

發明專利說明書

※申請案號：094144199

※IPC 分類：

一、發明名稱：

形狀記憶聚合物

Shape Memory Polymer

二、中文發明摘要：

一種形狀記憶聚合物，此聚合物是由至少一芳香族二酸、至少一種直鏈脂肪族二酸或含醯亞胺基二酸以及至少一種直鏈脂肪族二醇進行酯化與聚縮合反應而得的無規的共聚酯。此形狀記憶共聚酯之黏度 $[\eta]$ 為0.3至0.8dL/g；玻璃轉換溫度在攝氏30度至100度之間；熔點在攝氏170度至250度之間；形狀回復率為60%至90%。

三、英文發明摘要：

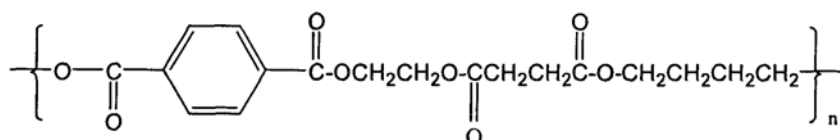
A shape memory polymer is disclosed. The shape memory polymer is a random polyester copolymer formed by performing an esterification and a polycondensation using at least one aromatic diacid, at least one linear aliphatic diacid or imide-containing diacid and at least one linear aliphatic diol. The shape memory polymer has a viscosity $[\eta]$ of 0.3–0.8dL/g, a glass transient temperature T_g of 30°C to 100°C, a melting point T_m of 170°C to 250°C and a shape recovery rate of 60% to 90%.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001] 本發明是有關於一種聚合物，且特別是有關於一種形狀記憶型共聚物。

【先前技術】

[0002] 熱致感應型形狀記憶高分子材料能夠在經過加工賦型後，加熱到一定的溫度，受外力作用後變形，在變形狀態下冷卻並凍結應力，當再次加熱到一定溫度時，材料的應力釋放，能自動回復到原來的賦型狀態。

[0003] 形狀記憶型高分子(Shape Memory Polymer, SMP)具有加工容易、質輕、操作溫度低最大可變形率高達100%以上以及價格低廉等優勢，因此在許多高值產業常有其應用與研究。

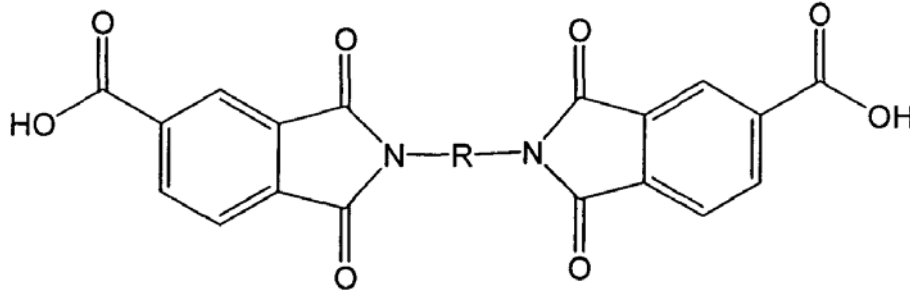
[0004] 高分子產生形狀記憶功能，概括起來主要是通過物理方法和化學手段來實現的。所謂的物理方法，即分子鏈間產生非共價鍵之外的作用力，例如凡得瓦力、氫鍵、離子鍵等，高溫下這些鍵結提供高分子高彈形變的特性，致使高分子回復原來形狀；化學手段是指用高能射線對高分子輻射，使高分子分子鏈間產生化學交聯，或使用交聯劑通過化學反應合成交聯高聚物，形成一個網路結構，加熱升溫到 T_g 或 T_m 以上進行牽伸，交聯的網路結構舒展開來，同時也產生了恢復內應力，回覆原有形狀。

