



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101443383 B

(45) 授权公告日 2011. 04. 20

(21) 申请号 200780017493. 8

(22) 申请日 2007. 05. 04

(30) 优先权数据

102006023365. 4 2006. 05. 15 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 11. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/054328 2007. 05. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02007/131893 DE 2007. 11. 22

(73) 专利权人 GKSS 研究中心盖斯特赫赫特有限公司

地址 德国盖斯特赫赫特

(72) 发明人 冯亚凯 斯特芬·克尔希

安德烈亚斯·伦德林

(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.

C08G 69/44 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2005/059003 A1, 2005. 06. 30, 说明书第 5 页第 31 行 - 第 13 页第 18 行, 实施例 1-9.

US 6388043 B1, 2002. 05. 14, 说明书第 4 栏第 49 行 - 第 17 栏第 61 行, 实施例 1-2.

EP 1642921 A1, 2006. 04. 05, 说明书第 [0024] 段 - 第 [0086] 段.

CN 1771294 A, 2006. 05. 10, 说明书第 4 页第 7 行 - 第 12 页第 1 行, 实施例.

CN 1563132 A, 2005. 01. 12, 说明书第 1 页倒数第 2 行 - 第 6 页第 2 行, 实施例 1-3.

审查员 李蔚慰

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

(54) 发明名称

具有形状记忆性能的多嵌段共聚物

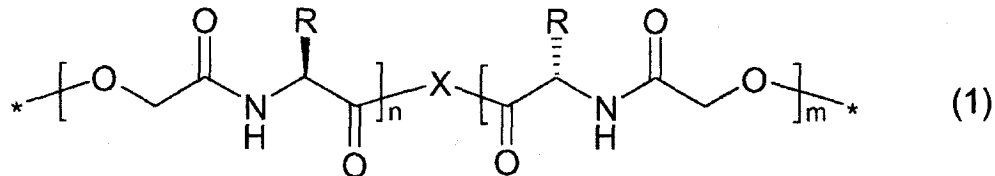
(57) 摘要

本发明涉及一种具有形状记忆性能的多嵌段共聚物和该多嵌段共聚物的合成前驱体。该多嵌段共聚物包括:(i) 平均分子量在 1000 至 20000 克/摩尔范围的聚缩酚酸肽链段;以及(ii) 平均分子量在 1000 至 10000 克/摩尔范围的聚 ε-己内酯链段。

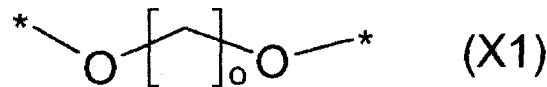
1. 一种具有形状记忆性能的多嵌段共聚物，包括：

- (i) 平均分子量在 1000 至 20000 克 / 摩尔范围的聚缩酚酸肽链段；
- (ii) 平均分子量在 1000 至 10000 克 / 摩尔范围的聚  $\epsilon$ -己内酯链段。

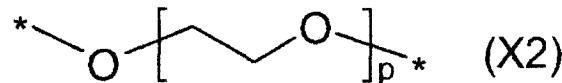
2. 根据权利要求 1 所述的多嵌段共聚物，其特征在于，具有分子式 (1) 中的聚缩酚酸肽链段：



其中 X 是选自下列组中的桥接链：



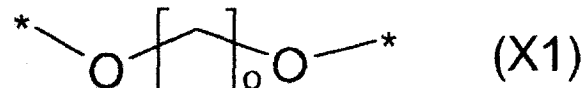
和



其中  $o = 2 \sim 20$  和  $p = 1 \sim 10$ ；

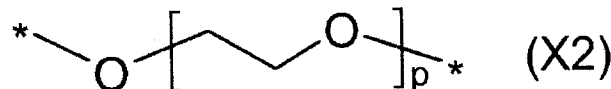
R 是选自 H 或有支链或无支链的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基中的一个基团，其中 n 和 m 设定为使得聚缩酚酸肽链段的平均分子量在 1000 至 20000 克 / 摩尔的范围内。

3. 根据权利要求 2 所述的多嵌段共聚物，其特征在于，X 为：



其中  $o = 8$ 。

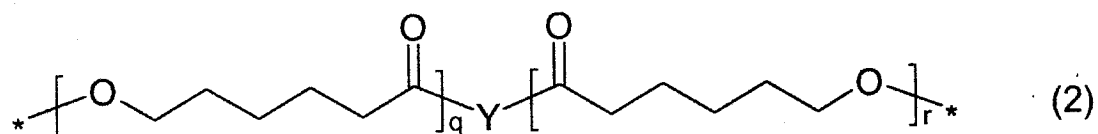
4. 根据权利要求 2 所述的多嵌段共聚物，其特征在于，X 为：



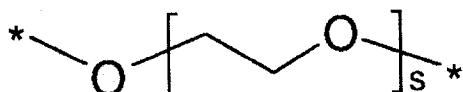
其中  $p = 1$ 。

5. 根据权利要求 2 至 4 任一项所述的多嵌段共聚物，其特征在于，R 是 H、甲基、1-甲基乙基、2-甲基丙基或 1-甲基丙基。

6. 根据权利要求 5 所述的多嵌段共聚物，其特征在于，具有分子式 (2) 的聚  $\epsilon$ -己内酯链段：



其中 Y 是：

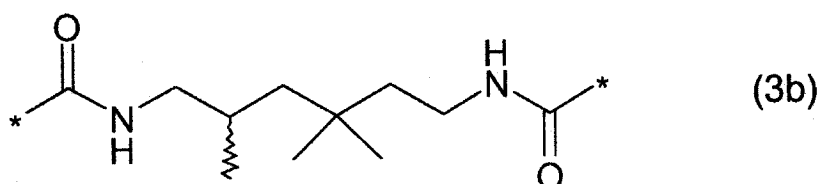
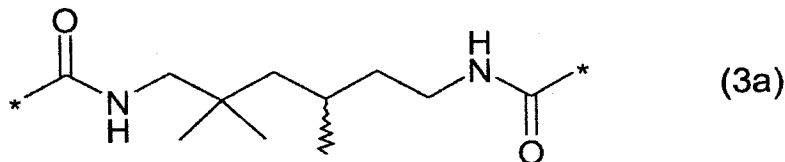


