 01)

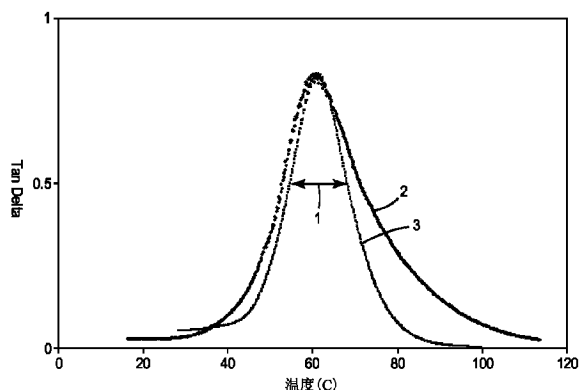
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 2 页

(54) 发明名称

硫醇-炔形状记忆聚合物

(57) 摘要

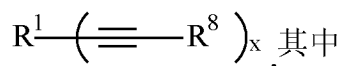
本发明描述了包含炔烃组分和硫醇组分的形状记忆聚合物组合物。



1. 一种形状记忆聚合物组合物,其包含:
  - a) 具有至少一个反应性炔基基团的炔基化合物,
  - b) 多硫醇,
  - c) 少于 2 重量%的自由基引发剂;

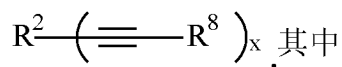
其中所述多炔基化合物的炔基基团的 2 倍摩尔当量是所述多硫醇的硫醇基团的摩尔当量的  $\pm 20\%$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物组合物,其中所述炔基化合物由下式表示:



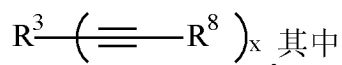
$R^1$  为多价烃基基团,和  $x$  为至少 1,并且  $R^8$  为 H 或 (杂) 烃基基团。

3. 根据权利要求 2 所述的形状记忆聚合物组合物,其中所述炔基化合物由下式表示:



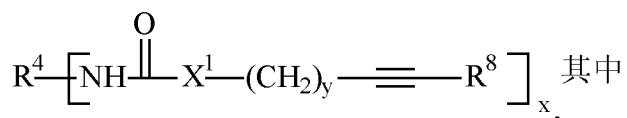
$R^2$  为芳族或芳族基团,所述脂族基团任选地含有酯、酰胺、醚、氨基甲酸酯官能团中的一种或多种, $R^8$  为 H 或 (杂) 烃基基团,并且  $x$  为至少 1。

4. 根据权利要求 2 所述的形状记忆聚合物组合物,其中所述多炔基化合物由下式表示:



$R^3$  为杂环基团, $R^8$  为 H 或 (杂) 烃基基团,并且  $x$  为至少 1。

5. 根据权利要求 4 所述的形状记忆聚合物组合物,其中所述多炔基化合物由下式表示:



$R^4$  为 (杂) 烃基基团,

$X^1$  为  $-O-$ 、 $-S-$  或  $-NR^6-$ ,其中  $R^6$  为 H 或  $C_1-C_4$  烷基,

$R^8$  为 H 或 (杂) 烃基基团;并且

$x$  为至少 1。

6. 根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物组合物,其中所述自由基引发剂为光引发剂。

7. 根据权利要求 1 所述的形状记忆聚合物组合物,其中所述多硫醇由化学式  $R^5-(SH)_n$  表示,其中  $R^5$  为具有  $n$  价的 (杂) 烃基基团,并且  $n$  为至少 2。

8. 根据权利要求 7 所述的形状记忆聚合物组合物,其中  $R^5$  为具有 1 至 30 个碳原子并且任选地具有 1 至 4 个氧、氮或硫的链中杂原子的非聚合的脂族部分、脂环族部分、芳族部分或烷基取代的芳族部分。

9. 根据权利要求 8 所述的形状记忆聚合物组合物,其中所述多硫醇是通过多羟基化合物与末端硫醇取代的羧酸的酯化作用获得的。

10. 一种成型制品,其包含固化了的根据权利要求 1 所述的组合物。

11. 根据权利要求 10 所述的成型制品,其中所述成型制品处于变形状态。

12. 一种用于制备成型制品的方法,其包括以下步骤:将根据权利要求1所述的组合物浇注到模具中,使所述模制制品固化以赋予持久形状,并使所述固化了的模制制品变形成暂时变形的形状。

13. 根据权利要求12所述的方法,其还包括在低于  $T_g$  的温度下使所述成型的固化制品变形的步骤。

14. 根据权利要求12所述的方法,其还包括加热处于变形状态的所述制品以使其恢复所述持久模制形状的步骤。

15. 根据权利要求12所述的方法,其还包括以下步骤:在高于  $T_g$  的温度下使所述制品变形,然后将所得的变形制品冷却至低于  $T_g$  以维持所述变形制品的形状。

16. 根据权利要求1所述的形状记忆聚合物组合物,其中  $R^8$  为 H。

## 硫醇 - 炔形状记忆聚合物

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 6 月 3 日提交的美国临时专利申请号 61/183759 的权利, 该专利的公开内容以引用方式全文并入本文。

### 技术领域

[0003] 本公开涉及形状记忆聚合物组合物、得自该组合物的聚合物和由该形状记忆组合物制备的制品。

### 背景技术

[0004] 形状记忆聚合物 (SMP) 具有“记忆”预设形状的独特能力, 一旦暴露于适当的刺激, 就会从变形的或改变的形状返回至该预设形状。已开发出形状记忆聚合物的一些商业上重要的用途。例如, 形状记忆聚合物通常在多种医学、牙科、机械和其他技术领域用于多种产品。

[0005] SMP 具有确定的熔点 ( $T_m$ ) 或玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。在  $T_m$  或  $T_g$  以上, 聚合物是弹性体性质的, 能够发生高应变的变形。聚合物的弹性体行为是因化学交联或物理交联 (通常因微相分离引起) 而引起。因而, SMP 可以是玻璃态的或结晶态的并且可以是热固性或热塑性的。

[0006] 当在初始的浇注或模制过程中形成交联时, 确立了 SMP 的永久形状。SMP 可从初始形状向暂时形状发生变形。该步骤通常通过如下来完成: 将聚合物加热至高于其  $T_m$  或  $T_g$  并使该样品发生变形, 然后在 SMP 冷却的同时将该变形保持原样。作为另外一种选择, 在某些情况下, 聚合物可以在低于其  $T_m$  或  $T_g$  的温度下变形并且维持该暂时形状。随后, 通过将该材料加热至高于熔点或玻璃化转变温度来恢复初始形状。由温度的升高引起的初始形状的恢复称为热形状记忆效应。描述材料的形状记忆能力的性质为初始形状的形状恢复性和暂时形状的形状固定性。

[0007] 可以认为形状记忆聚合物是超弹性橡胶; 当将该聚合物加热至橡胶态时, 它可以在约 1MPa 模量的阻力下变形, 并且当温度降低到结晶温度或玻璃化转变温度以下时, 通过低温刚度固定变形的形状, 并且与此同时, 保存了变形时施加在材料上的机械能。当温度升至高于过渡温度 ( $T_m$  或  $T_g$ ) 时, 聚合物将因网链构象熵的复原所驱动而恢复至其初始形状。SMP 的优点将与它们的网络构造紧密相连, 并与刚性态和橡胶态之间的过渡的急剧程度紧密相关。SMP 具有高应变的优点; 达百分之几百。

### 发明内容

[0008] 本发明提供形状记忆聚合物组合物, 其包含:

