

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 63/00 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780012987.7

[43] 公开日 2009年4月29日

[11] 公开号 CN 101421328A

[22] 申请日 2007.3.13

[21] 申请号 200780012987.7

[30] 优先权

[32] 2006.3.14 [33] DE [31] 102006012169.4

[86] 国际申请 PCT/EP2007/052345 2007.3.13

[87] 国际公布 WO2007/104757 德 2007.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2008.10.10

[71] 申请人 GKSS 研究中心盖斯特哈赫特有限公司

地址 德国盖斯特哈赫特

[72] 发明人 斯特芬·克尔希

安德烈亚斯·伦德林 英戈·贝林

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 高龙鑫

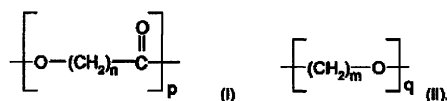
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 4 页

## [54] 发明名称

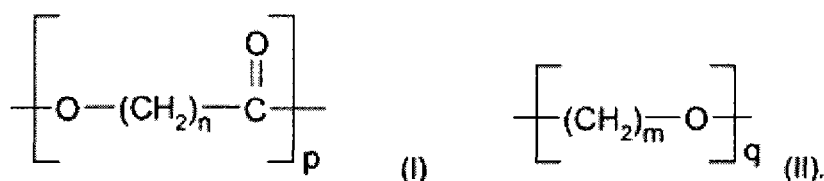
具有聚酯和聚醚链段的形状记忆聚合物及其制备和设计方法

## [57] 摘要

本发明涉及形状记忆聚合物、其制备方法、和其设计方法及其应用。本发明的形状记忆聚合物包含至少两种具有不同转变温度( $T_{trans, 1}$ ,  $T_{trans, 2}$ )的转换链段,使得该聚合物可以根据温度和永久形状(PF)呈现出至少两种暂时形状(TF1, TF2)。第一转换链段基本基于具有式 I 的聚酯,其中  $n = 1 \cdots 6$ , 或具有不同的  $n$  的通式 I 的共聚酯,或其衍生物。第二转换链段基本基于具有通式 II 的聚醚,其中  $m = 1 \cdots 4$ , 或具有不同的  $m$  的通式 II 的共聚醚,或其衍生物。



1. 形状记忆聚合物,其包含至少两种具有不同转变温度( $T_{trans,1}$ ,  $T_{trans,2}$ )的转换链段,使得该聚合物可以作为温度的函数而呈现出除了永久形状(PF)之外的至少两种暂时形状(TF1, TF2),其特征在于:第一转换链段基本基于具有式 I 的聚酯,其中  $n=1\dots 6$ ,或基于具有不同  $n$  的通式 I 的共聚酯,或基于它们的衍生物,第二转换链段基本基于具有通式 II 的聚醚,其中  $m=1\dots 4$ ,或基于具有不同  $m$  的通式 II 的共聚醚,或基于它们的衍生物:



2. 根据权利要求 1 的形状记忆聚合物,其特征在于:第一转换链段包括聚( $\epsilon$ -己内酯)链段,其中  $n=5$ ,或其衍生物,其中脂族碳原子彼此独立地可被一个或两个未支化或支化的、饱和或不饱和的 C1-C6 基团取代。

3. 根据前述权利要求中任一项的形状记忆聚合物,其特征在于:第二转换链段包括聚乙二醇链段,其中  $m=2$ ,或其衍生物,其中脂族碳原子彼此独立地可被一个或两个未支化或支化的、饱和或不饱和的 C2-C6 基团取代。

4. 根据前述权利要求中任一项的形状记忆聚合物,其特征在于:第一转换链段具有 2000-100000g/mol,特别为 5000-40000g/mol,优选约 10000g/mol 的平均分子量。

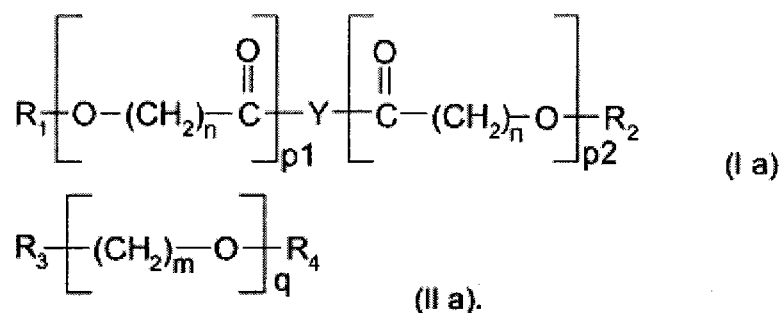
5. 根据前述权利要求中任一项的形状记忆聚合物,其特征在于:第二转换链段具有 100-10000g/mol,特别为 500-5000g/mol,优选约 1000g/mol 的平均分子量。

6. 根据前述权利要求中任一项的形状记忆聚合物,其特征在于:该形状记忆聚合物中聚酯链段的质量分数为 25-65%,特别为 30-60%。

7. 根据前述权利要求中任一项的形状记忆聚合物,其特征在于:该形状记忆聚合物是聚合物网状结构,其中含有转换链段的聚合物链彼此交联,或者是互穿网状结构(IPN)或是半互穿网状结构(SIPN)。

8. 根据前述权利要求中任一项的形状记忆聚合物，其特征在于：其中一个转换链段，特别是聚酯存在交联，另一个转换链段，特别是聚醚以自由侧链的形式与交联的转换链段或聚合物骨架结构连接。

9. 制备权利要求 1—8 中任一项的形状记忆聚合物的方法，其中将具有通式 Ia，其中  $n=1\ldots 6$  并且 Y 表示连接基团的聚酯，或具有不同 n 的通式 Ia 的共聚酯，或它们的衍生物，和具有通式 IIa，其中  $m=1\ldots 4$  的聚醚，或具有不同 m 的通式 II 的共聚醚，或它们的衍生物共聚：



10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于：第一转换链段的第一端基  $\text{R}_1$  和/或第二端基  $\text{R}_2$  彼此独立地表示可聚合基团，其中特别地  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  的每一个都为可聚合基团。

11. 根据权利要求 10 的方法，其特征在于：第一转换链段的第一端基  $\text{R}_1$  和/或第二端基  $\text{R}_2$  分别表示丙烯酰基或甲基丙烯酰基，特别为甲基丙烯酰基。

12. 根据权利要求 9—11 中任一项的方法，其特征在于：第二转换链段的第一端基  $\text{R}_3$  和/或第二端基  $\text{R}_4$  彼此独立地表示可聚合基团，并且特别地其中仅有一个端基  $\text{R}_3$  或  $\text{R}_4$  是可聚合基团并且另一个是非反应性基团。