其中  $s = 1 \sim 10$  ; 以及

$q$  和  $r$  设定为使聚  $\epsilon$ -己内酯链段的平均分子量在 1000 至 10000 克 / 摩尔范围内。

7. 根据权利要求 6 所述的多嵌段共聚物, 其中  $s = 2$ 。

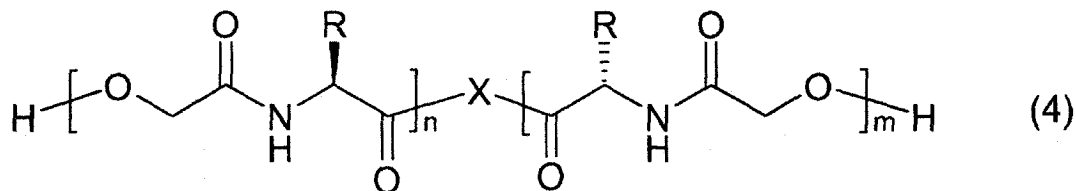
8. 根据权利要求 7 所述的多嵌段共聚物, 其特征在于, 所述多嵌段共聚物中的聚缩酚酸肽链段和聚  $\epsilon$ -己内酯链段通过具有分子式 (3a) 和 / 或 (3b) 的桥接链偶联:



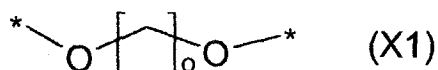
9. 根据权利要求 8 所述的多嵌段共聚物, 其特征在于, 所述聚缩酚酸肽链段与聚  $\epsilon$ -己内酯链段的重量比在 1 : 1 至 1 : 10 范围内。

10. 根据权利要求 9 所述的多嵌段共聚物, 其特征在于, 所述多嵌段共聚物的平均分子量在 10000 至 100000 克 / 摩尔范围内。

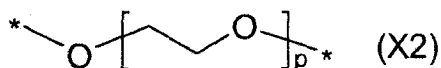
11. 一种具有分子式 (4) 的聚缩酚酸肽:



其中 X 是选自下列组中的桥接链:



和



其中  $o = 2 \sim 20$  及  $p = 1 \sim 10$

R 是选自 H 或有支链或无支链的  $C_1$ - $C_{10}$  烷基中的一个基团, 其中  $n$  和  $m$  设定为使得聚缩酚酸肽的平均分子量在 1000 至 20000 克 / 摩尔的范围内。

12. 一种根据权利要求 1 至 10 任一项所述的多嵌段共聚物用作植入材料、用作有控制地释放有效成分的聚合物基材、以及用在为人体组织医学工程制作支架结构和导引性结构的材料。

## 具有形状记忆性能的多嵌段共聚物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有形状记忆性能的多嵌段共聚物及该多嵌段共聚物的合成前驱体。

### 背景技术

[0002] 形状记忆材料是在外部刺激作用下，能够改变其外部形状的材料。本发明涉及的是热敏性形状记忆塑料，又被称为形状记忆聚合物。形状记忆功能并不是聚合物特有的材料特性，而是聚合物结构和形态与制备加工和编程技术相结合而产生的直接结果。

[0003] 对于热塑性弹性体，当它在特定的温度区域内稳定在变形状态，即实现形态记忆功能。要做到这一点，例如，可将链段作为分子开关来实现。为实现开关功能的一个可能性就是链段中的热转换温度 ( $T_{\text{转}}$ ) 在应用领域所需的温度区域内。当温度高于开关链段的热转换温度时，链段变柔软，聚合物即可发生弹性形变。在温度冷却到  $T_{\text{转}}$  以下，临时形状得以固定。当聚合物在温度上升时则会重新回复到形变前的形状。

[0004] 生物医学领域是形状记忆聚合物的一个重要应用领域。近 30 年来，人工合成的可降解植入材料在各类不同的治疗领域中均取得了重要进展。这类可降解植入材料包括：聚羧基酸，例如聚羧基乙酸或 L-乳酸和羧基乙酸的共聚脂。将可降解形状记忆聚合物应用于可降解植入材料的重要性正在日益提高，在微创医学中它具有极大的应用潜力。例如人们可将这类可降解医用植入体以压缩的形态（临时形态）通过极小的创口植入人体，其已存储的相关应用形态得以在人体体温下恢复成形。在经过一定时间之后，植入体可自行降解，从而避免了将其取出的二次手术。

[0005] 正是在这种应用领域中，形状记忆材料及其可降解产品的毒性作用风险显得十分重要，这类可降解产品必须具有生物相容性。

[0006] 在此背景下，具有 46°C 至 64°C 之间的熔化温度的聚  $\epsilon$ -己内酯二醇，以及玻璃化转变温度为 35°C 至 50°C 之间的羧基乙酸非晶态共聚脂，都可视为适合于可降解形状记忆聚合物的开关链段。已知的开关链段的平均分子量  $M_w$  在 500 至 10000 之间，它的热转变温度在室温和体温之间的范围内，这将有利于其在生物医学上的应用。

[0007] 具有生物相容性，同时又具有生物降解性的多嵌段形状记忆性共聚物可以从聚对二氧环己酮的可结晶硬链段和从非晶态的开关链段如可结晶的聚  $\epsilon$ -己内酯链段获得。热塑弹性体可通过两种不同的具有双官能团交联体（如二异氰酸酯、二酸二氯化物或碳酰氯）与大二醇共凝结而成。为了得到所需的机械特性，主要在于分子量  $M_w$  要达到 100000 克/摩尔的范围。此聚合物系统的分子参数是分子量、微结构（序列）、大二醇的共聚单体比率及多嵌段共聚物内的硬链段含量。

[0008] 尽管在这一研究领域已经取得了上述进展，但人们依然在生物医学应用中广泛探寻一种能够在人体内水性降解、且降解物无任何毒性、并且在生物医学上为了预定目的而具有良好特性的形状记忆聚合物，例如开关温度在 30°C 至 60°C 之间及高达 200°C 的加工温度。

[0009] 因此, 本发明的目的在于提供一种新型的可生物降解的形状记忆材料, 其与现有的材料相比较, 具有更优或至少等同的特性。

### 发明内容

[0010] 根据本发明的一个方面, 如权利要求 1 的具有形状记忆性能的多嵌段共聚物能够实现上述目的。根据本发明, 该多嵌段共聚物包括:

[0011] (i) 平均分子量在 1000 至 20000 克 / 摩尔范围的聚缩酚酸肽链段;

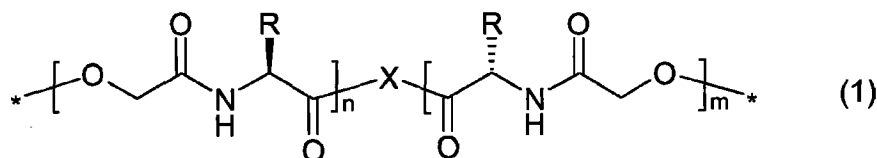
[0012] (ii) 平均分子量在 1000 至 10000 克 / 摩尔范围的聚  $\epsilon$ -己内酯链段。

[0013] 根据本发明, 该线性多嵌段共聚物的突出特点是具有一个可水性降解的聚缩酚酸肽链段, 其可降解物, 即氨基酸和羟基酸具有良好的生物相容性。在水性降解过程中产生的氨基酸可充当酸 / 碱缓冲剂, 即缓冲水性降解过程中产生的羟基酸里的酸性。这一机理可对伤口的治愈过程产生良性影响, 因为酸性降解物的释放通常增强发生的炎症反应。另外, 在水性降解过程中在含聚缩酚酸肽嵌段的聚合物中形成的阳离子表面电荷可用于调节创口的愈合过程。聚缩酚酸肽链段可以作为是多嵌段形状记忆共聚物中的硬链段和 / 或开关链段。作为开关链段, 由聚缩酚酸肽链段所定性的非晶态部分的玻璃化转变温度 (一般在 40°C 至 60°C 的温度范围内) 可以看作是转变温度。如果以亮氨酸和乙内酯为基础的嵌段形成硬链段时, 多嵌段共聚物中聚缩酚酸肽链段与聚  $\epsilon$ -己内酯链段的组合形成了具有形状记忆特性的可水性降解的热塑弹性材料, 其转变温度在 30°C 至 90°C 的范围内, 其加工温度可高达 200°C。从而使硬链段和开关链段均获得了水性降解的特性。

[0014] 本文所示出的分子量是采用凝胶渗透色谱分析法 (GPC) 所测定的, 测定过程可以借助于  $^1\text{H}$  核磁共振 (NMR) 光谱进行补充。

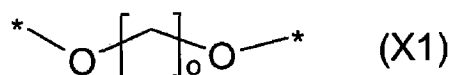
[0015] 聚缩酚酸肽链段优选为下面的分子式 (1):

[0016]



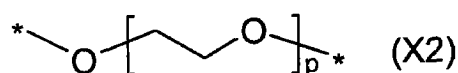
[0017] 其中 X 选自下列组中的桥接链:

[0018]



[0019] 和

[0020]

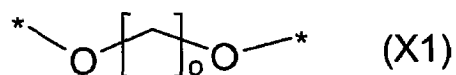


[0021] 其中  $o = 2 \sim 20$  和  $p = 1 \sim 10$ ;

[0022] R 是选自 H 或有支链或无支链的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基中的一个基团, 其中 n 和 m 设定为使得聚缩酚酸肽链段的平均分子量在 1000 至 20000 克 / 摩尔的范围内。

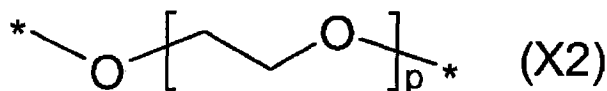
[0023] 进一步, X 优选为:

[0024]



[0025] 其中  $o = 8$  ; 或为

[0026]

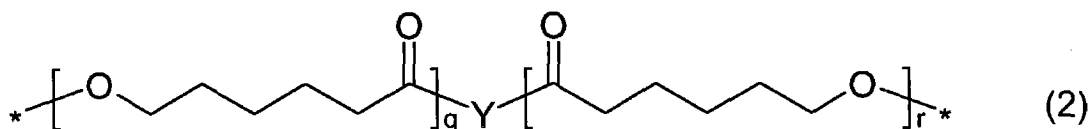


[0027] 其中  $p = 1$ 。具有上述变量的中央桥接部（起始剂）的聚缩酚酸肽链段易于合成，并在首次试验中展示出在医学工程应用领域中所具备的良好材料特性。

[0028] 另外，优选地，R 在分子式 (1) 中为 H、甲基、1-甲基乙基、2-甲基丙基或 1-甲基丙基。因而，一方面，可以把在制作聚缩酚酸肽链段的过程中将起到建桥作用的二醇作为起始剂，按照已知的合成程序完成吗啉-2, 5-二酮衍生物的开环聚合。另一方面，在聚缩酚酸肽链段内产生的单体物对应于天然氨基酸、氨基乙酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸，这样就使聚合物及其降解物具有了很高的生物相容性。

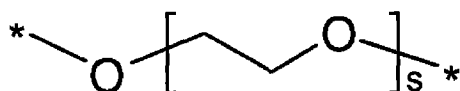
[0029] 此外，尤其在与上述的各种类型的聚缩酚酸肽链段组合时，聚  $\epsilon$ -己内酯链段可优选为分子式 (2)：

[0030]



[0031] 其中 Y 是：

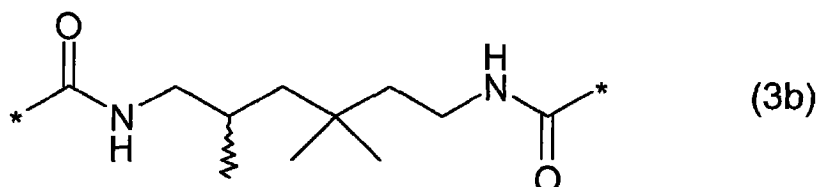
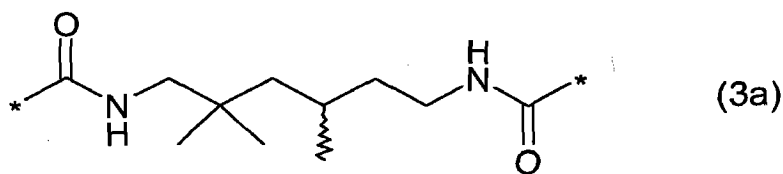
[0032]