[0009] a) 具有至少一个反应性炔基基团的炔基化合物, 和

[0010] b) 多硫醇。

[0011] “反应性炔基基团”表示通过自由基加成: 硫醇 - 炔反应对硫醇化合物具有反应性

的烷基。

[0012] 在另一方面,本发明提供弹性变形的成型制品,当加热到转变温度以上时,它将会弹性恢复到初始持久的形状,所述成型制品包含交连(固化)的形状记忆聚合物组合物。

[0013] 在另一个实施例中,本发明提供一种制备成型制品的方法,该方法包括将形状记忆聚合物组合物浇注到模具中并让其固化的步骤。所得的成型制品持久形状是由固化聚合物的交联造成的。浇注和固化的制品可以变形为第二暂时形状,然后通过将该制品加热到  $T_g$  以上来恢复原始浇注形状。

[0014] 本发明的形状记忆聚合物提供在  $T_g$  以上可调的弹性橡胶态模量。除了它们的形状记忆效应,这些材料还是浇注和可固化的;从而使得能够制备和加工更复杂的成型制品。与已知的形状记忆聚合物相比,本发明的形状记忆聚合物组合物具有更窄的  $T_g$  范围和良好的伸长与断裂韧度平衡。

[0015] 形状聚合物组合物可以用于制备任何这样的成型制品,即有利的是该制品能在加热到  $T_g$  以上时弹性恢复初始形状。在一些实施例中,形状记忆聚合物组合物可以浇注和固化成持久形状并且在低于  $T_g$  的温度下变形成暂时形状,从而保留变形的暂时形状。作为另外一种选择,形状记忆聚合物组合物可以浇注和固化成持久形状,在高于  $T_g$  的温度下变形,然后冷却到低于  $T_g$  的温度从而保留变形的暂时形状。通过任一种变形方法,当变形制品加热到  $T_g$  以上时或通过暴露于溶剂,变形的制品将弹性恢复持久形状。

[0016] 可用的成型制品包括机械紧固件、矫正器具、支架、补片和其他用于人保健的植入物、形状随意可调的结构器具(包括个人护理物品(餐具、刷子等)和五金工具手柄)、自修复塑料、药物递送制品、用于油漆、清洁剂和个人护理产品的流变学调节剂、用于模铸、复制、快速原型开发、畸齿矫正术和图形印刷的印模材料、玩具、用于信息存储的可逆压纹、温度传感器、安全阀、热收缩带或密封和热控制的耦接头。

[0017] 本文所使用的“烷基”包括直链、支链和环状烷基基团并包括未取代的和取代的烷基基团。除非另外指明,否则烷基基团通常包含 1 至 20 个碳原子。本文所使用的“烷基”的例子包括(但不限于)甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等等。除非另外指明,否则烷基基团可以是一价或多价的。

[0018] 本文所使用的术语“杂烷基”包括具有一个或多个独立地选自 S、O 和 N 的杂原子的直链、支链和环状烷基基团,并包括未取代的和取代的烷基基团。除非另外指明,否则杂烷基基团通常包含 1 至 20 个碳原子。“杂烷基”是下文中所述的“包含一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的烃基”的子集。本文所使用的“杂烷基”的例子包括(但不限于)甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基甲硅烷基)-丙基、4-二甲基氨基丁基等等。除非另外指明,否则杂烷基基团可以是一价或多价的。

[0019] 本文所使用的“芳基”是包含 6-18 个环原子的芳族基团并且可以包含任选的稠环,稠环可以是饱和的、不饱和的或芳族的。芳基基团的例子包括苯基、萘基、联苯、菲基和蒽基。杂芳基是包含 1-3 个杂原子(如氮、氧或硫)的芳基并且可以包含稠环。杂芳基基团的一些例子为吡啶基、咪唑基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吲哚基、苯并咪唑基和苯并噻唑基。除非另外指明,否则芳基基团和杂芳基基团可以是一价或多价的。

[0020] 本文所使用的“(杂)烃基”包括烃基即烷基基团和芳基基团,和杂烃基即杂烷基

基团和杂芳基基团,后者包含一个或多个链氧杂原子如醚或氨基基团。杂烃基可以任选地包含一个或多个链(处于链中的)官能团,所述官能团包括酯、酰胺、尿素、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明,否则非聚合(杂)烃基基团通常包含 1 至 60 个碳原子。除了以上对于“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些外,本文所使用的这种杂烃基的一些例子包括(但不限于)甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

### 附图说明

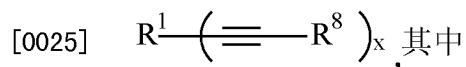
[0021] 图 1 为实例 1 中的硫醇-炔材料的形状记忆循环的图。

[0022] 图 2 为实例 1 和比较例 1 的形状记忆聚合物的  $T_g$  分布图。

### 具体实施方式

[0023] 本发明提供形状记忆聚合物组合物,其包含具有至少一个反应性炔基基团的炔基化合物和多硫醇。本发明还提供处于弹性变形状态的成型制品,其包含交连的形状记忆聚合物组合物。本发明提供新型组合物,该组合物可以配制为 100% 固体、通过自由基方式固化并且表现出的性能达到或超过现有技术的性能。这类形状记忆聚合物依赖于交联聚合物的塑性变形以保持暂时变形的形状。

[0024] 可固化组合物包含具有至少一个反应性炔基基团的炔基化合物。有利地,该炔基基团有助于与两个 -SH 基团的硫醇-炔加成反应。这类化合物由以下的通式表示:



[0026]  $R^1$  为多价烃基基团,  $x$  为至少 1-4, 优选地为 2-3, 并且  $R^8$  为 H 或(杂)烃基基团。优选地,  $R^8$  为 H, 或烃基基团(包括烷基和芳基基团)并且最优选地,  $R^8$  为 H 或  $C_1-C_8$  烷基。已观察到具有两个或更多个炔基基团的聚炔烃能提供更高的交联密度并且为从中衍生的形状记忆聚合物赋予更高的  $T_g$ , 但是还可降低了伸长率。

[0027] 在一些实施例中,  $R^1$  为  $R^2$ , 其中  $R^2$  为脂族或芳族基团。 $R^2$  可以选自 1 至 20 个碳原子的烷基基团或含有 6-18 个环原子的芳基芳族基团。 $R^2$  具有  $x$  价, 其中  $x$  为至少 1-4, 优选 2-3。

