



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101466787 B

(45) 授权公告日 2013.01.02

(21) 申请号 200780021815.6

(22) 申请日 2007.03.26

(30) 优先权数据

102006017759.2 2006.04.12 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.12.11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/052859 2007.03.26

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/118766 DE 2007.10.25

(73) 专利权人 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 72003

代理人 高龙鑫

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

(54) 发明名称

含聚酯链段和聚丙烯酸酯链段的形状记忆聚合物及其制备方法和设计方法

(57) 摘要

B
CN 101466787 B
本发明涉及一种形状记忆聚合物及其制备方法和设计方法。本发明的形状记忆聚合物具有至少两个转换链段，所述转换链段具有不同的转变温度 ($T_{trans,1}$, $T_{trans,2}$)，使得聚合物根据温度除了具有永久形状 (PF)，还可以具有至少两种暂时形状 (TF1, TF2)。第一转换链段基本上为基于 $n = 1 \dots 6$ 的通式 I 的聚酯，或者具有不同 n

(56) 对比文件

US 6160084 A, 2000.12.12, 说明书第 1-19 栏, 附图 1-8.

WO 2004/033539 A1, 2004.04.22, 说明书第 1-13 页, 附图 1-5.

Annette M. Schmidt.

Bioabbaubare Polymernetzwerk-Systeme mit Formgedächtniseffekt und kristallisierbarem Schaltsegment.
《DISSERTATION》. 2002, 1-134.

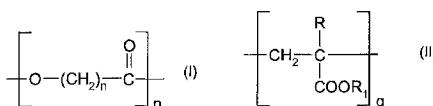
M. Furch, et al. Synthesis and characterisation of copolymers of methyl acrylate and poly(glycolide) macromonomers. 《Polymer》. 1998, 第 39 卷 (第 10 期), 1977-1982.

Robert M. Johnson, et al. Iron Tris(bipyridine)-Centered Star Block Copolymers: Chelation of Triblock Macroligands Generated by ROP and ATRP. 《Macromolecules》. 2004, 第 37 卷 (第 8 期), 2718-2727.

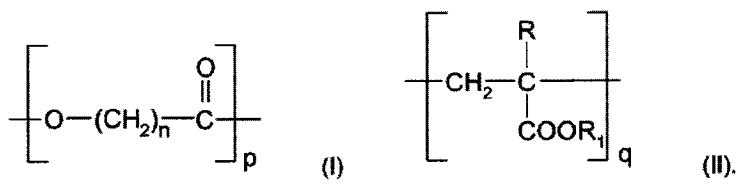
J. L. Eguiburu, et al. Blends of amorphous and crystalline polylactides with poly(methyl methacrylate) and poly(methyl acrylate): a miscibility study. 《Polymer》. 1998, 第 39 卷 (第 26 期), 6891-6897.

审查员 李曦

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 3 页

的通式 I 的共聚多酯或其衍生物, 第二转换链段基本上为基于通式 II 的聚丙烯酸酯, 其中 R 是 H 或者 CH_3 且 R_1 是饱和的或者不饱和的、环状的或者脂肪族的、未取代的或者取代的 C1-C10 基团。

1. 形状记忆聚合物，其包括具有转变温度不同的至少两个转换链段，使得所述聚合物根据温度除了具有一种永久形状，还至少具有两种暂时形状，其中所述形状记忆聚合物为AB聚合物网状结构，其中一个转换链段与另一个转换链段通过与其两端相连进行交联，且其中第一转换链段基本上基于通式I的聚酯，式中n=1-6，或基于具有不同n值的通式I的共聚酯，第二转换链段基本上基于通式II的聚丙烯酸酯，其中R是H或者CH₃且R₁是C₆H₁₁、或者R和R₁都是CH₃或者R是CH₃且R₁是2-羟基乙基，其中形状记忆聚合物中的所述第一转换链段和第二转换链段具有链长p和q，并通过固态中的相分离形成独自相：



2. 如权利要求1所述的形状记忆聚合物，其特征在于，通式I的聚酯中的亚甲基单元中的一个或多个氢被支链的或者直链的、饱和的或者不饱和的C1-C6基团取代。

3. 如权利要求1所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述第一转换链段包括其中n=5的聚(ε-己内酯)链段，其中脂肪族碳原子彼此独立地被一个或两个支链的或直链的、饱和的或不饱和的C1至C6基团取代。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述第二转换链段包括其中R=CH₃且R₁=C₆H₁₁的聚甲基丙烯酸环己酯链段或其中R=H且R₁=C₆H₁₁的聚丙烯酸环己酯链段。

5. 如权利要求1至3中任一项所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述第一转换链段的平均分子量为2000g/mol至100000g/mol。

6. 如前述权利要求4所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述第一转换链段的平均分子量为2000g/mol至100000g/mol。

7. 如权利要求5所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述第一转换链段的平均分子量为5000g/mol至40000g/mol。

8. 如权利要求6所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述第一转换链段的平均分子量为5000g/mol至40000g/mol。

9. 如权利要求5所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述第一转换链段的平均分子量为10000g/mol。

10. 如权利要求6所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述第一转换链段的平均分子量为10000g/mol。

11. 如权利要求1至3中任一项所述的形状记忆聚合物，其特征在于，在形状记忆聚合物中，聚酯链段的重量比为25%至75%。

12. 如权利要求4所述的形状记忆聚合物，其特征在于，在形状记忆聚合物中，聚酯链段的重量比为25%至75%。

13. 如权利要求11所述的形状记忆聚合物，其特征在于，在形状记忆聚合物中，聚酯链段的重量比为30%至70%。

14. 如权利要求12所述的形状记忆聚合物，其特征在于，在形状记忆聚合物中，聚酯链

段的重量比为 30% 至 70%。

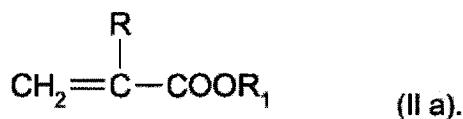
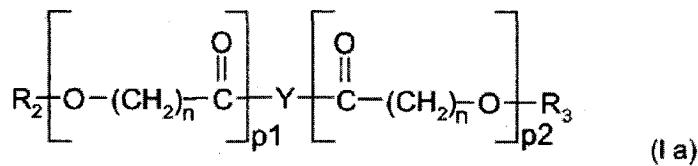
15. 如权利要求 11 所述的形状记忆聚合物，其特征在于，在形状记忆聚合物中，聚酯链段的重量比为 50% 至 60%。