[0033] 其中  $s = 1 \sim 10$ ；以及  $q$  和  $r$  设定为使聚脂  $\epsilon$ -己内酯链段的平均分子量在 1000 至 10000 克 / 摩尔范围内。优选地， $s = 2$ 。

[0034] 多嵌段共聚合物中的聚缩酚酸肽链段和聚脂  $\epsilon$ -己内酯链段优选通过分子式 (3a) 和 / 或 (3b) 的桥接偶联：

[0035]

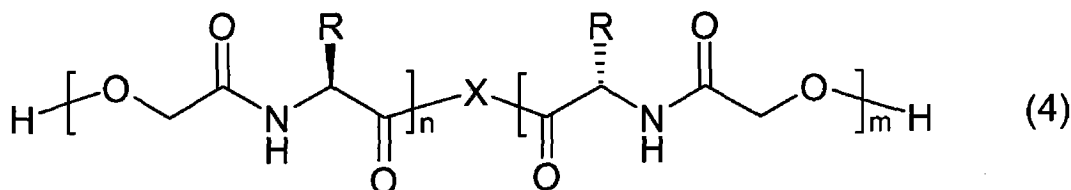


[0036] 另外，优选地，聚缩酚酸肽链段和聚  $\epsilon$ -己内酯链段的重量比在 1:1 或 1:10 的范围之内。

[0037] 最后，优选地，多嵌段共聚合物的平均分子量  $M_w$  在 10000 至 100000 克 / 摩尔的范围。

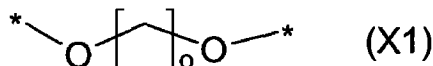
[0038] 本发明的第二个方面涉及分子式 (4) 中列出的作为合成中间体产品的聚缩酚酸肽：

[0039]



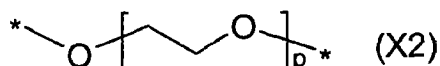
[0040] 其中 X 是选自下列组中的桥接链：

[0041]



[0042] 和

[0043]



[0044] 其中  $o = 2 \sim 20$  及  $p = 1 \sim 10$ ；

[0045] R 是从 H 或有支链或无支链的  $\text{C}_1\text{---}\text{C}_{10}$  烷基中的一个基团，其中 n 和 m 设定为使聚缩酚酸肽的平均分子量在 1000 至 20000 克/摩尔的范围之内。就本发明所涉及的聚缩酚酸肽的优选种类而言，可以参照在阐述多嵌段聚合物中已介绍过的桥接链 X1、X2 和自由基 R 的优选实施方式。

[0046] 本发明的第三个方面涉及多嵌段共聚物的应用，如上所述，它可以作为植入材料，作为用于可控制地释放有效成分（用于封装有效成分的有效成分添加剂和覆膜）的聚合物基材，亦用在为人体组织医学工程制作所需的支架结构和导引性结构（聚合物支架和异质性植入支架）的材料。

## 附图说明

[0047] 以下将通过实施例及附图对本发明作进一步的阐述。

[0048] 图 1 显示在不同温度条件下 PCL/PIBMD 多嵌段共聚物表面的原子力显微镜 (AFM) 图像。

[0049] 图 2 是一组说明多嵌段共聚物 (PCL/PIBMD) 宏观记忆效果的照片。

[0050] 图 3 显示多嵌段共聚物 (PCL/PIBMD) 周期性热力拉伸试验。

## 具体实施方式

[0051] 聚缩酚酸肽的合成

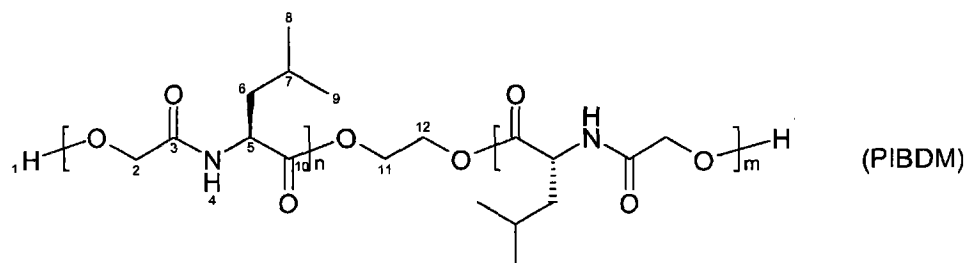
[0052] 聚缩酚酸肽是  $\alpha$ -氨基酸和  $\alpha$ -羟基酸的交替共聚物。 $\alpha$ -氨基酸（例如 L-亮氨酸，L-缬氨酸，氨基乙酸，L-赖氨酸或 L-谷氨酸）与  $\alpha$ -羟基酸（羧基乙酸，L，L-二丙交酯或 rac-二丙交酯）的各类不同的组合可转变成具有无毒和生物可降解特性的新型材料。已知的聚缩酚酸肽的合成途径即是在辛酸亚锡 ( $\text{Sn}(\text{oct})_2$ ) 作为催化剂存在时吗啉-2, 5-二酮衍生物的开环聚合作用。此外，吗啉-2, 5-二酮的酶催化开环聚合作用也有报道。另外，众所周知，通过开环聚合可以获得 3-(S)-异丙基-吗啉-2, 5-二

酮与聚环氧乙烷 (PEO) 的嵌段共聚物。

[0053] 人们可以把诸如聚 L- 丙交酯或 L, L- 二丙交酯和乙交酯的共聚物的聚  $\alpha$ - 羟基脂肪酸酯作为一种可吸收的人体植入材料, 生物可降解的缝合材料和有控制地释放有交效成分的基材。形成具有半结晶相的热塑性多嵌段共聚物的聚  $\epsilon$ - 己内酯嵌段和聚 p- 对二氧环己酮嵌段以及在半结晶型聚  $\epsilon$ - 己内酯链段基础上形成的 AB 聚合物网络已经被描述作为生物可降解的记忆聚合物 (参见: A.Lendlein 等, 美国国家科学院院刊 (Proc.Natl.Acad.Sci.), 2001 年, 98(3), 842; A, Lendlein 等, 科学杂志, 2002 年, 296(5573), 1673)。使用 2, 2, 4 和 2, 4, 4 三甲基环己烷二异氰酸酯 (TMDI) 的同分异构体混合物来偶联星型低聚物, 以合成具有形状记忆特性的生物可降解非晶态聚 [(rac- 丙交酯)-ran- 乙交酯]- 氨基甲酸酯网络 (参见: A.Lendlein 等, 应用化学杂志, 2005 年, 117, 1212)。