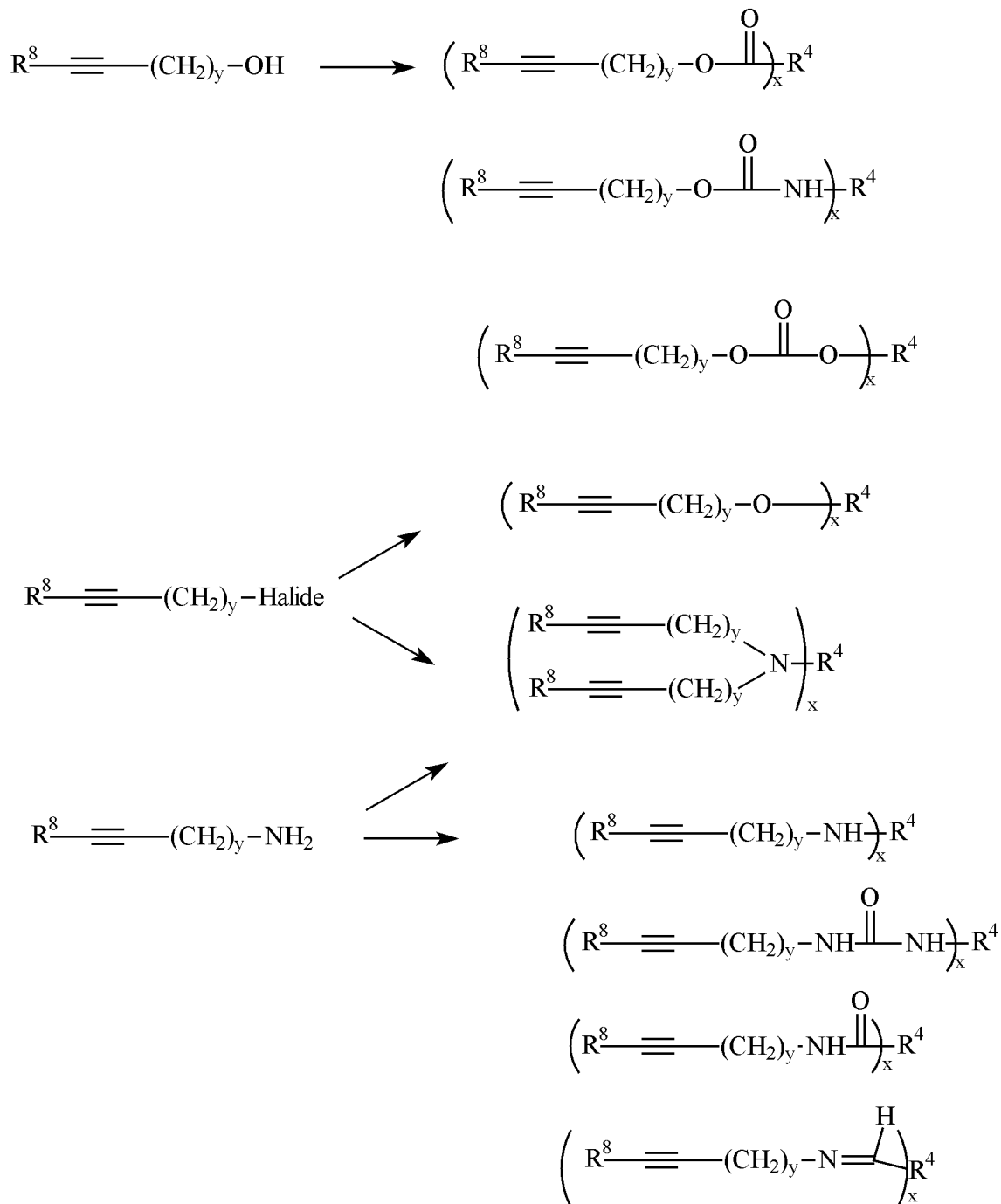
[0028] 在一些实施例中,  $R^1$  为  $R^3$ , 其中  $R^3$  为杂环基团。杂环基团包括含有一个或多个氮、氧和硫杂原子的芳族和非芳族环系。合适的杂芳基包括咪唑基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、四唑基、咪唑基和三嗪基。杂环基团可以是未取代的或被一个或多个取代基取代的, 所述取代基选自烷基、烷氧基、烷硫基、羟基、卤素、卤代烷基、聚卤代烷基、全卤烷基(如, 三氟甲基)、三氟烷氧基(如, 三氟甲氧基)、硝基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、杂芳基羰基、芳基、芳烷基、杂芳基、杂芳基烷基、杂环基、杂环烷基、腈和烷氧羰基。

[0029] 这些炔烃的示例性例子包括苯基乙炔、1-己炔、1-辛炔、1-癸炔、1,5-己二炔、1,7-辛二炔、3,3-二甲基-1-丁炔、炔丙基氯、炔丙基溴、炔丙醇、3-丁炔-1-醇、1-辛炔-3-醇、甲基炔丙基醚、炔丙基醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁炔、2-甲基-3-丁炔-2-醇、1-乙炔基环己胺、一炔丙基胺、1-二甲基氨基-2-丙炔、三炔丙基胺、3-丁炔-2-酮、丙炔

酸、1-乙炔基-1-环己醇、丙炔酸甲酯和三甲基甲硅烷基乙炔、2-戊炔、4-辛炔、2-丁炔-1,4-二醇、3-己炔-2,5-二醇和1-苯基-1-丁炔。

[0030] 可以通过以下一般反应方案制备炔基化合物,其中  $R^4$  为(杂)烃基基团, $R^8$  为 H 或(杂)烃基基团,x 为至少 1,优选地为 2-3;并且 y 为 1 至 10,优选地为 1。

[0031]



[0032] 其中

[0033]  $R^4$  为(杂)烃基基团,

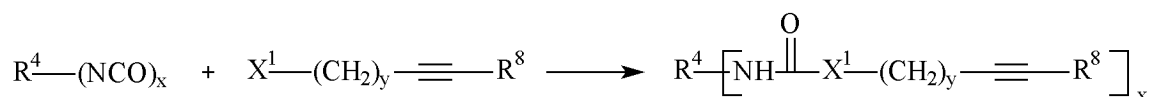
[0034]  $R^8$  为 H 或(杂)烃基基团,

[0035] x 为至少 1,优选为 2-3;和

[0036] y 为 1 至 10,优选为 1。

[0037] 在一些实施例中,炔烃化合物是单异氰酸酯或聚异氰酸酯的反应产物:

[0038]



[0039] 其中

[0040]  $R^4$  为(杂)烃基基团,

[0041]  $R^8$  为 H 或(杂)烃基基团,

[0042]  $X^1$  为 -O-、-S- 或  $-NR^6-$ , 其中  $R^6$  为 H 或  $C_1-C_4$  烷基;

[0043]  $x$  为至少 1, 优选为 2-3; 和

[0044]  $y$  为 1 至 10, 优选为 1。

[0045] 可用的单异氰酸酯包括异氰酸十八酯、异氰酸丁酯、异氰酸己酯、异氰酸苯酯、异氰酸苄酯、异氰酸萘酯等等。

[0046] 可用于制备炔烃化合物的聚异氰酸酯化合物包含连接到多价有机基团的异氰酸酯基团, 在一些实施例中, 所述多价有机基团可包含多价脂族、脂环族或芳族部分 ( $R^4$ ); 或连接到缩二脲、异氰脲酸酯或脲二酮的多价脂族、脂环族或芳族部分, 或它们的混合物。优选的多官能异氰酸酯化合物含有至少两个异氰酸酯 ( $-NCO$ ) 基。含有至少两个  $-NCO$  基的化合物优选由连接有  $-NCO$  基的二价或三价脂族基团、脂环族基团、芳烷基基团或芳族基团构成。脂族二价或三价基团是优选的。

[0047] 合适的聚异氰酸酯化合物的代表性例子包括本文所限定的聚异氰酸酯化合物的异氰酸酯官能化衍生物。衍生物的例子包括(但不限于)那些选自以下的衍生物: 脲、缩二脲、脲基甲酸酯、异氰酸酯化合物的二聚物和三聚物(如脲二酮和异氰脲酸酯)以及它们的混合物。任何合适的有机聚异氰酸酯, 如脂族、脂环族、芳烷基或芳族聚异氰酸酯, 可以单独使用或作为两种或更多种有机聚异氰酸酯的混合物使用。

[0048] 脂族聚异氰酸酯化合物通常提供比芳族化合物更好的光稳定性。另一方面, 与脂族聚异氰酸酯化合物相比, 芳族聚异氰酸酯化合物通常更经济, 并且与亲核试剂的反应性更高。合适的芳族聚异氰酸酯化合物包括(但不限于)那些选自以下的芳族聚异氰酸酯化合物: 2,4- 甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,6- 甲苯二异氰酸酯、TDI 与三羟甲基丙烷的加合物(以商品名 Desmodur™ CB 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、TDI 的异氰脲酸酯三聚物(以商品名 Desmodur™ IL 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、二苯基甲烷 4,4'- 二异氰酸酯(MDI)、二苯基甲烷 2,4'- 二异氰酸酯、1,5- 二异氰酸根萘、1,4- 亚苯基二异氰酸酯、1,3- 亚苯基二异氰酸酯、1- 甲氧基 -2,4- 亚苯基二异氰酸酯、1- 氯苯基 -2,4- 二异氰酸酯以及它们的混合物。

