



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110272605 B

(45) 授权公告日 2022.04.26

(21) 申请号 201810214328.1

C08L 77/02 (2006.01)

(22) 申请日 2018.03.15

C08L 77/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08L 89/00 (2006.01)

申请公布号 CN 110272605 A

(56) 对比文件

CN 106832428 A, 2017.06.13

(43) 申请公布日 2019.09.24

CN 101164770 A, 2008.04.23

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

JP 2001106794 A, 2001.04.17

地址 518057 广东省深圳市南山区高新园  
南区粤兴一道18号香港理工大学产学研  
大楼205室

Masuhiro Tsukada et al..Structure and  
Compatibility of Poly(vinyl Alcohol)-Silk  
Fibroin(PVA/SF) Blend Films.《Journal of  
Polymer Science Part B:Polymer Physics》  
.1994, 第32卷(第2期),

(72) 发明人 胡金莲 顾林 蒋元章

审查员 祝鹏

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所  
44237

代理人 官建红

(51) Int.Cl.

C08L 29/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

仿生水响应形状记忆复合材料及其制备方  
法

(57) 摘要

本发明涉及仿生材料技术领域,具体提供一  
种仿生水响应形状记忆复合材料。所述仿生水响  
应形状记忆复合材料为由聚乙烯醇和具有  $\beta$ -折  
叠结构的聚合物混合而成。本发明获得的复合材  
料具有水响应形状记忆特性,其形状记忆固定率  
达95%及以上和回复率达到95%及以上。

1. 一种仿生水响应形状记忆复合材料，其特征在于，所述仿生水响应形状记忆复合材料为由聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物混合而成；

其中，所述具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物为聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物、蜘蛛丝中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的仿生水响应形状记忆复合材料，其特征在于，按照重量份数计，所述仿生水响应形状记忆复合材料中：

聚乙烯醇 80~99.9份；

具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物 0.1~20份。

3. 如权利要求1或2所述的仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物；

将所述聚乙烯醇和所述具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物进行混合处理，得到仿生水响应形状记忆复合材料。

4. 如权利要求3所述的仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法，其特征在于，所述混合处理为采用溶液混合、熔体混合、机械混合、原位聚合中的任一种。

5. 如权利要求4所述的仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法，其特征在于，所述溶液混合为将聚乙烯醇制成溶液，同时将具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物制成溶液，再将两种溶液进行混合 即可；或所述熔体混合为将聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物两种聚合物熔融后共混；或所述机械混合为对聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物进行球磨处理；或所述原位聚合为将聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物进行原位聚合。

## 仿生水响应形状记忆复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于仿生材料领域,尤其涉及一种仿生水响应形状记忆复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 形状记忆聚合物(Shape memory polymer,简称SMP),又称形状记忆高分子,这种高分子可从赋予的临时形状,经过适当外部刺激,自发返回到初始形状的一类智能高分子材料。与其他刺激源相比,水刺激无疑最安全和最便于实施。因此,水响应SMP材料也越来越受学术界和工业界的重视。在生物、医学、纺织、玩具、日常用品等应用领域具有广阔的应用前景。天然蜘蛛丝就是一种天然的水响应SMP材料。湿态下蜘蛛丝无定形 $\alpha$ -螺旋区氢键会被水分子破坏,增加链的弹性,而 $\beta$ -折叠结晶区不受影响,起到物理交联点的作用。然而,蜘蛛丝不宜大量获取。与此相比,蚕丝比较容易大量获取,且同样具有 $\beta$ -折叠结构,但不存在 $\alpha$ -螺旋,然而水响应复合材料尚无法在工业、医疗领域实现大规模应用。受蜘蛛丝结构和水响应特性的启发,有必要提出一种新的、可工业化生产且能够适用于医疗器械领域的水响应SMP材料。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种仿生水响应形状记忆复合材料及其制备方法,旨在解决现有仿生复合材料尚无法提供可以大规模工业化生产和应用、且仿生性能良好的形状记忆复合材料。

[0004] 本发明是这样实现的,一种仿生水响应形状记忆复合材料,所述仿生水响应形状记忆复合材料为由聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物混合而成。

[0005] 以及,一种仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 提供聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物;

[0007] 将所述聚乙烯醇和所述具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物进行混合处理,得到仿生水响应形状记忆复合材料。

[0008] 本发明的技术效果为:本发明提供的仿生水响应形状记忆复合材料,以聚合物的 $\beta$ -折叠结构为网络节点,聚乙烯醇为可逆氢键开关,使得本发明的复合材料具有水响应形状记忆特性,其形状记忆固定率达95%及以上和回复率达到95%及以上;而且由于聚乙烯醇具有良好的生物相容性、无毒,得到的仿生水响应形状记忆复合材料在生物医疗器械等领域具有广泛的应用前景。

[0009] 本发明提供的仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法,工艺条件简单易行,产率高,获得的产品性能均一性高,适合大规模生产。

### 具体实施方式

[0010] 为了使本发明要解决的技术问题、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。

[0011] 本发明实施例提供了一种仿生水响应形状记忆复合材料。

[0012] 所述仿生水响应形状记忆复合材料为由聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物混合而成。本发明中两种聚合物的混合,可以是机械混合,也就是只有物理作用而没有化学作用,也可以是发生化学反应而成,如原位聚合反应而成。

[0013] 本发明实施例中,上述具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物为聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物、蚕丝、蜘蛛丝中的至少一种。这些具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物能够发生物理交联,作为仿生水响应形状记忆复合材料网络节点。当然,本发明具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物并不限于以上几种,也可以是其他未列举的具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物。

[0014] 优选的,按照重量份数计,所述仿生水响应形状记忆复合材料包括以下原料组分:

[0015] 聚乙烯醇80~99.9份;

[0016] 具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物0.1~20份。

[0017] 本发明实施例提供的仿生水响应形状记忆复合材料,以聚合物的 $\beta$ -折叠结构为网络节点,聚乙烯醇为可逆氢键开关,使得本发明的复合材料具有水响应形状记忆特性,其形状记忆固定率达95%及以上和回复率达到95%及以上;而且由于聚乙烯醇具有良好的生物相容性、无毒,得到的仿生水响应形状记忆复合材料在生物医疗器械等领域具有广泛的应用前景。

[0018] 本发明在提供仿生水响应形状记忆复合材料的基础上,还进一步提供了一种仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法。

[0019] 在一实施例中,所述仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法至少包括以下步骤:

[0020] S01. 提供聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物;

[0021] S02. 将所述聚乙烯醇和所述具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物进行混合处理,得到仿生水响应形状记忆复合材料。

[0022] 具体的,上述步骤S01中,具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物为聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物、蚕丝、蜘蛛丝中的至少一种。这些具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物能够发生物理交联,作为仿生水响应形状记忆复合材料网路节点。当然,本发明具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物并不限于以上几种,也可以是其他未列举的具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物。

[0023] 上述步骤S02中,所述聚乙烯醇和所述具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物进行混合处理的方式为采用溶液混合、熔体混合、机械混合、原位聚合中的任一种。

[0024] 优选地,所述溶液混合指的是将聚乙烯醇制成溶液,同时将具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物制成溶液后,将两种溶液进行混合即可。

[0025] 所述熔体混合指的是将聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物熔融后进行混合。

[0026] 所述机械混合是指在溶剂下,将聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物进行球磨处理即可。

[0027] 所述原位聚合为聚乙烯醇和具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物进行原位聚合生成仿生水响应形状记忆复合材料。

[0028] 本发明实施例提供的仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法,通过聚乙烯醇与

具有 $\beta$ -折叠结构的聚合物进行混合得到具有仿生水响应的形状记忆复合材料,该制备方法工艺条件简单易行,产率高,获得的产品性能均一性高,适合大规模生产。

[0029] 为了更好的说明本发明的技术方案,下面结合具体实施例进行说明。

[0030] 实施例1

[0031] 一种仿生水响应形状记忆复合材料,按照重量份数计,由10份聚乙烯醇和0.1份聚L-丙氨酸混合而成。

[0032] 所述仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0033] 将10g聚乙烯醇和0.1g聚L-丙氨酸溶于六氟异丙醇溶剂中,机械搅拌,混合至均匀后,加热至65℃,使溶剂挥发,自然冷却至室温,得到具有水响应的形状记忆聚L-丙氨酸-聚乙烯醇复合材料。

[0034] 采用万能拉力机检测对获得的复合材料进行相关性能检测。经检测,聚L-丙氨酸-聚乙烯醇复合材料的形状记忆固定率达95.2%,回复率达到96%。

[0035] 实施例2

[0036] 一种仿生水响应形状记忆复合材料,按照重量份数计,由10份聚乙烯醇和0.5份聚L-甘氨酸混合而成。

[0037] 所述仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0038] 将10g聚乙烯醇和0.5g聚L-甘氨酸溶于六氟异丙醇溶剂中,机械搅拌,混合至均匀后,加热至65℃,使溶剂挥发,自然冷却至室温,得到具有水响应的形状记忆聚L-甘氨酸-聚乙烯醇复合材料。

[0039] 采用万能拉力机检测对获得的复合材料进行相关性能检测。经检测,聚L-甘氨酸-聚乙烯醇复合材料的形状记忆固定率达97%,回复率达到96.1%。

[0040] 实施例3

[0041] 一种仿生水响应形状记忆复合材料,按照重量份数计,由10份聚乙烯醇和1份蚕丝混合而成。

[0042] 所述仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 将10g聚乙烯醇和1g蚕丝溶于水合六氟丙酮溶剂中,机械搅拌,混合至均匀后,加热至65℃,使溶剂挥发,自然冷却至室温,得到具有水响应的形状记忆蚕丝-聚乙烯醇复合材料。

[0044] 采用万能拉力机检测对获得的复合材料进行相关性能检测。经检测,蚕丝-聚乙烯醇复合材料的形状记忆固定率达96%,回复率达到95.2%。

[0045] 实施例4

[0046] 一种仿生水响应形状记忆复合材料,按照重量份数计,由10份聚乙烯醇和2份蚕丝混合而成。

[0047] 所述仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0048] 将10g聚乙烯醇和2g蚕丝溶于六氟异丙醇溶剂中,机械搅拌,混合至均匀后,加热至65℃,使溶剂挥发,自然冷却至室温,得到具有水响应的形状记忆蚕丝-聚乙烯醇复合材料。

[0049] 采用万能拉力机检测对获得的复合材料进行相关性能检测。经检测,蚕丝-聚乙烯醇复合材料的形状记忆固定率达96%,回复率达到96.7%。

[0050] 实施例5

[0051] 一种仿生水响应形状记忆复合材料,按照重量份数计,由10份聚乙烯醇和0.1份蜘蛛丝混合而成。

[0052] 所述仿生水响应形状记忆复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0053] 将10g聚乙烯醇和0.1g蜘蛛丝溶于六氟异丙醇溶剂中,机械搅拌,混合至均匀后,加热至65℃,使溶剂挥发,自然冷却至室温,得到具有水响应的形状记忆蜘蛛丝-聚乙烯醇复合材料。

[0054] 采用万能拉力机检测对获得的复合材料进行相关性能检测。经检测,蜘蛛丝-聚乙烯醇复合材料的形状记忆固定率达95.6%,回复率达到96.4%。

[0055] 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。