13. 根据权利要求 12 的方法，其特征在于：第一端基  $\text{R}_3$  或第二端基  $\text{R}_4$  是丙烯酰基或甲基丙烯酰基，并且另一个端基是烷氧基，其中特别地第一端基  $\text{R}_3$  是甲醚基团并且第二端基  $\text{R}_4$  是甲基丙烯酸酯基团。

14. 权利要求 1—8 中任一项的形状记忆聚合物的至少两种暂时形状 (TF1, TF2) 的设计方法，其包括以下步骤：

(a) 在高于转变温度上限 ( $T_{\text{trans},1}$ ) 的温度下使形状记忆聚合物转变成对应于第一暂时形状 (TF1) 的形状；

(b) 冷却至低于转变温度上限 ( $T_{\text{trans},1}$ ) 的温度，同时固定第一暂时

形状 (TF1) ;

(c) 在高于转变温度下限 ( $T_{\text{trans},2}$ ) 并低于转变温度上限 ( $T_{\text{trans},1}$ ) 的温度下使形状记忆聚合物转变成对应于第二暂时形状 (TF2) 的形状; 和

(d) 冷却至低于转变温度下限 ( $T_{\text{trans},2}$ ) 的温度, 同时固定第二暂时形状 (TF2) 。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其特征在于: 在步骤 (b) 中, 冷却进行至低于转变温度上限 ( $T_{\text{trans},1}$ ) 并高于转变温度下限 ( $T_{\text{trans},2}$ ) 的温度, 或者进行至低于转变温度下限 ( $T_{\text{trans},2}$ ) 的温度。

16. 权利要求 1—8 中任一项的形状记忆聚合物作为医学材料, 特别是移植材料的应用。

## 具有聚酯和聚醚链段的形状记忆聚合物及其制备和设计方法

### 技术领域

本发明涉及一种除了永久形状之外可以记忆至少两种暂时形状的形状记忆聚合物，其制备方法和用于设计(programming)其形状的方法，以及其应用。

### 背景技术

现有技术已知所谓的形状记忆聚合物或 SMP，其通过合适的刺激诱导时，展现出与之前的设计一致的从暂时形状到永久形状的形状转变。最通常地，该形状记忆效应是热刺激的，即当将聚合物材料加热至规定的转变温度以上时，出现由熵弹性引起的复位。通常，形状记忆聚合物是聚合物网状结构，其中化学（共价）或物理（非-共价）交联点界定永久形状。实现了设计，这在于：聚合物材料在转换链段的转变温度以上形变，并且随后冷却至该温度以下同时保持形变力以固定暂时形状。在转变温度以上重新加热导致相变和原始永久形状的复原。

此外，在近段时间已经描述了聚合物网状结构，所述网状结构具有两个具有不同转变温度的转换链段。

例如，文献 EP1362879A 描述了由特别地基于己内酯单元、丙交酯单元、乙醇酸单元或对-二噁单元的共价交联聚合物组分和非共价交联聚酯氨基甲酸酯组分组成的形状记忆聚合物（在该情形下为互穿的网状结构—IPN）。该聚合物能够储存两种暂时形状，由此转变温度被描述为约 50—90℃。

并且，Liu 等（Macromol.Rap.Comm.26, 2005, 649ff）披露了一种由同样具有两种转变温度（40 和 86℃）的聚甲基丙烯酸甲酯单元（PMMA）和聚乙二醇单元（PEG）组成的 SMP（半互穿的网状结构—SIPN）。然而，其中描述的设计方法仅仅允许一种暂时形状的记忆。

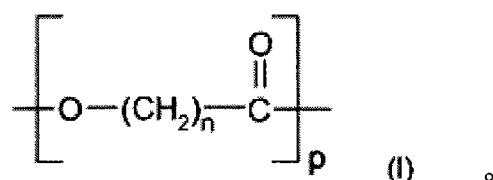
形状记忆聚合物应用的一个重要领域是医学技术，其中可以使用这类材料例如作为自-打结缝合（self-knotting suture）材料或作为移植材料。在

许多这类应用中，希望的是在一段时间之后在身体内水解分解的再吸收聚合物。已知的形状记忆聚合物的缺点在于它们的转换温度处于生理可承受范围之外和/或它们不能再吸收，或者它们或它们的分解产物生物不相容。

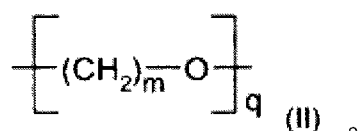
## 发明内容

本发明的目的是提供一种能够记忆至少两种暂时形状的新的可生物相容的形状记忆聚合物。聚合物相应的转换温度将处于生理可接受的范围内，即在不破坏周围的细胞的情况下刺激形状记忆将是可能的。此外，将提供一种用于设计形状记忆聚合物的至少两种暂时形状的方法。

上述目的通过展现出权利要求 1 的特征的形状记忆聚合物实现。根据本发明的形状记忆聚合物包含至少两种具有不同转变温度的转换链段，使得该聚合物材料可以—作为温度的函数—采用除了一种永久形状之外的至少两种暂时形状。根据本发明的聚合物体系包含第一转换链段，该链段基本基于具有通式 I 的聚合物，其中  $n=1\dots 6$ ，或其衍生物，或具有通式 I 的共聚酯，其中  $n=1\dots 6$ ，其中存在具有不同链长  $n$  的至少两个酯单元，或者基于其衍生物



此外，该聚合物体系包含第二转换链段，该链段基本基于具有通式 II 的聚醚，其中  $m=1\dots 4$ ，或具有通式 II 的共聚醚，其中  $m=1\dots 4$ ，其中存在具有不同链长  $m$  的至少两个醚单元，或者基于其衍生物



与此结合，术语转换链段被理解是指根据给出的式 I 或 II 的低聚物或聚合物，所述低聚物或聚合物具有链长  $p$  或  $q$ ，这使得由于相分离而能够形成单独的相并且因此提供了用于形成相应的化合物的典型材料性能的基础。以该方式，实现了聚合物体系作为整体展现出可与相应的转换链段相关的材料性能，特别地对于热诱导效应而言为两个或多个不同的转换

温度，所述温度潜在地表示一彼此独立地一玻璃转变温度或熔融温度。从结构的观点出发，转换链段可以是共价或非共价交联的和末端，彼此连接在一侧或两侧上，和/或连接在聚合物骨架（spine）上。此外，在本发明的范围内，根据式 I 的聚酯的衍生物和/或根据式 II 的聚醚的衍生物包括这样的结构，其中亚甲基单元（ $-\text{CH}_2-$ ）的一个或多个氢基团被未支化或支化的、饱和或不饱和的 C1-C6 基团取代。考虑到本限制，取代基的选择应该使得不阻止形成转换链段的单独相。