[0049] 可用的脂环族聚异氰酸酯化合物的例子包括(但不限于)那些选自以下的脂环族聚异氰酸酯化合物: 二环己基甲烷二异氰酸酯( $H_2$ MDI, 以商品名 Desmodur™ 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、4,4'- 异丙基 - 双(环己基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、环丁烷 -1,3- 二异氰酸酯、环己烷 1,3- 二异氰酸酯、环己烷 1,4- 二异氰酸酯(CHDI)、1,4- 环己烷双(亚甲基异氰酸酯)(BDI)、二聚酸二异氰酸酯(得自 Bayer)、1,3- 双(异氰酸根甲基)环己烷( $H_6$ XDI)、3- 异氰酸根甲基 -3,5,5- 三甲基环己基异氰酸酯以及它们的混合物。



[0050] 可用的脂族聚异氰酸酯化合物的例子包括（但不限于）那些选自以下的脂族聚异氰酸酯化合物：四亚甲基 1,4-二异氰酸酯、六亚甲基 1,4-二异氰酸酯、六亚甲基 1,6-二异氰酸酯 (HDI)、亚辛基 1,8-二异氰酸酯、1,12-二异氰酸根合十二烷、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI)、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯、二聚二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的脲、六亚甲基 1,6-二异氰酸酯 (HDI) 的缩二脲 (Desmodur™ N-100 和 N-3200, 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、HDI 的异氰脲酸酯（以商品名 Desmodur™ N-3300 和 Desmodur™ N-3600 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、HDI 的异氰脲酸酯和 HDI 的脲二酮的共混物（以商品名 Desmodur™ N-3400 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)）以及它们的混合物。

[0051] 可用的芳烷基聚异氰酸酯（具有烷基取代的芳基基团）的例子包括（但不限于）选自以下的芳烷基聚异氰酸酯：间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯 (m-TMXDI)、对四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯 (p-TMXDI)、1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯 (XDI)、1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯、对-(1-异氰酸根乙基)苯基异氰酸酯、间-(3-异氰酸根丁基)苯基异氰酸酯、4-(2-异氰酸根环己基-甲基)苯基异氰酸酯以及它们的混合物。

[0052] 通常, 优选的聚异氰酸酯包括选自 2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI)、四亚甲基 1,4-二异氰酸酯、六亚甲基 1,4-二异氰酸酯、六亚甲基 1,6-二异氰酸酯 (HDI)、八亚甲基 1,8-二异氰酸酯、1,12-二异氰酸根合十二烷、它们的混合物以及缩二脲、异氰脲酸酯或脲二酮衍生物中的那些。

[0053] 在一些实施例中, 可固化的形状记忆聚合物组合物还可以包含其他已知的形状记忆聚合物组合物, 所述其他已知的形状记忆聚合物组合物包括除了上述炔基化合物以外的其他硫醇-烯反应性组分。这些任选组分将具有至少两个反应性双键, 并且可以由化学式  $R^7-(CH=CH_2)_z$  表示, 其中  $R^7$  为(杂)烷基,  $z$  为至少 2。

[0054] 在另一个实施例中, 本发明的组合物还可以包含 U. S. 7, 521, 015 (Cheng 等人) 和 7, 463, 417 (Duncan 等人) 中所述的硫醇-烯组合物, 以上专利以引用方式并入本文中。在又一个实施例中, 本发明的组合物还可以包含二环烯化合物, 例如, 降冰片烯化合物, 如在 U. S. 4, 808, 638 (Steinkraus 等人) 中所述的, 以上专利以引用方式并入本文中。在一些实施例中, 任选的硫醇反应性组分将包含具有至少两个环烯环（其具有至少两个反应性双键）的多环双烯, 例如, 在 JP2003-26805A 中所述的。

[0055] 形状记忆聚合物组合物的任选的烯基组分可以用于降低交联密度, 改变  $T_g$  或提供其他有益的物理性质。这种通过硫醇与烯基加成而发生固化的组分可以以占炔基组分的最多达 90 摩尔%的量使用, 并且使得 2 倍的炔基摩尔官能团当量加上烯基摩尔官能团当量等于硫醇摩尔当量 (+/-20%)。应指出本发明的炔基能与两当量的硫醇反应。

[0056] SMP 组合物还包含化学式  $R^5-(SH)_n$  表示的硫醇, 其中  $n$  为至少 2, 优选地, 2 至 6。 $R^5$  包括任何(杂)烷基基团, 其包括脂族和芳族多硫醇。 $R^5$  任选地还可以包括一种或多种官能团, 所述官能团包括侧链的羟基、酸、酯或氰基基团或者链中的（处于链内的）醚、脲、氨基甲酸酯和酯基团。

[0057] 在一个实施例中,  $R^5$  包括具有 1 至 30 个碳原子的非聚合脂族或脂环族部分。在另一个实施例中,  $R^5$  是聚合的并且包括具有侧链的或末端的反应性 -SH 基团的聚氧化烯、聚酯、聚烯烃、聚丙烯酸酯或聚硅氧烷聚合物。可用的聚合物包括（例如）硫醇封端的聚乙烯

或聚丙烯和硫醇封端的聚(烯化氧)。

[0058] 可用的多硫醇的具体例子包括 2,3-二巯基-1-丙醇、2-巯基乙基醚、2-巯基乙基硫化物、1,6-己二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、丙烷-1,2,3-三硫醇和三聚硫氰酸。

[0059] 另一类可用的多硫醇包括通过多羟基化合物与末端硫醇取代的羧酸(或它们的衍生物,例如酯或酰基卤)的酯化作用所获得的那些,所述末端硫醇取代的羧酸包括  $\alpha$ -或  $\beta$ -巯基羧酸,例如,硫代乙醇酸、 $\beta$ -巯基丙酸、2-巯基丁酸或它们的酯。由此获得的市售化合物的有用例子包括乙二醇双(巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)和 1,4-双 3-巯基丁酰氧基丁烷。聚合物多硫醇的具体例子为聚丙烯醚二醇双(3-巯基丙酸酯),它是通过聚丙烯醚二醇(如,Pluracol™ P201, BASF Wyandotte Chemical Corp.)和 3-巯基丙酸的酯化作用制备的。

[0060] 可用的可溶性高分子量硫醇包括聚乙二醇二(2-巯基乙酸酯)、Morton Thiokol Inc. (Trenton, NJ) 提供的 LP-3™ 树脂和 Products Research & Chemical Corp. (Glendale, CA) 提供的 Permapol p3™ 树脂以及诸如 2-巯基乙胺和己内酰胺的加合物的化合物。

[0061] 如上所述,多硫醇可以交联炔烃组分。发生交联的程度取决于不同单体的相对量以及那些单体中反应性基团的转化率,该转化率又受反应条件(包括时间、温度、引发剂和组分纯度)的影响。组分通常以约 2 : 1 的硫醇比炔烃摩尔量(+/-20%)使用。因此,多硫醇的硫醇基团与炔烃基团的摩尔比将为 2.4 : 1 至 2 : 1.2,优选地,2.2 : 1 至 2 : 1.1。在其中形状记忆聚合物组合物还包含烯炔组分的实施例中,2 倍的炔烃摩尔官能团当量加上烯炔摩尔官能团当量等于硫醇当量(+/-20%)。由于炔烃可以与两当量的硫醇反应,因此  $2x$  炔烃摩尔当量 + 烯炔摩尔当量 = 硫醇摩尔当量(+/-20%)。