[0054] 聚 (3(S)- 异丁基吗啉 -2, 5- 二酮) 二醇 (PIBMD) 的合成

[0055]



[0056] 为实现聚合作用, 选用一个干燥的玻璃烧瓶和一只搅拌棒。烧瓶先被加热到 50℃, 抽真空后用干燥氮气对其进行冲刷。在烧瓶装入 31.3 克 3(S)- 异丁基吗啉 -2, 5- 二酮 (IBMD), 0.349 毫升的乙二醇和 4 毫升的 0.3 摩尔的 Sn(oct)2 溶液。烧瓶再次抽真空后, 用干燥氮气多次对其进行冲刷。反应混合物在氮气下保留并在油浴中加热至 140℃。24 小时后烧瓶从油浴取出, 冷却到室温。把产品溶解在 100 毫升的二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 再在 1 升的二乙醚中形成沉淀。将由此得到的聚合物收集起来, 在真空下及室温中干燥 24 小时以上。产率为 80%。

[0057]  $^1\text{H NMR}$  (300MHz, 二甲基亚砷 (DMSO) 为溶剂):  $\delta = 0.80-0.90\text{ppm}$  (2d, 6H,  $\text{CH}_3$ 8 和 9), 1.45-1.80ppm (m, 3H,  $\text{CH}_7$  和  $\text{CH}_2$ 6), 4.20-4.30ppm ( $\text{CH}_2$  在端部基团), 4.30-4.50ppm ( $\text{CH}_5$ ), 4.50-4.73ppm (AB 系统,  $^{\text{AB}}\text{J} = 14.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ 2, isot.), 5.49-5.55ppm (t,  $^3\text{J} = 5.8\text{Hz}$ 1H, OH1), 8.30-8.40ppm (d,  $^3\text{J} = 7.7\text{Hz}$ 1H, ZH4); 起始剂:  $\delta = 3.80-3.89\text{ppm}$  (d,  $^3\text{J} = 5.7\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2$ 11 和 12)。

[0058]  $^{13}\text{C NMR}$  (75.41MHz, 二甲基亚砷 (DMSO) 为溶剂):  $\delta = 21.1\text{ppm}$  ( $\text{CH}_3$ 8 或 9), 22.8ppm ( $\text{CH}_3$ 8 或 9), 24.1ppm ( $\text{CH}_7$ ), 40.4ppm ( $\text{CH}_2$ 6), 49.9ppm ( $\text{CH}_5$ ), 62.1 ( $\text{CH}_2$ 2), 166.6ppm ( $\text{COO}$ 10), 171.7ppm ( $\text{CONH}$ 3, syndiot.), 171.8ppm ( $\text{CONH}$ 3, isot.), 172.3 ( $\text{CONH}$ 3 端部基团); 起始剂:  $\delta = 61.2\text{ppm}$  ( $\text{CH}_2$ 11 和 12)。

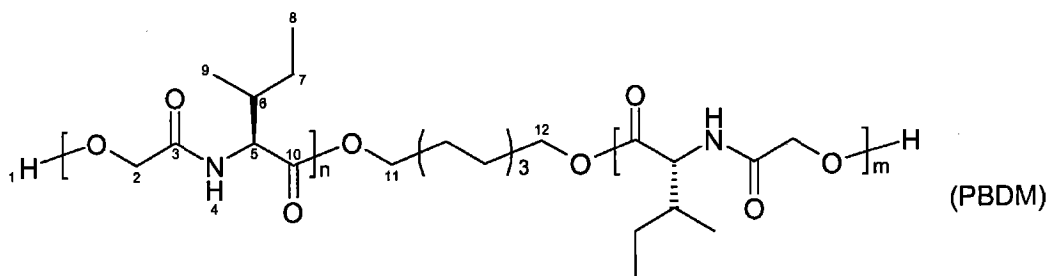
[0059]  $M_n = 6.300\text{g/mol}$  ( $^1\text{H NMR}$ ), 5.700g/mol (OH 数值测定)

[0060] 聚 (3(S)-sec- 丁基 - 吗啉 -2, 5- 二酮) 二醇 (PBMD) 的合成

[0061] 此产品的制作过程与制作 PIBMD 相类似, 但起始材料为 3(S)-sec- 丁基 - 吗啉 -2, 5- 二酮和 1, 8- 辛二醇。

[0062]



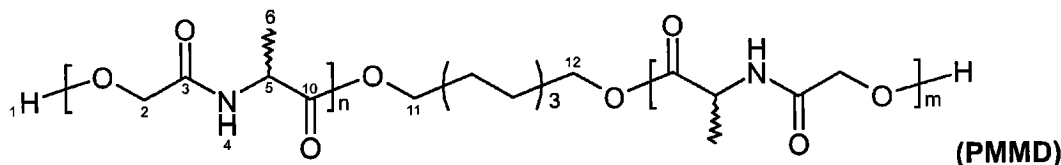


[0063]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz, 溶剂为  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 0.90-1.09\text{ppm}$  (2d, 6H,  $\text{CH}_3$ 8 和 9), 1.21-1.75ppm (m, 2H,  $\text{CH}_2$ 7), 1.96-2.04ppm (m, 1H,  $\text{CH}$ 6), 4.10-4.20ppm ( $\text{CH}_2$ 2 端部基团), 4.24-4.30ppm (m, 1H,  $\text{CH}$ 5), 4.43-4.90ppm (AB- 系统,  $^{AB}J = 14.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ 2, isot.), 7.50-7.70ppm (1H,  $\text{NH}$ 4); 起始剂:  $\delta = 4.05-4.10\text{ppm}$  (4H,  $\text{CH}_2$ 11 和 12)。

[0064] 聚(3-甲基-吗啉-2, 5-二酮)二醇 (PMMD)

