



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102202865 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 200980143316.3

B32B 27/00(2006.01)

(22) 申请日 2009.10.29

C08G 18/06(2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 18/62(2006.01)

102008055870.2 2008.10.31 DE

C08G 18/68(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 63/91(2006.01)

2011.04.29

C08L 67/00(2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08L 101/00(2006.01)

PCT/EP2009/064286 2009.10.29

B29C 61/06(2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02010/049486 DE 2010.05.06

US 2007/0275020 A1, 2007.11.29,

(73) 专利权人 亥姆霍兹盖斯特哈赫特材料研究中心和库斯特研究中心股份有限公司

WO 2008019875 A1, 2008.02.21,

地址 德国盖斯特哈赫特市

WO 9942528 A2, 1999.08.26,

(72) 发明人 马克·贝尔 安帝斯·里德宁

EP 1362872 A1, 2003.11.19,

冯亚凯 乔格·佐马恩

审查员 赵华英

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所

44237

代理人 张全文

(51) Int. Cl.

B29C 61/00(2006.01)

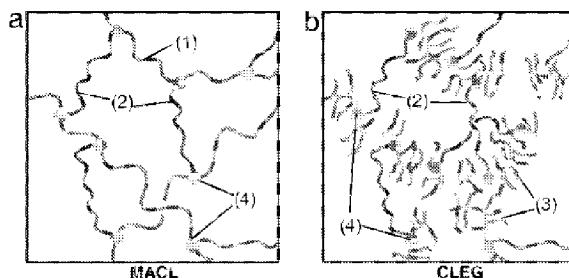
权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称

具有三重形状记忆效应的聚合物网络及其形状设计方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有三重形状记忆效应的聚合物网络及其形状设计方法。还涉及一种用于制备由聚合的形状记忆材料构成的层系统的方法。本发明的第一方面是，提供一种具有三重形状记忆效应的聚合物网络。该聚合物网络包含：A) 由星形聚合物构成的第一晶相转换链段；以及B) 由线性聚合物或星形聚合物构成的第二晶相转换链段。



1. 一种具有三重形状记忆效应的聚合物网络, 包含
 - A) 由基于聚十五酸内酯 (PPDL 链段) 的星形聚合物构成的第一晶相转换链段; 以及
 - B) 由基于聚 (ϵ - 己内酯) (PCL 链段) 或聚四氢呋喃 (PTHF 链段) 的线性聚合物或星形聚合物构成的第二晶相转换链段。
2. 按照权利要求 1 所述的聚合物网络, 其中所述两个晶相转换链段的熔点处于 0°C 至 100°C 的范围内。
3. 按照权利要求 1 所述的聚合物网络, 其中所述第一晶相转换链段的平均分子量处于 500 至 50000g/mol 的范围内。
4. 按照权利要求 1 所述的聚合物网络, 其中所述第二晶相转换链段的平均分子量处于 500 至 50000g/mol 的范围内。
5. 按照权利要求 1 所述的聚合物网络, 其中单独的转换链段的部分占所述聚合物网络中的晶相转换链段的总重量的 20% 至 80%。
6. 一种具有三重形状记忆效应的聚合物网络进行形状设计的方法, 该聚合物网络包括由基于聚十五酸内酯 (PPDL 链段) 的星形聚合物构成的第一晶相转换链段和由基于聚 (ϵ - 己内酯) (PCL 链段) 或聚四氢呋喃 (PTHF 链段) 的线性聚合物或星形聚合物构成的第二晶相转换链段, 该方法包括以下步骤:
 - 通过
 - a) 单步方法;
 - b) 低温伸展;
 - c) 加热与低温伸展的组合
 - 来对所述聚合物网络的至少两种不同的形状进行形状设计。
7. 按照权利要求 6 所述的方法, 其中根据所述单步方法进行所述形状设计, 其中所述聚合物网络被加热到超过所述晶相转换链段的两个熔点 $T_{m,1}$ 和 $T_{m,2}$ 的 T_{high} , 变形, 随后冷却到低于 $T_{m,1}$ 的温度, 其中, $T_{m,1} < T_{m,2}$ 。
8. 按照权利要求 6 所述的方法, 其中根据所述低温伸展进行所述形状设计, 其中所述聚合物网络在低于所述晶相转换链段的两个熔点 $T_{m,1}$ 和 $T_{m,2}$ 的温度 T_{low} 时变形。
9. 按照权利要求 6 所述的方法, 其中根据所述加热与低温伸展的组合进行所述形状设计, 其中所述聚合物网络在位于所述晶相转换链段的两个熔点 $T_{m,1}$ 和 $T_{m,2}$ 之间温度 T_{mid} 下变形。

具有三重形状记忆效应的聚合物网络及其形状设计方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有三重形状记忆效应的聚合物网络及其形状设计方法。本发明还涉及一种用于制备由聚合的形状记忆材料构成的层系统的方法。

背景技术

[0002] 与在文献中概括描述的双重形状记忆聚合物（其中可以通过物理的相互作用及通过共价键来实现形成网络）相比，三重形状记忆聚合物至今仅描述为基于共价接合的键的网络 [Beilin, I. et al., Polymer triple-shape materials, PNAS (2006), 103 (48), S. 18043–18047]。这种三重形状记忆聚合物由至少一种共价的交联点和至少两种转换链段 (Schaltsegmente) 构成。与双重形状记忆聚合物网络相似，三重形状记忆聚合物网络可以包含由聚 (ϵ -己内酯)、聚醚、聚醚尿烷、聚酰亚胺、聚醚氨酯、聚 (甲基) 丙烯酸酯、聚氨酯、聚乙烯化合物、聚苯乙烯、聚甲醛或聚 (对二氧环己酮) 构成的其它链段。通过引入可水解的集团（例如乙交酯，丙交酯，聚酸酐或聚原酸酯）可以实现可生物降解的三重形状记忆聚合物 [Lendlein, A. & Langer, R. :Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. Science, 2002. 296 (5573) :S. 1673–1676, Lendlein, A. & Kelch, S. :Degradable, Multifunctional Polymer Biomaterials with Shape-memory. Materials Science Forum, 2005. 492–493 :p. 219–224]。

[0003] 可实现三重形状记忆效应的聚合物网络可以构造为 AB- 网络，其中两个链段用于弹性或用作侧链网络，在该侧链网络中在网联点之间的段主要用于弹性。前者可以例如通过聚 (ϵ -己内酯) 二甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸环己酯的聚合来实现 (MACL)。侧链网络可以通过聚 (ϵ -己内酯) 二甲基丙烯酸酯与聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯 (Polyethylene glycol Monomethyl ether Methacrylate) 的聚合来实现 (CLEG)。在图 1 中以图形示出了两种已知的网络结构；其中 (1) 表示 PCHMA 段，(2) 表示 PCL 段，(3) 表示 PEG 侧链以及 (4) 表示网联点。

[0004] 对于形状设计，必须将样本的区段设置为暂时形状。对于形状设计例如可以应用以下方法：

[0005] • 暂时将温度升高超过转换温度 T_{switch} ，其中随后发生变形，

[0006] • 暂时加入软化剂，使得环境温度超过 T_{switch} ，其中随后发生变形并除去软化剂。

[0007] 因此，部件的不同区段的形状设计必须对于部件的各区段单独地进行，其中对此需注意的是，一个区段的形状设计并不中断另一区段的形状设计。形状设计与转换温度相关地进行。实际上也就是说，首先以最高的 T_{switch} 对区段进行形状设计，随后连续降低温度并在此后对其它区段进行形状设计。此外，也可以对单独的区段使用不同的形状设计方法。

[0008] 为了实现部件的两种形状变化，将部件放入导热的介质中并随后顺序地升高介质温度，直至完成第一形状变化。一旦介质温度继续升高，则实现部件的另一形状变化。

[0009] 已经详细描述了三重形状记忆聚合物（亦或 Triple-Shape-Polymer）的原理。其中，已知的链段一方面基于聚乙二醇 (PEG) 和聚 (ϵ -己内酯) (PCL) 的链段的组合，另一

方面基于 PCL 和甲基丙烯酸环己酯 (CHMA) 的组合。用于应用三重形状记忆效应的转换温度在第一种情况下为 40 和 70°C，在第二种情况下为 70 和 130°C。在这两种情况下，可以仅通过空气的导热来实现由前述种类物质构成的部件的形状变化的激发，因此持续时间很长 (40 至 80 分钟)。水是一种很好的热载体，但无法用于这两个聚合物系统，因为在 PEG/PCL 系统的情况下由于 PEG 的亲水性而导致网络的膨胀 (Quellung)。其中，晶相的 PEG 区域也会膨胀并因此会中断对于三重形状记忆效应所需的物理的联网。在 PCL/CHMA 系统的情况下，水不可能在正常压力下加热到所需的 130°C 的转换温度。然而，例如在医疗领域中的大量应用需要复杂的形状变化，特别是这种部分地在特别短的时间间隔内包含形状 A → 形状 B → 形状 C 的连续顺序的形状变化。因此，其例如可能需要，从“圆形”小管变形为“椭圆形”小管并再变形回“圆形”小管。直到现在，前述的三重形状记忆聚合物在含水环境中不产生这种变形。当前可实现的形状变化可以通过可形状设计的形状来限定，样本的运动当前仅在某种程度上可行，如之前进行形状设计的这种形状变化。由此严格地限制了特别是二维或三维的运动。已知系统的另一缺陷在于，其弹性特别在低于转换温度时极小。

[0010] 因此，现有系统具有以下缺陷：

[0011] - 当前的一重形状记忆效应的使用仅能够通过热激发实现一次形状的变化。激发条件的变化，例如进一步升高温度，只要不超过在热塑性材料中导致部件熔融的 T_{perm} ，不会再对部件的形状产生影响。