[0062] 交联程度影响在  $T_g$  以上时形状记忆聚合物的模量。如果交联密度过高,则聚合物会以相对低水平的伸长率断裂。不交联时,聚合物在高温下会屈服而不表现出形状记忆恢复。

[0063] 其他添加剂可以包括增塑剂、有机或无机填充剂和抗氧化剂。任何这些另外的添加剂应以使得形状记忆聚合物的物理特性得以维持的量使用。一般而言,相对于形状记忆聚合物组合物的总量,以少于 5 重量%的量使用这些添加剂。

[0064] 可以通过任何用于热固性聚合物的适合技术从形状记忆聚合物组合物制备成型制品。可以将成型制品浇注到合适的模具中并通过暴露于光化辐射(例如紫外光)固化。该组合物可以暴露于任何形式的光化辐射,例如可见光或紫外线辐射,但是优选地暴露于 UVA(320 至 390nm) 或 UVB(395 至 445nm) 辐射。一般来讲,光化辐射的量应足以形成触摸不粘的固体块。一般来讲,固化本发明组合物所需的能量在约 0.2 至 20.0 J/cm<sup>2</sup> 的范围。

[0065] 为了引发光聚反应,将模具进行填充并放在光化学辐射源(例如高能量紫外光源)下方,该辐射源的暴露具有一定的持续时间和强度,以使得基本完成(大于 80%)模具中所含组合物的聚合。如果需要,可以采用滤波器来排除可能对反应性组分或光聚合反应产生有害影响的波长。可以通过可固化组合物的暴露表面或通过适当选择在实现聚合所需的波长下具有必要透射的模具材料的“透过模具(through-mold)”来进行光聚合。

[0066] 光引发能源发出光化辐射,即,具有 700 纳米或以下波长的辐射,它能够直接或间接产生能够引形状记忆聚合物组合物的聚合的自由基。优选的光引发能源发出紫外线辐射,即,具有约 180 至 460 纳米之间波长的辐射,其包括诸如汞弧灯、碳弧灯、低、中或高压汞蒸气灯、湍流等离子体弧灯、氙闪光灯、紫外发光二极管和紫外发光激光器的光引发能源。特别优选的紫外光源为氙闪光灯,其得自 Xenon Corp (Wilburn, MA), 例如型号 RC-600、RC-700 和 RC-747 的脉冲 UV-Vis 固化系统。

[0067] 可以使用任何常规的自由基引发剂,其包括光和热引发剂。在一个实施例中,引发剂是光引发剂并且能够通过紫外线辐射激活。可用的光引发剂包括(如)苯偶姻醚(例如,苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙醚)、取代的苯偶姻醚、取代的苯乙酮(例如,2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮)和取代的 $\alpha$ -酮醇。市售的光引发剂的例子包括 Irgacure™ 819 和 Darocur™ 1173(均得自 Ciba-Geigy Corp. (Hawthorne, NY))、Lucem TPO™(得自 BASF(Parsippany, NJ)) 和得自 Ciba-Geigy Corp. 的 Irgacure™ 651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮)。优选的光引发剂为得自 BASF(Mt. Olive, NJ) 的 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基亚膦酸乙酯(Lucirin™ TPO-L)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(IRGACURE 1173™, Ciba Specialties)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(IRGACURE 651™, Ciba Specialties)、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(IRGACURE 819, Ciba Specialties)。其它合适的光引发剂包括巯基苯并噻唑、巯基苯并恶唑和六芳基双咪唑。

[0068] 合适的热引发剂的例子包括过氧化物,例如,过氧化苯甲酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化环己烷、过氧化甲基乙基酮、氢过氧化物(如,叔丁基氢过氧化物和枯烯氢过氧化物)、二环己基过氧化二碳酸酯、2,2-偶氮-双(异丁腈)和过苯甲酸叔丁酯。市售的热引发剂的例子包括以商品名 VAZO(其包括 VAZO™ 64(2,2'-偶氮-双-(异丁腈)) 和 VAZO™ 52) 得自 DuPont Specialty Chemical (Wilmington, DE) 的引发剂以及得自 Elf Atochem North America (Philadelphia, PA) 的 Lucidol™ 70 引发剂。

[0069] 一般来讲,自由基引发剂的量小于 5 重量%, 优选地, 小于 2 重量%。在一些实施例中,不加入自由基引发剂。

[0070] 模具可以为柔性或刚性的。用来制备模具的有用的材料包括金属、钢、陶瓷、聚合物材料(包括热固性和热塑性聚合物材料)或它们的组合。形成模具的材料应具有足够的完整性和耐久性,以经受将要使用的具体单体组合物以及任何可能施加到其上的热量或由聚合反应产生的热量。

[0071] 为了制备具有形状记忆的成型制品,可以(使用硫醇-炔加成)浇注和交联该制品以形成持久形状。如果该制品随后通过变形形成了第二形状,那么可以通过将该物体加热到  $T_g$  以上来使该物体恢复为其初始形状。在其它实施例中,诸如烷基醇、丙酮等的溶剂可以使该聚合物组合物塑化并且造成相同的恢复。

[0072] 然后可通过两种方法中的任一种使具有第一永久形状的最初成型制品变形。在第一种方法中,将所模制的成型制品加热到  $T_g$  以上,使其变形以赋予暂时形状,然后冷却到  $T_g$  以下以固定在暂时形状。在第二种方法中,通过施加机械力使成型制品在低于  $T_g$  的温度下变形,借此成型制品通过受力变形(即,冷拉延)呈现出第二暂时形状。当施加显著应力从而导致在低于  $T_g$  的温度下发生受力机械变形时,在该聚合物中保留了应变,并且甚至在通过聚合物的弹性部分地释放应变后仍维持该暂时形状变化。

[0073] 该成型制品可以在一个、两个或三个维度上变形。可通过机械变形使成型制品的全部或部分发生变形。可通过任何所需的方法,包括压花、压缩、扭曲、剪切、弯曲、冷模塑、冲压、拉伸、均匀或不均匀拉伸或它们的组合,使成型制品变形。

[0074] 通过将材料加热到  $T_g$  以上来恢复初始或持久形状,借此释放了应力和应变并且材料恢复其初始形状。成型制品的初始或永久形状可用多种能源来恢复。可将组合物浸入含有合适惰性液体(例如,水或含氟化合物流体)的热浴中,所述惰性液体在其冷却状态或温热状态均不会溶解所述组合物或使之溶胀。所述组合物还可用热源如热风枪、热板、常规烘箱、红外加热器、射频( $R_f$ )源或微波源来软化。可将该组合物装入塑料袋、注射器或其他容器中,继而对上述塑料袋、注射器或其他容器加热(例如电加热),或使之经受上述加热方法中的一种或多种。作为另外一种选择,可通过暴露于起到增塑剂作用的低分子量有机化合物(例如溶剂)来恢复变形制品的初始形状。低分子量有机化合物扩散到聚合物块体中,从而通过使交联的聚合物塑化来触发恢复。

[0075] 在一些实施例中,可能有利的是仅恢复成型制品的一部分。例如,可将热和/或溶剂仅施加至基材的变形表面的一部分以仅在这些部分中触形状记忆恢复。

[0076] 在一个实施例中,成型制品可包括其封装的加热元件,例如电阻式加热元件。变形后,可以将电阻式加热元件连接到电源,将热施加到聚合物本体,使得温度升高到  $T_g$  以上从而变形的制品呈现出初始的持久形状。