- [0005] 美國專利第6388043號揭示一種生物可分解性多重記憶行高分子的製造方法及其組成。此材料是由具有高玻璃轉換溫度的硬端寡合物分子與兩種分別具有不同低玻璃轉換溫度的軟端寡聚合物依照不同的比例，透過網狀聚合等不同方式獲得。由於硬端寡合物分子與軟端寡聚合物均具有生物可分解性，因此，聚合後的分子同樣為生物可分解高分子。
- [0006] 美國專利第5439966號揭示一種熱敏感與溶劑敏感的形狀記憶聚苯醚(PPO)的組成物此聚合物是由不同分子量的聚苯醚寡聚物經過聚合反應所形成，其形狀記憶效應的展現主要是藉由操作聚合物的結晶溫度來達成。
- [0007] 美國專利早期公開第2004/0210027號揭示一種形狀記憶聚胺酯(PU)的製法組成以及以該高分子為主的強化纖維的製法。其製法係將雙官能或三官能的異氰酸酯單體與具有官能基的多醇在無鏈延長劑(chain-extender)的情況下聚合，即可得到該形狀記憶聚胺酯。其記憶效應可經由改變多醇的分子量來調整聚胺酯的玻璃轉換溫度，其範圍介於攝氏55至150度，但其僅有單一形狀記憶功能。
- [0008] 世界智慧財產權組織WO 02/059170 A1揭示一種隱形眼鏡用的形狀記憶聚苯乙烯的組成。其利用苯乙烯做為單體，丙烯酸酯化合物做為架橋劑，並搭配起始劑進行反應，以得到一聚苯乙烯的網狀高分子，此外，可透過調整聚合物交聯度的大小，來決定聚合物的玻璃轉換溫度(攝氏20至150度)。
- [0009] 美國專利第6538089號揭示一種可用於藥物傳遞系統(drug delivery system)與酶傳遞系統(enzyme-delivery system)的記憶凝膠高分子的製法。透過氫鍵單體、熱敏型單體以及疏水單體形成一熱可逆共聚合物，其形狀記憶效應的操作溫度約在攝氏0至40度之間，但僅有單一形狀記憶功能。
- [0010] 美國專利第5270388號揭示一種形狀記憶共聚聚苯乙烯的製法。其是以玻璃轉換溫度較高的聚苯乙烯寡聚合物(分子量介於5000至300000)、玻璃轉換溫度較低的乙烯基二烯(vinyl-diene)寡聚合物(分子量介於10000至300000)與催化劑為反應物合成出分子量介於50000至800000的共聚苯乙烯結構。其玻璃轉換溫度介於前兩種寡聚合物的玻璃轉換溫度之間，但僅有單一記憶功能。
- [0011] 歐洲專利EP 0374961揭示一種形狀記憶高分子的組成，此高分子是由玻璃轉換溫度較高的丁二烯或其他二烯類化合物搭配上玻璃轉換溫度較低的乙烯基化合物所組成，其結構可以是直鏈共聚高分子、散亂共聚高分子或是接枝高分子等結構，但僅具有單一形狀記憶功能。
- [0012] 日本專利第2002030206號揭示一種形狀記憶高分子的製備方法。利用丁二酸/戊二酸等長鏈單體與1,4-丁二醇等長鏈的二醇單體合成出聚丁烯對苯二甲酸酯(PBT)衍生物，並將聚對苯二甲酸乙二醇酯(PBT)與常用的PET按照不同的比例混合(莫耳比5/95至60/40)製備出PET/PBT混合物。此材料可以在攝氏50度至100度之間塑形且其形狀回復率約在60至80%之間。
- [0013] 美國專利第6156842號揭示一種形狀記憶高分子的製備方法與其應用物件，其是將亞乙烯基與酯環族乙烯基/亞乙烯基等單體以共聚合方式形成實質無規的聚烯烴共聚合物。應用物件方面，聚烯烴可與其他種類的高分子進一步形成具有形狀記憶特性的纖維或發泡材。
- [0014] 簡而言之，目前大多數的形狀記憶型高分子是以聚胺基甲酸酯、苯乙烯丁二烯、聚異丙烯、聚烯烴為主。然而，這一些高分子的回復溫度較高，因此，在操作上受到較多的限制。