[0012] - 通过引入三重形状记忆聚合物开启了一种可能，即总共实现部件的三种不同的形状。通过升高温度来实现单独形状的连续的激发，随后相应地对部件进行形状设计。然而，已知的三重形状记忆聚合物的形状设计成本很高。

[0013] - 应确保物质的弹性，即具有很大的延伸率，特别是在室温下大于 400%。然而已知的三重形状记忆聚合物的弹性明显很小。

[0014] - 已知的三重形状记忆聚合物是水敏的，因此作为特别有效的热载体的水被排除。膨胀特性及转换温度使得在水中不能发生形状变化。

[0015] 即使通过短时引入三重形状记忆聚合物的原理开启了热诱发形状记忆效应的连续控制的可能性，上述问题至今仍未得到解决。当前在三重形状记忆物质中，既不能实现室温下三重形状记忆效应的单步形状设计，也不能实现 > 400% 的较大的延伸率，还不能通过形状设计温度的选择实现触发温度 (Auslösetemperatur) 的变化。此外，至今还不可能将三重形状记忆效应可逆地设计，当前在每次形状复位后还需要重新进行形状设计。

发明内容

[0016] 由此，本发明的目的在于，解决或至少最小化一个或多个上述问题。

[0017] 本发明的第一方面在于，提供一种具有三重形状记忆效应的聚合物网络。该聚合物网络包含：

[0018] A) 由星形聚合物构成的第一晶相转换链段；以及

[0019] B) 由线性聚合物或星形聚合物构成的第二晶相转换链段。

[0020] 星形聚合物在本发明中定义为具有至少三个侧臂的聚合物，所述侧臂与中心的核接合。换句话说，术语星形聚合物表示具有一个主链和至少三个长链分支的聚合物或具有多个位于主链上的共同的支点上的长链分支的聚合物。其优选为总共具有三个或四个侧臂

的聚合物。

[0021] 两个晶相的转换链段彼此在聚合物网络中共价地连接。根据本发明的三重形状记忆物质因此由至少两个不同的大分子单体聚到一起。在此处,至少一个大分子单体必须为星形的远螯分子 (Telechelic molecule),至少三个侧臂各具有一个末端的反应基团。第二 大分子单体必须线性具有至少两个末端的反应基团,或者两个大分子单体为星形的远螯。为此,两个相必须为晶相。三重形状记忆物质可以是多相系统,其中至少两个相是晶相。

[0022] 第一晶相转换链段优选由基于聚十五酸内酯 (PPDL 链段) 的星形聚合物构成。与此无关地,但特别是与其组合地,第二晶相转换链段可以由基于聚 (ϵ -己内酯) (PCL 链段) 或聚四氢呋喃 (PTHF 链段) 的线性聚合物或星形聚合物构成。

[0023] 此外,特别是与前述特别的实施方式组合地,在聚合物网络中优选的是,两个晶相转换链段的熔点处于 0°C 至 100°C 的范围内,特别是处于室温至 100°C 的范围内。

[0024] 根据另一优选的实施方式,聚合物网络的第一晶相转换链段和 / 或第二晶相转换链段的平均分子量处于 500 至 50000g/mol 的范围内,特别是处于 1000 至 5000g/mol 的范围内。特别地,在具有 PPDL 链段、PCL 链段或 PTHF 链段的聚合物网络中,这些链段的分子量处于上述范围内。

[0025] 还优选的是,单独的转换链段 (特别是 PPDL 链段) 的部分占所有晶相转换链段的总重量的 20 至 80 重量%。特别地,PPDL 链段的部分占具有 PPDL 链段和 PCL 链段的聚合物网络的总重量的 20 至 80 重量%。

[0026] 三重形状记忆物质的制备例如可以这样实现,即基于聚十五酸内酯的星形聚合物作为第一中间产物来进行合成,该星形聚合物具有末端 (封端) 设置在侧臂上的的官能团 (这种初级阶段也可以称作具有三个或更多臂的非线性的远螯)。因此,合成三重形状记忆物质的重要的第一中间产物特别地是基于在侧臂上分别具有封端官能团的聚十五酸内酯的星形聚合物。该基于聚十五酸内酯的星形聚合物的平均分子量优选处于 500 至 50000g/mol 的范围内,特别是处于 1000 至 5000g/mol 的范围内。对于合成星形聚合物使用三种原则上的方法:(i) 将预制的臂与核接合,(ii) 由多功能的引发剂开始进行聚合以及 (iii) 两种方法的组合。

[0027] 第二中间产物使用线性聚合物或星形聚合物,其例如基于具有同样末端设置在侧臂上的官能团的聚 (ϵ -己内酯) 或聚十五酸内酯。这种第二聚合中间产物的平均分子量优选处于 500 至 50000g/mol 的范围内,特别是处于 1000 至 25000g/mol 的范围内。

[0028] 两种聚合中间产物共价地通过它们的末端官能团接合。这种接合可以直接地或借助适当的偶联剂 (例如二异氰酸酯) 来实现。这种接合可以特别地通过加聚合反应或通过光聚合来实现。官能团优选为羟基、丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。

[0029] 此外,本发明的优点在于:

[0030] a. 基于 PPDL 的网络具有三重形状记忆功能,其可在室温下通过低温伸展 (kaltes Verstrecken) 进行形状设计。

[0031] b. 通过将水用作热载体开启了用于三重形状记忆聚合物的一种可能,即对于形状变化所需的温度可以比使用空气作为热载体快得多地达到。

[0032] c. 通过选择其临界温度低于水的沸点且不溶于水的第二转换链段,实现了通过水进行热传递的可能性。

[0033] d. 在根据本发明的聚合物网络中，永久形状已经在聚合期间形成。因此，特别地同时通过甲基丙烯酸酯基的聚合和羟基与二异氰酸酯的缩聚来实现网络形成。

[0034] 聚合可以同时通过热诱发和光化学来实现。特别地，光化学的聚合可得到复杂的形体，因为其不是从溶液得到的。

[0035] e. 基于 PPDL 的网络与当前描述的三重形状记忆网络相比弹性明显更大，并且还不会在水中溶解或膨胀。

[0036] f. 拉伸固定比例 (Dehnungsfixierungsverhältnis) 和拉伸复位比例的值大于 90%。

[0037] g. 聚合物网络的层可以不同地一维进行形状设计并且能够在共价地连接之后作为多层系统实现三维运动的填充。

[0038] h. 网络在不变的张力下表现出热引发的可逆的三重形状记忆效应。由此可以实现 100% 及更大的延伸率。只要试样处于张力下，则这种三重形状记忆效应可以无限再次形状设计地再次形成。

[0039] 通过使用星形 PPDL 低聚物构建了一种网络结构，它的机械特性通过选择转换温度在弹性、低温可伸展形和触发温度的选择方面大幅超越当前的系统。在当前的形状记忆网络中，PPDL 始终用作硬链段。这 PPDL 链段作为转换链段的第一用途。此外，两个晶相主链链段用于其中的第一三重形状记忆网络结构用于网络的总体弹性。多层系统的结构使得形状变化的可能性大幅扩展，由此显著扩展了聚合物的应用范围。

[0040] 由同样的三重形状记忆聚合物制成的部件可以通过升高水性环境的环境温度随着时间的延迟而有针对性地转换。此外，在具有一晶相链段和一玻璃相链段的三重形状网络的单步形状设计中，观察到在一些时间之后形状设计的复位。具有两个晶相链段的三重形状记忆网络（其中两个晶相用于总体弹性）不具有这种不期望的复位。

[0041] 具有多个转换链段的三重形状记忆网络的使用可以实现在一个聚合物中两个彼此接续的形状转变。

[0042] 本发明的其它方面在于：

[0043] A) 用于合成网络的新内容

[0044] 1. 网络由两种不同的星形远螯构建，或者

[0045] 2. 由一星形远螯和一线性远螯实现网络的构建。

[0046] B) PPDL 链段用于网络

[0047] 1. PPDL 在水中不溶解

[0048] 2. PPDL 的熔点低于 100°C。

[0049] C) 基于 PPDL 的形状记忆系统具有高弹性

[0050] 1. 基于 PPDL 的形状记忆系统能够通过低温伸展实现形状设计，

[0051] 2. 基于 PPDL 的形状记忆系统能够在张力下在结晶时实现显著的延伸率增加。

[0052] D) PDL 和 PPDL 链段共价地连接

[0053] 1. 网络结构使得可以在很大的温度范围上（室温至 $T_m, PPDL$ ）引入温度形状记忆效应。

[0054] 基于由聚十五酸内酯 (PPDL) 构成的星形链段的聚合物网络可以执行更多的形状变化步骤。其特征在于以下方面：

[0055] (1) 室温 (RT) 下的高弹性,

[0056] (2) 在环境温度 ($T < T_{m,PCL}$) 下可以通过低温伸展对三重形状记忆效应进行形状设计,

[0057] (3) 形状设计可以作为单步形状设计来实现。

[0058] 其可以是能够实现用于两个转换面之一的温度形状记忆效应的组分。通过样本的多层结构可以实现复杂的三维形状变化。此外,其可以是在预伸展之后于不变的张力下表现出可逆的三重形状记忆效应的组分。

[0059] 本发明的另一方面在于,提供一种用于对前述组分的具有三重形状记忆效应的聚合物网络进行形状设计的方法。该形状设计方法包括以下步骤:

[0060] 通过

[0061] a) 两步方法;

[0062] b) 单步方法;

[0063] c) 低温伸展;

[0064] d) 加热与低温伸展的组合;或

[0065] e) 通过伸展进行预处理

[0066] 来对聚合物网络的至少两种不同的形状进行形状设计。

[0067] 可以根据两步方法进行形状设计,其中聚合物网络被加热到超过晶相转换链段的两个熔点 $T_{m,1}$ 和 $T_{m,2}$ 的 T_{high} ($T_{m,1} < T_{m,2}$),变形,冷却到低于 $T_{m,2}$ 的温度,再次变形,随后冷却到低于 $T_{m,1}$ 的温度。