[0077] 在其它实施例中,该加热步骤可以是间接的加热步骤,其中通过照射例如红外辐射使变形的聚合物升温。由于形状记忆聚合物的响应性受热容量和热导率的限制,所以可通过添加传导性填料例如传导性陶瓷、炭黑和碳纳米管来增强热传递。这类传导性填料可以是导热的和/或导电的。使用导电填料,可通过使电流通过聚合物来加热聚合物。在一些实施例中,可将形状记忆聚合物与传导性填料配混,通过将聚合物置于交变磁场中来诱导电流而对其进行感应加热。

[0078] 可将聚合物组合物用于制备用于生物医学应用的制品。例如,可制备缝合线、正畸材料、骨螺钉、髓内钉、骨板、骨网片、假体、泵、导管、管、膜、支架、矫形架、夹板、用于制备铸件的条带和用于组织工程的支架、植入物和热指示器。

[0079] 可将聚合物组合物成型为植入物的形状,该植入物可植入体内以发挥机械功能。这种植入物的例子包括杆、销轴、螺丝、板和解剖学型材(anatomical shapes)。所述组合物的一种特别优选的用途是制备缝合线,所述缝合线具有足够刚性的组成以易于插入,但一旦达到体温后即软化并形成第二形状,该第二形状对患者来说更舒适同时仍使得能愈合。

[0080] 除了生物医学应用以外,形状记忆材料组合物还有许多应用。这些应用包括需要在吸收冲击力后变形恢复的构件,例如保险杠和其他车体部件、食品的包装材料、内燃机的自动阻气门、聚合物复合材料、纺织物、管接头、热缩管,以及紧固销、温度传感器、阻尼材料、运动保护装置、玩具、管的单管内部层合材料的粘结材料、衬里材料、紧固销、需要在吸收冲击力后变形恢复的构件如汽车保险杠及其他部件。

[0081] 在一些实施例中,成型制品是紧固件,包括索环和铆钉。铆钉可包括纵向变形的成型圆柱体,其可插入穿有孔的物体或工件中。一旦加热,该变形的圆柱体将纵向收缩并横向扩张。对紧固件的永久和变形形状的直径进行选择使得紧固件可插入工件内,但会扩张而充满并夹紧该工件。另外,可选择紧固件的纵向变形(拉伸)的程度使得紧固件在热恢复

至永久形状时会赋予对工件的压缩。

[0082] 实施例

[0083] 测试方法

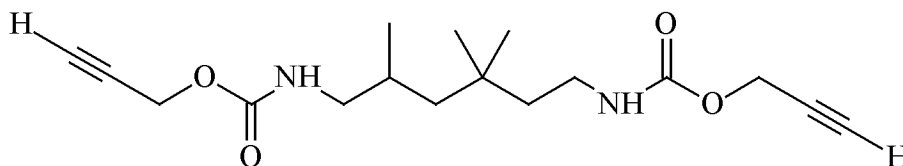
[0084] 使用 Q800 系列动态力学分析仪 (TA Instruments (New Castle, DE)) 分析了每个样品的热机械行为。将尺寸为 1.4" × 0.2" × 0.1" 的样品带置于 DMA 的张力夹中, 并且随着温度从 0 梯度升高至 120°C, 以 1Hz 的恒定频率, 0.1 微米的位移摆动。由从这些测试所产生的 tan delta 对温度的图中的峰, 确定了每种材料的玻璃化转变温度 (如图 2 所示)。将固定高度峰宽 (FHPW) 计算为每个曲线中最大 tan delta 强度的大约一半处的峰宽 (°C)。在高于固化样品的  $T_g$  约 20°C 的聚合物橡胶态中记录了材料的储能模量。

[0085] 使用尺寸为 2.33" × 0.39" × 0.19" 的预破裂的样品条测量了断裂韧度。将样品以作用力施加到样品条的与凹口或预破裂相对的一侧的方式置于 Sintech 负载框架上的三点弯曲装置上。以 0.1" / 分钟施加应力, 并且记录断裂时的峰值作用力。使用类似于 ASTM D5045 的方法, 将样品尺寸和峰值作用力值用于计算每种材料样品的断裂韧度。

[0086] 通过将狗骨成型样品放置在加热炉内的 Sintech 负载框架的夹子之间测量了伸长率。使温度达到比每种材料样品所测量的  $T_g$  低约 10°C 并让其平衡 5 分钟。然后将狗骨形样品以 1" / 分钟伸长直至断裂。将每种样品断裂时的伸长率计算为:  $(L_0 - L_F) / L_0$ , 其中  $L_0$  是初始长度,  $L_F$  是伸长长度。

[0087] 制备例 1: 三甲基己基二尿烷二炔 (“炔烃 1”)

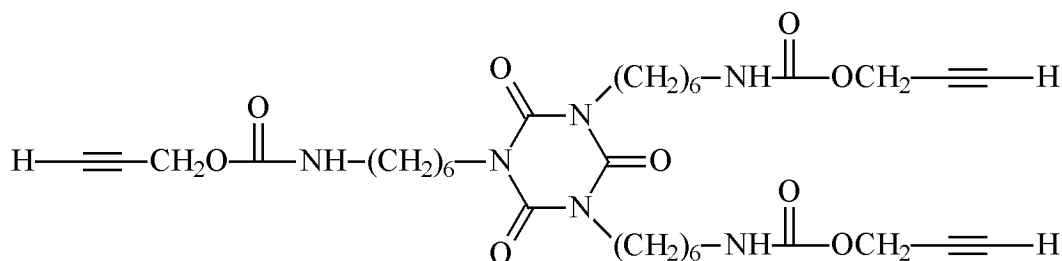
[0088]



[0089] 将炔丙醇 (20.00g, 0.36mol, Alfa Aesar)、三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷 (37.51g, 0.18mol, Aldrich) 和一滴二月桂酸二丁基锡 (Alfa Aesar) 加入到广口瓶中。将该广口瓶封口并将混合物在搅拌下置于冷水浴中。在放热平息后, 将该混合物在室温下保持 17 小时。获得粘稠的黄色液体。

[0090] 制备例 2: 三炔三嗪三酮 (“炔烃 2”)

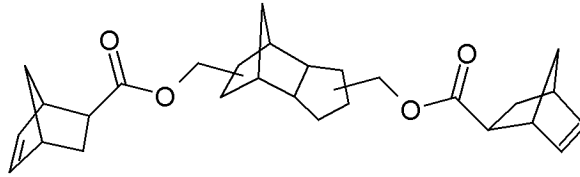
[0091]



[0092] 将炔丙醇 (11.85g, 0.21mol, Aldrich)、六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯 (40.71g, 以商品名 DESMODUR™ N-3300 得自 Bayer) 和一滴二月桂酸二丁基锡 (Alfa Aesar) 加入到广口瓶中。将该广口瓶封口并将混合物在搅拌下置于冰水浴中。在放热平息后, 将该混合物在 65°C 下加热 2 小时。获得粘稠的黄色液体。

[0093] 制备例 3: 三环癸烷二降冰片烯 (“烯烃 1”)

[0094]



[0095] 通过在 175 °C 加热 140g 二环戊二烯 6 小时并收集馏出液，从二环戊二烯 (Aldrich, St. Louis, MO) 中裂化并蒸馏出环戊二烯。将 90g 刚裂化的环戊二烯缓慢加入到含有 175g 三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (Aldrich, St. Louis, MO) 的干燥圆底烧瓶中。将该溶液在 55 °C 下搅拌 20 小时，此后，在真空下除去过量的环戊二烯 (0.2 托, 4 小时)。所得的三环癸烷二降冰片烯 (烯炔 1) 不进行进一步纯化即加以使用。在表 1 中作为比较例 1 显示了衍生自烯炔 1 的形状记忆聚合物组合物的物理特性。