16. 如权利要求 12 所述的形状记忆聚合物，其特征在于，在形状记忆聚合物中，聚酯链段的重量比为 50% 至 60%。

17. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述形状记忆聚合物为 AB 聚合物网状结构，其中聚丙烯酸酯链段与聚酯链段通过与其两端相连进行交联。

18. 如权利要求 4 所述的形状记忆聚合物，其特征在于，所述形状记忆聚合物为 AB 聚合物网状结构，其中聚丙烯酸酯链段与聚酯链段通过与其两端相连进行交联。

19. 权利要求 1-18 所述的形状记忆聚合物的制备方法，其将其中 $n = 1-6$ 且 Y 是连接基团的通式 Ia 的聚酯大分子单体或具有不同 n 值的通式 Ia 的共聚酯大分子单体，与其中 R 为 H 或 CH_3 且 R_1 是 C_6H_{11} 、或者 R 和 R_1 都是 CH_3 或者 R 是 CH_3 且 R_1 是 2-羟基乙基的通式 IIa 的丙烯酸酯单体共聚，其中 R2 和 R3 为端基，p1 和 p2 为聚酯和 / 或共聚酯的链长，且 p1 和 p2 可以相同或者不同：



20. 如权利要求 19 所述的方法，其特征在于，通式 Ia 的聚酯大分子单体中的亚甲基单元中的一个或多个氢被支链的或者直链的、饱和的或者不饱和的 C1-C6 基团取代。

21. 如权利要求 19 或 20 所述的方法，其特征在于，所述聚酯的第一端基 R_2 和 / 或第二端基 R_3 独立地表示可聚合基团。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于，所述聚酯的第一端基 R_2 和第二端基 R_3 都为可聚合基团。

23. 如前述权利要求 21 或 22 所述的方法，其特征在于，所述聚酯的第一端基 R_2 和 / 或第二端基 R_3 为丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于，所述聚酯的第一端基 R_2 和 / 或第二端基 R_3 都为甲基丙烯酰基。

25. 设计权利要求 1 至 18 中任一项的形状记忆聚合物中的至少两种暂时形状的方法，其包括以下步骤：

(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，

(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。

26. 如前述权利要求 25 所述的方法，其特征在于，在 (b) 步骤中，使聚合物冷却至高于转变温度下限且低于转变温度上限的温度，或者冷却至低于转变温度下限的温度。

含聚酯链段和聚丙烯酸酯链段的形状记忆聚合物及其制备方法和设计方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种形状记忆聚合物,其除了永久形状外,还能记忆至少两种暂时形状,还涉及该形状记忆聚合物的制备方法和形状设计 (Programmierung) 方法。

背景技术

[0002] 在现有技术中,已知所谓的形状记忆聚合物或 SMPs (shape memory polymers) 在合适刺激的诱导下,展现出与之前设计一致的从暂时形状到永久形状的形状转变。形状记忆效应通常由热激发,也就是通过聚合物加热至高于转变温度时产生由熵弹性驱动的回复效应。形状记忆聚合物通常是通过化学(共价的)交联点或者物理(非共价的)交联点确定永久形状的聚合物网状结构。通过温度高于聚合物的转换链段 (Schaltsegment) 的转变温度时发生变形以及随后在保持形变力的情况下将聚合物冷却至此温度以下以固定暂时形状,来完成设计。再次加热至温度高于转变温度导致发生相转变并回复到原来的永久形状。

[0003] 此外,近期对含有不同转变温度的两个转变链段的聚合物网状结构也有介绍。

[0004] 在 EP1362879A 中描述了一种形状记忆聚合物(此处是互穿网状结构,IPNs),其包括共价交联的聚合物组分(特别是基于己内酯、丙交酯、乙交酯或者 p- 二噁烷单元)和非共价交联的聚酯氨基甲酸酯组分。聚合物能记忆两种暂时形状,描述的转变温度为 50°C 和 90°C。

[0005] Liu 等人 (Macromol. Rap. Comm. 26, 2005, 649ff) 描述了一种 SMP(半互穿网状结构, SIPN),其包括聚甲基丙烯酸甲酯单元 (PMMA) 和聚乙二醇单元 (PEG),并且具有两个转变温度 (40°C 和 86°C)。但是此处描述的设计方法只能记忆一种暂时形状。

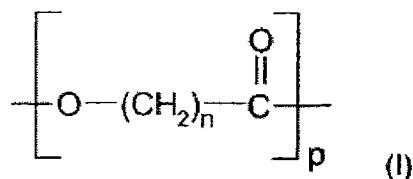
[0006] 已知的形状记忆聚合物的缺点在于,一些聚合物的转变温度相对较接近,使得在两个转变温度间加热时需精确地调节温度。此外,相对较低的转变温度在某些应用中会导致问题,即当应用温度较高时不会发生期望的初始状态的回复。

发明内容

[0007] 因此,本发明的目的在于,提供一种能够记忆至少两种暂时形状的新型生物相容性形状记忆聚合物。特别地,聚合物相应的转变温度之差应该较大,且至少一个转变温度处于相对较高的温度水平。另外,本发明还提供用于设计形状记忆聚合物的至少两种暂时形状的方法。

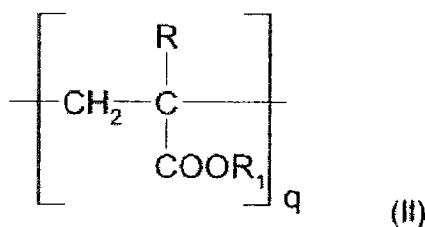
[0008] 通过具有权利要求 1 特征的形状记忆聚合物实现了本发明的目的。本发明的形状记忆聚合物具有转变温度不同的至少两个转换链段,使得聚合物根据温度除了永久形状还能记忆至少两种暂时形状。本发明的聚合物体系包括第一转换链段,所述第一转换链段基本上基于通式 I 的聚酯 (其中 n = 1...6) 或其衍生物;或基于通式 I 的共聚酯 (其中 n = 1...6) 或其衍生物,其中具有至少两个链长 n 不同的酯单元。