【發明內容】

- [0015] 本發明的目的就是在提供一種雜亂排列的形狀記憶型共聚合物，其可自由調控形狀記憶啟動溫度，增加在不同領域應用的可行性。
- [0016] 本發明的又一目的是提供一種形狀記憶型共聚合物，其啟動的溫度較低。
- [0017] 本發明的再一目的是提供一種形狀記憶型共聚合物，其形狀回復率可達60%以上。
- [0018] 本發明的再一目的是提供一種形狀記憶型共聚合物，其具有多次記憶功能。
- [0019] 本發明的再一目的是提供一種形狀記憶型共聚合物，其不僅具有形狀記憶效應，還具有自修補功能。
- [0020] 本發明提出一種形狀記憶聚合物，其是由二酸類化合物以及過量的二醇類化合物進行酯化與聚縮合反應而得之無規的共聚酯(random polyester copolymer)，其中該二酸類化合物包括30至99莫耳%之至少一芳香族二羧酸以及70至1莫耳%之至少一直鏈脂肪族二酸或含醯亞胺基二酸；該二醇類化合物包括至少一直鏈脂肪族二醇。

[0021] 依照本發明實施例所述，上述二酸類化合物以及上述之二醇類化合物的當量比為1:1.2。上述芳香族二羧酸包括對苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基醚二羧酸、二苯基二羧酸、二苯基砜二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸。上述直鏈脂肪族二酸之碳數為4至10。直鏈脂肪族二酸之碳數為4至10。該含醯亞胺基之二酸之結構如下：



其中R為2至5個碳的直

鏈脂肪族或是芳香族。

[0022] 此形狀記憶共聚酯之黏度 $[\eta]$ 為0.3至0.8dL/g；玻璃轉換溫度在攝氏30至100度之間；熔點在攝氏170至250度之間；形狀回復率為60%至90%。

[0023] 本發明提出一種具雜亂排列結構的共聚酯之形狀記憶啟動溫度的方法，此形狀記憶無規的共聚酯是由二酸類化合物以及過量的二醇類化合物進行酯化與聚縮合反應而得，其中該二酸類化合物包括30至99莫耳%之至少一芳香族二羧酸70至1莫耳%之至少一直鏈脂肪族二酸或含醯亞胺基二酸以及該二醇類化合物包括至少一直鏈脂肪族二酸，其改變啟動溫度的方法是當要降低啟動溫度時，則使用含碳數較高的該直鏈脂肪族二酸或含碳數較高的該直鏈脂肪族二酸來進行反應，或增加所使用之該直鏈脂肪族二酸之比例或增加所使用之含碳數較高的該直鏈脂肪族二酸的比例；當要增加啟動溫度時，則使用含碳數較低的該直鏈脂肪族二酸或含碳數較低的該直鏈脂肪族二酸來進行反應，或降低所使用之該直鏈脂肪族二酸之比例或降低所使用之含碳數較高的該直鏈脂肪族二酸的比例。

[0024] 本發明之形狀記憶共聚酯可自由調控形狀記憶啟動溫度，增加在不同領域應用的可行性，而且具有多次記憶功能，且其形狀回復率可達90%以上，而且還具有自修補功能。

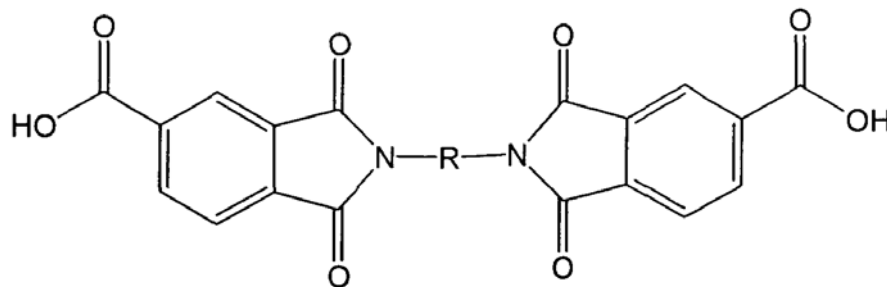
[0025] 為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