[0068] 还可以根据单步方法进行所述形状设计,其中聚合物网络被加热到超过晶相转换链段的两个熔点 $T_{m,1}$ 和 $T_{m,2}$ 的 T_{high} ($T_{m,1} < T_{m,2}$),变形,随后冷却到低于 $T_{m,1}$ 的温度。在加热到 T_{high} 时实现复位。首先在 $T_{sw,1}$ 时和在继续加热到 $T_{sw,2}$ 时实现复位。

[0069] 可以根据低温伸展进行形状设计,其中聚合物网络在低于晶相转换链段的两个熔点 $T_{m,1}$ 和 $T_{m,2}$ 的温度 T_{low} ($T_{low} < T_{m,1} < T_{m,2}$) 时变形。在加热到 T_{high} 时实现复位。首先在 $T_{sw,1}$ 时和在继续加热到 $T_{sw,2}$ 时实现复位。

[0070] 然而,也可以根据加热与低温伸展的组合进行形状设计,其中聚合物网络在位于晶相转换链段的两个熔点 $T_{m,1}$ 和 $T_{m,2}$ 之间温度 T_{mid} ($T_{m,1} < T_{mid} < T_{m,2}$) 下变形。在加热到 T_{high} 时实现复位。首先在 $T_{sw,1}$ 时和在继续加热到 $T_{sw,2}$ 时实现复位。

[0071] 最后,可以根据预处理通过在 T_{high} 时的伸展进行形状设计。如果在伸展后张力仍保持不变,则在冷却至 T_{low} 时通过膨胀逐级地实现两个形状,其特征在于两个结晶温度 $T_{c,2}$ 和 $T_{c,1}$ ($T_{high} > T_{c,2} > T_{c,1} > T_{low}$),由此实现在三个形状之间的可逆转换。在加热到 T_{high} 时于保持不变的张力下实现复位。首先在 $T_{sw,1}$ 时和在继续加热到 $T_{sw,2}$ 时实现复位。可以在不变的张力下任意重复通过冷却和加热所进行的形状之间的转换,而无需其它形状设计步骤。

[0072] 可以在张力下或通过没有张力的加热超过两个 T_{sw} 来实现复位。这特别地可以在水中进行。本发明的另一方面设计一种用于使具有三重形状记忆效应的形状设计的聚合物网络复位的方法,包括步骤:在作为热载体的水中对形状设计的聚合物网络进行热处理。

[0073] 通过选择形状设计温度,对于在两个晶相的熔融范围内的形状记忆转变过程可以一致地确定转换温度。

[0074] 聚合物网络的多个层优选彼此连接。在此处,层的形状设计可以相同或者在量、方向或形状设计温度上不同。因此,在多层物质中在不同的 T_{switch} 时在值和方向上产生张力梯度,这导致复杂的形状变化。

[0075] 如果在广度或方向上进行不同形状设计的三重形状记忆聚合物的薄层共价地彼此连接,所述多层的样本在形状记忆效应激活时可能十分复杂地运动。

[0076] 为了实现复杂的三维形状变化,只需要对聚合物层进行一维的形状设计步骤,其随后根据计算的机构连接。由此可以实现多种形状,其形状设计对于大量样本而已十分困难或者不可能。可能的形状通过三重形状记忆物质再次扩展。

[0077] 如果通过与之前形状设计的层连接来在一个或多个层中保持足够的张力,则复杂的三维形状变化是完全或部分可逆的。

[0078] 因此,本发明的另一方面涉及一种用于制备由聚合的形状记忆物质构成的层系统,包括以下步骤:

[0079] a) 提供至少两个由聚合的形状记忆物质构成的层;以及

[0080] b) 通过反应性的连接来形成由至少两个层构成的层系统,其中两个层的区别在于它们的形状设计、形状或成分。

[0081] 提供的层可以是平面的或具有三维构型的。层可以具有不同的层厚度。层还可以由具有集成的形状记忆聚合物纤维的聚合物基体构成。层还可以具有不同的形状设计程度,特别是伸展程度,和/或不同的形状设计定向。最后,层可以以单向或多向的方式进行形状设计。

[0082] 通过其它的、在从属权利要求中描述的特征给出了本发明的优选的设计。

附图说明

[0083] 以下通过根据附图的实施例描述本发明。在附图中:

[0084] 图1为已知的聚合物网络结构,即(a)MACL网络和(b)CLEG网络;

[0085] 图2A为根据本发明的系统的网络结构及其根据第一实施方式的视图;

[0086] 图2B为根据本发明的系统的网络结构及其根据第二实施方式的视图;

[0087] 图3至图5为由聚合的形状记忆物质构成的层系统的不同变型;以及

[0088] 图6为网络的可逆的形状记忆特性,图6a:在0.6Mpa的张力下的T-PPDL(4)-PCL(8,50);图6b:在1Mpa的张力下的T-PPDL(3)-PCL(8,50)。

具体实施方式

[0089] 通过 ϵ -己内酯或十五酸内酯与三官能团或四官能团的引发剂的开环聚合来实现具有PCL侧臂或PPDL侧臂的羟基远鳌星形聚合物的合成。这种合成能够以与如下原理相似地实现:Arvanitoyannis, I., et al.: Novel Star-Shaped Polylactide with Glycerol Using Stannous Octoate or Tetraphenyl Tin as Catalyst 1. Synthesis, Characterization and Study of Their Biodegradability, Polymer, 1995, 36(15), S. 2947-2956。然而,相对于参照文献,PPDL的开环聚合执行14至21天。以相似的方式也可以合成具有PTHF侧臂的羟基远鳌的星形聚合物。

[0090] 在图2A和图2B中示出了例如由星形远鳌分子构成的聚合物网络。

[0091] 羟基远鳌的低聚 (ϵ -己内酯)PCL(x)-OH 的合成

[0092] 在搅拌下, 将 97mL 的 ϵ -己内酯、0.68g 的季戊四醇和 280mg 的二丁基氧化锡 (DBTO) 在氮气气氛下在 130°C 下放入 Schlenk 烧瓶进行反应。在 7h 的聚合时间之后将反应化合物冷却到室温。低聚物以约六倍的体积过量溶解在二氯甲烷中。反应产物通过溶液在强搅拌下以约十倍体积过量缓慢滴入己烷相 (Hexanfraktion) 而沉淀。用己烷相清洗沉淀物并在 25°C 下在真空 (约 1mbar) 中干燥至重量恒定。

[0093] 借助 OH 值测定、GPC、¹H-NMR 和 DSC 来分析摩尔质量和官能团及热力学性质。OH 值测定给出 $M_n = 22700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。DSC 测量给出熔点为 54.5 °C, $\Delta H 76.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。得到的 M_n 约为 20000g/mol 的低聚 (ϵ -己内酯) 以下称为 PCL(20)-OH。

[0094] 与 PCL(20)-OH 相似地, 通过 ϵ -己内酯的开环聚合来实现 M_n 为 4000g · mol⁻¹ 的羟基远鳌的低聚 (ϵ -己内酯)PCL(4)-OH 和 M_n 为 8000g · mol⁻¹ 的羟基远鳌的低聚 (ϵ -己内酯)PCL(8)-OH 的合成。PCL(8)-OH 可以以名称 CAPA4801 商业获得。

[0095] 羟基远鳌的低聚十五酸内酯 PPDL(y)-OH 的合成

[0096] 在搅拌下, 将 112.5g 的十五酸内酯、3375g 的 1,1,1-三羟甲基-乙烷 (必要时还有其它的三官能团或四官能团的引发剂) 和 105mg 的 DBTO 在氮气气氛下在 130°C 下放入 Schlenk 烧瓶进行反应。在 14 至 21 天的聚合时间之后将反应混合物冷却到室温。低聚物以约六倍的体积过量溶解在二氯甲烷中。反应产物通过溶液在强搅拌下以约十倍体积过量缓慢滴入己烷相而沉淀。用己烷相清洗沉淀物并在 50°C 下在真空 (约 1mbar) 中干燥至重量恒定。

[0097] 借助 OH 值测定、GPC、¹H-NMR 和 DSC 来分析摩尔质量和官能团及热力学性质。OH 值测定显示 $M_n = 22.700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过 DSC 测定两个熔点为 49.8 °C 和 84.8 °C, $\Delta H 109.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。得到的 M_n 约为 4000g/mol 的低聚十五酸内酯以下称为 PPDL(4)-OH。

[0098] 与 PPDL(4)-OH 相似地来实现 M_n 为 3000g · mol⁻¹ 的羟基远鳌的低聚十五酸内酯 PPDL(3)-OH 和 M_n 为 2000g · mol⁻¹ 的羟基远鳌的低聚十五酸内酯 PPDL(2)-OH 的合成。

[0099] 合成低聚 (ϵ -己内酯) 四甲基丙烯酸酯 PCL(x)-IEMA

[0100] 在 Ar 下将 50.0g 的 PCL(20)-OH、1.6ml 的 IEMA 和 6.5 μl 的二正丁基二月桂酸锡 (IV) 溶解在 250ml 的二氯甲烷中, 并在室温下搅拌 5 天。反应产物通过溶液在强搅拌下以约十倍体积过量缓慢滴入己烷相而沉淀。用己烷相清洗沉淀物并在室温下在真空 (约 1mbar) 中干燥至重量恒定。通过 ¹H-NMR 显示, 在 PCL(20)-OH 中的 OH 基团已经完全被 IEMA 取代。得到的低聚 (ϵ -己内酯) 四甲基丙烯酸酯以下称为 PCL(20)-IEMA。