[0009]



[0010] 聚合物体系包括第二转换链段，所述第二转换链段基本上基于通式 II 的聚丙烯酸酯，其中 R 是 H 或者 CH₃, R₁ 是饱和的或者不饱和的、环状的或者脂肪族的、未取代的或者取代的 C1-C10 基团。

[0011]



[0012] 其中术语转换链段理解为链长 p 和 / 或 q 的式 I 和 / 或式 II 的低聚物或者聚合物，其可以通过固态中的相分离形成独自相 (eigenen Phase)，并且由此提供用于形成相应化合物的典型材料性能的基础。这样使聚合物体系作为一个整体具有与每个转换链段相关的物质性能，尤其是用于热诱导作用的两个或多个不同的转变温度，所述温度可独立为玻璃化温度或熔点。从结构上看，转换链段可以共价或者非共价交联，并且其端部于一端或两端彼此连接和 / 或与聚合物骨架连接。另外在本发明的保护范围中，式 I 的聚酯衍生物包含其中亚甲基单元 (-CH₂-) 中的一个或多个氢被支链的或者直链的、饱和的或者不饱和的 C1-C6 基团取代。在所述范围内选择取代基时最重要的是不能影响转换链段形成独自相。

[0013] 通过本发明的组合，提供了一种材料，所述材料在相应设计后能够同时固定至少两种变形，该形状可以在通过相应的热刺激激活后再次回复。转变温度彼此间具有大的温差特别适于本发明的聚合物体系。特别是，式 I 和式 II 的转换链段的转变温度之差至少为 40K，特别地至少为 50K，优选至少为 60K。本发明材料的另一个优点在于聚甲基丙烯酸酯段的转变温度高达至少为 110 度，特别地至少为 120 度，其取决于基团 R₁ 和平均链长 q。另外一个优点在于，两个聚合物链段是生理学上可吸收的，且其降解产物是生理学上可相容的。

[0014] 在本发明的优选实施例中，第一转换链段包括 n 为 5 的聚 (ε - 己内酯) 链段或其衍生物，其中脂肪族碳原子彼此独立地被一个或两个支链的或者直链的、饱和的或不饱和的 C1 至 C6 基团取代。然而，特别优选的是 n = 5 的式 I 非衍生聚 (ε - 己内酯)，即没有取代基。

[0015] 在本发明的另一个优选实施例中，第二转换链段包括式 II 的聚甲基丙烯酸环己酯链段（其中 R = CH₃, R₁ = C₆H₁₁（环己基））或式 II 的聚丙烯酸环己酯链段（其中 R = H, R₁ = C₆H₁₁）。其中特别优选的是聚甲基丙烯酸环己酯。式 II 的其它有利转换链段包括聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚 (甲基丙烯酸 -2- 羟乙酯) (PHEMA)。

[0016] 转换链段的分子量以及其在聚合物中的重量比和相对重量比（第一转换链段 : 第二转换链段）的确定使符合上述转变温度的标准，并在至少两个转换过程中实现明显的变形。有利的是，第一转换链段（聚酯）的平均分子量为 2000 至 100000g/mol，特别为 5000 至 40000g/mol，优选为约 10000g/mol。形状记忆聚合物中聚酯链段的重量比优选为 25%

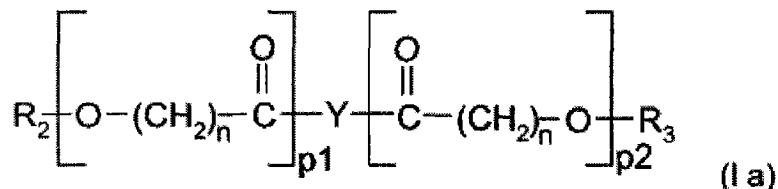
至 75%，特别为 30% 至 70%，再优选为 50% 至 60%。聚丙烯酸酯链段的重量比为 75% 至 25%，特别为 70% 至 30%，优选为 50% 至 40%。

[0017] 本发明的聚合物体系可以为聚合物网状结构，其中含有转换链段的聚合物链相互交联，或者可形成互穿网状结构 (IPN) 或半互穿网状结构 (SIPN)。优选以 AB 聚合物网状结构形式存在，其中一个转变链段可与另一个转变链段通过与其两端相连进行交联。特别地，形状记忆聚合物包括通过聚酯链交联的聚丙烯酸酯链段，其中聚酯链的两端共价地连接至聚丙烯酸酯链段。当然也可以是相反的构造，其中聚丙烯酸酯链段两端与聚酯链段交联。

[16] 本发明的形状记忆聚合物可有利地通过以下方法制备，其包括：将

[0018] - 通式 Ia 的聚酯大分子单体（其中 $n = 1 \dots 6$ 且 Y 是任意的连接基团）或具有至少两个不同 n 的酯单元的通式 Ia 的共聚酯（其中 n 和 Y 如上定义）或其衍生物，

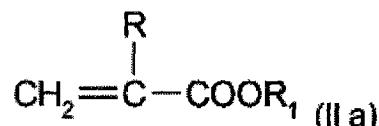
[0019]



[0020] 与

[0021] - 基于通式 IIa 的丙烯酸酯单体（其中 R 为 H 或者 CH₃, R₁ 是饱和的或者不饱和的、环状的或者脂肪族的、未取代的或者取代的 C1-C10 基团），

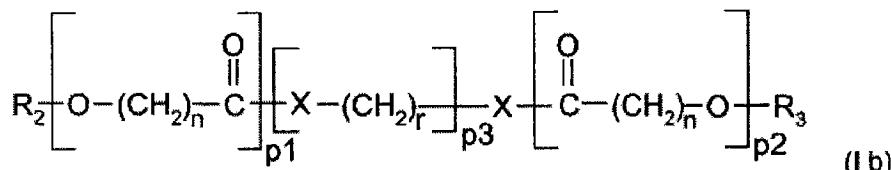
[0022]