[0026] 本發明之形狀記憶聚合物，是由二酸類化合物以及過量的二醇類化合物進行酯化與聚縮合反應而得的一種無規的共聚酯，其黏度 $[\eta]$ 為0.3至0.8dL/g。

[0027] 所使用的二酸類化合物包括至少一種芳香族二羧酸以及至少一種直鏈脂肪族二酸或含醯亞胺基二酸。芳香族二羧酸包括對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基醚二羧酸、二苯基二羧酸、二苯基砜二羧酸以及二苯氧基乙烷二羧酸。直鏈脂肪族二酸為4至10個碳的直鏈脂肪族二酸，例如是丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、順丁烯二酸、順式甲基丁烯二酸、反丁烯二酸、反式甲基丁烯二酸，但不僅侷限於上述二酸。

[0028] 含醯亞胺基二酸例如是下式之分子：

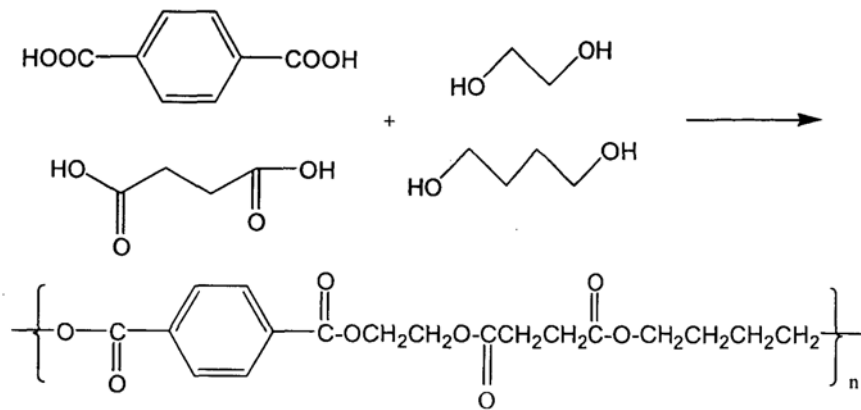


其中R可為2至5個碳的

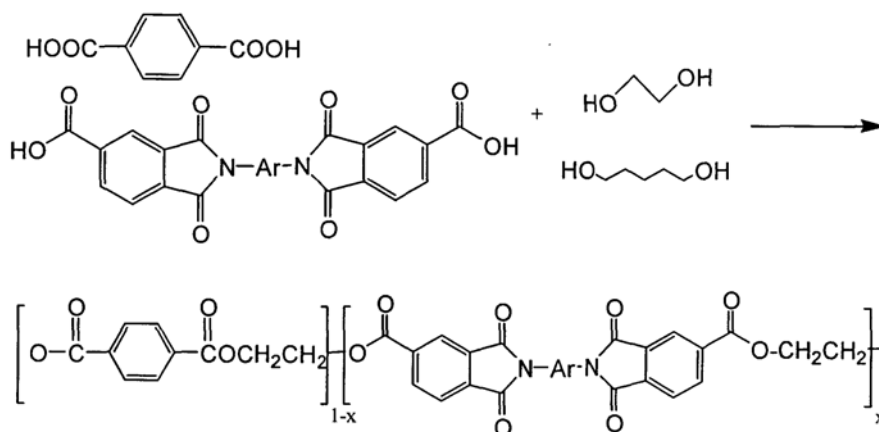
直鏈脂肪族，或是芳香族如苯、或聯苯類如萘等，但不僅侷限於以上所述者。

[0029] 直鏈脂肪族二酸為2至10個碳的一級二酸或二級二酸，例如：乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、甲基丙二醇、1,6-己二醇、1,3-丁二醇、2-乙基-1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,4-丁二醇等，但不僅侷限於上述二酸。

