

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016年1月28日 (28.01.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/011729 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08F 220/36 (2006.01) C08F 216/12 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/091019
- (22) 国际申请日: 2014年11月13日 (13.11.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410357273.1 2014年7月24日 (24.07.2014) CN
- (71) 申请人: 深圳大学 (SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。
- (72) 发明人: 陈少军 (CHEN, Shaojun); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 陈扬扬 (CHEN, Yangyang); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 莫富年 (MO, Funian); 中国广东省深圳市

南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 杨艳 (YANG, Yan); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 陈仕国 (CHEN, Shiguo); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 戈早川 (GE, Zaochuan); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市恒申知识产权事务所 (普通合伙) (HENSEN INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国广东省深圳市福田区南园路 68 号上步大厦 10H, Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: BETAINE-BASED SHAPE MEMORY POLYMER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种基于甜菜碱的形状记忆聚合物及其制备方法

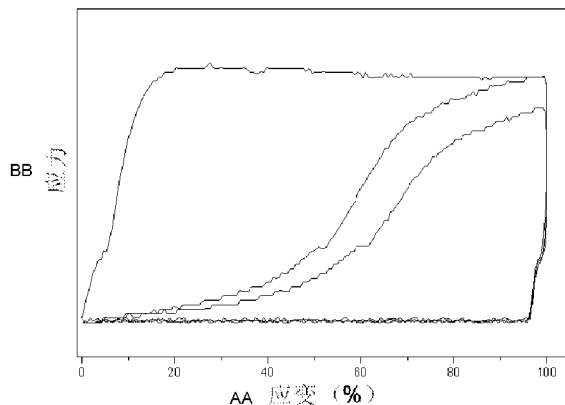


图 1 / FIG. 1

AA STRAIN (%)

BB STRESS

(57) Abstract: The present invention relates to the field of shape memory materials, and disclosed are a betaine-based shape memory polymer and a preparation method therefor. The polymer is prepared by free radical polymerization of functional monomers such as an unsaturated betaine monomer, an acrylic monomer, an ethylene glycol divinyl ether monomer and the like, under the action of an initiator. The betaine-based shape memory polymer prepared has a thermal induced shape memory performance and a humidity sensitive shape memory performance, meanwhile, it also has a better antibacterial performance and a good biocompatibility. The shape memory polymer has a huge application potential on aspects, such as engineering, building, daily life, and medicine, etc.

(57) 摘要: 本发明涉及形状记忆材料领域, 公开了一种基于甜菜碱的形状记忆聚合物及其制备方法。该聚合物由不饱和甜菜碱单体, 丙烯酸类单体, 乙二醇二乙烯基醚类单体等功能单体在引发剂的作用下进行自由基聚合而成。所制备的基于甜菜碱的形状记忆聚合物具有热致形状记忆性能和湿敏感形状记忆性能, 同时, 它还具有较好的抗菌性能以及良好的生物相容性。该形状记忆聚合物在工程、建筑、日常生活以及医用等方面都具有巨大的应用潜能。



WO 2016/011729 A1

SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)。

(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种基于甜菜碱的形状记忆聚合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及形状记忆材料领域，尤其涉及一种基于甜菜碱的形状记忆聚合物及其制备方法。

背景技术

形状记忆材料是指能够感知环境变化(如温度、力、电磁、溶剂等的刺激)，并响应这种变化，对其状态参数(如形状、位置、应变等)进行调整，从而回复到其预先设定状态的材料。按照刺激条件的不同，形状记忆材料可分为热致敏感型、光致敏感型、电致敏感型以及化学感应型等。目前，国内外研究者已采用化学和物理的方法开发和应用了多种热致形状记忆聚合物，但其综合性能普遍都不够理想。热致形状记忆聚合物若要满足生物医学临床上的应用，需具备与机体体温接近或生物环境相适应的温和刺激条件，以及适度的生物相容性和适宜强度等综合性能。因此，开发出成本较低、综合性能优越、加工简单、生物相容性好的热致形状记忆聚合物是目前理论和应用研究的发展方向。

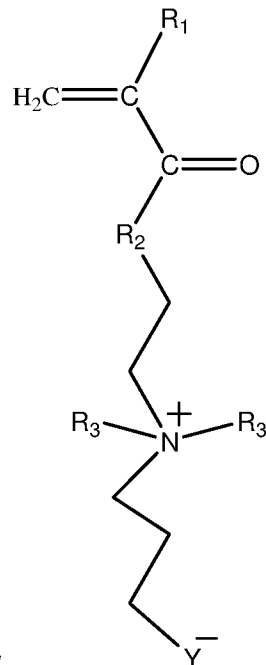
甜菜碱型两性离子聚合物，是指结构类似天然产物甜菜碱，在同一单体结构同时具有阳离子和阴离子的一类聚合物。常见的磺酸甜菜碱型两性单体主要有：乙烯基吡啶衍生物、丙烯酰胺衍生物和甲基丙烯酸酯衍生物。由这些单体在一定条件下均聚或与其它中性单体共聚可制得净电荷为零的、具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物。两性离子聚合物因其热稳定性好、水化能力强且含有不易受溶液 pH 值影响的等数目的季铵盐阳离子和磺酸盐阴离子而倍受关注。羟基磺基甜菜碱不仅具有两性离子化合物的所有优点，还具有耐高浓度酸、碱、盐，良好的乳化性、分散性和抗静电性，以及具有杀菌和抑霉性、粘弹性等。