[0101] 与 PCL(20)-IEMA 相似地来实现 M_n 为 4000g · mol⁻¹ 的羟基远鳌的低聚 (ϵ -己内酯) 四甲基丙烯酸酯 PCL(4)-IEMA 和 M_n 为 8000g · mol⁻¹ 的低聚 (ϵ -己内酯) 四甲基丙烯酸酯 PCL(8)-IEMA 的合成。

[0102] 合成低聚 (十五酸内酯) 三甲基丙烯酸酯 PPDL(y)-IEMA

[0103] 在 Ar 下将 50.0g 的 PPDL(4)-OH、6.1ml 的 IEMA 和 25.4 μl 的二正丁基二月桂酸锡 (IV) 溶解在 250ml 的二氯甲烷中, 并在室温下搅拌 5 天。反应产物通过溶液在强搅拌下以约十倍体积过量缓慢滴入己烷相而沉淀。用己烷相清洗沉淀物并在室温下在真空 (约 1mbar) 中干燥至重量恒定。通过 ¹H-NMR 显示, 在 PPDL(4)-OH 中的 OH 基团已经完全被 IEMA 取代。得到的低聚 (十五酸内酯) 三甲基丙烯酸酯以下称为 PPDL(4)-IEMA。

[0104] 根据缩聚方法 A) 合成网络

[0105] 制得的星形聚合物 PCL(x)-OH 和 PPDL(y)-OH 以适当的混合比例溶解在二氯甲烷中，并且添加作为交联剂的 1,6- 二异氰酸根合 -2,2,4- 三甲基己烷和 1,6- 二异氰酸根合 -2,4,4- 三甲基己烷。已经证明，作为用于三重形状记忆聚合物的适当的混合比例，混合物具有 25-75 重量% 的 PPDL(y)-OH。

[0106] 羟基远螯的低聚物在氮气下以约十倍质量过量溶解在干燥的二氯甲烷中。在搅拌下将二异氰酸酯加入该溶液中。在此处，二异氰酸酯的量对应于为 1.05 至 1.00 的异氰酸酯对于羟基的摩尔比例。表 1 中的计算是基于通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱图确定的聚合产物 (PPDL(4)-OH 或 PCL(20)-OH) 例如的羟基官能度的平均值。反应混合物在室温下搅拌 5 分钟并加入 PTFE 壳体中。在应用内径约为 100mm 的壳体时加入约 20mL 的溶液。在 60°C 下通过溶液连续输入氮气流，以在膜形成期间小心地使溶剂蒸发。随后在真空下 (约 100mbar) 将膜在 80°C 下加热 4 天。只要没有其它说明，加聚合反应的粗产物在氯仿中膨胀，其中确定胶含量和膨胀度，在 80°C 下在真空中 (1mbar) 干燥至重量恒定。在表 1 中填入低聚物和二异氰酸酯的称重及网络的胶含量。

[0107] 表 1 的内容用于表示根据缩聚方法 A) 由 PCL(4)-OH、PCL(8)-OH、PCL(20)-OH、PPDL(2)-OH、PPDL(3)-OH、PPDL(4)-OH 和 TMDI 构成的网络 (以字首 T 开头)；网络名称：PPDL(x)-PCL(y, z) 是由以下星形聚合物构成的聚合物网络： M_n 约为 $x \cdot 1000\text{g/mol}$ 的三臂 PPDL 和 M_n 约为 $y \cdot 1000\text{g/mol}$ 的四臂 PCL 及 z 质量% 的部分。

[0108]

名称	PPDL(y)-OH (g)	PCL(20)-OH (g)	PCL(8)-OH (g)	PCL(4)-OH (g)	TMDI (ml)	RPPDL (重量%)	含量 (重量%)	氯仿中的膨 胀度 (重量%)
T-PPDL(4)	1.50	-	-	-	0.070	100	91	1420
T-PPDL(4)-PCL (20,75)	0.75	2.25	-	-	0.106	25	85	2220
T-PPDL(4)-PCL (20,60)	1.2	1.8	-	-	0.113	40	85	1980
T-PPDL(4)-PCL (20,50)	1.5	1.5	-	-	0.118	50	88	1750
T-PPDL(4)-PCL (20,40)	1.8	1.2	-	-	0.122	60	85	1960
T-PPDL(4)-PCL (20,25)	2.25	0.75	-	-	0.141	75	92	1440
T-PPDL(4)-PC L(8,75)	0.75	-	2.25	-	0.148	25	98	830
T-PPDL(4)-PC L(8,60)	1.2	-	1.8	-	0.146	40	97	970
T-PPDL(4)-PC L(8,50)	1.5	-	1.5	-	0.145	50	95	1240
T-PPDL(4)-PC L(8,40)	1.8	-	1.2	-	0.144	60	92	1820
T-PPDL(4)-PC L(8,25)	2.25	-	0.75	-	0.143	75	92	1310
T-PPDL(4)-PC L(4,75)	0.75	-	-	2.25	0.26	25	97	1100
T-PPDL(4)-PC L(4,60)	1.2	-	-	1.8	0.236	40	93	1350
T-PPDL(4)-PC L(4,50)	1.5	-	-	1.5	0.22	50	94	1360
T-PPDL(4)-PC L(4,40)	1.8	-	-	1.2	0.204	60	92	1280

[0109]

T-PPDL(4)-PC L(4,25)	2.25	-	-	0.75	0.18	75	94	1220
T-PPDL(3)-PCL (20,75)	0.75	2.25	-	-	0.106	25	85	2080
T-PPDL(3)-PCL (20,50)	1.5	1.5	-	-	0.186	50	84	1940
T-PPDL(3)-PCL (20,25)	2.25	0.75	-	-	0.250	75	90	1250
T-PPDL(3)-PCL (8,75)	0.75	-	2.25	-	0.200	25	98	800
T-PPDL(3)-PCL (8,50)	1.5	-	1.5	-	0.238	50	97	790
T-PPDL(3)-PCL (8,25)	2.25	-	0.75	-	0.275	75	98	800
T-PPDL(3)-PCL (4,75)	0.75	-	-	2.25	0.302	25	95	1050
T-PPDL(3)-PCL (4,50)	1.5	-	-	1.5	0.306	50	96	880
T-PPDL(3)-PCL (4,25)	2.25	-	-	0.75	0.309	75	97	830
T-PPDL(2)-PCL (20,75)	0.75	2.25	-	-	0.138	25	90	1620
T-PPDL(2)-PCL (20,50)	1.5	1.5	-	-	0.215	50	88	1710
T-PPDL(2)-PCL (20,25)	2.25	0.75	-	-	0.293	75	95	1170
T-PPDL(2)-PCL (8,75)	0.75	-	2.25	-	0.214	25	98	800
T-PPDL(2)-PCL (8,50)	1.5	-	1.5	-	0.66	50	98	820
T-PPDL(2)-PCL (8,25)	2.25	-	0.75	-	0.318	75	97	920
T-PPDL(2)-PCL (4,75)	0.75	-	-	2.25	0.317	25	96	1040
T-PPDL(2)-PCL (4,50)	1.5	-	-	1.5	0.334	50	96	1030
T-PPDL(2)-PCL (4,25)	2.25	-	-	0.75	0.352	75	93	1100

[0110] 根据聚合方法 B) 合成网络

[0111] 将制得的羟基远螯星形聚合物 PCL(x)-IEMA 或 PPDL(y)-IEMA 熔融、进行混合并加入热力学自由基引发剂 (AIBN, BPO)。在此处已经证明,对于三重形状记忆聚合物混合物具有 25–75 重量% 的 PPDL 是有利的。作为替代,聚合也可以光化学地实行。为此,将功能化的低聚物熔融、加入 1mol% 的光引发剂、进行混合并通过用 Hg 灯照射来进行光聚合。

[0112] 表 2 的内容用于表示根据聚合方法 B) 由 PCL(20)-IEMA 和 PPDL(4)-IEMA 构成的网络 (以字首 P 开头)。

[0113]

名称	PPDL(4)-IEMA (g)	PCL(8)-IEMA (g)	PCL(20)-IEMA (g)	RPPDL (重量%)	胶含量 (重量%)	在氯仿中的膨胀度 (重量%)
P-PPDL(4)-PCL(20, 75)	0.75		2.25	25	87	840
P-PPDL(4)-PCL(20, 60)	1.20	-	1.80	40	58	1660
P-PPDL(4)-PCL(20, 50)	1.50	-	1.50	50	71	1050
P-PPDL(4)-PCL(20, 40)	1.80	-	1.20	60	54	1420
P-PPDL(4)-PCL(20, 25)	2.25	-	0.75	75	78	1000
P-PPDL(4)-PCL(20, 12)	2.625	-	0.375	88	87	650
P-PPDL(4)-PCL(8, 75)	0.75	2.25	-	25	88	620
P-PPDL(4)-PCL(8, 60)	1.20	1.8	-	40	70	900
P-PPDL(4)-PCL(8, 50)	1.50	1.5	-	50	87	590
P-PPDL(4)-PCL(8, 40)	1.80	1.2	-	60	65	980
P-PPDL(4)-PCL(8, 25)	2.25	0.75	-	75	77	850

[0114] 聚合物网络的热力学特性

[0115] 由 M_n 为 $4000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $8000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $20000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 PPDL 和 PCL 构成的网络在 DSC 检测中在 -100°C 至 100°C 的温度范围内具有两个熔融范围。因此，其可以视为半晶相系统。表 3 示出了聚合物网络的热力学特性。两个熔融范围可以用作两个用于三重形状记忆效应的 T_{trans} 。

[0116] 表 3 根据缩聚方法 A) 的聚合物网络的热力学特性

[0117]