[0023] 共聚。

[0024] 根据上述描述选择聚酯和丙烯酸酯单体的优选实施例，其中式 Ia 中，p₁ 和 p₂，即聚酯和 / 或共聚酯的链长，可以相同或者不同。基团 Y 仅用于以链的相反方向连接两个聚酯基团，使得用于交联的可聚合端基可于两端连接（参见以下）。[17] 聚酯组分合适的大分子单体符合通式 Ib，例如其中 r = 2, ..., 8, X = O 或 NH。特别优选 r = 2, p₃ = 2, X = O 的组分，也就是，通过二甘醇 HO-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH 与相应的酯单体聚合得到聚酯大分子单体。

[0025]

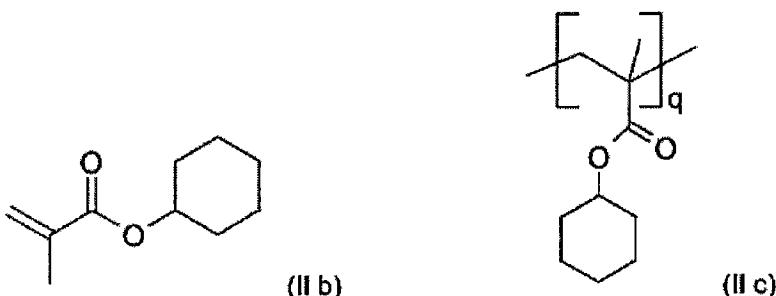


[0026] 第一转换链段的第一端基 R₂ 和 / 或第二端基 R₃ 独立地优选为可聚合基团。优选地，R₂ 和 R₃ 都是可聚合基团。特别优选地，丙烯酰基或者甲基丙烯酰基用作 R₂ 和 / 或 R₃；特别地 R₂、R₃ 都为甲基丙烯酰基。如此，在共聚这两种组分时可以得到聚酯链段两端连接的网状结构。

[0027] 根据特别优选的实施例，式 IIb 的甲基丙烯酸环己酯用作丙烯酸酯组分，导致在

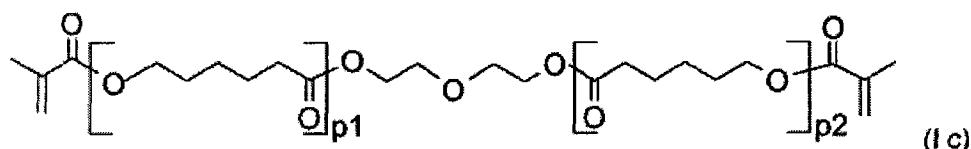
其(均)聚合中生成式 IIc 的聚甲基丙烯酸环己酯链段。

[0028]



[0029] 在特别优选的实施例中，式 Ic 的聚(ϵ -己内酯)二甲基丙烯酸酯(PCLDMA)大分子单体与甲基丙烯酸环己酯(CHMA)单体共聚。这生成了交联的 AB 嵌段共聚物，其含有式 Ic 的链段和式 IIc 的链段。

[0030]



[0031] 本发明另外一个重要的目的在于，设计本发明的形状记忆聚合物的至少两种暂时形状的方法。本发明方法包括以下步骤：

[0032] (a) 在高于第一转变温度的温度下,使形状记忆聚合物转变成对应第一暂时形状的形状。

[0033] (b) 冷却温度至低于转变温度上限, 固定第一暂时形状,

[0034] (c) 在高于转变温度下限且低于转变温度上限的温度下,使形状记忆聚合 物转变为对应第二暂时形状的形状,

〔0035〕 (d) 冷却温度至转变温度下限之下, 固定第二暂时形状。

[0036] 步骤(b)中进行的冷却可任选冷却至高于转变温度下限且低于转变温度上限的中间温度,或者冷却至低于转变温度下限。对于保持第一暂时形状的决定性因素是将聚合物冷却至低于转变温度上限。如果形状记忆聚合物能够记忆多于两种暂时形状,即其具有至少三种转换链段,则类似地设计其他的暂时形状,即通过在高于相应的转变温度下施加变形力,并且通过在保持变形力的同时冷却至低于该转变温度而固定暂时形状。

[0037] 本发明的形状记忆聚合物特别有利地适用于建筑施工技术中，例如用作固定元件，其在施加相应的温度刺激后能转换成固定的形状。本发明的聚合物尤其利于用于其中工艺产生了较高的温度，而回复聚合物永久形状并不理想的领域中。

[0038] 本发明的其他优选实施例由从属权利要求描述的特征部分给出。

附图说明

[0039] 以下通过参照附图的实施例描述本发明。其中：

[0040] 图 1 示出了通过 PCLDMA 大分子单体与 CHMA 单体共聚获得的本发明的 AB 聚合物网状结构的结构；

[0041] 图 2 示出了 PCL-PCHMA 网状结构的相转换的 DMTA 研究；

[0042] 图 3 示出了图 1 的设计期间 AB 聚合物网状结构中结构的变化；

[0043] 图 4 示出了在循环的热力学试验中各种设计参数的顺序变化 ; 以及

[0044] 图 5 示出了在一个示例性实施例中本发明的形状记忆聚合物。

具体实施方式

[0045] 1. 制备聚 (ε - 己内酯) 二甲基丙烯酸酯 PCL10kDMA

[0046] 将 500g(50mmol) 平均分子量为 10000g/mol 的聚 (ε - 己内酯) 二醇 (Aldrich) (PCL10k 二醇) 在氮气环境下放置在干燥的三口烧瓶中的 5 升二氯甲烷中。在冰浴冷却下滴入 20ml (0.14mol) 三乙胺。在 0°C 下搅拌 10 分钟之后滴入 17.4ml (0.18mol) 甲基丙烯酰氯。将溶液加热到室温，接着搅拌 24 小时。将沉淀的盐过滤分离。将滤液浓缩并溶在乙酸乙酯中。溶液在 -20°C 下加入 10 倍过量的己烷 / 乙醚 / 甲醇 (体积比 18 :1 :1) 的混合物进行沉淀，真空干燥后得到 475g(47mmol) 平均分子量为 10kd (PCL10kDMA) 的式 Ic (如上) 的聚 (ε - 己内酯) 二甲基丙烯酸酯 PCLDMA (产率为 95%)。通过 ¹H-NMR 谱可以确定具有甲基丙烯酸酯端基的 PCL 二醇的官能化度约为 85%。这意味着 72% 的大分子单体两端都被官能化 (二甲基丙烯酸酯)，26% 的大分子单体一端被官能化 (甲基丙烯酸盐)，2% 的大分子单体则以二醇形式存在而没有被官能化。