作为本发明组合物的结果，使得可以获得根据合适的设计能够同时固定至少两种形变的材料，由此在通过合适的热刺激活化之后所述形变可以恢复。发现本发明的聚合物体系的一个特别有利的性能是转换温度处于可生理可接受的范围内。特别地，根据式 I 和 II 的转换链段的两个转换温度低于  $85^\circ\text{C}$ 。优选地，选择转换链段的单体单元、它们的取代基以及链长使得转换温度低于  $80^\circ\text{C}$ ，优选低于  $75^\circ\text{C}$ 。另一个优点在于两个转换链段聚合物在生理上可再吸收并且它们的分解产物生理相容。

参照本发明的一个优选实施方案，第一转换链段包括聚( $\epsilon$ -己内酯)链段，其中  $n=5$ ，或其衍生物，其中脂族碳原子彼此独立地可被一个或两个未支化或支化的、饱和或不饱和的 C1-C6 基团取代。然而，特别优选的是其中根据式 I， $n=5$ ，即没有取代基的非-衍生的聚( $\epsilon$ -己内酯)。

参照本发明的另一个有利的实施方案，第二转换链段包括聚乙二醇链段，其中  $m=2$ ，或其衍生物，其中脂族碳原子彼此独立地可被一个或两个未支化或支化的、饱和或不饱和的 C1-C6 基团取代。然而，同样特别优选的是根据式 II，其中  $m=2$  的非-衍生的聚乙二醇。

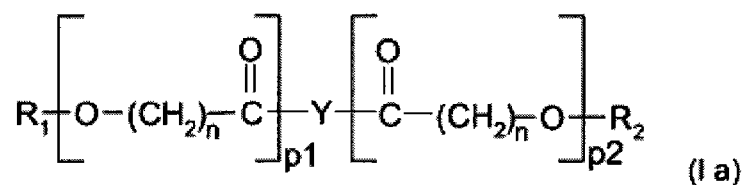
链段的分子量以及它们在聚合物中的质量分数和它们的相对质量比（第一转换链段：第二转换链段）以这样的方式调节：不超过上述转换温度并且至少在两相转变期间获得不同的形状变化。有利地，第一转换链段（聚酯）具有  $2000-100000\text{g/mol}$ ，特别为  $5000-40000\text{g/mol}$ ，优选约  $10000\text{g/mol}$  的平均分子量。与其独立地， $100-10000\text{g/mol}$ ，特别为  $500-5000\text{g/mol}$ ，优选约  $1000\text{g/mol}$  的第二转换链段（聚醚）的平均分子量被证明是成功的。优选地，形状记忆聚合物中聚酯链段的质量分数为  $25-65\%$ ，特别为  $30-60\%$ 。相应地，聚醚链段以  $35-75\%$ ，特别为  $40-70\%$

的质量分数存在。

根据本发明的聚合物体系可以是聚合物网状结构，其中包含转换链段的聚合物链可以彼此交联存在，或者可以是互穿的网状结构（IPN）或半互穿的网状结构（SIPN）。优选地，该体系作为聚合物网状结构存在，其中一个转换链段，特别是聚酯交联存在，并且另一个转换链段，特别是聚醚以自由侧链的形式与交联的转换链段或聚合物骨架结构连接。这样做时，根据本发明的一个特定实施方案，可以通过聚合物组分的交联单元本身，特别地通过丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团而形成骨架结构。

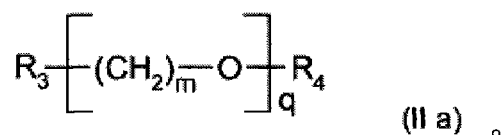
可以有利地制备根据本发明的形状记忆聚合物：其中将

—具有通式 Ia，其中  $n=1\ldots 6$  并且 Y 表示任何连接基团的聚酯，或具有不同的 n 的具有至少两个酯单元的通式 Ia（其中 n 和 Y 具有上述含义）的共聚酯，或其衍生物，



和

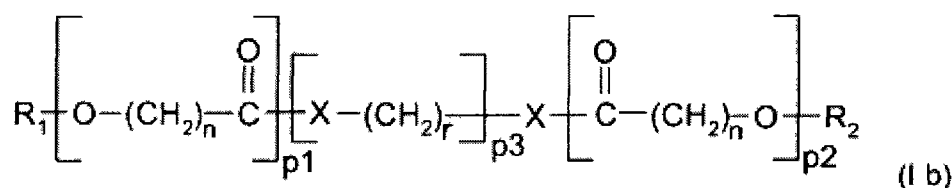
—具有通式 IIa，其中  $m=1\ldots 4$  的聚醚，或具有不同的 m 的具有至少两个醚单元的通式 II 的共聚醚，或其衍生物彼此共聚



聚酯和聚醚的优选实施方案根据以上描述来选择。这样做时，式 Ia 中的  $p1$  和  $p2$ ，即聚酯或共聚酯的链长可以相同或不同。基团 Y 专门用于使两个聚酯单元彼此连接同时倒转链方向，使得可以将可聚合的端基加到两侧上，所述基团用于交联（参见下面）。

合适的聚酯组分大单体例如具有  $r=2\ldots 8$  和  $X=O$  或  $NH$  的通式 Ib。特别优选的是具有  $r=2$ 、 $p3=2$  和  $X=O$  的组分，即通过二乙二醇  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  与合适的酯单体聚合得到的聚酯大单体。



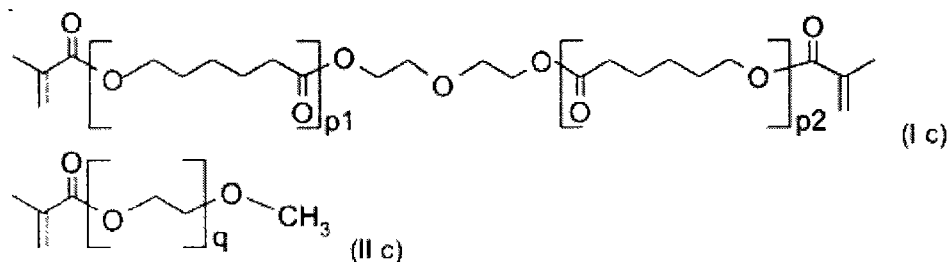


优选地，第一转换链段的第一端基  $R_1$  和/或第二端基  $R_2$  彼此独立地表示可聚合基团。优选地， $R_1$  以及  $R_2$  的每一个表示可聚合基团。特别优选用于  $R_1$  和/或  $R_2$  的分别是丙烯酰基或甲基丙烯酰基，特别为一个甲基丙烯酰基。以该方式，如果将两种组分聚合，则获得其中聚酯链段连接在两侧的网状结构，因此由于聚酯组分彼此聚合而因此形成聚(甲基)丙烯酸酯链，所述链形成通过聚酯链交联的聚合物骨架。