[0096] 实例 1-3 : 硫醇 - 炔制剂

[0097] 将来自制备例 1-2 的多官能炔烃与多官能硫醇单体共混以产生多种硫醇 - 炔材料。下表 1 中所列出的多官能硫醇单体包括 1,4- 双 3- 巯基丁酰氧基丁烷 (BD 1, Showa Denko (日本东京)) 和季戊四醇四巯基丙酸酯 (PETMP, Aldrich)。根据下表制备了样品制剂。通过预混合 4g 的 2-,4-,6- 三甲基苯甲酰基 - 二苯基 - 氧化膦 (TPO-L™, BASF)、4g 的甲苯、0.12g 的丙烯基苯酚 (Aldrich) 和 0.2g 的丁基化羟基甲苯 (Aldrich) 制备了每种制剂的引发包 (initiating package, IP)。使用速度搅拌器 (5 分钟, 3000RPM) 将样品共混，并且必要时加热样品以达到均一混合。

[0098] 用可聚合的组合物填充具有约 1.4" × 0.2" × 0.1" 的槽的特氟隆模具。将该模具置于 LED 阵列 (380nm, 100mW/cm<sup>2</sup>, 10 分钟) 下以使每个样品组光固化。光固化后，将样品放置在 90 °C 的烘箱中 2 小时以进行后固化。后固化后，从模具中移取聚合物样本并测量尺寸。

[0099] 用样品单体制剂填充具有三个约 2.33" × 0.39" × 0.19" 的槽的特氟隆模具。将该模具置于 LED 阵列 (380nm, 100mW/cm<sup>2</sup>, 10 分钟) 下以使每个样品组的三个样品条光固化。光固化后，将样品放置在 90 °C 的烘箱中 2 小时以进行后固化，然后将其从模具中移取。用低速 Isomet 锯 (Buehler, IL) 在样品条长度方向上的中点处对每个样品切出 0.2" 的凹口。使用锋利的剃刀刀片，在每个样品的凹口内起始轻微断裂。

[0100] 用 PTFE 脱模喷雾剂处理具有三个狗骨形槽 (4" × 0.6" (颈部为 0.3") × 0.07") 的不锈钢模具并且用如表 1 中所示的实例 1 和实例 4-8 的样品制剂填充。将该模具置于 LED 阵列 (380nm, 100mW/cm<sup>2</sup>, 10 分钟) 下以使每个样品组的三个样品条光固化。光固化后，将样品放置在 90 °C 的烘箱中 2 小时以进行后固化，然后将其从模具中移取。

[0101] 实例 4-7 : 与多官能降冰片烯共混的硫醇 - 炔

[0102] 将来自制备例 1-3 的多官能炔烃和多官能硫醇与来自制备例 3 的多官能降冰片烯烯炔 1 系统地共混。使用速度搅拌器 (5 分钟, 3000RPM) 使样品共混，并且必要时加热样品以达到均一混合。引发包 (IP) 与实例 1-3 中所使用的相同。重复实例 1-3 中所述的材料测试。

[0103] 实例 8 : 形状记忆表征

[0104] 按照实例 1-3 中所述的类似程序,使用实例 1 的制剂制备了尺寸为 1.4" × 0.2" × 0.1" 的聚合物样品。将样品加载到 Q800 系列动态力学分析仪 (TA instruments(New Castle, DE)) 的张力夹中。将材料在 50°C 的温度下平衡,在该温度下观察到了实例 1 的最大伸长。施加静力以产生约 12% 的应变。在材料以 10°C / 分钟骤冷到 20°C 的过程中,静力保持恒定。然后,将作用力放松并且使温度以 2°C / 分钟从 20°C 提高至 80°C 并同时监测该材料的应变恢复。使该材料经受这种应变恢复测试方法的额外循环。

[0105] 图 1 显示了实例 1 的样本的形状记忆循环。箭头所指出的点如下:1) 零应力和 50°C 时的循环起点。2) 对样本施加应力以引起伸长为暂时形状。3) 在应力为恒定的同时,通过快速降低温度使样品骤冷以锁定在暂时形状。4) 从样品除去所引起的应力,样本保持其暂时形状。5) 缓慢加热样品,样品恢复回到持久或非伸长的形状。6) 循环终点。

[0106] 比较例 1:硫醇-降冰片烯形状记忆聚合物

[0107] 使用制备例 1 中的烯炔 1、PETMP 和类似于实例 1-7 的引发剂包 IP 产生了不含炔烃组分的比较用硫醇-降冰片烯材料。按照实例 1-7 中所示的方法使样品固化、后固化并进行测试。

[0108] 比较例 2:基于丙烯酸的形状记忆聚合物

[0109] 使用 U. S. 7, 521, 015 (Cheng 等人) 和 7, 463, 417 (Duncan 等人) 中所述的一般程序,通过磁力搅拌棒将丙烯酸异冰片酯 (60g, Sartomer (Exton, PA))、丙烯酸四氢糠酯 (30g, Sartomer (Exton, PA))、双官能脂族氨基甲酸酯低聚物 CN9009 (10g, Sartomer (Exton, PA)) 和 TPO-L 光引发剂 (0.33g, BASF (Mt. Olive, NJ)) 彻底混合 1 小时。

[0110] 根据如实例 1-7 中所述的相同程序制备并分析了丙烯酸 SMP 的固化样品。图 2 中示出了硫醇-炔实例 1 和丙烯酸比较例 1 的  $T_g$  曲线的比较。

[0111] 在实例 1-7 的每一个中,  $T_g$  曲线 (FHPW) 的峰宽相对较窄并且不同制剂间变化不大。然而,当与比较例 2 的丙烯酸形状记忆材料比较时,硫醇-炔材料的峰宽显著低于具有类似  $T_g$  的丙烯酸材料。由于暂时形状在更大的储存条件范围内将是稳定的并且在所需温度下提高了形状恢复的启动的精确性,因此在形状记忆应用中这种窄峰宽可以是有利的。

[0112]

表 1

实例	炔烃 1 (g)	炔烃 2 (g)	烯烃 1 (g)	PETMP (g)	BDI (g)	IP (g)	T <sub>g</sub> (°C)	FHPW (°C)	储能模量@ 20°C + T <sub>g</sub> (MPa)	断裂韧度 (MPa*m <sup>0.5</sup> )	伸长@ 10°C - T <sub>g</sub> (°C)
1	8.0	0.0	0.0	12.0	0.0	0.4	60.0	16.3	39.1	1.85	26.0
2	6.1	2.05	0.0	11.85	0.0	0.4	61.5	18.9	31.0	2.19	未测定
3	4.5	4.1	0.0	11.4	0.0	0.4	60.3	18.6	27.6	2.60	未测定
4	6.4	0.0	2.2	11.2	0.0	0.4	60.0	15.3	24.6	1.81	36.3
5	4.8	0.0	4.8	10.2	0.0	0.4	61.0	16.0	18.6	1.59	48.2
6	2.8	0.0	8.2	9.0	0.0	0.4	61.3	13.8	12.1	0.83	53.4
比较例 1	0.0	0.0	12.8	7.0	0.0	0.4	70.3	16.5	5.0	0.78	130.4
7	4.8	0.0	4.8	8.0	2.2	0.4	49.9	13.5	12.2	1.34	60.6
比较例 2							60.0	23.0	2.70	0.53	200

[0113] 表 1 中的实例 1 表示硫醇 - 炔材料 (具有 PETMP 的炔烃 1), 其表现出 60°C 的 T<sub>g</sub>, 在室温下良好的断裂韧度以及在聚合物橡胶态中的高储能模量。由于炔烃 2 加入到该体系