名称	RPPDL [重量 %]	T_g [$^\circ\text{C}$]	T_{m1} [$^\circ\text{C}$]	T_{m2} [$^\circ\text{C}$]	$\Delta H_1^{\text{b)}$ [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]	$\Delta H_{\text{PCL}}^{\text{c)}$ [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]	$\Delta H_2^{\text{b)}$ [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]	$\Delta H_{\text{PPDL}}^{\text{c)}$ [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]
T-PPDL(4)	100	n.d.	-	79.4	-	-	99.4	99.4
T-PPDL(4)-PCL(20,75)	25	n.d.	55.1	74.8	56.0	74.7	20.5	82.0
T-PPDL(4)-PCL(20,60)	40	n.d.	54.3	76.9	40.6	67.7	30.7	76.8
T-PPDL(4)-PCL(20,50)	50	n.d.	52.6	77.1	29.4	58.8	40.2	80.4
T-PPDL(4)-PCL(20,40)	60	n.d.	53.5	79.1	32.8	82.0	53.3	88.8
T-PPDL(4)-PCL(20,25)	75	n.d.	52.0	78.6	18.8	75.2	64.0	85.3
T-PPDL(4)-PCL(8,75)	25	-54.6	36.9	72.5	39.0	52.0	21.3	85.2
T-PPDL(4)-PCL(8,60)	40	-55.2	38.6	74.2	33.9	56.5	29.9	74.8
T-PPDL(4)-PCL(8,50)	50	n.d.	39.9	77.5	30.4	60.8	44.0	88.0
T-PPDL(4)-PCL(8,40)	60	n.d.	42.3	79.1	25.4	63.5	51.9	86.5
T-PPDL(4)-PCL(8,25)	75	n.d.	42.8	79.5	17.6	70.4	71.1	94.8

[0118]

T-PPDL(4)-PCL(4,75)	25	-47.8	31.0	71.7	34.0	45.3	19.2	76.8
T-PPDL(4)-PCL(4,60)	40	n.d.	34.5	77.1	33.7	56.2	34.7	86.8
T-PPDL(4)-PCL(4,50)	50	n.d.	33.1	75.1	24.0	48.0	46.2	92.4
T-PPDL(4)-PCL(4,40)	60	n.d.	31.9	75.3	18.3	45.3	55.8	93.0
T-PPDL(4)-PCL(4,25)	75	n.d.	n.d.	78.7	n.d.	n.d.	66.4	88.5
T-PPDL(3)-PCL(20,75)	25	-57.5	56.4	71.6	53.9	71.9	15.1	60.4
T-PPDL(3)-PCL(20,50)	50	n.d.	54.0	73.4	40.6	81.2	36.8	73.6
T-PPDL(3)-PCL(20,25)	75	n.d.	53.9	74.6	30.2	120.8	53.4	71.2
T-PPDL(3)-PCL(8,75)	25	-53.0	36.2	65.5	38.8	51.1	14.0	56.0
T-PPDL(3)-PCL(8,50)	50	n.d.	32.7	61.6	28.6	57.2	39.4	78.8
T-PPDL(3)-PCL(8,25)	75	n.d.	32.8	73.4	14.6	58.4	59.9	79.9
T-PPDL(3)-PCL(4,75)	25	-46.4	29.8	67.3	36.8	49.1	16.9	67.6
T-PPDL(3)-PCL(4,50)	50	n.d.	27.1	72.0	24.6	49.2	40.5	81.0
T-PPDL(3)-PCL(4,25)	75	n.d.	n.d.	68.7	-	-	70.6	70.6
T-PPDL(2)-PCL(20,75)	25	n.d.	55.0	n.d.	66.1	66.1	-	-
T-PPDL(2)-PCL(20,50)	50	n.d.	54.2	64.5	49.8	99.6	22.8	45.6
T-PPDL(2)-PCL(20,25)	75	n.d.	n.d.	61.6	-	-	67.4	67.4
T-PPDL(2)-PCL(8,75)	25	-51.4	35.0	53.7	45.2	60.3	6.3	25.2
T-PPDL(2)-PCL(8,50)	50	n.d.	31.3	54.0	30.4	60.8	23.6	47.2
T-PPDL(2)-PCL(8,25)	75	n.d.	n.d.	58.4	-	-	63.0	63.0
T-PPDL(2)-PCL(4,75)	25	-45.2	27.7	52.8	40.6	54.1	11.1	44.4
T-PPDL(2)-PCL(4,50)	50	n.d.	28.3	57.7	18.7	37.4	27.7	55.4
T-PPDL(2)-PCL(4,25)	75	n.d.	n.d.	63.5	-	-	65.7	65.7

[0119] 表 4 根据聚合方法 B) 的聚合物网络的热力学特性

[0120]

名称	μ_{PPDL} 重量%	T_{m1} °C	T_{m2} °C	ΔH_1 J/g	ΔH_2 J/g
P-PPDL(4)-PCL(20, 75)	25	47.0	68.6	50.7	15.0
P-PPDL(4)-PCL(20, 60)	40	54.1	67.9/83.5	46.5	27.6
P-PPDL(4)-PCL(20, 50)	50	53.7	70.0/83.8	32.6	46.1
P-PPDL(4)-PCL(20, 40)	60	54.1	74.1/84.3	20.3	63.0
P-PPDL(4)-PCL(20, 25)	75	52.9	81.7	22.7	47.1
P-PPDL(4)-PCL(20, 12)	88	51.8	87.7	19.5	53.8
P-PPDL(4)-PCL(8, 75)	25	43.3	67.9	14.3	30.6
P-PPDL(4)-PCL(8, 60)	40	47.2	71.7/81.5	24.8	51.9
P-PPDL(4)-PCL(8, 50)	50	20.9	67.9	16.7	38.0
P-PPDL(4)-PCL(8, 40)	60	46.5	70.4	-	66.9
P-PPDL(4)-PCL(8, 25)	75	46.4	73.0/82.2	16.1	74.8

[0121] 聚合物网络的机械特性

[0122] 在 25°C、60°C 和 100°C 下通过拉伸试验来确定网络的机械特性。当在 25°C 下存在半晶相物质时，网络在 100°C 下处于橡胶弹性状态。对于作为形状记忆材料的应用，两个温度范围是重要的，因为它们低于 T_{trans} 时在形状设计之前和在发生的复位之前确定具有永久和暂时的形状的样品的机械特性。相反地，对于暂时形状的形状设计，超过 T_{trans} 时的机械特性是重要的。此外，通过在 60°C 下的拉伸试验可得到在选择用于第二形状的形状设计的温度下的材料的机械特性。

[0123] 在 25°C 下，通过材料的玻璃状态来确定机械特性。由 PPDL、PCL 和 TMDI 构成的网络在拉伸试验中表现出在样品收缩的情况下屈服点。

[0124] E 模型 E 的值在 134Mpa 与 430Mpa 之间。抗拉强度 σ_{max} 在延伸 ϵ_{max} 为 6% 至 16% 处于 15Mpa 至 31Mpa 的范围内。延伸率 ϵ_b 的平均值为 400% 至 1000%。

[0125] 表 5 中是检测的根据缩聚方法 A) 的网络的机械特征。

[0126] 表 5 在 25°C、60°C 和 100°C 下根据缩聚方法 A) 的聚合物网络的机械特性

[0127]

名称	μ_{PPDL} [重量%]	25 °C			60 °C			100 °C		
		E [MPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]	E [MPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]	E [MPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
T-PPDL(4)	100	370±87	20.9±2.6	523±35	102±16	9.9±1.2	690±54	0.65±0.13	1.25±0.21	561±68
T-PPDL(4)-PCL(20,75)	25	273±20	29.5±2.3	717±22	15.8±1.3	4.8±0.7	441±26	1.84±0.28	1.33±0.12	171±43
T-PPDL(4)-PCL(20,60)	40	332±24	24.6±3.9	621±86	22.4±3.3	6.8±1.4	484±38	2.16±0.30	1.80±0.20	254±45
T-PPDL(4)-PCL(20,50)	50	319±16	30.4±3.5	715±43	28.9±2.6	6.3±0.9	463±24	1.88±0.26	1.91±0.16	199±21
T-PPDL(4)-PCL(20,40)	60	272±20	28.5±4.7	692±59	23.3±4.1	12.5±2.6	588±47	2.08±0.60	1.18±0.28	117±7
T-PPDL(4)-PCL(20,25)	75	300±15	32.4±4.2	664±59	35.1±3.0	8.2±0.8	489±22	2.36±0.22	1.43±0.22	151±30
T-PPDL(4)-PCL(8,75)	25	101±16	20.3±4.0	587±49	8.0±0.7	5.0±0.8	292±48	3.75±0.35	2.12±0.31	126±20
T-PPDL(4)-PCL(8,60)	40	185±18	27.8±4.3	665±59	7.3±1.3	6.1±0.7	471±30	3.25±0.08	1.92±0.23	159±41
T-PPDL(4)-PCL(8,50)	50	207±18	23.6±2.6	764±29	12.7±2.5	7.5±0.9	616±23	2.41±0.31	1.23±0.25	103±18
T-PPDL(4)-PCL(8,40)	60	257±49	24.8±3.5	707±85	21.1±6.7	6.3±2.0	549±43	1.97±0.20	1.33±0.13	206±54
T-PPDL(4)-PCL(8,25)	75	340±33	25.8±2.5	693±46	45.8±8.4	9.1±1.1	557±62	1.79±0.12	1.22±0.18	230±52
T-PPDL(4)-PCL(4,75)	25	73±15	20.5±2.0	673±28	6.7±0.9	2.9±0.6	151±40	3.38±0.26	1.33±0.10	65±10
T-PPDL(4)-PCL(4,60)	40	179±17	27.1±2.5	714±27	16.1±5.8	3.4±0.5	228±39	2.98±0.11	1.54±0.07	103±9
T-PPDL(4)-PCL(4,50)	50	131±21	21.2±3.4	486±42	18.2±3.8	4.3±1.0	263±37	2.53±0.21	1.80±0.14	206±40
T-PPDL(4)-PCL(4,40)	60	154±10	24.9±1.9	562±32	34.1±7.0	7.5±1.9	346±40	2.23±0.12	1.33±0.16	155±30
T-PPDL(4)-PCL(4,25)	75	274±22	25.3±3.9	691±57	59.8±6.2	8.9±0.7	521±39	1.47±0.13	1.01±0.16	188±48
T-PPDL(3)-PCL(20,75)	25	305±43	25.2±3.5	691±51	2.3±0.2	2.3±0.3	457±50	0.87±0.07	0.95±0.13	286±62
T-PPDL(3)-PCL(20,50)	50	282±21	19.7±2.7	543±36	10.5±0.9	3.8±0.2	461±19	0.92±0.02	0.83±0.06	235±23
T-PPDL(3)-PCL(20,25)	75	242±23	31.2±5.0	595±53	20.7±1.9	8.4±1.3	503±39	1.79±0.10	1.20±0.10	146±22
T-PPDL(3)-PCL(8,75)	25	37±7	11.0±2.9	425±99	4.3±0.3	2.3±0.2	140±24	4.82±0.19	1.72±0.35	57±17