同样，第二转换链段的第一端基  $R_3$  和/或第二端基  $R_4$  可以彼此独立地表示可聚合基团。优选地，仅仅其中一个端基  $R_3$  或  $R_4$  是可聚合基团并且另一个基团是非活性基团。该方式导致仅仅在相应转换链段的一侧上与另一个转换链段或与任选存在的骨架结构连接（接枝）。根据一个特别优选的实施方案，第一端基  $R_3$  或第二端基  $R_4$  是丙烯酰基或甲基丙烯酰基，并且另一个端基是烷氧基，其中特别地第一端基  $R_3$  是甲醚基团并且第二端基  $R_4$  是甲基丙烯酸酯基团。

此外，共聚可以在至少一种另外的单体存在下，特别地在丙烯酰基或甲基丙烯酰基单体的存在下进行。因此，形成了形成具有上述骨架结构的额外组分的聚(甲基)丙烯酸酯。

因此，参照一个特别优选的实施方案，将具有式 Ic 的第一大单体聚( $\epsilon$ -己内酯)-二甲基丙烯酸酯 (PCLDMA) 与具有式 IIc 的第二大单体聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯 (PEGMMA) 共聚。由此，生成了由线型聚合的 PCLDMA 大单体和 PEGMMA 大单体的甲基丙烯酸酯单元组成的骨架结构。该骨架通过 PCL 链（在两侧上连接）连接并且具有以自由侧链（在一侧上连接）形式的 PEG 链。



本发明的另一个重要方面涉及一种在根据本发明的形状记忆聚合物中设计至少两种暂时形状的方法。根据本发明的方法包括以下步骤：

(a) 在高于转变温度上限的温度下使形状记忆聚合物转变成对应于第一暂时形状的形状；

(b) 冷却至低于转变温度上限的温度，同时固定第一暂时形状；

(c) 在高于转变温度下限并且低于转变温度上限的温度下使形状记忆聚合物转变成对应于第二暂时形状的形状；和

(d) 冷却至低于转变温度下限的温度，同时固定第二暂时形状。

这样做时，步骤(b)中进行的冷却可以选择地通过冷却至低于转变温度上限并且高于转变温度下限的中间温度，或者进行至低于转变温度下限的温度来实现。对于固定第一暂时形状，我们决定冷却在转变温度上限以下进行。如果形状记忆聚合物是可以记忆两种暂时形状的聚合物，即其包含至少三个转换链段，则分别在合适的转变温度以上类似地设计另外的暂时形状，施加形变力，并且通过冷却至该转变温度以下同时保持形变力而固定该暂时形状。

根据本发明的形状记忆聚合物特别适用于医学应用，特别是作为移植材料。例如，其可以用作智能移植材料，由此可以使用热刺激以恢复记忆的形状并且由于此，使适应现有的解剖情形变得可能。这样做时，有利并且有效地获得生理安全的转变温度以及好的生物再吸收。

本发明的另一些优选实施方案由余下的披露于从属权利要求中的特征得到。

## 附图说明

下文中，参照相关的附图使用示范性的实施方案解释本发明。它们示于下图中：

图1 通过 PCLDMA 和 PEGMMA 共聚得到的本发明接枝聚合网状结构的结构；

图2 具有不同组成的 PCL-PEG 网状结构的相变的 DSC 和 DMTA 检测；

图3 根据图1的接枝聚合物网状结构的设计；

图 4 在循环的热机械试验中随着时间的各种设计参数的图；和  
图 5 由一个示范性的实施方案代表的根据本发明的形状记忆聚合物。

## 具体实施方式

### 1. 聚( $\epsilon$ -己内酯)二甲基丙烯酸酯 PCL10kDMA 的合成:

在干燥的 3 颈烧瓶中在氮气气氛下将 500g (50mmol) 的平均分子量为 10000g/mol 的聚( $\epsilon$ -己内酯)二醇 (Aldrich, PCL 10k 二醇) 置于 5L 二氯甲烷中。在用冰冷却的同时滴加 20.0mL (0.14mol) 的三乙胺。在 0°C 下搅拌 10 分钟后, 滴加 17.4mL (0.18mol) 的甲基丙烯酰氯。将溶液加热至室温并且再搅拌 24 小时。通过过滤除去沉淀的盐。将滤液浓缩并且溶于乙酸乙酯中。在 -20°C 下将该溶液沉淀在 10 倍过量的己烷/二乙醚/甲醇(18:1:1 体积份) 的混合物中。在真空干燥后, 得到 475g (47mmol) 具有式 Ic (参见上面) 的平均分子量为 10kD 的聚( $\epsilon$ -己内酯)二甲基丙烯酸酯 PCLMDA (PCL10kDMA)。用  $^1\text{H-NMR}$  光谱检测具有甲基丙烯酸酯端基的 PCL 二醇的官能度约为 85%。这意味着 72% 的大单体在两侧官能化(二甲基丙烯酸酯)、26% 在一侧官能化(单甲基丙烯酸酯), 和 2% 作为二醇存在并且未官能化。

### 2. PCLMDA 和 PEGMMA 的共聚

根据表 1 以各种混合比称量根据实施例 1 的 PCL 10kDMA 和具有式 IIc (参见上面) 并且具有 1000g/mol 的平均分子量的聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯 (PEG1kMMA) (Polyscience)。(用 MALDI-TOF 质谱测量 PEG1kMMA 的具有甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 端基的官能度为 100%。) 在真空炉中在 80°C 下使 PCL10kDMA 和 PEG1kMMA 的混合物熔融以得到好的混合物。将该预聚物混合物倒在玻璃板 (10x10cm) 上并且重新置于炉中。在获得没有气泡的均匀熔体之后, 将模具用置于其上的另一个侧面布置有 PTFE 垫片 (厚度 0.55cm) 的玻璃板封闭。将由夹子固定的结构用 UV 辐射 (Fe 掺杂的汞蒸汽灯) 照射 80 分钟以引发交联。因此将作为参考材料的纯的 PCL10kDMA 和纯的 PEG1kMMA 处理以获得 PCL10kDMA 的均聚物网状结构 (表 1 中的 PCL(100)) 和 PEG1kMMA 的线型均聚物 (表 1 中的 P[PEGMMA])。

表 1

聚合物 <sup>#</sup>	PCL10kDMA [g]	PEG1kMMA [g]
P[PEGMMA]	-	8,50
PCL(20)PEG	1,50	6,00
PCL(30)PEG	2,25	5,25
PCL(40)PEG	3,00	4,50
PCL(50)PEG	3,50	3,50
PCL(60)PEG	4,53	3,02
PCL(70)PEG	5,25	2,25
PCL(80)PEG	6,00	1,50
PCL(100)	8,50	-