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

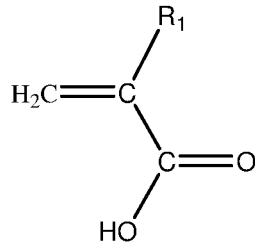
发明内容

本发明所要解决的技术问题在于提供一种具有形状记忆性能和良好生物相容性的甜菜碱型聚合物。

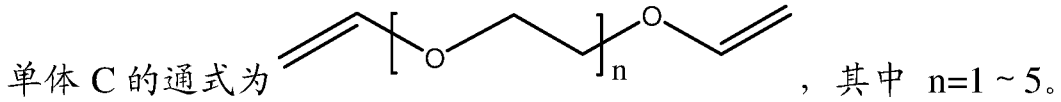
本发明所采用的技术方案是提供一种基于甜菜碱的形状记忆聚合物，由 1~50 重量份的单体 A、1~50 重量份的单体 B 和 1~20 重量份的单体 C 聚合而成；



其中，单体 A 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2-\text{N}^+(\text{R}_3)_2-\text{Y}^-$ ； R_1 为 H 或者 CH_3 ， R_2 为 O 或者 NH， R_3 为 CH_3 ， CH_2CH_3 ， $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中的任意一种，Y 为 COO ， SO_3 ， PO_3 中的任意一种；

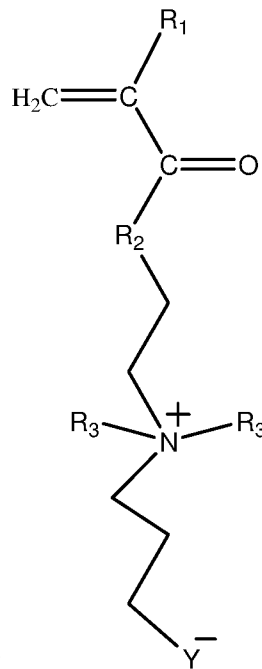


单体 B 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(=\text{O})\text{OH}$; 其中 R_1 是 H 或者 CH_3 ;



单体 C 的通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 其中 $n=1 \sim 5$ 。

本发明还提供所述形状记忆聚合物的制备方法, 包括以下步骤: 将 1~50 重量份的单体 A 和 1~50 重量份的单体 B 置于反应容器中, 加水搅拌均匀; 在所述反应容器中加入 1~20 重量份的单体 C, 进一步加水搅拌均匀; 加入引发剂, 保温反应获得所述形状记忆聚合物;

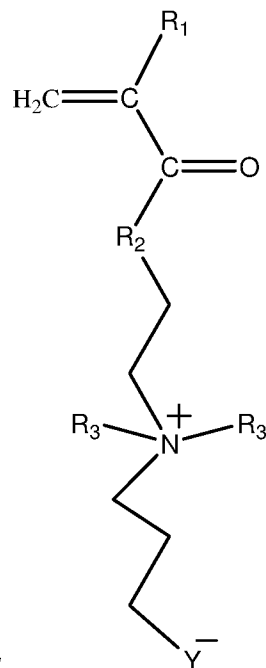


其中, 单体 A 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(=\text{O})\text{R}_2-\text{N}^+(\text{R}_3)_2-\text{Y}^-$; R_1 为 H 或者 CH_3 , R_2 为 O 或者 NH, R_3 为 $\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中的任意一种, Y 为 $\text{COO}, \text{SO}_3, \text{PO}_3$ 中的任意一种;

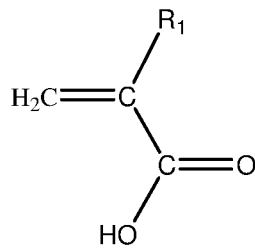
具体实施方式

为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

本发明实施例提供一种基于甜菜碱的形状记忆聚合物，由 1~50 重量份的单体 A、1~50 重量份的单体 B 和 1~20 重量份的单体 C 聚合而成。



其中，单体 A 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(=\text{O})\text{R}_2\text{N}^+(\text{R}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}^-$ ； R_1 为 H 或者 CH_3 ， R_2 为 O 或者 NH， R_3 为 CH_3 ， CH_2CH_3 ， $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中的任意一种，Y 为 COO ， SO_3 ， PO_3 中的任意一种；