[0128]

T-PPDL(3)-PCL(8,50)	50	64±12	15.9±19	433±26	9.9±0.6	4.4±0.5	226±32	4.29±0.19	1.62±0.23	62±17
T-PPDL(3)-PCL(8,25)	75	97±13	23.7±2.3	437±23	3.9±0.1	5.9±0.9	260±46	3.70±0.10	1.82±0.19	92±16
T-PPDL(3)-PCL(4,75)	25	58±9	20.8±4.5	525±48	3.0±0.4	1.7±0.2	140±36	2.60±0.11	1.07±0.16	67±15
T-PPDL(3)-PCL(4,50)	50	67±10	18.6±3.5	423±57	12.9±1.5	4.6±0.7	164±43	3.40±0.12	1.47±0.11	69±9
T-PPDL(3)-PCL(4,25)	75	84±11	23.4±6.9	405±47	19.7±1.3	6.1±0.4	195±11	3.75±0.11	1.67±0.38	83±30
T-PPDL(2)-PCL(20,75)	25	178±55	17.2±5.5	684±91	1.5±0.2	2.0±0.4	521±68	1.44±0.07	1.04±0.20	188±64
T-PPDL(2)-PCL(20,50)	50	206±12	24.4±3.2	784±52	4.3±0.9	3.7±0.5	614±51	1.28±0.07	0.97±0.09	207±36
T-PPDL(2)-PCL(20,25)	75	134±10	26.6±4.4	649±20	5.7±1.9	4.7±1.1	463±34	2.28±0.08	1.16±0.15	110±30
T-PPDL(2)-PCL(8,75)	25	23±4	9.7±1.4	384±49	4.0±0.1	2.0±0.4	107±35	4.74±0.29	1.36±0.36	42±20
T-PPDL(2)-PCL(8,50)	50	52±12	13.6±2.5	459±70	3.4±0.2	2.0±0.5	141±58	4.03±0.17	1.53±0.34	66±22
T-PPDL(2)-PCL(8,25)	75	76±10	24.0±6.2	605±34	3.1±0.2	2.7±0.6	270±68	3.18±0.21	1.33±0.23	71±18
T-PPDL(2)-PCL(4,75)	25	18±12	15.8±3.6	502±31	2.6±0.2	1.5±0.4	110±42	2.68±0.06	1.11±0.13	67±13
T-PPDL(2)-PCL(4,50)	50	15±3	19.1±3.1	606±23	3.1±0.3	1.9±0.2	161±21	2.84±0.05	1.07±0.19	59±18
T-PPDL(2)-PCL(4,25)	75	65±17	21.8±3.1	616±67	3.6±0.5	3.8±0.4	396±44	1.99±0.07	0.92±0.11	76±16

[0129] 表 6 根据聚合方法 B) 的聚合物网络的机械特性

[0130]

名称	μ_{PPDL} [重量%]	25 °C			60 °C			100 °C		
		E [MPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]	E [MPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]	E [MPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
P-PPDL(4)-PCL(20, 75)	25	245±5	17.2±4.4	160±84	3.7±0.4	3.8±0.6	180±25	2.03±0.39	1.41±0.51	90±20
P-PPDL(4)-PCL(20, 60)	40	270±18	9.7±0.7	4.3±0.5	6.1±0.4	1.1±0.2	70±12	1.54±0.20	0.70±0.04	60±10
P-PPDL(4)-PCL(20, 50)	50	200±10	12.8±0.8	11±1.7	10.1±6.7	1.2±0.3	30±15	1.25±0.05	0.79±0.18	80±14
P-PPDL(4)-PCL(20, 40)	60	289±34	8.0±1.0	3.3±0.6	6.8±2.9	1.0±0.1	40±39	1.58±0.56	0.60±0.37	45±22
P-PPDL(4)-PCL(20, 25)	75	273±11	11.7±0.65	28±11	26.0±2.1	2.5±2.9	30±8	2.19±0.17	1.06±0.03	65±2
P-PPDL(4)-PCL(20, 12)	88	121±4	8.2±0.4	60±11	22.8±4.8	2.7±0.4	23±10	3.62±0.64	1.24±0.68	52±15
P-PPDL(4)-PCL(8, 75)	25	121±4.2	8.3±3.7	63±11	6.69±1.68	1.5±0.8	48±14	4.46±1.12	1.43±0.55	44±2
P-PPDL(4)-PCL(8, 60)	40	181±15	8.8±1.0	25±30	9.56±6.23	1.3±0.6	20±3	2.52±0.58	0.56±0.50	30±20
P-PPDL(4)-PCL(8, 50)	50	126±30	9.9±1.6	90±24	11.7±1.02	2.6±0.4	46±12	4.69±0.29	1.53±0.58	40±13
P-PPDL(4)-PCL(8, 40)	60	241±10	7.0±1.4	4±1	21.4±4.4	1.2±0.3	9±4	1.89±0.16	0.62±0.03	42±7
P-PPDL(4)-PCL(8, 25)	75	203±25	9.4±1.1	37±38	23.9±1.2	2.0±0.2	18±4	2.2±0.3	0.45±0.24	22±13

[0131] 聚合物网络的三重形状记忆特性

[0132] 试验 A

[0133] 在两种合成方法 (A 和 B) 中, 通过联网来确定永久形状 (第一形状)。通过在 100 °C 直角地扭转一试样末端并随后冷却到 60 °C 来执行第一形状设计 (第二形状)。通过在 60 °C 直角地扭转第二试样末端并随后冷却到 0 °C 来执行第二形状设计 (第三形状)。在将如此形状设计的样本放入温度为 60 °C 的水池中时, 首先实现了具有较低 T_{switch} 的试样侧面的复位 (第二形状)。这种过程需要在样本中达到转换温度并仅持续几秒钟。另一试样侧面保持不变。在升高水池的温度或浸入 100 °C 的第二水池中时, 实现了第二试样侧面复位为整体平面的主体 (第一形状)。

[0134] 试验 B

[0135] 通过周期的热力机械拉伸试验, 例如 Beilin 等人 (参见上文) 所描述的, 来实现三重形状记忆效应的量的检测。在表 7 中填入通过张力调节的、周期的热力机械拉伸试验得到的, 由具有变化的摩尔质量的 PPDL(y) 和 PCL(x) 构成的网络的形状记忆特性。检测表

明,此物质在所有周期内的拉伸固定比例和拉伸复位比例均大于 90%。

[0136] 应用的聚合物可以是生物稳定的或可生物降解的。对于医疗应用已知的是多嵌段共聚物,其转换温度处于人体温度的范围内。

[0137] 表 7 根据缩聚方法 A 的聚合物网络的三重形状记忆特性。R_f 和 R_r 是周期 2 至 5 的平均值。转换温度时所有 5 个周期的平均值。

[0138]

名称	R _f (C→B) [%]	R _r (B→A) [%]	R _f (A→B) [%]	R _r (A→C) [%]	T _{sw1} [°C]	T _{sw2} [°C]
T-PPDL(4)-PCL(20,75)	74.5 ±1.0	99.0 ±0.1	56.2 ±1.0	96.3 ±7.0	66.0 ±0.8	85.3 ±1.1
T-PPDL(4)-PCL(20,60)	80.1 ±0.5	98.2 ±0.1	81.1 ±0.7	101.0 ±0.5	61.0 ±0.5	84.4 ±0.5
T-PPDL(4)-PCL(20,50)	72.5 ±0.8	97.6 ±0.2	80.5 ±1.0	99.0 ±1.0	61.1 ±0.3	85.4 ±0.3
T-PPDL(4)-PCL(20,40)	82.1 ±1.6	96.3 ±0.1	85.1 ±0.7	99.9 ±3.2	59.2 ±0.4	86.2 ±0.5
T-PPDL(4)-PCL(20,25)	91.5 ±0.1	91.4 ±1.0	78.8 ±0.8	98.5 ±2.2	62.1 ±0.7	85.8 ±0.5
T-PPDL(4)-PCL(8,75)	17.6 ±0.9	94.2 ±1.4	88.0 ±2.1	99.8 ±0.6	39.9 ±0.7	70.5 ±0.1
T-PPDL(4)-PCL(8,60)	64.2 ±2.8	96.2 ±0.3	88.2 ±0.9	101.1 ±1.6	48.0 ±0.4	76.3 ±0.4
T-PPDL(4)-PCL(8,50)	75.2 ±0.6	95.7 ±0.3	84.1 ±0.7	100.1 ±0.5	55.4 ±0.8	81.8 ±0.3
T-PPDL(4)-PCL(8,40)	86.6 ±0.2	91.6 ±0.2	88.3 ±2.1	99.1 ±3.8	56.5 ±0.9	83.9 ±0.4
T-PPDL(4)-PCL(8,25)	93.8 ±0.3	89.5 ±0.2	80.2 ±1.0	100.1 ±2.6	61.1 ±0.6	84.1 ±0.4