[0030] 在一實施例中，是使用對苯二甲酸、1,4-丁二酸、乙二醇以及1,4-丁二醇進行酯化與聚縮合反應，以形成無規的共聚酯，其反應式如下：



[0031] 在一實施例中，是使用對苯二甲酸、含醯亞胺基二酸、乙二醇以及1,4-丁二醇進行酯化與聚縮合反應，以形成無規的共聚酯，其反應式如下：



[0032] 長鏈脂肪族的加入可有效阻礙共聚酯結晶，進而降低共聚酯的結晶溫度。因此，提高脂肪族的比例可有效降低共聚酯的啟動溫度，使其啟動溫度可從攝氏100度下降至攝氏30度左右。換言之，本發明可藉由改變進行反應之二酸或二醇之脂肪族的比例或碳含量來調整所形成之共聚酯的結晶溫度，進而降低其啟動溫度。更具體地說，當要降低啟動溫度時，則增加所使用之該直鏈脂肪族二酸之比例或使用含碳數較高的該直鏈脂肪族二酸或含碳數較高的該直鏈脂肪族二醇；當要增加啟動溫度時，則降低所使用之該直鏈脂肪族二酸之比例或使用含碳數較低的該直鏈脂肪族二酸或含碳數較低的該直鏈脂肪族二醇。

[0033] 本發明所使用的二酸類化合物以及二醇類化合物的當量比例如是1:1.2。此外，在一實施例中，所使用的二酸類化合物中，對苯二甲酸的含量為30至99莫耳%；其餘的二酸類為70至1莫耳%；所使用的二醇類化合物中，乙二醇的含量為1至100莫耳%；其餘的二醇物質的含量為99至0莫耳%。

[0034] 進行聚酯化反應的溫度在攝氏240度至260度左右，進行反應的時間約為1.5小時至3小時，然而，其實際反應時間，可由反應所生成的水來判斷，當反應不再生成水表示反應酯化反應結束。酯化反應結束後，所進行的聚縮合反應的溫度在攝氏270度至290度之間，進行反應的時間約為4小時至6小時，然而，其實際的反應時間，可視分子量的大小而定。在進行聚縮合反應時還可以添加催化劑，如醋酸錫和醋酸鈷等。

[0035] 預先將樣品置於60°C烘箱中24小時以去除水分，取0.25克樣品與5克的60:40的酚:四氯乙烷混合溶液混合並溶解，然後，使用75號奧斯瓦黏度管J-185測量樣品在30°C之黏度，即固有黏度(Intrinsic Viscosity, IV)。

[0036] 將所形成的產物以熱壓成膜的方式製成長 $L_0 = 10\text{cm}$ 、寬0.5cm、厚0.1cm的長條物體。然後，升溫至玻璃轉換溫度之上，使物體呈橡膠態，然後施加外力，外力大小可為0~40kgf，將產物拉伸至 $2L_0$ 。接著，在外力負載下降溫至室溫，以生成結晶。由於結晶的生成，物體在無外力負擔下約可維持在 $2L_0$ 。之後，在無外力負擔下，再次升溫至玻璃轉換溫度之上，此時長度產生收縮，測量物體長度得 L_1 ，即可得物體的回復率：
 形狀回復率(%) = $\frac{[\text{拉伸後長度}(2L_0) - \text{回復後長度}(L_1)] \times 100}{(2L_0)}$