[0065] 此产品制作过程与制作 PIBMD 相类似, 但起始材料为 3-甲基-吗啉-2, 5-二酮和 1, 8-辛二醇。

[0066]



[0067]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz, 溶剂为 DMSO) :  $\delta = 1.2-1.4\text{ppm}$  (d, 3H,  $\text{CH}_3$ 6), 4.3-4.4ppm (m, 1H,  $\text{CH}$ 5), 4.5-4.7ppm (m, 2H,  $\text{CH}_2$ 2), 8.3-8.5ppm (2d, 1H,  $\text{NH}$ 4); 起始剂:  $\delta = 3.8-3.9\text{ppm}$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ 11 和 12)。

[0068] 表 1 列出了选定的聚合物 PIBMD, PBMD 和 PMMD 的特性

[0069]

聚合物	产率 $n\%$	$M_{\text{OH}}^{1)}$	$M_{\text{NMR}}^{2)}$	$M_{n, \text{GPC}}^{3)}$	$D^{4)}$	$T_m^{5)}$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H^{5)}$ in $\text{J/g}$	$T_g^{5)}$ in $^{\circ}\text{C}$
PISMD	80	5700	6300	3300	2.1 9	170	20.3	43
PBMD	80	2730	1900	1800	2.7 1	80	24.3	50
PMMD	88	5600	3100	10500	1.1 6	114	24.5	62

[0070] 1) 通过 OH 数值测定的分子量。

[0071] 2) 基于  $^1\text{H}$  核磁共振 (NMR) 光谱测定的分子量。

[0072] 3) 凝胶渗透色谱法 (GPC) 分子量。

[0073] 4) 凝胶渗透色谱法 (GPC) 分子量分布。

[0074] 5) 差示扫描量热法 (DSC)。

[0075] PCL/PIBMD 多嵌段共聚物的合成

[0076] 取 24.0 克 (12 毫摩尔) 的 PCL (聚  $\epsilon$ -己内酯; 英国苏威己内酯公司出产的商品名称 CAPA2304; 平均分子量  $M_w$  为 3000 克/摩尔)、22.5 克 (4 毫摩尔) 的 PIBMD, 16 毫摩尔 TMDI, 43 微升的二丁酯锡二桂酸锡 (约为 0.1% 重量份数) 和 110 克的 N-甲基吡咯烷酮在氮气下及不断磁力搅拌下装入一只双颈圆底烧瓶, 加热至 80℃, 24 小时后, 对反应混合物进行红外光谱分析和凝胶渗透色谱分析 (GPC)。在 NCO 波段在红外光谱的 2270 $\text{cm}^{-1}$  消失之后, 加入 100 微升 TMDI, 搅拌 24 小时。随后将反应混合物用 200 毫升 1, 2-二氯乙烷和 10 倍以上的二乙醚进行沉淀。对沉淀的多嵌段共聚物进行过滤收集, 在真空状态下进行 24 小时室温干燥。产率: 90%。

[0077]  $^1\text{H NMR}$  (300MHz, 以 DMSO 为溶剂): PIBMD 嵌段:  $\delta = 0.80-0.90\text{ppm}$  (2d, 6H,  $\text{CH}_3$  8 和 9), 1.45-1.80ppm (m, 3H, CH 和  $\text{CH}_2$ ), 4.30-4.50ppm (CH), 4.50-4.73ppm (AB- 系统,  $^{\text{AB}}\text{J} = 14.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ , isot.), 8.30-8.40ppm (d,  $^3\text{J} = 7.7\text{Hz}$  1H, NH); 起始剂:  $\delta = 3.82-3.90\text{ppm}$  (d,  $^3\text{J} = 5.7\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ); PCL 嵌段:  $\delta = 1.23-1.37\text{ppm}$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46-1.71ppm (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 与 PIBMD 嵌段重叠), 2.23-2.30ppm (t,  $^3\text{J} = 7.3\text{Hz}$  2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.94-4.01ppm (t,  $^3\text{J} = 6.6\text{Hz}$  2H,  $\text{CH}_2$ ); 起始剂:  $\delta = 3.57-3.62\text{ppm}$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) 和 4.08-4.13ppm (m,  $\text{CH}_2$ ); 六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI):  $\delta = 0.76-0.93\text{ppm}$  (m,  $\text{CH}_3$ , 与 PIBMD 嵌段重叠), 1.05-1.19ppm (m,  $\text{CH}_2$  和 CH), 2.68-3.02ppm (m,  $\text{CH}_2$ )。

[0078] PCL/PMMD 多嵌段共聚物的合成

[0079] 其制作方式与 PCL/PIBMD 产品的制作方法相类似。

[0080]  $^1\text{H NMR}$  (300MHz, 溶剂为  $\text{CDCl}_3$ ): PMMD 嵌段:  $\delta = 1.3-1.4\text{ppm}$  ( $\text{CH}_3$ ), 4.3-4.4ppm (s, CH), 4.5-4.7ppm ( $\text{CH}_2$ ), 7.6-8.0ppm (NH); 起始剂:  $\delta = 3.6\text{ppm}$  ( $\text{CH}_2$ )。PCL 嵌段:  $\delta = 1.4-1.5\text{ppm}$  (m,  $\text{CH}_2$  与 PMMD 嵌段相重叠), 1.5-1.7ppm (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.2-2.40ppm (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.0-4.1ppm (2H,  $\text{CH}_2$ ); 起始剂:  $\delta = 3.6-3.7\text{ppm}$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) 和 4.2ppm (m,  $\text{CH}_2$ )。TMDI:  $\delta = 0.80-0.90\text{ppm}$  (m,  $\text{CH}_3$ ), 0.9-1.0ppm (m,  $\text{CH}_2$  和 CH), 2.8-3.2ppm (m,  $\text{CH}_2$ )。

[0081] 表 2 列出了选定的 PCL/PIBMD 和 PCL/PMMD 多嵌段共聚物的特性。

[0082]

多嵌段共聚物	聚缩酚酸肽重量%	$M_n$ , GPC <sup>1)</sup>	$D$ <sup>2)</sup>	$T_{m1}$ <sup>3)</sup> [C°]	$\Delta H_1$ <sup>4)</sup> [J/g]	$T_{m2}$ <sup>5)</sup> [C°]	$\Delta H_2$ <sup>6)</sup> [J/g]	$T_g$ <sup>7)</sup> [C°]
PCL/ PIBMD	50	62000	1.6 5	37.9	53.2	170	47.8	-60
PCL/ PMMD	50	23000	1.4 7	44	59.4	80	72	28 和 51 <sup>8)</sup>