[0139]

T-PPDL(4)-PCL(4,75)	2.0 ±0.9	97.7 ±0.1	76.5 ±0.8	99.8 ±0.3	36.7 ±0.4	68.8 ±0.3
T-PPDL(4)-PCL(4,60)	75.5 ±1.3	95.2 ±0.3	81.1 ±1.5	100.5 ±1.2	48.5 ±0.5	82.1 ±1.1
T-PPDL(4)-PCL(4,50)	84.9 ±1.0	93.2 ±3.7	68.1 ±2.3	100.5 ±0.8	48.0 ±1.0	76.4 ±1.0
T-PPDL(4)-PCL(4,40)	82.0 ±0.8	92.0 ±0.3	75.6 ±4.3	99.2 ±1.0	56.3 ±0.9	75.9 ±0.1
T-PPDL(4)-PCL(4,25)	93.1 ±0.2	81.7 ±4.1	83.8 ±1.7	99.4 ±2.4	59.5 ±1.2	83.1 ±0.4

[0140] 试验 C

[0141] 为了确定三重形状记忆网络的单步形状设计特性,试样在 T_{high} 的温度下从具有延伸率 ε_c 的永久形状 C 延伸为形状 ε_A⁰,等待 7 分钟并随后以 5K • min⁻¹ 的冷却速率以张力受控的方式冷却,其中试样具有 ε_{Load}⁰ 的延伸率。10 分钟之后取消对试样的作用,这导致 ε_A 的延伸率或形状 A。随后如 Bellin 等人描述的完成试样的复位。

$$[0142] R_f(N) = \frac{\varepsilon_A(N) - \varepsilon_C(N-1)}{\varepsilon_{Load}(N) - \varepsilon_C(N-1)} \quad (1)$$

$$[0143] R_r(N) = \frac{\varepsilon_A(N) - \varepsilon_C(N)}{\varepsilon_A(N) - \varepsilon_C(N-1)} \quad (2)$$

[0144] 图 8 根据的缩聚方法 A 的聚合物网络在单步形状设计后的形状记忆特性

	名称	R _f [%]	R _r [%]	T _{sw1} [°C]	T _{sw2} [°C]
[0145]	T-PPDL(4)-PCL(20,60)	97.2 ±0.4	98.8 ±0.8	60.6 ±0.1	80.2 ±0.6
	T-PPDL(4)-PCL(8,60)	98.2 ±0.2	98.2 ±0.9	49.8 ±0.2	75.4 ±0.4
	T-PPDL(4)-PCL(4,50)	95.8 ±0.3	99.3 ±0.2	46.5 ±0.8	78.3 ±0.3

[0146] 试验 D

[0147] 为了确定在低温伸展时的三重形状记忆特性, 试样在 T_{low} 的温度下从具有延伸率 ε_c 的永久形状 C 延伸为形状 ε⁰_A, 在张力下保持 5 分钟并随后取消对试样的作用, 其中试样具有 ε_A 的延伸率或形状 A。随后如 Bellin 等人描述的完成试样的复位。重复四次周期, 如在试验 C 中所述的确定在周期 N 中的拉伸固定比例 R_f 和拉伸复位比例 R_r。

[0148] 图 9 根据缩聚方法 A 的聚合物网络在低温伸展后的形状记忆特性

	名称	R _f [%]	R _r [%]	T _{sw1} [°C]	T _{sw2} [°C]
[0149]	T-PPDL(4)-PCL(20,75)	78.8 ±0.2	99.8 ±0.3	62.1 ±0.1	83.5 ±0.5
	T-PPDL(4)-PCL(20,50)	76.9 ±0.3	99.9 ±1.1	60.3 ±0.3	75.8 ±0.5
	T-PPDL(4)-T-PCL(8,50)	72.2 ±0.3	99.7 ±0.2	56.1 ±0.6	82.6 ±0.4
	PPDL(4)-PCL(4,50)	64.8 ±0.3	97.7 ±0.5	47.8 ±0.6	81.5 ±0.3

[0150] 试验 E

[0151] 为了确定形状记忆特性进行四次周期的热烈机械试验。为此, 试样在 T_{prog} 的温度下从具有延伸率 ε_c 的永久形状 C 延伸为形状 ε⁰_A (100% 或 150%), 在张力下保持 5 分钟并随后以 5K • min⁻¹ 的冷却速率以张力受控的方式冷却, 其中试样具有 ε⁰_{Aload} 的延伸率。10 分钟之后取消对试样的作用, 这导致 ε_A 的延伸率或形状 A。通过以 1K • min⁻¹ 的加热速率加热至 T_{high} = 115°C 来实现复位。为了消除试样之前的热史 (thermische Geschichte), 在第一周期选择 T_{prog} = 90°C。在随后的三个周期内选择 T_{prog} 为 30、60 和 90°C。如在试验 C 中所述的确定转换温度。

[0152] 表 10 根据缩聚方法 A 的聚合物网络的温度记忆特性

[0153]

名称	T _{prog} = 30 °C			T _{prog} = 60 °C			T _{prog} = 90 °C		
	R _f [%]	R _r [%]	T _{sw} [°C]	R _f [%]	R _r [%]	T _{sw} [°C]	R _f [%]	R _r [%]	T _{sw} [°C]
T-PPDL(4)-PCL(8,25)	81.9	98.1	29.2	93.4	96.9	59.0	98.6	99.6	78.4
T-PPDL(4)-PCL(4,40)	81.6	100.2	28.6	91.4	97.3	59.3	97.4	99.9	75.0
T-PPDL(4)-PCL(4,25)	81.1	97.6	29.1	92.0	101.8	59.0	98.4	101.0	81.1

[0154] 试验 F

[0155] 为了确定在不变的张力下可逆的三重形状记忆特性, 试样在 T_{high} 的温度下从具有张力 σ_c 的永久形状 C 延伸为形状 ε⁰_A。等待 10 分钟并在不变的张力 σ_c 下以 0.1 至

$2K \cdot min^{-1}$ 的冷却速率冷却至 T_{low} , 这导致试样两级膨胀至具有延伸率 ϵ_B 和 ϵ_A 的形状 B 和 A。在 T_{low} 下 10 分钟之后, 以 $1K/min$ 的加热速率加热至 T_{high} , 其中逐级地回复形状 B 和 C。
 [0156] 表 11 在不变的张力下根据缩聚方法 A 的聚合物网络的可逆的三重形状记忆特性
 [0157]

网络-ID	σ_c [MPa]	$T_{sw}(C \rightarrow B)$ [°C]	$T_{sw}(B \rightarrow A)$ [°C]	$T_{sw}(A \rightarrow B)$ [°C]	$T_{sw}(B \rightarrow C)$ [°C]	$\Delta\epsilon_{rel}(A \rightarrow B)$ [%]	$\Delta\epsilon_{rel}(B \rightarrow C)$ [%]
T-PPDL(4)-PCL(8,50)	0.6	69.4	37.3	45.3	78.5	9	91
T-PPDL(3)-PCL(8,50)	1.0	60.5	32.6	43.2	75.7	22	78

[0158] 多层材料的制备

[0159] 根据聚合方法 B 制备的聚合物网络合成为多个厚度为 $0.5mm$ 的层。单独的聚合物层根据试验 B 进行形状设计。可以在很宽的范围内选择这种单向伸展的程度。在示范试验中将两个层彼此连接, 其中, 一个层可预拉伸 20%。然而, 层的形状设计方向可以在连接后相对于彼此偏离。氰基丙烯酸酯化学品用于进行连接, 以实现层的固定且持久的连接。

[0160] 复合材料的期望的机械性能可以借助计算机模型研究来计算。这种模型研究给出用于形状设计和用于堆叠层的细节, 以实现材料的确定的行政变化。

[0161] 图 3 示出了由三重形状记忆聚合物构成的层系统。图 4 以 3D 构型示出了单独的层, 其可以更平面地形状设计并且与其它平面的或更加平面地形状设计的层构成层系统。图 5 示出了由在面 X 上堆叠的层构成的层系统, 其一方面以任意的角度被分层地切割并可以堆叠成新的层系统。图 6 示出了网络的可逆的形状记忆特性, 图 6a :在 $0.6Mpa$ 的张力下的 T-PPDL(4)-PCL(8,50) ;图 6b :在 $1Mpa$ 的张力下的 T-PPDL(3)-PCL(8,50)。