[0047] 2. PCLDMA 与 CHMA 的共聚

[0048] 例 1 制备的 PCL10kDMA 和式 IIb (如上) 的 CHMA (纯度 ≥ 97%，Aldrich) 按不同的混合比例 (根据表 1 PCL10kDMA 在 10–80wt% 的范围内) 称量。该 PCL10kDMA 和 CHMA 混合物在油浴中的烧瓶中于 70°C 下熔化。在得到均匀无气泡的熔融物之后，将混合物倒在玻璃板 (10×10cm) 上，并且通过使用设置有 PTFE 间隔框 (厚度 0.55 厘米) 的其他玻璃板来固定形状。用紫外光照射通过夹具固定的结构 60 分钟 (掺杂铁的水银灯) 以引起聚合 / 交联反应。相应地处理作为对比物质的纯 PCL10kDMA，从而得到 PCL10kDMA (表 1 中的 PCL(100)) 的均聚物网状结构。

[0049] 表 1

[0050]

聚合物 *	PCL10kDMA (g)	CHMA (g)
PCL(10)CHMA	0.77	6.80
PCL(20)CHMA	1.40	5.60
PCL(25)CHMA	1.75	5.25
PCL(30)CHMA	2.10	4.90
PCL(35)CHMA	2.45	4.56
PCL(40)CHMA	2.80	4.20
PCL(45)CHMA	3.06	3.70
PCL(50)CHMA	3.36	3.34
PCL(60)CHMA	4.20	2.81
PCL(80)CHMA	5.60	1.40
PCL(100)	8.50	

[0051] * 括号中给出的数值表示 PCL10kDMA 在聚合物网状结构中的重量比。

[0052] 尽管 PCL10kDMA 和 CHMA 的起始量不是定量地组合到网状结构中，但通过 ¹H-HRMAS-NMR 光谱测量可以发现，聚合物网状结构中所用的两种组分的比例依然大致相同。通过用氯仿萃取首先除去未包含在网状结构中的 成分。

[0053] 图 1 示意性示出了附图标记 10 表示的 PCL-PCHM 聚合物网状结构的结构。其中聚

甲基丙烯酸环己酯段 (PCHMA 链段) 的附图标记为 12, PCL10kDMA 链的附图标记为 14。PCHMA 链段 12 通过 PCL10kDMA 链 14 的两端连接而共价交联。在 PCL10kDMA 链段 14 与 PCHMA 链段 12 的末端之间的连接点的附图标记为 16。

[0054] 3. PCLDMA 和 PCHMA 的聚合物网状结构的表征

[0055] 示例 2 由 PCL10kDMA 大分子单体与 CHMA 单体不同组合制备的聚合物网状结构的热力学性质用氯仿萃取后通过差式扫描量热法 (DSC) 和动态力学热分析 (DMTA) 测定。在差式扫描量热仪 (Netzsch DSC204Phoenix device) 上进行 DSC 测量。为此, 在铝器皿中称量 5 至 10 毫克样品, 然后在氮气环境下 -100 °C 至 +150 °C 的温度范围内进行 DSC 测量, 其中为了测量玻璃转化使用 $10K \cdot min^{-1}$ 的冷却速度和加热速度, 为了测量熔化和 / 或结晶转化使用 $1K \cdot min^{-1}$ 的冷却速度和加热速度。测量结果汇总在表 2 中。在设有 25N 力吸收器 (25N-Kraftaufnehmer ausgestattet war) 的 Eplexor5N(Gabo) 上进行 DMTA 测量。在 -100 °C 至 +170 °C 的温度范围内, 静载荷为 0.5%, 动载荷为 0.2%, 频率为 10Hz 且加热速度为 $2K \cdot min^{-1}$ 。这些测量结果也汇总在表 2 中。

[0056] 表 2

[0057]

聚合物*	DSC		DMTA		
	T _g (PCL) (°C)	T _m (PCL) (°C)	T _g (PCL) (°C)	T _m (PCL) (°C)	T _g (PCHMA) (°C)
PCL(10)CHMA	n.d.	47.9±0.5	n.d.	n.d.	n.d.
PCL(20)CHMA	n.d.	50.6±0.5	n.d.	n.d.	n.d.
PCL(25)CHMA	-67.5 ± 1.0	47.7±0.5	n.d.	n.d.	n.d.
PCL(30)CHMA	-67.1 ± 1.0	47.7±0.5	-66 ± 1	51 ± 1	142 ± 1
PCL(35)CHMA	-65.6 ± 1.0	48.0±0.5	-66 ± 1	51 ± 1	140 ± 1
PCL(40)CHMA	-64.4 ± 1.0	50.1±0.5	-65 ± 1	50 ± 1	141 ± 1
PCL(45)CHMA	-64.3 ± 1.0	50.6±0.5	-66 ± 1	49 ± 1	141 ± 1
PCL(50)CHMA	-64.5 ± 1.0	51.2±0.5	-66 ± 1	50 ± 1	n.d.
PCL(60)CHMA	-63.7 ± 1.0	50.6±0.5	-65 ± 1	46 ± 1	n.d.
PCL(80)CHMA	-61.7 ± 1.0	52.1±0.5	-52±1	43 ± 1	n.d.
PCL(100)	-60.8 ± 1.0	54.2±0.5	53 ± 1	46 ± 1	n.d.