[0037] 將對苯二甲酸(Terephthalate acid, TPA)、對苯二甲酸乙酯(Bis(2-hydroxyethyl)terephthalate, BHET)、醋酸銻(Sb(OAc)₂)、醋酸鈷(Co(OAc)₃)、丁二酸(Succinic acid, SA)置入反應槽內，再於反應槽內加入乙二醇(Ethylene Glycol, EG)，詳細的比例如表1所示。之後，於反應槽內通入氮氣，直至反應槽內已無空氣，接著，控制升溫速度，以大約40分鐘的時間將反應槽外溫由室溫升溫至250°C。升溫過程中，沸點較低的乙二醇在溶解粉體過程中有部分會先揮發，因此槽內氣體同時存在著氮氣與乙二醇蒸氣，控制槽內壓力維持3公斤。其後，將外溫進一步升溫至280°C(升溫速率=1°C/min)，此時槽內溫度約為230至240°C，收集流出物，直至無流出物產生為止，降低槽內壓力至常壓(降壓速率=0.1 kg/min)。關閉氮氣並將反應槽抽真空，結束聚酯化反應。進一步將槽外溫度由280°C升溫至290°C，最後反應2小時以進行聚縮合反應，最後可得到產物(產率95%)。之後，以熱差分析儀(DSC)鑑定各聚酯的T_g、T_m，並測試產物的黏度以及回復率、形狀記憶效應的測試。其結果如表2所示。其結果顯示所使用的丁二酸的比例愈高，則玻璃轉換溫度以及熔點愈低，且所形成的無規的共聚酯具有多次記憶功能。

[0038] 實例6-9是先將對苯二甲酸、對苯二甲酸乙酯、醋酸銻、醋酸鈷、丁二酸置入反應槽內，再將乙二醇與丁二醇(1,4-butanediol, BDO)依序加入反應槽內，各成分的詳細的比例如表3所示。然後，依照實例1-5之方法，進行聚合反應。之後，鑑定各聚酯的T_g、T_m，並測試產物的黏度以及回復率、形狀記憶效應的測試。其結果如表4所示。其結果顯示所使用的丁二醇的比例愈高，則玻璃轉換溫度以及熔點大致上愈低，且所形成的無規的共聚酯具有多次記憶功能。

[0039]

表 1

實例	對苯二甲酸 (mole/g)	乙二醇 (mole/g)	丁二酸 (mole/g)	對苯二甲酸乙酯 (mole/g)	Co(OAc) ₂ (g/50ppm)	Sb(OAc) ₃ (g/100ppm)
1	0.95/157.7	1.5/93.6	0.05/5.90	0.37/97.96	0.03	0.125
2	0.90/149.4	1.5/93.6	0.10/11.8	0.37/97.96	0.03	0.125
3	0.85/141.1	1.5/93.6	0.15/17.71	0.37/97.96	0.03	0.125
4	0.80/132.8	1.5/93.6	0.20/23.6	0.37/97.96	0.03	0.125
5	0.75/124.5	1.5/93.6	0.25/29.5	0.37/97.93	0.03	0.125

[0040]

表 2

實例	T _g (°C)	T _m (°C)	[η] (dL/g)	第一次回復率 (%)	第二次回復率 (%)	第三次回復率 (%)
1	69.73	231.67	0.76	60	50	50
2	66.94	227.33	0.72	70	66	64
3	63.59	224.08	0.79	90	90	80
4	58.55	212.89	0.79	76	74	70
5	55.21	203.98	0.81	50	50	-

[0041]

表 3

實例	對苯二甲酸 (mole/g)	乙二醇 (mole/g)	丁二酸 (mole/g)	對苯二甲酸乙酯 (mole/g)	1,4-丁二醇 (mole/g)	Co(OAc) ₂ (g/50ppm)	Sb(OAc) ₃ (g/100ppm)
6	0.75/124.5	1.25/78	0.25/29.5	0.37/97.96	0.25/22.53	0.03	0.125
7	0.75/124.5	1.00/62	0.25/29.5	0.37/97.96	0.50/45	0.03	0.125
8	0.75/124.5	0.75/46	0.25/29.5	0.37/97.96	0.75/68	0.03	0.125
9	0.75/124.5	0.60/37	0.25/29.5	0.37/97.96	0.9/81.1	0.03	0.125

[0042]

表 4

實例	T _g (°C)	T _m (°C)	[η] (dL/g)	第一次回復率 (%)	第二次回復率 (%)	第三次回復率 (%)
6	56.28	217.20	0.53	90	80	74
7	50.7	199.99	0.53	80	84	84
8	44.62	175.76	0.44	84	84	80
9	45.61	177.01	0.48	70	74	76