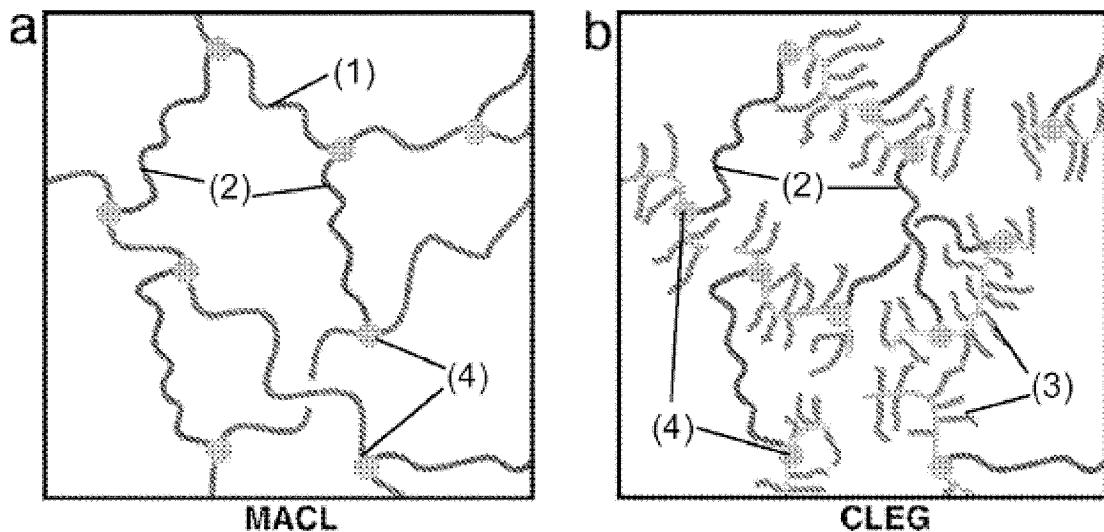


图 1

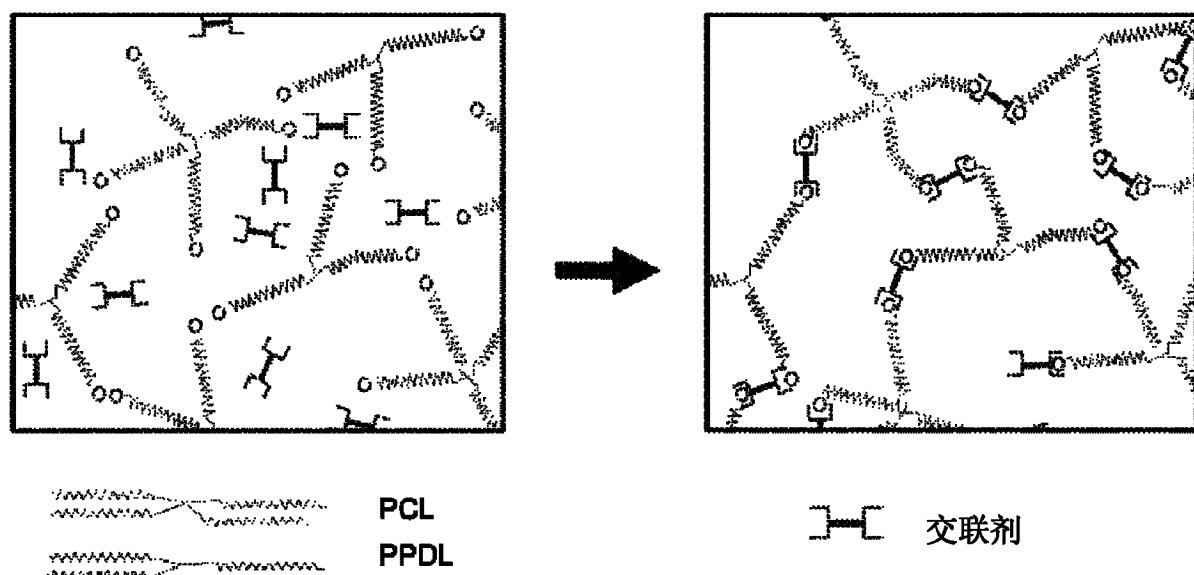


图 2A

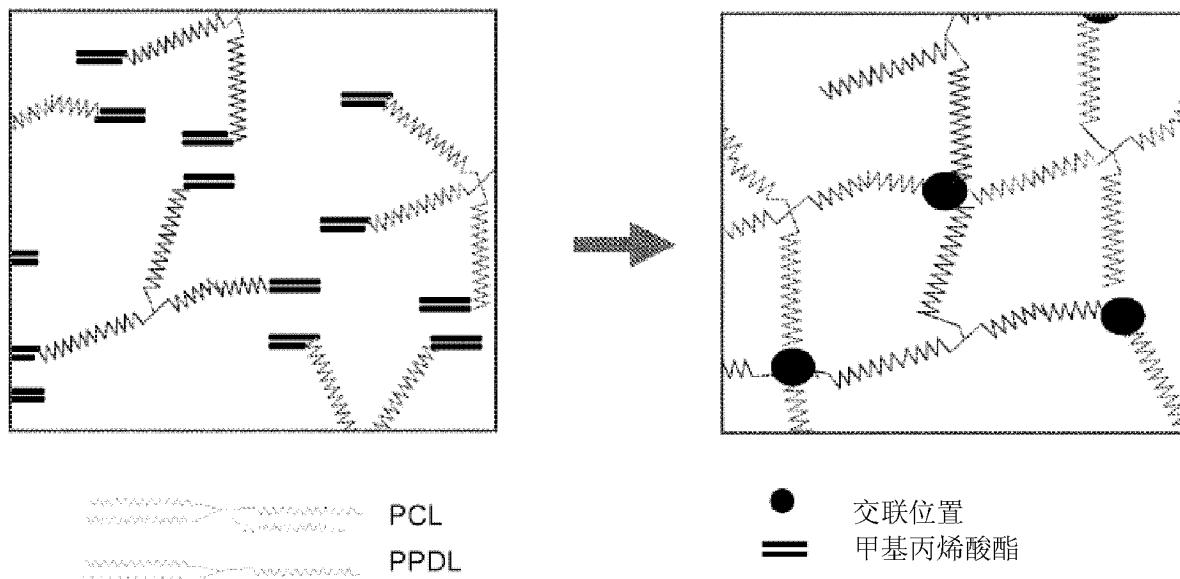


图 2B

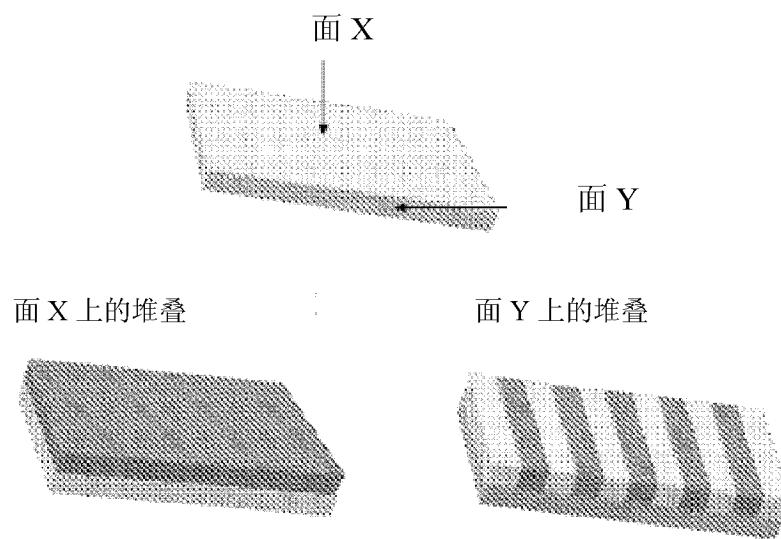


图 3



图 4

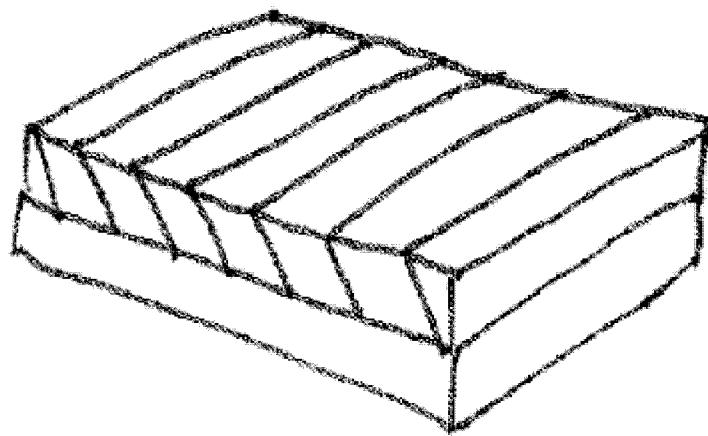


图 5

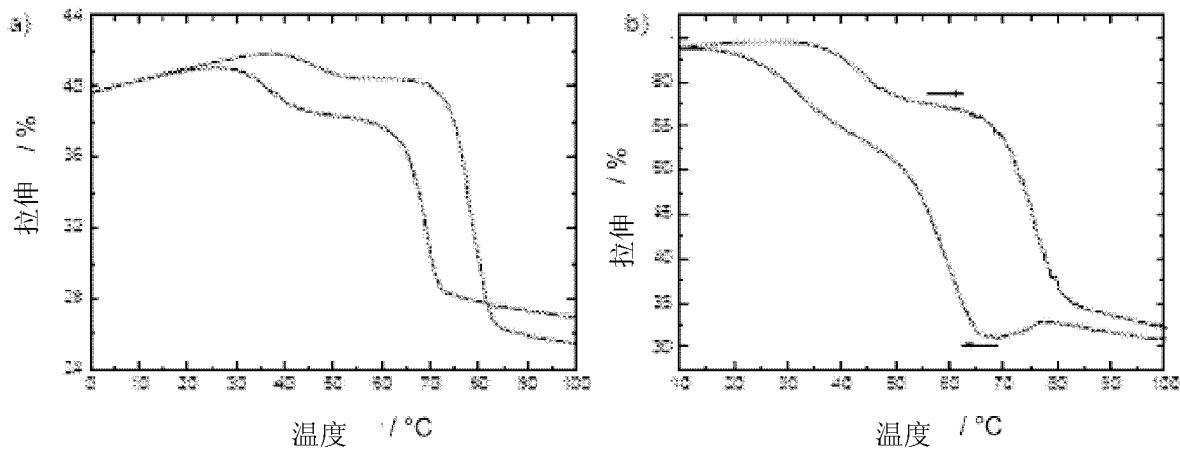


图 6