[0058] * 在括号中给出的数值表示 PCL10kDMA 在聚合物网状结构中的重量比。n. d. : 无法测定。

[0059] 如同 PCHMA 均聚物 (结果没有列出) 一样, 用相对不够灵敏的 DSC 测量观察不到聚合物网状结构中 PCHMA 链段的玻璃转化。通过 DMAT 分析对其进行观测。图 2 示出了聚合物网状结构 PCL(35)CHMA 通过 DMAT 测量在加热循环 (↑) 和冷却循环 (↓) 中存储模量 E' 和机械损失因素 tan δ 的曲线。由曲线可知, PCL 的玻璃化温度 (T_g(PCL)) 由最大损失模量 E'' 得出, PCL 的熔化温度 (T_m(PCL)) 由 E' 的转折点得出, PCHMA 的玻璃化温度 (T_g(PCHMA)) 从 tan δ 的最大值得出。当 PCL 含量超过 50wt % 时, PCHMA 的玻璃化温度因为信噪比太低而无法测量。

[0060] 可以明显地看出, 含有 PCL 和 PCHMA 链段的本发明的 AB 聚合物网状结构在 0 °C 至

150°C之间具有两个易于区分的相转化,其一方面归因于PCL结晶体的熔融,另一方面归因于PCHMA区域的玻璃转化。其中转变温度下限($T_{trans,1}$)明显与PCL链段的熔化和/或结晶有关,这在均聚物PCL(100)处于54°C时能观察到,在52°C时共聚物网状结构中PCL的重量比在10%到80%之间时($T_m(PCL)$)为48。然而,由DMAT检测到的在140°C至142°C之间的转变温度上限($T_{trans,2}$)明显属于PCHMA链段的玻璃化温度($T_g(PCHMA)$)。这个结果表明,本发明的AB聚合物网状结构具有相分离的形态,其中PCL和PCHMA链段通过自有的转变温度形成其自身的相,这适用于在控温工艺中形成两种暂时形状。因为聚合物网状结构中PCL和PCHMA通过DMTA测定的 T_g 数值与相应的均聚物基本上没有区别,不会形成无定形混合相。

[0061] 4. 由PCLDMA和PCHMA聚合物网状结构的设计

[0062] 例2制备的基于45wt%PCL10kDMA和55wt%PCHMA的AB聚合物网状结构PCL(45)CHMA在循环热力学实验中设计为除了导致永久形状外,在聚合物的“形状记忆”中还记忆了两种暂时形状。原理上是在低于PCHMA的玻璃化温度($T_g(PCHMA)$)或者低于PCL熔点($T_m(PCL)$)的温度下固定第一暂时形状,随后在低于PCL的熔点 $T_m(PCL)$ 的温度下固定第二暂时形状。

[0063] 参照图3对该原理进行解释,其中使用了与图1相似的附图标记。其中图3A示出了在转变温度上限之上的温度(即高于PCHMA链段的玻璃化温度 $T_g(PCHMA)$ 的温度)时聚合物网状结构10的结构。在该温度下,PCL链段14处于无定形状态14'。PCHMA链段12处于无定形弹性态12'。聚合物10在设计方法的开始阶段首先仍具有由制备过程决定,特别由交联过程中预定的外部形状决定的永久形状PF。

[0064] 从图3A示出的形状开始,在第一步骤中聚合物网状结构10形成对应于第一暂时形状TF1的形状。这通过在 $T_g(PCHMA)$ 之上的温度施加合适的机械负载来完成,例如导致聚合物10的拉长。其通过图3B中示出的聚合物的水平拉长得以说明。拉长后,聚合物10冷却至低于玻璃化温度 $T_g(PCHMA)$ 的温度,特别是 $T_m(PCL)$ 和 $T_g(PCHMA)$ 之间的温度。冷却导致PCHMA链段12的玻璃转化,其从无定形弹性态12'转换成无定形玻璃态12''。第一暂时形状TF1可任选地通过在温度小于 $T_g(PCHMA)$ 下加热预设的一段时间而得以稳定。同时,保持其机械负载。

[0065] 在下一步中,与设计第一暂时形状类似地设计第二暂时形状。通过第二机械刺激特别地将聚合物10转变成第二暂时形状TF2,例如通过在高于 $T_m(PCL)$ 的温度下进一步拉长(通过图3C中示出聚合物的水平拉长)实现。随后将聚合物冷却至低于转变温度下限,即PCL链段14的熔点 $T_m(PCL)$,以固定第二暂时形状TF2。由此形成半晶体PCL链段14''。在此步骤中,在保持机械负载的同时,也可将聚合物网状结构10回火一段时间,由此促成PCL结晶体的形成。

[0066] 由以此方式设计且处于其第二暂时形状TF2的聚合物网状结构10开始,当聚合物10首先加热至中间温度 $T_m(PCL) < T < T_g(PCHMA)$ 并随后加热至高于 $T_g(PCHMA)$ 的温度时,第一暂时形状TF1和永久形状PF可以依次回复。这种可回复至先前固定的形状称为形状记忆或形状记忆效应(SM效应)。

[0067] 图4示出了聚合物PCL(35)CHMA在设计循环和回复循环期间温度的变化以及拉长的曲线。

[0068] 在高于 T_g (PCHMA) 的 $T_{h,1} = 150^\circ\text{C}$ 时开始设计循环。对应于第一暂时形状 TF1 聚合物伸长 50% ($\epsilon_{m,1}$)。随后在保持机械负载的情况下以 $5\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的温度梯度冷却至低于 T_g (PCHMA) 高于 T_m (PCL) 的中间温度 70°C ($T_{h,2}$)，此时样品因其熵弹性首先稍微伸长，然后由于其能量弹性而收缩。在 70°C 下保持 30 分钟后，聚合物放松，此时可以观察到伸长略微回复。随后样品在没有机械负载的情况下在 $T_{h,2}$ 下保持 10 分钟，使其伸长至 100% 的总伸长 ($\epsilon_{m,2}$)，即 对应于第二暂时形状 TF2。然后在恒定的机械负载下冷却至 -10°C (T_1) 并继续保持机械负载 20 分钟，使得 PCL 区域可以结晶。随后取消样品的机械负载并继续保持 -10°C 10 分钟使得伸长略微减少。