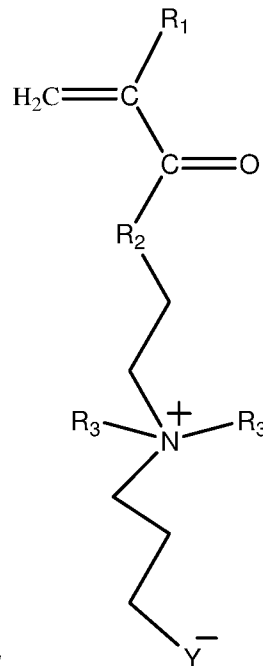


单体 B 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ；其中 R_1 是 H 或者 CH_3 ；

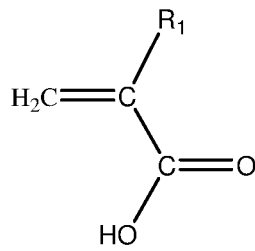
单体 C 的通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，其中 $n=1\sim 5$ 。

该甜菜碱型形状记忆聚合物的制备方法，包括以下步骤：

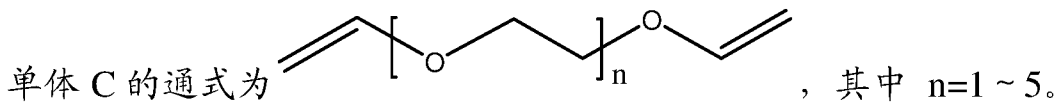
- (1) 将 1~50 重量份的单体 A 和 1~50 重量份的单体 B 置于反应容器中，加水搅拌均匀；
- (2) 在所述反应容器中加入 1~20 重量份的单体 C，进一步加水搅拌均匀；
- (3) 加入引发剂，保温反应获得所述形状记忆聚合物；



其中，单体 A 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2-\text{N}^+(\text{R}_3)_2-\text{Y}^-$ ； R_1 为 H 或者 CH_3 ， R_2 为 O 或者 NH， R_3 为 CH_3 ， CH_2CH_3 ， $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中的任意一种，Y 为 COO ， SO_3 ， PO_3 中的任意一种；



单体 B 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ ；其中 R_1 是 H 或者 CH_3 ；



单体 C 的通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，其中 $n=1\sim 5$ 。

其中，反应所使用的引发剂是自由基水溶性引发剂，包括过硫酸铵、过硫酸钾或氧化还原类引发剂等，引发剂在加入之前配制成质量分数 1 wt% 的水溶液，引发剂的配制和加入过程在惰性气体保护气氛中进行。引发剂的用量为单

体 A、单体 B 和单体 C 三种单体总质量的 0.5 ~ 2.0 %。步骤 (2) 中将三种单体搅拌均匀后置于水浴中加热升温至 65°C 左右, 用滴液漏斗将配置好的引发剂水溶液分次滴加入反应容器中。保温反应 4 ~ 6 小时, 反应结束, 冷却至室温, 即可出料。制备过程中所添加的水为去离子水, 加水的量控制在使得所述形状记忆聚合物的质量百分浓度为 20 ~ 30 wt%。

本发明通过自由基聚合反应制备共聚物, 引入不饱和甜菜碱单体 A 使聚合物具有甜菜碱聚合物的良好生物相容性和抗菌性能; 引入丙烯酸类单体 B 从而使聚合物分子链上形成氢键结构控制或影响形状记忆聚合物的形状记忆性能; 另外, 引入乙二醇二乙烯基醚类单体 C, 使聚合物形成交联网络结构, 提高形状记忆性能和稳定聚合物的结构。

以下通过具体实施例进一步解释本发明。

实施例 1

将 30g 的 N, N-二甲基 (甲基丙烯酰氧乙基) 铵基丙磺酸内盐 (DMAPS) 和 50g 丙烯酸 (AA) 加入到反应容器中, 加入去离子水搅拌均匀。再加入 20g 三乙二醇二乙烯基醚至反应容器中, 进一步搅拌均匀, 再加入去离子水调节使三种单体总量的终浓度 (质量百分浓度) 为 20 %。在氮气保护下, 将 1g 过硫酸铵溶解于 100mL 去离子水中, 制成浓度为 1 wt% 的引发剂水溶液。水浴加热反应容器待温度升至 65°C 时, 用滴液漏斗将引发剂水溶液分次滴加入反应容器中。保温反应 4 小时, 反应结束后冷却到室温即可出料, 获得基于 DMAPS-AA 的形状记忆聚合物。

形状记忆性能测试: 对所制备的基于 DMAPS-AA 的聚合物的形状记忆性能进行测试, 测试结果如图 1 所示。从图 1 中计算得出该聚合物的形状固定率约为 96%, 形状回复率约为 92%, 具有较好的形状记忆性能。