#圆括号中的数字表示聚合物网状结构中 PCL10kDMA 的质量分数。

图 1 是由此获得的具有参考数字 10 的 PCL-PEG 聚合物网状结构的结构的示意图。其示出了骨架 12。骨架 12 基本由 PCL10kDMA 大单体和 PEG1kMMA 大单体聚合在一起的线型聚甲基丙烯酸酯链组成。骨架 12 用在两侧上具有键的 PCL10kDMA 链 14 交联，而 PEG1kMMA16 以自由侧链的形式连接在骨架 12 上。连接点 18 表示骨架 12 与 PCL10kDMA 链 14 之间的连接位。

### 3. PCLDMA 和 PEGMMA 的聚合物网状结构的表征

通过差动量热法 (DSC) 和通过动力机械热分析 (DMTA) 检测具有不同组成并且根据实施例 2 制备的 PCL10kDMA 大单体和 PEG1kMMA 大单体的聚合物网状结构的热性能。DSC 测量在 Netzsch DSC 204 Phoenix 设备上进行。为此，将 5~10mg 样品置于铝容器中并且在氮气气氛中在 -100℃ 和 +100℃ 的温度范围内在  $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  的冷却和加热速率下进行测量。结果概述于表 2 中。DMTA 测量在装有 25N 力吸收器的 Explexor 5N (Gabo) 上进行。静态负荷为 0.50%，动态负荷 20%，频率 10Hz，并且在 -100℃ 和 +100℃ 的温度范围内加热速率  $2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。结果也概述于表 2 中。图 2 示出了聚合物网状结构 PCL(50)PEG 的热流量  $dQ/dt$  (单位, W/g)，以及在 0—80℃ 温度范围内用 DMTA 测量的记忆模量  $E'$  (单位, MPa)。

表 2

聚合物 <sup>#</sup>	DSC			DMTA		
	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>m</sub> (PEG) [°C]	T <sub>m</sub> (PCL) [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>m</sub> (PEG) [°C]	T <sub>m</sub> (PCL) [°C]
P[PEGMMA]	n.b.	39,3 ± 0,5	—	n.b.	n.b.	n.b.
PCL(20)PEG	n.b.	38,3 ± 0,5	53,3 ± 0,5	n.b.	n.b.	n.b.
PCL(30)PEG	-64,1 ± 1,0	37,7 ± 0,5	54,5 ± 0,5	-53 ± 1	36 ± 1	53 ± 1
PCL(40)PEG	-60,9 ± 1,0	37,3 ± 0,5	53,2 ± 0,5	-54 ± 1	38 ± 1	52 ± 1
PCL(50)PEG	-61,6 ± 1,0	35,9 ± 0,5	52,7 ± 0,5	-55 ± 1	36 ± 1	55 ± 1
PCL(60)PEG	-60,9 ± 1,0	32,8 ± 0,5	54,5 ± 0,5	-54 ± 1	37 ± 1	50 ± 1
PCL(70)PEG	-61,4 ± 1,0	25,5 ± 0,5	53,0 ± 0,5	-56 ± 1	7 ± 1	51 ± 1
PCL(80)PEG	-63,6 ± 1,0	17,4 ± 0,5	53,4 ± 0,5	-58 ± 1	3 ± 1	52 ± 1
PCL(100)	-60,8 ± 1,0	—	55,7 ± 0,5	-53 ± 1	—	54 ± 1

#圆括号中的数字表示聚合物网状结构中 PCL10kDMA 的质量分数。

显然，含有 PCL 和 PEG 链段的本发明聚合物网状结构在 0 和 80°C 的范围内展现出两个明显区分的相变，这可以归因于 PEG 和 PCL 晶体的熔融。这样做时，下限熔融温度 T<sub>m</sub> 明显与 PEG 链段的熔融或结晶相关，所述温度在均聚物 P[PEGMMA] 的情形中在 39°C 下并且在具有 20~60% 的 PCL 质量分数的共聚物中在 38~32°C 下观察到。相反，上限熔融温度 T<sub>m</sub> 可以明显与 PCL 链段的熔融或结晶相关，所述温度在均聚物 PCL(100) 的情形下在约 55°C 下并且在所有共聚物的情形下在 53~54°C 下观察到。这些结果表明根据本发明的接枝聚合物网状结构展现出相分离的形态，由此 PCL 链段和 PEG 链段形成了具有它们自身的转变温度的它们自身的区域，这些转变温度适合于两种暂时形状的温度控制的固定。

基于其上的伴随着 70% 的 PCL 含量，PEG 链段的熔融温度开始显著下降的观察表明在聚合物网状结构中需要 40% 的临界 PEG 质量分数以获得合适的 PEG 晶体尺寸。与此相反，基于 PCL 链段的恒定熔融温度可以得出结论：伴随着 20% 的 PCL 质量分数，已经获得了所需的 PCL 链段的临界晶体尺寸。

#### 4. PCLDMA 和 PEGMMA 的聚合物网状结构的设计

在循环热机械试验中以这样的方式设计根据实施例 2 制备的并且基于 40wt% PCL10kDMA 和 60wt% PEG1kMMA 的接枝聚合物网状结构

PCL(40)PEG: 使得除了特殊制备的永久形状之外, 两种暂时形状储存在聚合物的“形状记忆”中。基本而言, 这通过以下方式实现: 在低于 PCL 的熔融温度 ( $T_m(\text{PCL})$ ) 的温度下或在低于 PEG 的熔融温度 ( $T_m(\text{PEG})$ ) 的温度下固定第一暂时形状, 并且随后在低于 PEG 的熔融温度 ( $T_m(\text{PEG})$ ) 的温度下固定第二暂时形状。

该原理参照图 3 解释, 其中使用了与图 2 中相同的参考符号。图 3A 示出了在转变温度上限以上, 即在 PCL 链段 14 的熔融温度 ( $T_m(\text{PCL})$ ) 以上聚合物网状结构 10 的结构。在该温度下, PCL 链段 14 以及 PEG 链段 16 以无定形态存在, 正如在图中由附属的链段 14, 16 表示的那样。在设计过程的该起始阶段, 聚合物 10 最初仍然以其永久形状 PF—特殊制备加工的, 特别为在交联期间预先指定的形状存在。

以图 3A 中所示的形状开始, 聚合物网状结构 10 在第一步骤期间被赋予一定的形状, 所述形状对应于第一暂时形状 TF1。这通过在  $T_m(\text{PCL})$  以上施加合适的机械负荷实现, 所述负荷例如导致聚合物 10 的伸长。在图 3B 中, 这由骨架链 12 扩大的距离表示。在伸长之后, 将聚合物体系 10 冷却至一定的温度下, 该温度在任何情况下低于熔融温度  $T_m(\text{PCL})$ , 特别为  $T_m(\text{PEG})$  与  $T_m(\text{PCL})$  之间。冷却导致 PCL 链段 14 至少分段结晶。图 3B 示出了结晶的 PCL 链段 20。可以任选地通过在温度  $T < T_m(\text{PCL})$  下回火而将第一暂时形状 TF1 稳定预先指定的一段时间。在此期间, 连续施加机械负荷。