[0069] 在设计循环结束后，通过没有外力的条件下以 $1\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速度将样品从 -10°C 加热到 $+150^\circ\text{C}$ ，依次回复记忆的形状。其中，在 T_m (PCL) 附近首先可以观察到 PCL 晶体的熔化以及第一暂时形状的回复。如果将样品在 70°C 保持 48 小时，第一暂时形状保持稳定并且不会转变到永久形状（未示出）。继续在高于 T_g (PCHMA) 下加热导致玻璃态 PCHMA 区域变软并几乎定量地回复永久形状。重复设计循环和回复循环 4 次，获得同样的结果。

[0070] 通过由实例 2 制备的全部 AB 共聚物网状结构，进行图 4 示出的设计循环和回复循环。从第 2 到第 5 次循环可以得到 PCL 链段和 PCHMA 链段的转变温度并算出平均值。对于聚合物网状结构 PCL(30)CHMA 到 PCL(60)CHMA，PCL 链段的转变温度为 53°C 到 65°C ，PCHMA 链段的转变温度为 120°C 到 125°C 。

[0071] 图 5 示出了对应于例 2 的本发明的聚合物网状结构 PCL(40)CHMA 的实际应用的范例。其中附图的上部分示出了在室温下聚合物的第二暂时形状 TF2，其为螺旋形。通过将聚合物体系加热至 70°C ，螺旋由初始的约 4 厘米缩至约 2.5 厘米，此时螺旋直径增大（图 5 的中间部分），该形状为第一暂时形状 TF1。继续将聚合物体系加热到 150°C ，在失去了螺旋形状的情况下聚合物会发生完全卷曲。取而代之，聚合物体系相同回复其杆状的永久形状（PF）（图 5 下部分）。

[0072] 附图标记列表

[0073]	PF	永久形状
[0074]	TF1	第一暂时形状
[0075]	TF2	第二暂时形状
[0076]	$T_{trans,1}$	第一转变温度
[0077]	$T_{trans,2}$	第二转变温度
[0078]	T_m (PCL)	PCL 链段的熔点
[0079]	T_g (PCHMA)	PCHMA 链段的玻璃化温度
[0080]	10	聚合物网状结构
[0081]	12	PCHMA 链段
[0082]	12'	无定形弹性 PCHMA 链段
[0083]	12''	无定形玻璃态 PCHMA 链段
[0084]	14	PCL 链段
[0085]	14'	无定形 PCL 链
[0086]	14''	半晶体 PCL 链
[0087]	16	连接点