- [0083] 1) GPC 分子量。
- [0084] 2) GPC 分子量分布。
- [0085] 3) DSC 图像中的第一峰值。
- [0086] 4) DSC 图像中第一峰值的焓。
- [0087] 5) DSC 图像中的第二峰值。
- [0088] 6) DSC 图像中第二峰值的焓。
- [0089] 7) DSC 测玻璃化转变温度，第一次循环。
- [0090] 8) DSC 测玻璃化转变温度，第二次循环。

[0091] 制作样品膜

[0092] 通过在 180°C 和 90 巴压力条件下的用压缩熔融法从多嵌段共聚物 PCL/PIBMD 中制作一块厚度为 400 微米的薄膜。这段 PCL/PIBMD 薄膜的 DSC 显示出，PIBMD 嵌段的焓极低。 PIBMD 嵌段必须具有极高的结晶性以固定薄膜的固有形状。 为了提高 PIBMD 嵌段的结晶性，可将薄膜先后在 100° C 温度下煅烧 30 分钟和在 80° C 温度下煅烧 24 小时，然后将其缓慢冷却至室温。

[0093] 可将由聚  $\epsilon$ -己内酯嵌段 (PCL 嵌段) 和 PIBMD 嵌段组建而成的多嵌段共聚物通过偶联剂 2, 2, 4- 和 2, 4, 4- 三甲基环己烷二异氰酸酯 (TMDI) 合成获得。

[0094] 把熔化温度大约为 37°C 的由 PCL 嵌段定性的相作为转换链段，把熔融温度更高的由 PIBMD 定性的结晶相作为硬链段。 通过用原子力显微镜对放置在硅树脂基底上的聚合物薄膜观察，分析多嵌段共聚物的形貌和相行为。 在室温条件下对样品膜的表面形貌进行测定，以检测多嵌段共聚物在 PCL 熔化温度以上时的表面形貌。 然后将试膜再次冷却至室温。

[0095] 图 1 中示出了在不同温度条件下 PCL/PIBMD 表面的 AFM 照片，其中 A = 室温，B = 60°C，C = 从 60°C 冷却之后的室温。 第一幅图显示的是表面形态，第二幅图显示的是相状态，第三幅图显示的是振幅。 在第二幅图中，黑暗区域代表硬链段，明亮区域代表开关链段。

[0096] PCL 嵌段可被拉伸 400 纳米。 而 PIBMD 嵌段体现在连续的相段。 对形貌和相图进行比较后可得知，相段不会对薄膜的形貌产生影响。 在冷却到室温后，PCL 相再结晶，AFM 照片与加热前的照片相似。 因而，可以看出，PCL/PIBMD 多嵌段共聚物在 PCL 相和 PIBMD 相之间产生了微相分离，这导致了在定性转换链段的 PCL 嵌段和定性硬链段的 PIBMD 嵌段之间形成一种纳米复合物。

[0097] PCL-PIBMD 的热性能

[0098] 通过 DSC 测定法对多嵌段共聚物进行热分析得知，多嵌段共聚物是半结晶性的。 PCL 二醇 3K 具有双熔融点，即 48°C 和 50°C ( $\Delta H = 60.5\text{J/g}$ )，其玻璃化转变温度大约为 -60°C。 PIBMD5K 的熔融温度大约为 170°C ( $\Delta H = 20.3\text{J/g}$ ) 其玻璃化转变温度为 43°C。 这两者在多嵌段共聚物中的熔融温度分别为：PIBMD 嵌段为 170°C，PCL 嵌段为 34°C。 结晶的 PIBMD 相阻止了 PCL 嵌段的结晶。 在第二次加热过程中，PIBMD 在大约在 101°C 时再结晶，其玻璃化转变温度为 170°C (39.4J/g)，而 PCL 相的熔融温度为 37°C (3.0J/g)。

[0099] PCL/PIBMD 多嵌段共聚物的机械特性

[0100] 多嵌段共聚物 PCL-PIBMD 的机械特性可通过对 PCL 嵌段在  $T_m$  以上温度和  $T_m$  以下温度进行拉伸试验而作出测定。表 3 中列出了此试验的结果。

[0101] 表 3

[0102]

$E^{[a]}$	$\sigma_b^{(1)}$	$\epsilon_b^{(1)}$	$E^{(2)}$	$\sigma_b^{(2)}$	$\epsilon_b^{(2)}$	$\epsilon_m$	$R_f(1)$	$R_t(1)$	$\overline{R}^{f, 2-5}$	$\overline{R}^{r, 2-5}$
[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
$72 \pm 12$	$14.5 \pm 2.1$	$420 \pm 80$	$30.4 \pm 9.0$	$2.8 \pm 0.1$	$70 \pm 11$	50	97.8	97.1	96.3	98.8

[0103] 1) 测定温度为 25℃

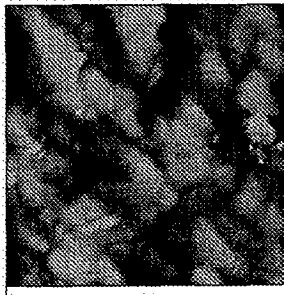
[0104] 2) 测定温度为 75℃

[0105] PCL/PIBMD 的形状记忆特性

[0106] 固有形状为螺旋缠绕带状的 PCL/PIBMD 多嵌段共聚物在高温下 ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ ) 从其固有形状转换为临时形状 (扁平型聚合物段), 形变形状在室温中被冷却固定。要重新恢复其固有形状, 样品将在转换温度  $T_{\text{转}}$  (大约为  $60^{\circ}\text{C}$ ) 条件下被加热, 使其重新回复到固有形状。附图 2 示出了 PCL-PIBMD 的宏观形状记忆效果。