在随后的步骤期间, 第二暂时形状 TF2 的设计类似于第一暂时形状 TF1 进行。特别地, 使用第二机械刺激将聚合物 10 转化成第二暂时形状 TF2, 这例如可以通过在高于  $T_m(\text{PEG})$  的温度下额外的伸长来实现(图 3C)。随后, 进行冷却至转变温度下限即 PEG 链段的熔融温度  $T_m(\text{PEG})$  以下的温度, 以固定第二暂时形状 TF2。这样做时, 形成了 PEG 侧链 16 的结晶 PEG 链段 22。在保持机械负荷的同时, 在该步骤期间还仍然可以将聚合物网状结构 10 回火一段时间, 由此也促进 PCL 晶体的形成。

以该方式设计的聚合物网状结构 10 开始, 所述网状结构以其第二暂时形状 TF2 存在, 当将聚合物 10 首先加热至中间温度  $T_m(\text{PEG}) < T < T_m(\text{PCL})$  并且随后加热至高于  $T_m(\text{PCL})$  的温度时, 第一暂时形状 TP1 和永久形状 PF

可以依次恢复。之前固定的形状的恢复被称为形状记忆效应（SM 效应）。

图 4 示出了在 PCL(40)PEG 的设计周期和恢复周期期间的温度曲线以及伸长率。

设计周期在  $T_m(\text{PCL})$ （约  $53^\circ\text{C}$ ）以上  $70^\circ\text{C}$  的温度  $T_{h,1}$  下开始。随后是聚合物伸长 50% ( $\varepsilon_{m,1}$ )，这与第一暂时形状 TF1 一致。随后，在继续施加机械负荷的同时，在  $4\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  的温度梯度下进行冷却至低于  $T_m(\text{PCL})$  并且高于  $T_m(\text{PEG})$ （约  $37^\circ\text{C}$ ）的  $40^\circ\text{C}$  ( $T_{h,2}$ ) 的中间温度。在 3 小时的保持时间之后，聚合物松弛，这表明略微的伸长逆转。随后，在不施加机械负荷的情况下将样品再保持 10 分钟以使样品然后伸长至 100% 的总伸长率 ( $\varepsilon_{m,2}$ )，在恒定的机械负荷下将其冷却至  $0^\circ\text{C}$  ( $T_1$ )，并且再保持机械负荷 10 分钟，由此伸长率略微降低。

当结束设计周期时，记忆的形状依次恢复：（在没有施加机械负荷的情况下）使用  $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  的加热速率将样品从  $0^\circ\text{C}$  重新加热至  $70^\circ\text{C}$ 。这样做时，首先观察到 PEG 晶体熔融和第二暂时形状在  $T_m(\text{PEG})$  下恢复。如果将温度保持在  $40^\circ\text{C}$  下 1 小时，则第二暂时形状保持稳定并且没有转变成永久形状（未示出）。

在  $T_m(\text{PCL})$  以上继续加热造成 PCL 晶体熔融并且获得永久形状几乎定量的恢复。该设计和恢复循环进行 4 或更多次，得到相同的结果。

图 5 示出了说明根据实施例 2 的设计的本发明聚合物网状结构的实际应用的例子。这样做时，图的上部示出了在  $20^\circ\text{C}$  的温度下聚合物 10 的第二暂时形状 TF2。聚合物 10 具有两个伸长的侧面部分 24，其与平面中心部分 26 相连。将聚合物 10 置于具有开口 30 的透明塑料载体 28 上。在将聚合物体系 10 加热至  $40^\circ\text{C}$  的温度的同时，出现中心部分 26 从在上部描述的弯曲形状形变成对应于第一暂时形状 TF1 的平面形状（图 5，中部）。这样做时，侧面部分 24 保持大部分未改变。在第一暂时形状 TF1 恢复期间，左侧部分 24 延伸通过塑料载体 28 的开口 30。伴随着将聚合物体系 10 继续加热至  $60^\circ\text{C}$ ，造成侧面部分 24 向上弯曲并且此刻呈现钩状形状（图 5，下部）。同时，中心部分 26 保持基本未改变。在图 5 的下部示出的形状对应于聚合物网状结构 10 的永久形状 PF。

## 参考符号列表

- PF 永久形状
- TF1 第一暂时形状
- TF2 第二暂时形状
- $T_{\text{trans.1}}$  第一转变温度
- $T_{\text{trans.2}}$  第二转变温度
- $T_{\text{m}}(\text{PCL})$  PCL 链段的熔融温度
- $T_{\text{m}}(\text{PEG})$  PEG 链段的熔融温度
- 10 聚合物网状结构
- 12 骨架
- 14 交联的聚合物 (PCL10kDMA)
- 16 侧链聚合物 (PEG1kMMA)
- 18 连接点
- 20 结晶 PCL 链段
- 22 结晶 PEG 链段
- 24 侧面部分
- 26 中部
- 28 塑料载体
- 30 开口