抗菌性能测试: 对所制备的基于 DMAPS-AA 的聚合物进行抗菌性能测试, 以聚合物抗大肠杆菌 (E.coli 8099) 性能为例, 实验结果如图 2 所示。从图 2 中可以看到, 添加 900 μ g/mL 聚合物溶液样品, 代表细菌浓度的 OD₆₀₀ 值随着

培养时间延长逐渐增加，表明细菌量越来越多。培养时间 4 小时之内溶液的细菌量增加尚不明显，这说明基于 DMAPS-AA 的聚合物具有一定抑制细菌繁殖的作用。从图 2 还可以看到当抗菌聚合物溶液的用量超过 1900 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 后，其 OD_{600} 值在 24 小时内没有增加，持续为 0，即没有细菌出现。这一结果表明基于 DMAPS-AA 的聚合物用量超过 1900 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 后就可以有效的抑制细菌繁殖。

实施例 2

将 20g N, N-二甲基（甲基丙烯酰氧乙基）铵基丙磺酸内盐（DMAPS）和 50g 丙烯酸（AA）加入到反应容器中，加入去离子水搅拌均匀。再加入 10g 二乙二醇二乙烯基醚至反应器中，进一步搅拌均匀，再加入去离子水调节使三种单体总量占水溶液总量的质量百分比为 23%。在氮气保护下，将 1g 过硫酸铵溶解于 100mL 去离子水中，制成浓度为 1 wt% 的引发剂水溶液。水浴加热反应容器待温度升至 65 $^{\circ}\text{C}$ 时，用滴液漏斗将引发剂水溶液分次滴加入反应容器中。保温反应 4 小时，反应结束后冷却到室温即可出料，获得基于 DMAPS-AA 的形状记忆聚合物。

所制备的基于 DMAPS-AA 的聚合物的红外光谱图如图 3 所示，代表磺酸（ SO_3^- ）结构的红外吸收峰出现有 1036 cm^{-1} ，而在 960 cm^{-1} 处检测到代表季胺盐结构（ $>\text{N}^+$ ）的红外吸收峰，这说明所制备的聚合物是一种基于磺酸盐和季胺盐的两性离子聚合物。

实施例 3

将 15g N, N-二甲基（甲基丙烯酰氧乙基）铵基丙磺酸内盐（DMAPS）和 50g 甲基丙烯酸（MA）加入到反应容器中，加入去离子水搅拌均匀。再加入 5g 乙二醇二乙烯基醚至反应器中，进一步搅拌均匀，再加入去离子水调节使三种单体总量占水溶液总量的质量百分比 25%。在氮气保护下，将 1g 过硫酸铵溶解于 100mL 去离子水中，制成浓度为 1 wt% 的引发剂水溶液。水浴加热反应

容器待温度升至 65℃时，用滴液漏斗将引发剂水溶液分次滴加入反应容器中。保温反应 4 小时，反应结束后冷却到室温即可出料，获得基于 DMAPS-MA 的形状记忆聚合物。

测试其实际形状回复效果，样品的形状回复过程示意图如图 4 所示。其中，图 4a 是形状记忆材料初始状态；图 4b 是聚合物变形固定后的临时状态；图 4c 是聚合物在 50℃开始形变回复的状态；图 4d 是聚合物在 70℃时形变回复的状态；图 4e 是聚合物在 80℃时形变回复后的形状。从图 4 可以看出，所制备的聚合物能在 80℃下能有效回复其初始形状，具有较好的形状回复性能。另外，实验还发现当把变形固定的样品放在 37℃的水溶液中时，聚合物的临时形状能在 10 分钟内迅速回复到其初始形状，表明该聚合物在人体正常温度和体液条件下具有较好的形状回复性能。

实施例 4

将 30g 的 N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰胺基丙基-N-丙烷磺酸内盐 (DMHAS) 和 50g 丙烯酸 (AA) 加入到反应容器中，加入去离子水搅拌均匀。再加入 20g 三乙二醇二乙基醚至反应器中，进一步搅拌均匀，再加入去离子水调节使三种单体总量占水溶液总量的质量百分比 23%。在氮气保护下，将 1g 过硫酸铵溶解于 100mL 去离子水中，制成浓度为 1 wt%的引发剂水溶液。水浴加热反应容器待温度升至 65℃时，用滴液漏斗将引发剂水溶液分次滴加入反应容器中。保温反应 4 小时，反应结束后冷却到室温即可出料，获得基于 DMHAS-AA 的形状记忆聚合物。

将所制备的基于 DMHAS-AA 的聚合物的样品与小鼠腹腔巨噬细胞 (RAW264.7) 共同培养 24 小时后，于 4℃用 2.5%戊二醛溶液中固定 3h，使用 PBS 缓冲液洗涤处理后，室温晾干，样品被离子溅射镀金后，SEM 观察巨噬细胞形态，其电子扫描显微镜观察结果如图 5 所示，可以看出与聚合物共同培养后巨噬细胞贴壁良好，含有较多的假足，吞噬活性良好。本法所制得聚合物具