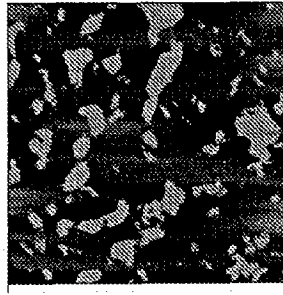
[0107] 通过循环的热机械性能试验可量化多嵌段共聚物 PCL-PIBMD 的形状记忆特性, 这里采用的最大拉伸度为  $\varepsilon_m = 50\%$ 。附图 3 示出了五次连续式热循环的检验结果。图中曲线 ( $N = 2-5$ ) 的重叠显示在第一次循环过程 ( $N = 1$ ) 后形状记忆特性体现出恒量值, 使得在循环热机械性能试验过程中明显的张弛效应或不可逆效应可以被排除。

A



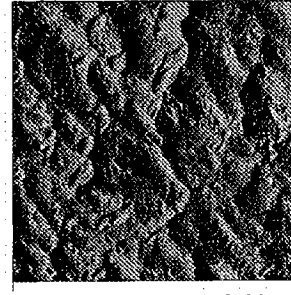
0 3.00µm  
数据类型 高度  
Z范围 50.00nm

1



0 3.00µm  
数据类型 相位  
Z范围 150.0 °

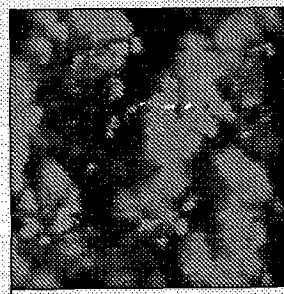
2



0 3.00µm  
数据类型 振幅  
Z范围 0.1000 √

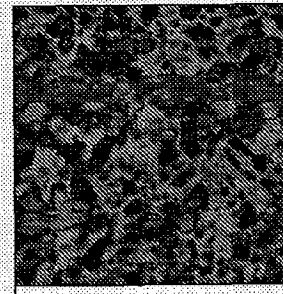
3

B



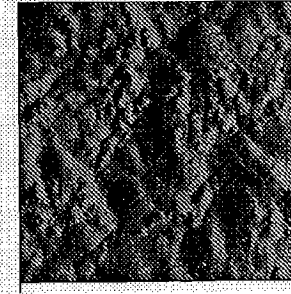
0 3.00µm  
数据类型 高度  
Z范围 50.00nm

1



0 3.00µm  
数据类型 相位  
Z范围 150.0 °

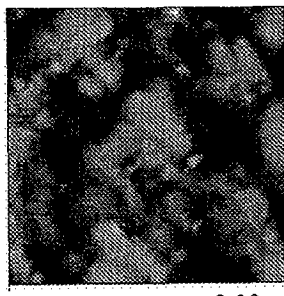
2



0 3.00µm  
数据类型 振幅  
Z范围 0.10000 √

3

C



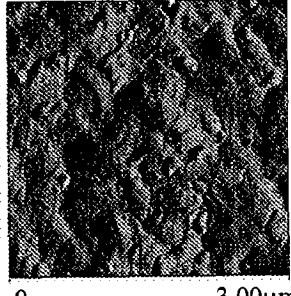
0 3.00µm  
数据类型 高度  
Z范围 50.00nm

1



0 3.00µm  
数据类型 相位  
Z范围 150.0 °

2



0 3.00µm  
数据类型 振幅  
Z范围 0.1000 √

3

图 1

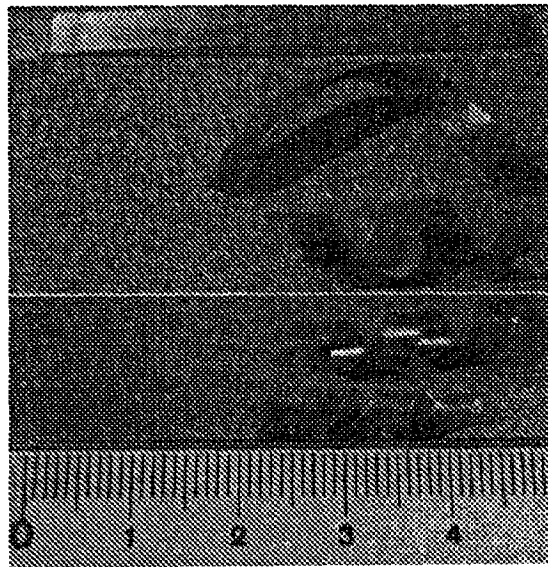


图 2

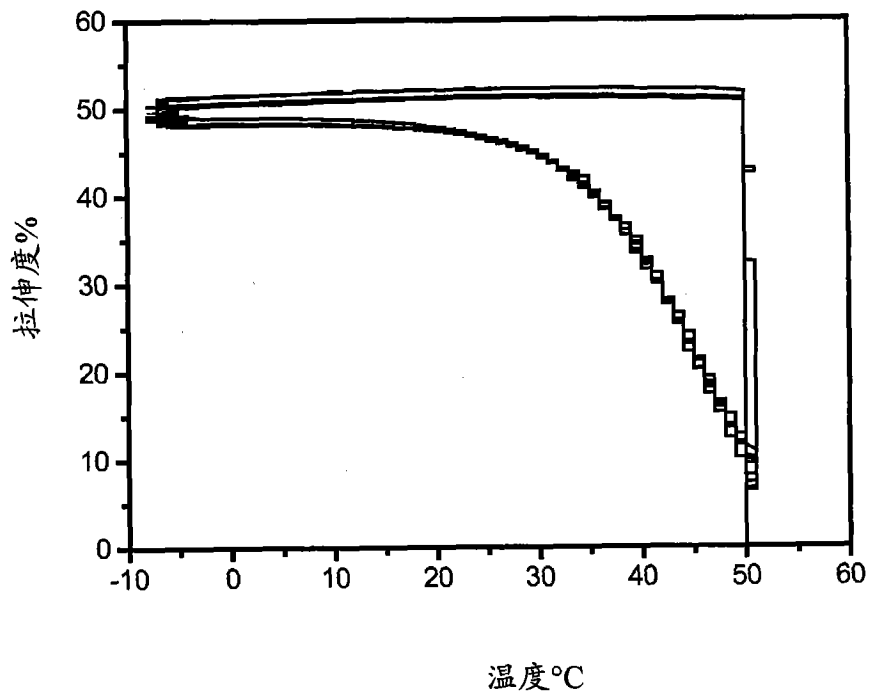


图 3