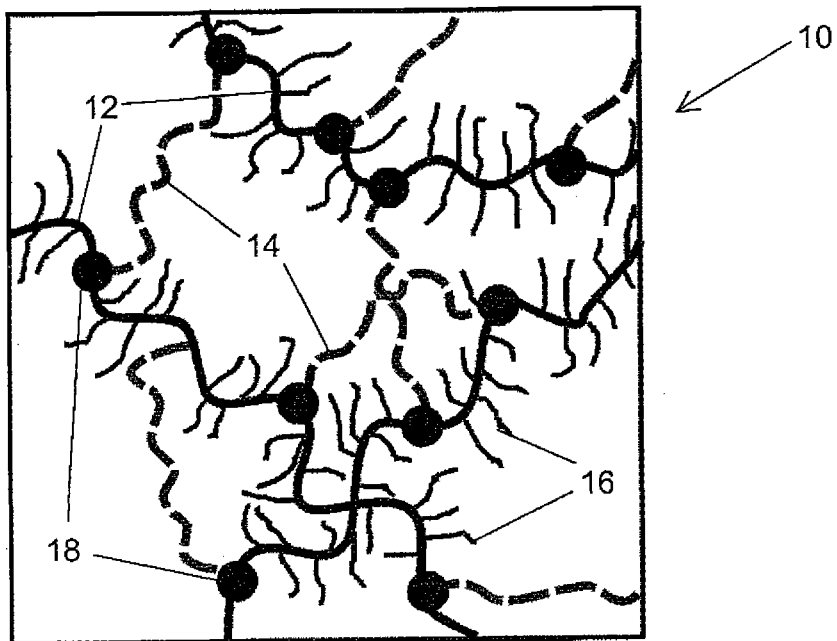


图1

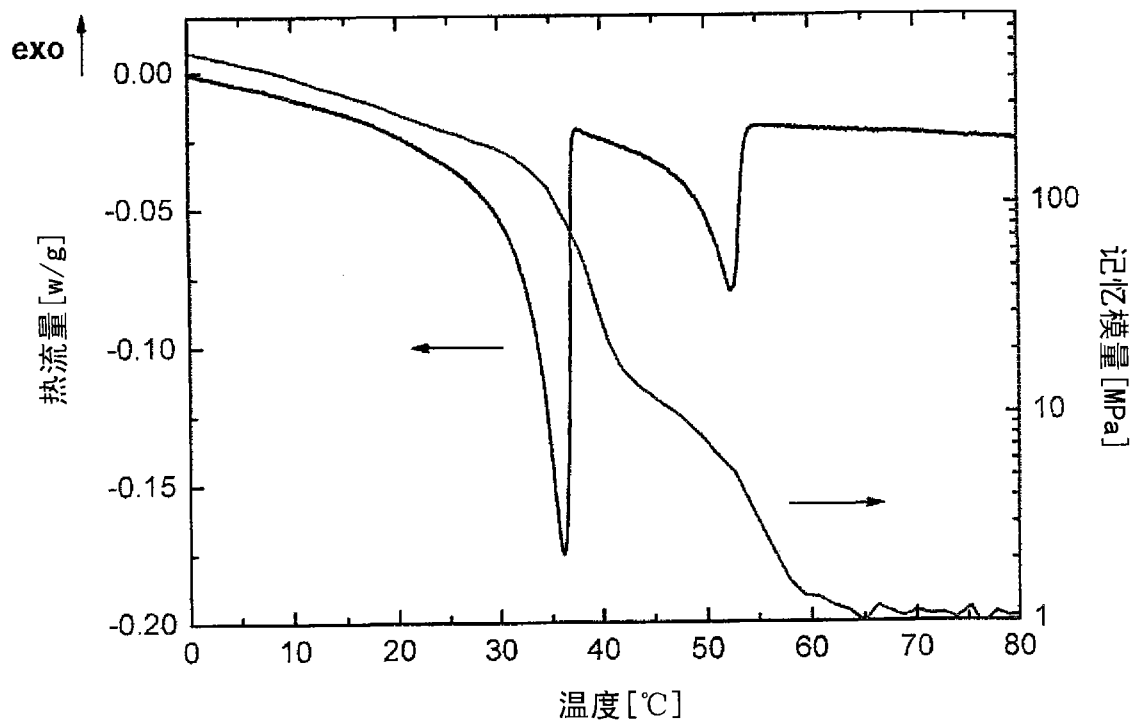


图2

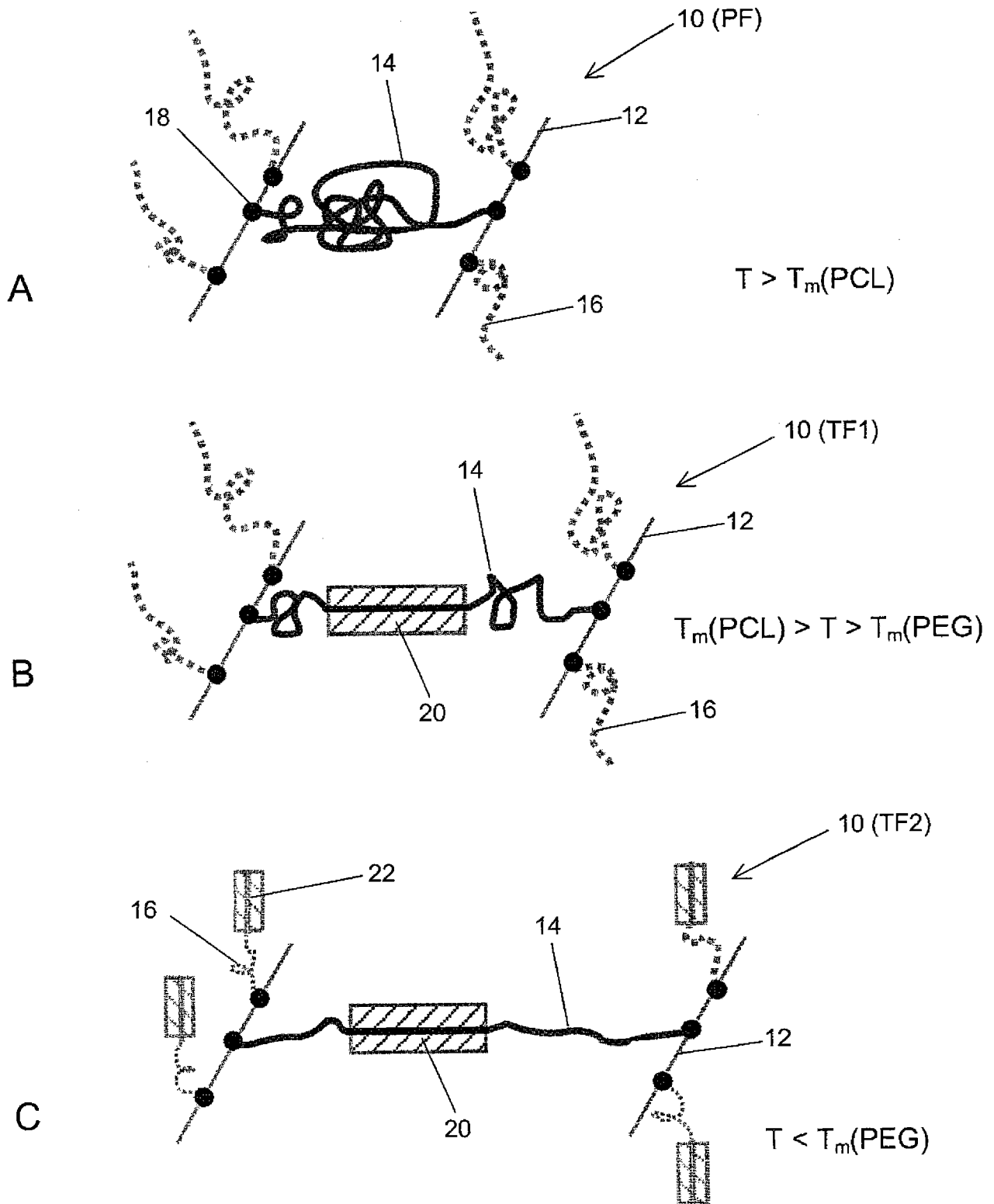