有较好的生物相容性，不影响正常细胞活性可高效安全地应用于生物医药领域。

实施例 5

将 30g 的 2-(2-甲基丙烯酰氧化乙基二甲基铵基)乙酸盐 (DMAC) 和 50g 丙烯酸 (AA) 加入到反应容器中，加入去离子水搅拌均匀。再加入 20g 三乙二醇二乙基醚至反应器中，进一步搅拌均匀，再加入去离子水调节，使三种单体总量占水溶液总量的质量百分比 30%。在氮气保护下，将 1g 过硫酸铵溶解于 100mL 去离子水中，制成浓度为 1 wt% 的引发剂水溶液。水浴加热反应容器待温度升至 65℃ 时，用滴液漏斗将引发剂水溶液分次滴加入反应容器中。保温反应 4 小时，反应结束后冷却到室温即可出料，获得基于 DMHAS-AA 的形状记忆聚合物。

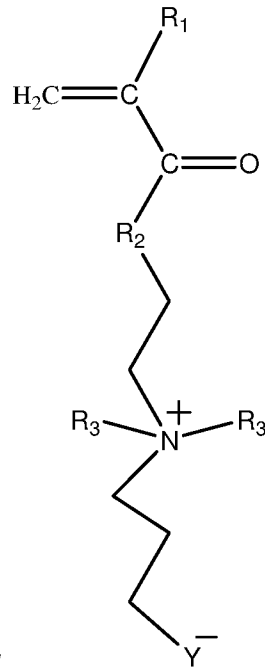
所制备的基于 DMHAS-AA 的聚合物的样品与小鼠腹腔巨噬细胞 (RAW264.7) 共同培养 24 小时后，采用荧光倒置生物显微镜直接观察巨噬细胞的形态，如图 6 所示，可见悬浮细胞形态轮廓清楚，形态多样，呈卵圆形，表明小鼠巨噬细胞生长正常，所制备的基于 DMAC-AA 的聚合物具有较好的生物相容性。

综上所述，本发明所制备形状记忆聚合物具有良好的生物相容性及优良形状记忆性能，可以大大提高其在生物医药，医疗，纺织等方面的应用。所述形状记忆聚合物还可以应用于防污涂料、生物材料表面改性、可聚合型永久抗静电剂、耐盐型聚合物等，在工程、建筑、日常生活以及医用等方面也有巨大的应用潜能。

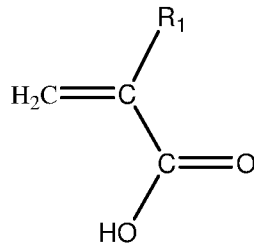
以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1.一种基于甜菜碱的形状记忆聚合物，其特征在于，所述形状记忆聚合物由 1~50 重量份的单体 A、1~50 重量份的单体 B 和 1~20 重量份的单体 C 聚合而成；



其中，单体 A 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(=\text{O})\text{R}_2$ ； R_1 为 H 或者 CH_3 ， R_2 为 O 或者 NH， R_3 为 CH_3 ， CH_2CH_3 ， $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中的任意一种，Y 为 COO ， SO_3 ， PO_3 中的任意一种；

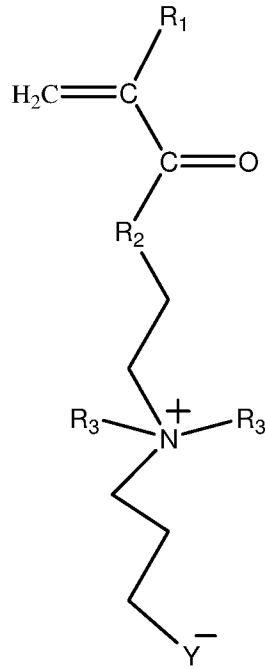


单体 B 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ；其中 R_1 是 H 或者 CH_3 ；

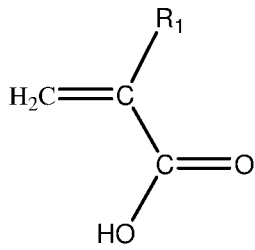
单体 C 的通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ；其中 $n=1\sim 5$ 。

2.一种基于甜菜碱的形状记忆聚合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将 1~50 重量份的单体 A 和 1~50 重量份的单体 B 置于反应容器中，加

水搅拌均匀；在所述反应容器中加入 1~20 重量份的单体 C，进一步加水搅拌均匀；加入引发剂，保温反应获得所述形状记忆聚合物；



其中，单体 A 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(=\text{O})\text{R}_2\text{---N}^+(\text{R}_3)_2\text{---Y}^-$ ； R_1 为 H 或者 CH_3 ， R_2 为 O 或者 NH， R_3 为 CH_3 ， CH_2CH_3 ， $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中的任意一种，Y 为 COO ， SO_3 ， PO_3 中的任意一种；