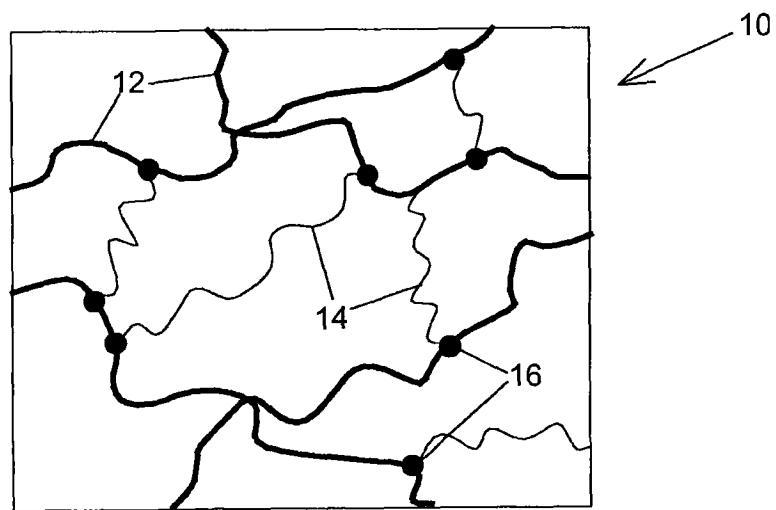


图 1

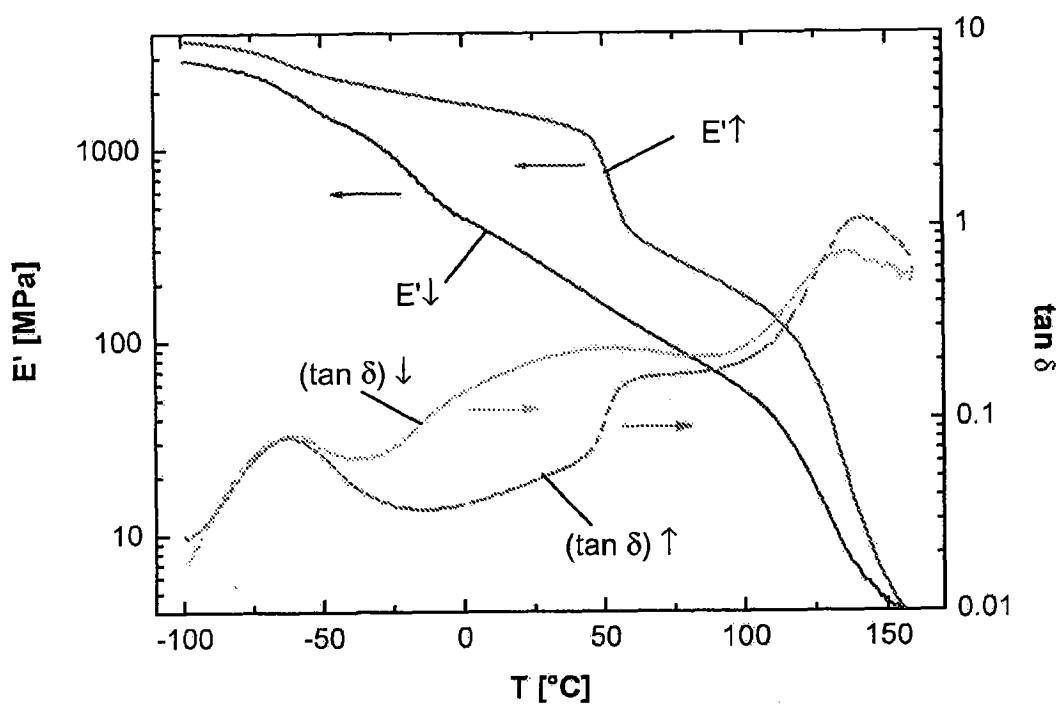


图 2

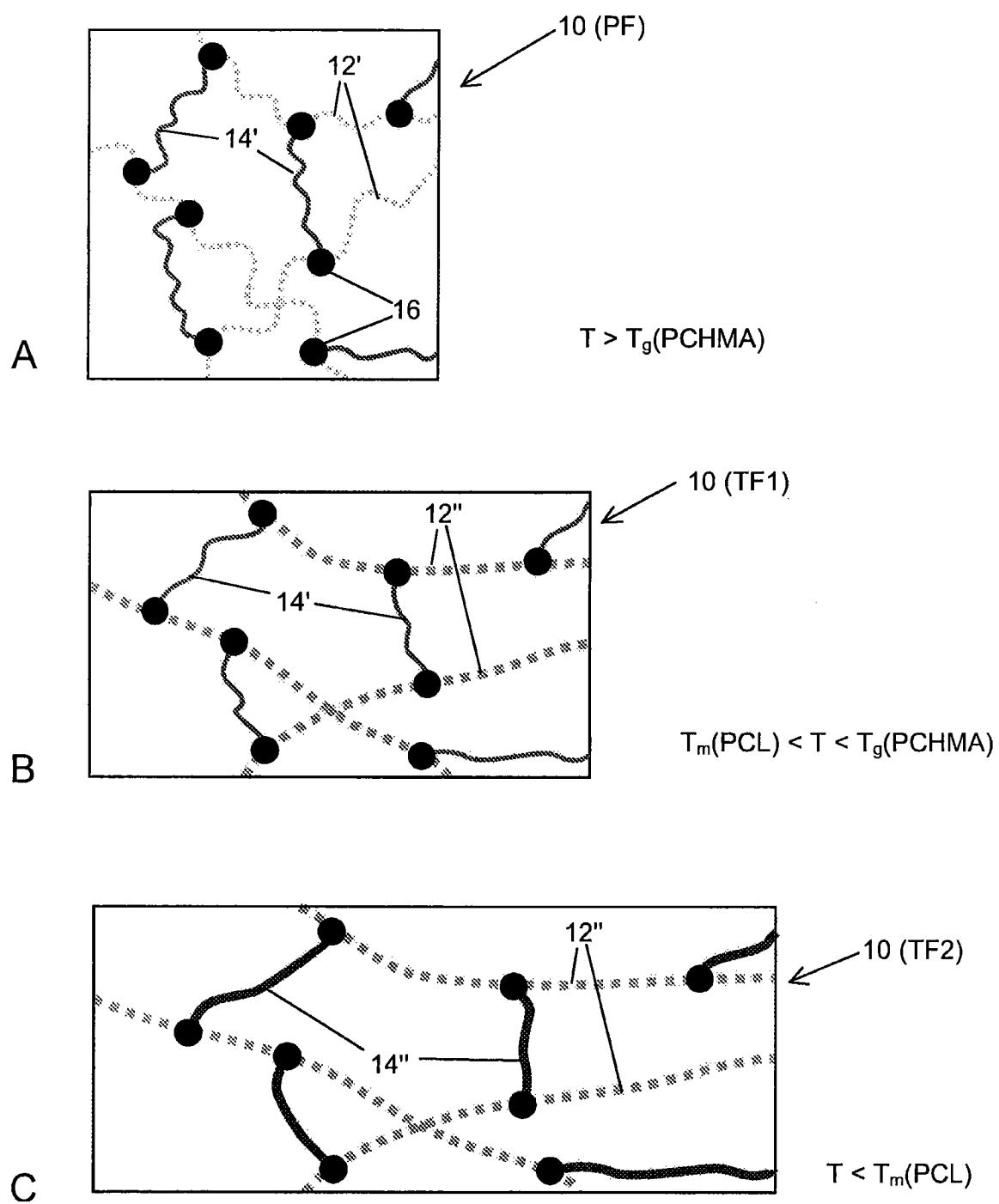


图 3

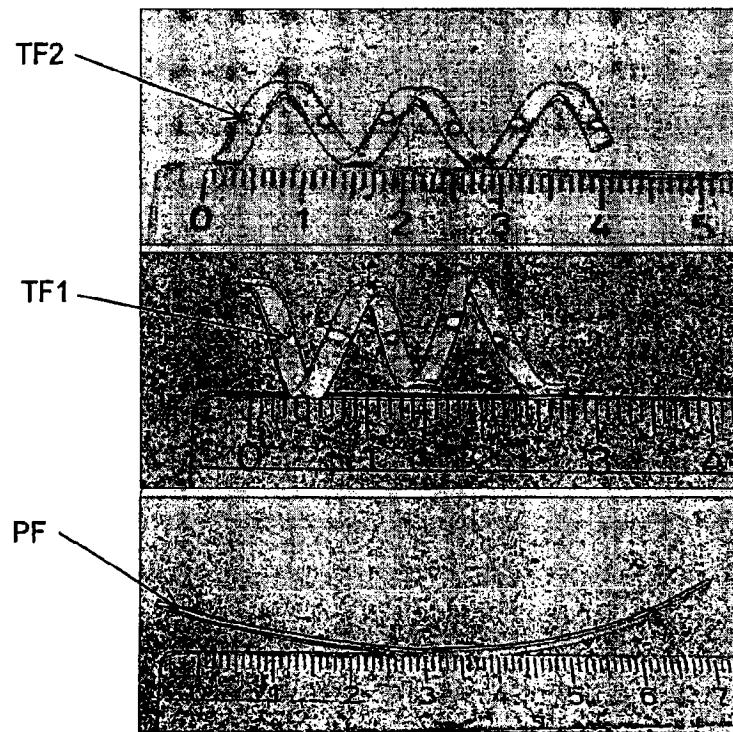


图 4