图3

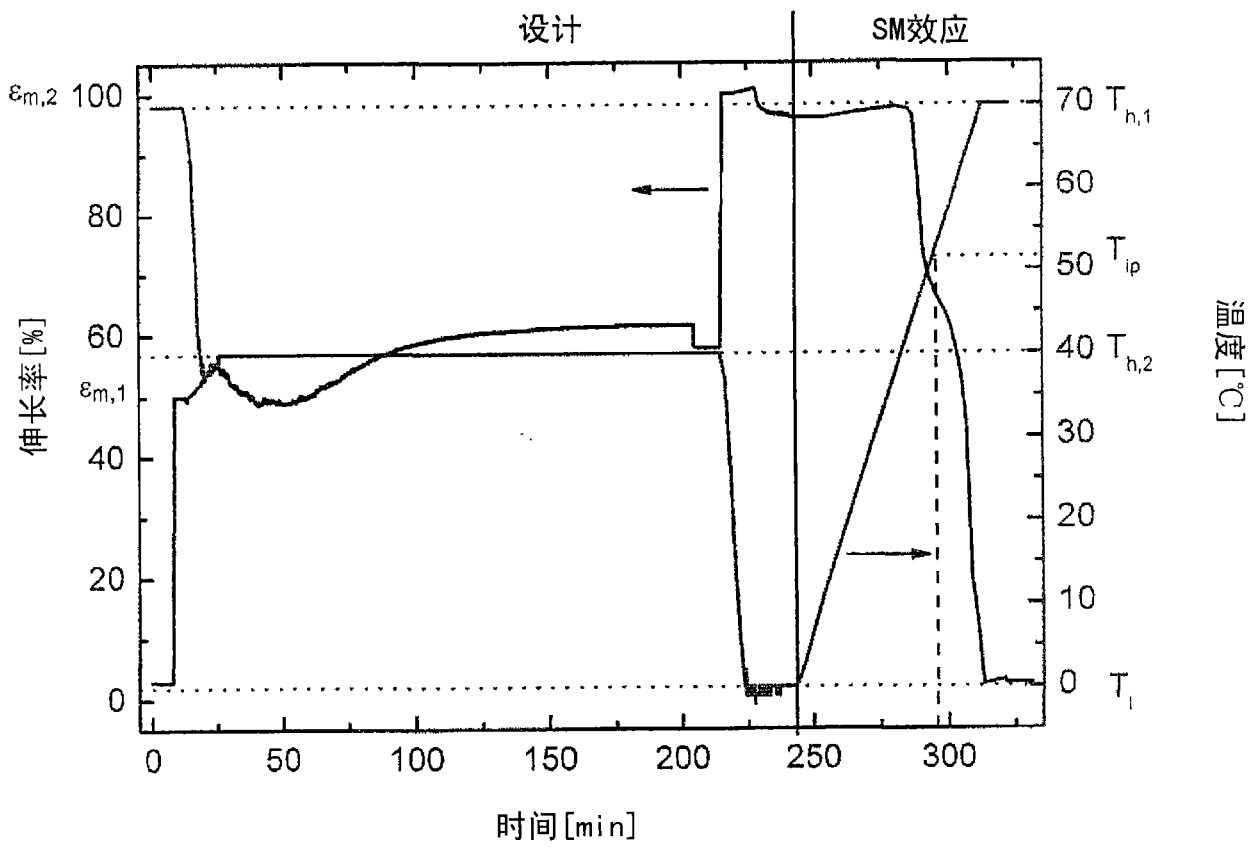


图4

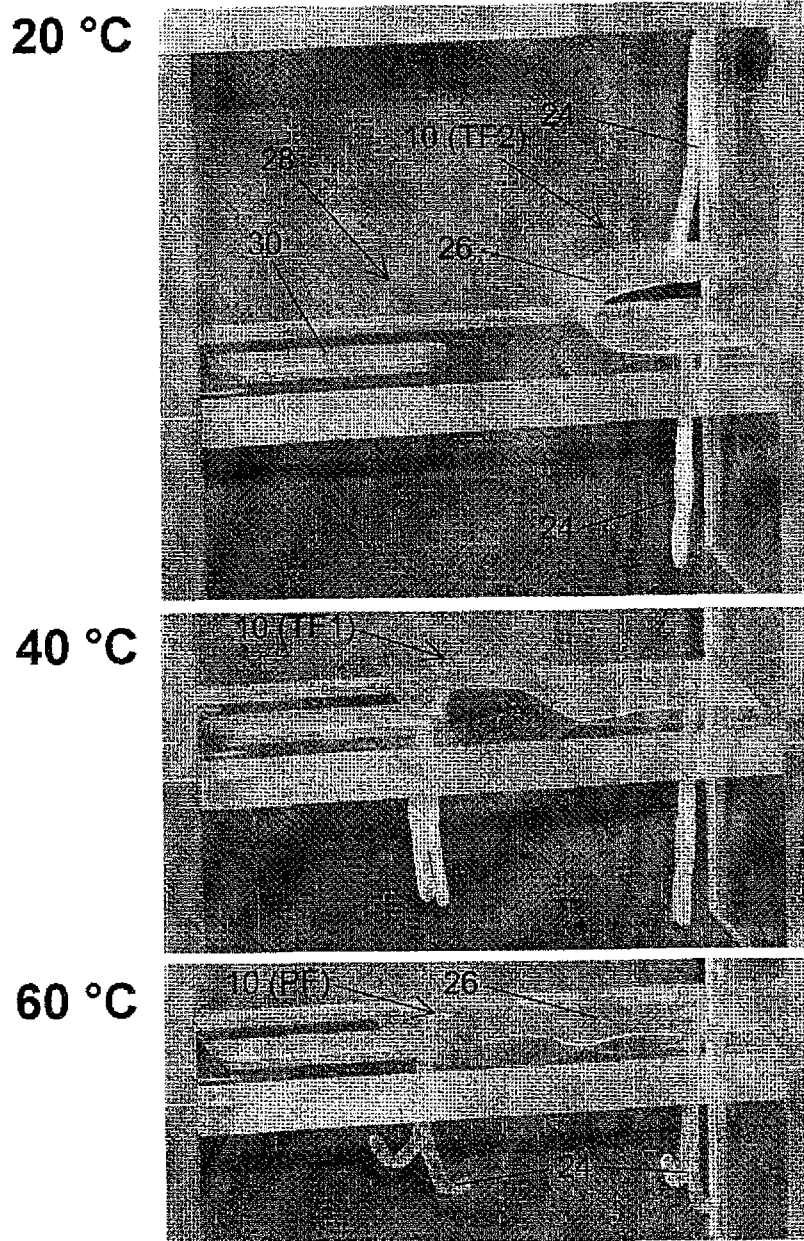


图5