单体 B 的通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ；其中 R_1 是 H 或者 CH_3 ；

单体 C 的通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ；其中 $n=1\sim 5$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的基于甜菜碱的形状记忆聚合物的制备方法，其特征在于，所述引发剂的用量为单体 A、单体 B 和单体 C 三种单体总质量的 0.5~2.0%。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的基于甜菜碱的形状记忆聚合物的制备方法，其特征在于，所述引发剂在加入之前配制成质量分数 1 wt% 的水溶液。

5.根据权利要求4所述的基于甜菜碱的形状记忆聚合物的制备方法，其特征在于，所述引发剂的配制和加入过程在惰性气体保护气氛中进行。

6.根据权利要求4所述的基于甜菜碱的形状记忆聚合物的制备方法，其特征在于，所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾和氧化还原引发剂中的至少一种。

7.根据权利要求2所述的基于甜菜碱的形状记忆聚合物的制备方法，其特征在于，所述保温反应的温度为65℃，反应时间为4~6小时。

8.根据权利要求2所述的基于甜菜碱的形状记忆聚合物的制备方法，其特征在于，所述加水的量为使得所述形状记忆聚合物的质量百分浓度为20~30 wt%。

9.根据权利要求2所述的基于甜菜碱的形状记忆聚合物的制备方法，其特征在于，所述水为去离子水。

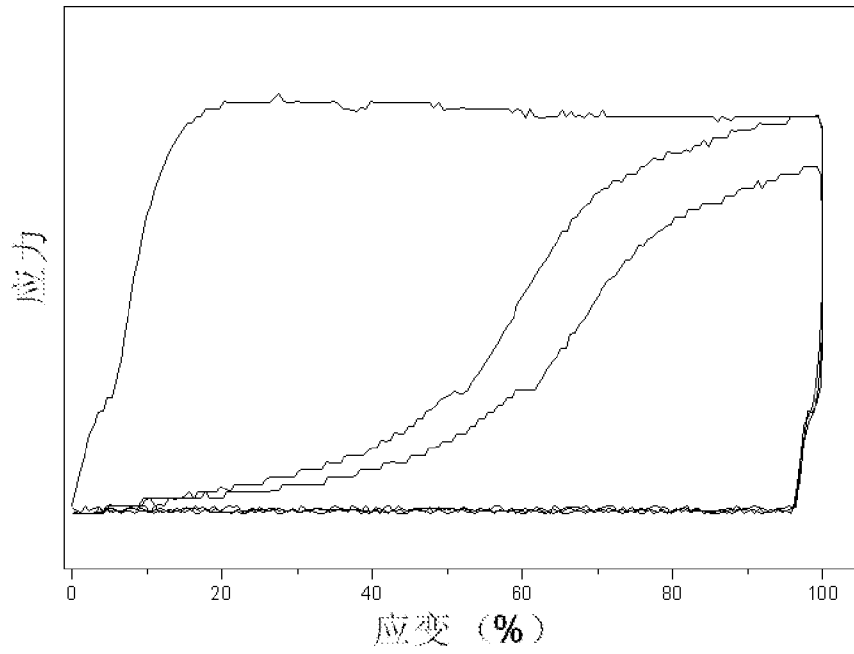


图 1

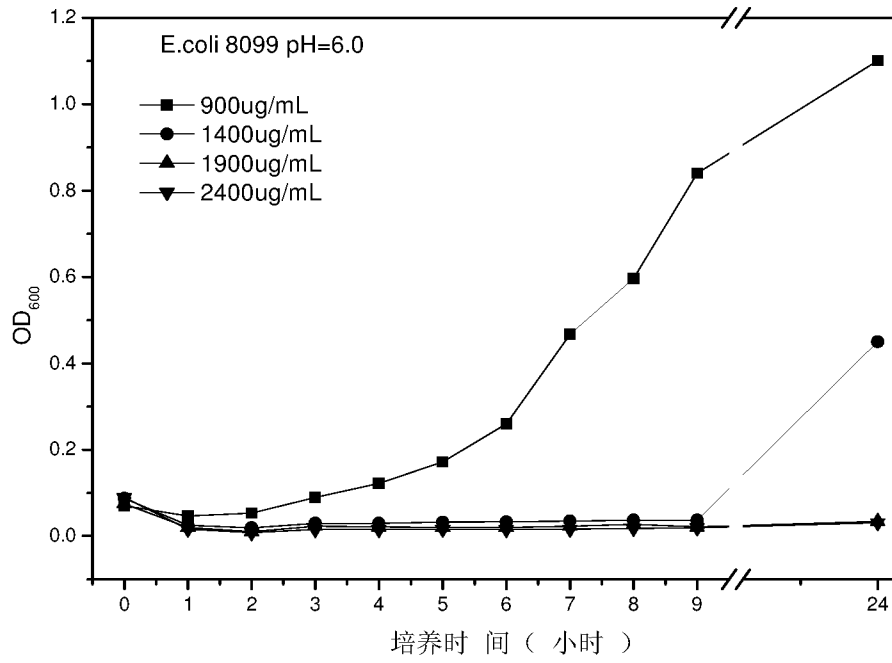


图 2

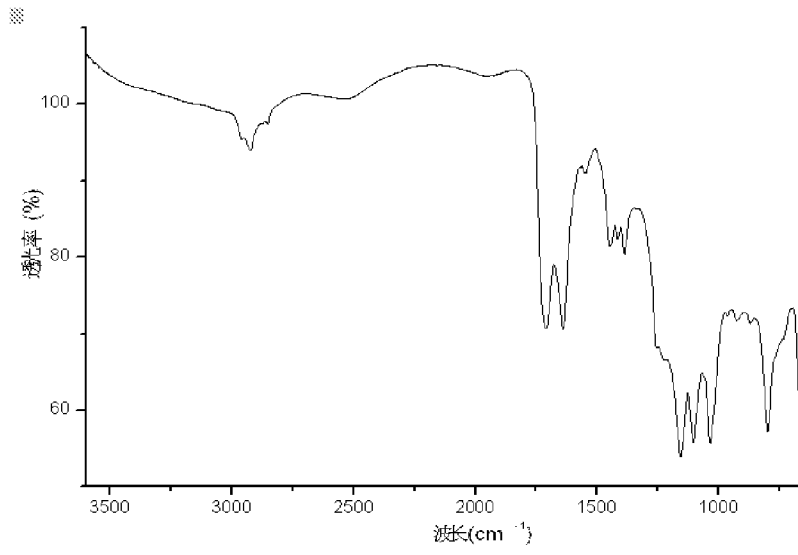


图 3

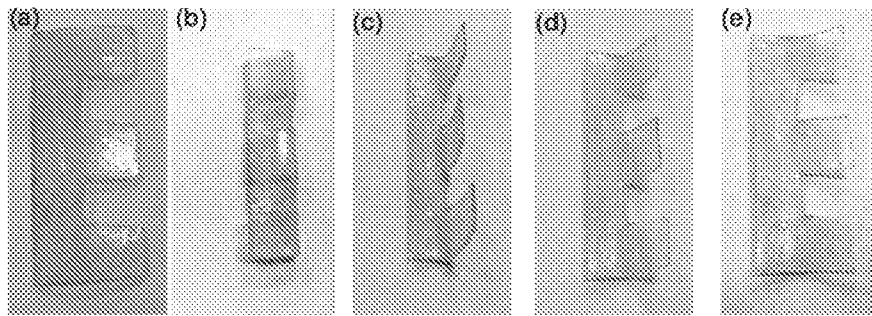


图 4

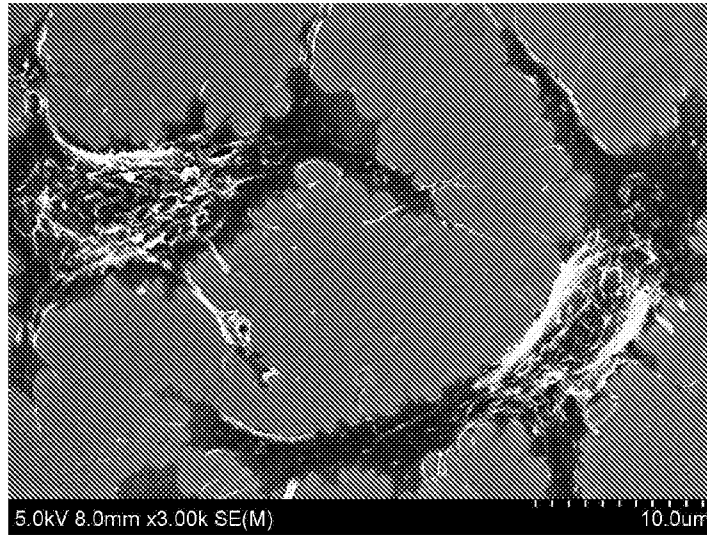


图 5

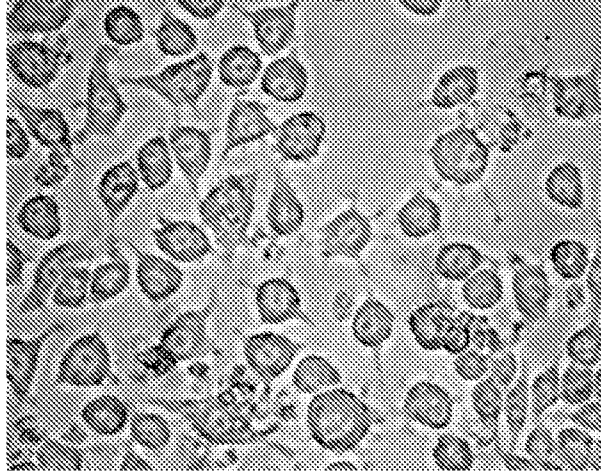


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/091019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/36 (2006.01) i; C08F 220/06 (2006.01) i; C08F 216/12 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS, CA, ISI Web of Science: DMAPS, DMHAS, acrylyl, divinyl ether, acrylic, acryl, betaine, lycine, ammonium, azanium, inner salt, divinyl, ether, crosslink, shape, memory