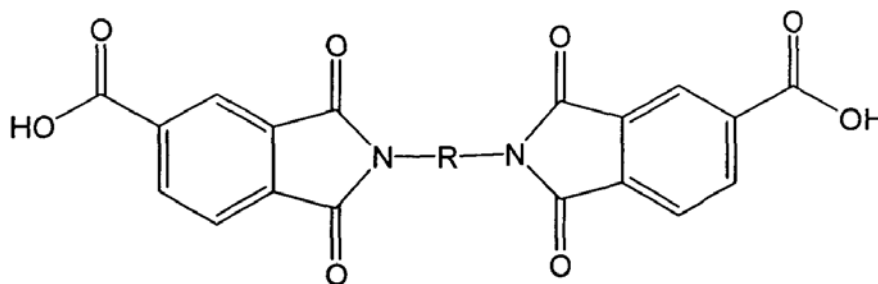
[0043] 雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

【主要元件符號說明】

七、申請專利範圍：

1. 一種形狀記憶聚合物，其是由二酸類化合物以及過量的二醇類化合物進行酯化與聚縮合反應而得之無規的共聚酯，其中：該二酸類化合物包括：30至99莫耳%之至少一芳香族二羧酸；以及70至1莫耳%之至少一直鏈脂肪族二酸或含醯亞胺基之二酸；以及該二醇類化合物包括：至少一直鏈脂肪族二醇。
2. 如申請專利範圍第1項所述之形狀記憶共聚酯，其中該芳香族二羧酸包括對苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基醚二羧酸、二苯基二羧酸、二苯基砜二羧酸以及二苯氧基乙烷二羧酸。
3. 如申請專利範圍第1項所述之形狀記憶聚合物，其中該直鏈脂肪族二酸之碳數為4至10。
4. 如申請專利範圍第1項所述之形狀記憶聚合物，其中該直鏈脂肪族二醇之碳數為2至10。
5. 如申請專利範圍第1項所述之形狀記憶聚合物，其中該形狀記憶共聚酯之黏度 $[\eta]$ 為0.3至0.8dL/g。
6. 如申請專利範圍第1項所述之形狀記憶聚合物，其中該形狀記憶共聚酯之玻璃轉換溫度在攝氏30度至100度之間。
7. 如申請專利範圍第1項所述之形狀記憶聚合物，其中該形狀記憶共聚酯之熔點在攝氏170度至250度之間。
8. 如申請專利範圍第1項所述之形狀記憶聚合物，其中該二酸類化合物以及該二醇類化合物的當量比為1：1.2。
9. 如申請專利範圍第1項所述之形狀記憶聚合物，其中該含醯亞胺基之二酸之結構如下：



其中R為2至5個碳的直

鏈脂肪族或是芳香族。

10. 一種改變形狀記憶無規的共聚酯之形狀記憶啟動溫度的方法，該形狀記憶無規的共聚酯是由二酸類化合物以及過量的二醇類化合物進行酯化與聚縮合反應而得，其中該二酸類化合物包括30至99莫耳%之至少一芳香族二羧酸70至1莫耳%之至少一直鏈脂肪族二酸或含醯亞胺基二酸以及該二醇類化合物包括至少一直鏈脂肪族二醇，其改變啟動溫度的方法包括：當要降低啟動溫度時，則使用含碳數較高的該直鏈脂肪族二酸或含碳數較高的該直鏈脂肪族二醇來進行反應，或是增加所使用之該直鏈脂肪族二酸之比例或增加所使用之含碳數較高的該直鏈脂肪族二醇的比例；以及當要增加啟動溫度時，則使用含碳數較低的該直鏈脂肪族二酸或含碳數較低的該直鏈脂肪族二醇來進行反應，或是降低所使用之該直鏈脂肪族二酸之比例或降低所使用之含碳數較高的該直鏈脂肪族二醇的比例。

八、圖式：