中,聚合物的断裂韧度增加,由此提高了材料变形成可用的暂时形状而不发生压裂的能力。由于烯烃 1 与炔烃 1 共混,因此  $T_g$  保持相对恒定,但是聚合物橡胶态 (+20°C  $T_g$ ) 中的断裂韧度和储能模量显著降低。聚合物橡胶态中的储能模量据认为与从暂时形状转变为持久形状时材料中可用的恢复力或功的量相关。因此,对于形状记忆应用来说,在这种状态中具有高储能模量通常是所希望的。

[0114] 应指出,当烯烃 1 与炔烃 1 和 PETMP 共混时,可用的伸长率随着双官能烯烃而相应增加,这在理论上是通过降低硫醇 - 炔网络中的整体交联密度所造成的。在形状记忆聚合物中,更大的伸长率是有利的,这是因为它允许更大范围的可能的暂时形状。通过减少四官能硫醇 (PETMP) 的量,可以进一步降低交联密度并提高伸长率。这在比较实例 5 和实例 7 的相似制剂中得到了证明,其中双官能硫醇 BD1 的加入提高了伸长率,尽管这是以  $T_g$ 、储能模量和断裂韧度为代价的。

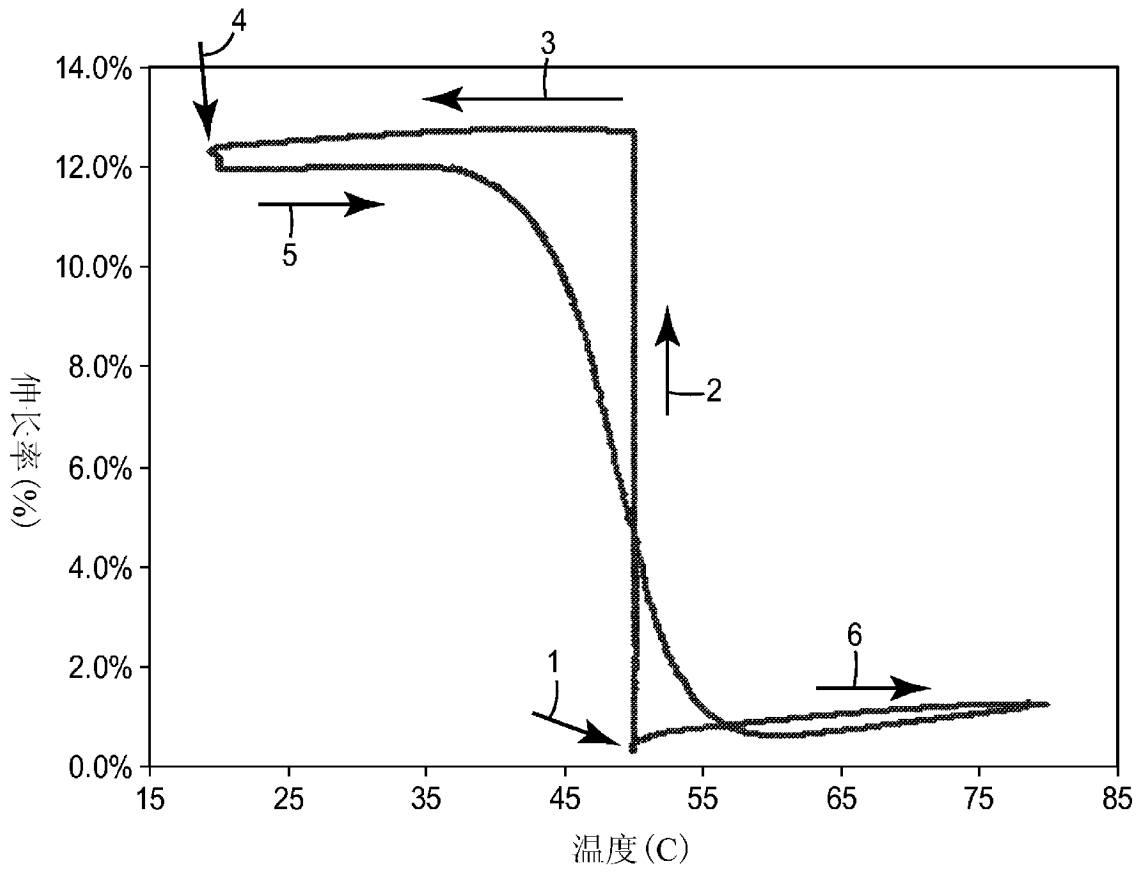


图 1

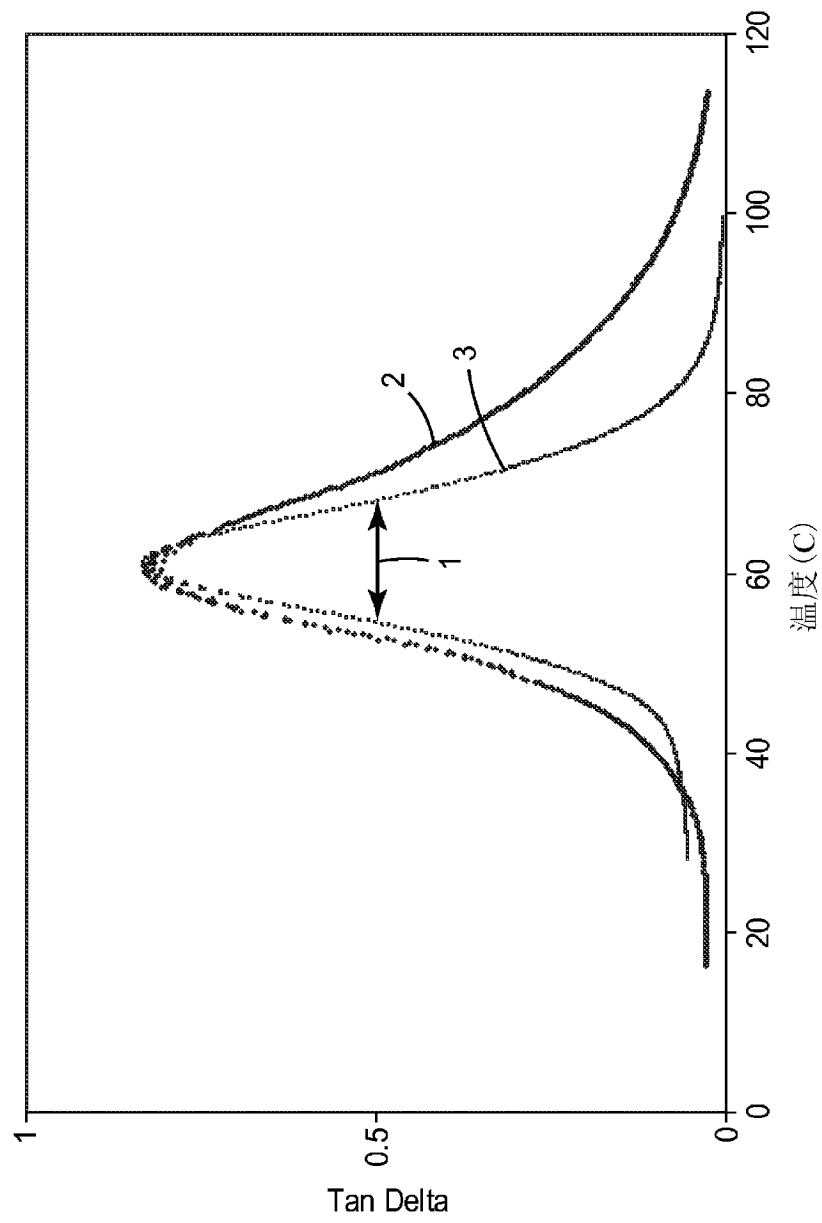


图 2