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101029103 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 05 September 2007 (05.09.2007), the whole document	1-9
A	CN 1721450 A (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO., LTD., CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 18 January 2006 (18.01.2006), the whole document	1-9
A	CN 103374093 A (LIAN, Zongxu), 30 October 2013 (30.10.2013), the whole document	1-9
A	JP 09235329 A (NAGATA, Y.), 09 September 1997 (09.09.1997), the whole document	1-9
A	US 6297337 B1 (PMD HOLDINGS CORP.), 02 October 2001 (02.10.2001), the whole document	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
22 April 2015 (22.04.2015)

Date of mailing of the international search report
29 April 2015 (29.04.2015)

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

Authorized officer
HAO, Jian
Telephone No.: (86-10) **62084445**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/091019

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101029103 A	05 September 2007	None	
CN 1721450 A	18 January 2006	None	
CN 103374093 A	30 October 2013	None	
JP 09235329 A	09 September 1997	None	
US 6297337 B1	02 October 2001	DE 60009900 T2	17 March 2005
		EP 1185565 A1	13 March 2002
		WO 0069932 A1	23 November 2000
		DE 60009900 D1	19 May 2004
		EP 1185565 B1	14 April 2004
		AT 264348 T	15 April 2004
		AU 4493400 A	05 December 2000

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/091019

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08F 220/36(2006.01)i; C08F 220/06(2006.01)i; C08F 216/12(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08F</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS, CA, ISI Web of Science: 丙烯酸, 丙烯酰胺, 甜菜碱, 甜菜素, 铵, 内盐, DMAPS, DMHAS, 二乙烯基醚, 二乙烯醚, 形状, 记忆, acrylic, acryl, betaine, lycine, ammonium, azanium, inner salt, divinyl, ether, crosslink, shape, memory</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 101029103 A (哈尔滨工业大学) 2007年 9月 5日 (2007 - 09 - 05) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1721450 A (中国科学院成都有机化学有限公司) 2006年 1月 18日 (2006 - 01 - 18) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103374093 A (连宗旭) 2013年 10月 30日 (2013 - 10 - 30) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 09235329 A (NAGATA Y) 1997年 9月 9日 (1997 - 09 - 09) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6297337 B1 (PMD HOLDINGS CORP) 2001年 10月 2日 (2001 - 10 - 02) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 101029103 A (哈尔滨工业大学) 2007年 9月 5日 (2007 - 09 - 05) 全文	1-9	A	CN 1721450 A (中国科学院成都有机化学有限公司) 2006年 1月 18日 (2006 - 01 - 18) 全文	1-9	A	CN 103374093 A (连宗旭) 2013年 10月 30日 (2013 - 10 - 30) 全文	1-9	A	JP 09235329 A (NAGATA Y) 1997年 9月 9日 (1997 - 09 - 09) 全文	1-9	A	US 6297337 B1 (PMD HOLDINGS CORP) 2001年 10月 2日 (2001 - 10 - 02) 全文	1-9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 101029103 A (哈尔滨工业大学) 2007年 9月 5日 (2007 - 09 - 05) 全文	1-9																		
A	CN 1721450 A (中国科学院成都有机化学有限公司) 2006年 1月 18日 (2006 - 01 - 18) 全文	1-9																		
A	CN 103374093 A (连宗旭) 2013年 10月 30日 (2013 - 10 - 30) 全文	1-9																		
A	JP 09235329 A (NAGATA Y) 1997年 9月 9日 (1997 - 09 - 09) 全文	1-9																		
A	US 6297337 B1 (PMD HOLDINGS CORP) 2001年 10月 2日 (2001 - 10 - 02) 全文	1-9																		
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																			
2015年 4月 22日	2015年 4月 29日																			
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																			
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国	郝健																			
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084445																			

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/091019

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101029103	A	2007年 9月 5日	无			
CN	1721450	A	2006年 1月 18日	无			
CN	103374093	A	2013年 10月 30日	无			
JP	09235329	A	1997年 9月 9日	无			
US	6297337	B1	2001年 10月 2日	DE	60009900	T2	2005年 3月 17日
				EP	1185565	A1	2002年 3月 13日
				WO	0069932	A1	2000年 11月 23日
				DE	60009900	D1	2004年 5月 19日
				EP	1185565	B1	2004年 4月 14日
				AT	264348	T	2004年 4月 15日
				AU	4493400	A	2000年 12月 5日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)