



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109206620 B

(45) 授权公告日 2021.08.20

(21) 申请号 201710545612.2

CN 101684179 A,2010.03.31

(22) 申请日 2017.07.06

CN 1844192 A,2006.10.11

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103539919 A,2014.01.29

申请公布号 CN 109206620 A

CN 1900134 A,2007.01.24

WO 2010049611 A1,2010.05.06

(43) 申请公布日 2019.01.15

Huahua Huang,et al..“Shape-Memory

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

Biopolymers Based on  $\beta$ -Sheet Structures of Polyalanine Segments Inspired by Spider Silks”.《Macromol. Biosci.》.2012,第13卷

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

(72) 发明人 胡金莲 顾林 黄华华 朱勇

Jinlian Hu,et al..“Spider Silk: A Smart Biopolymer with Water Switchable Shape Memory Effects-Unraveling the Mystery of Supercontraction”.《RJTA》.2013,第17卷(第2期),

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所

44237

代理人 黄志云

(51) Int.Cl.

C08G 81/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104725829 A,2015.06.24

CN 101684178 A,2010.03.31

CN 101787120 A,2010.07.28

黄华华,等.“明胶基水敏感形状记忆共混材料的研究”.《石油化工》.2017,第46卷(第6期),  
张洁,等.“聚(L-丙氨酸-co-羟丙-L-谷氨酰胺)无规共聚物的两亲性及其胶束行为研究”.《高分子学报》.2009,(第12期),

审查员 张佩

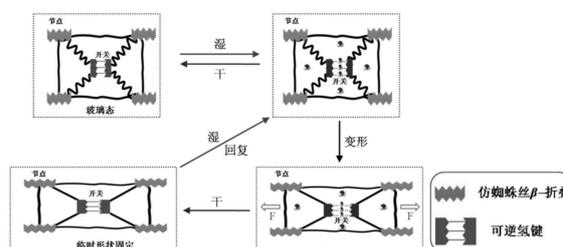
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,包括具有 $\beta$ -折叠结构的A嵌段和亲水的B嵌段,且所述A嵌段与所述B嵌段连接,其中,所述A嵌段为聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物中的至少一种,所述B嵌段为具有 $\alpha$ -螺旋结构的聚氨基酸中的至少一种和/或亲水性吡啶衍生物中的至少一种,所述聚氨基酸选自聚谷氨酸酯、聚亮氨酸、聚缬氨酸、聚酪氨酸。



1. 一种仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,其特征在于,包括具有 $\beta$ -折叠结构的A嵌段和亲水的B嵌段,且所述A嵌段与所述B嵌段连接,其中,所述A嵌段为聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物中的至少一种,所述B嵌段为亲水性吡啶衍生物;所述亲水性吡啶衍生物的制备方法为:聚丙二醇、含2个羟基的吡啶衍生物与二异氰酸酯置于反应体系中,经聚合反应得到所述亲水性吡啶衍生物,其中,所述含2个羟基的吡啶衍生物包括2,6-羟甲基吡啶、2,6-羟乙基吡啶、N,N-双(2-羟乙基)异烟酰胺,且所述聚丙二醇、含2个羟基的吡啶衍生物和二异氰酸酯的摩尔比为2:1:2。

2. 如权利要求1所述的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,其特征在于,以所述仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的总质量为100%计,所述A嵌段的质量百分含量为5-50%。

3. 如权利要求1所述的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,其特征在于,所述A嵌段与所述B嵌段通过二异氰酸酯连接。

4. 一种如权利要求1-3任一项所述的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

提供具有 $\beta$ -折叠结构的A嵌段和亲水的B嵌段,其中,所述A嵌段为聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物中的至少一种,所述B嵌段为亲水性吡啶衍生物中的至少一种,所述亲水性吡啶衍生物的制备方法为:聚丙二醇、含2个羟基的吡啶衍生物与二异氰酸酯置于反应体系中,经聚合反应得到所述亲水性吡啶衍生物,其中,所述含2个羟基的吡啶衍生物包括2,6-羟甲基吡啶、2,6-羟乙基吡啶、N,N-双(2-羟乙基)异烟酰胺,且所述聚丙二醇、含2个羟基的吡啶衍生物和二异氰酸酯的摩尔比为2:1:2;

将所述A嵌段和所述B嵌段溶于含锂盐的有机溶剂中,加入二异氰酸酯和催化剂,反应得到仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,其中,反应温度为10-150 $^{\circ}$ C,反应时间为0.5-10h。

5. 如权利要求4所述的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,其特征在于,所述反应温度为60-120 $^{\circ}$ C,所述反应时间为3-6h。

6. 如权利要求4所述的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,其特征在于,所述A嵌段的制备方法为:

提供L-丙氨酸-N-内羧酸酐和/或L-甘氨酸-N-内羧酸酐,将所述L-丙氨酸-N-内羧酸酐和/或L-甘氨酸-N-内羧酸酐在伯胺引发剂作用下,发生聚合反应得到所述A嵌段。

7. 如权利要求6所述的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,其特征在于,所述伯胺选自乙二胺、丁二胺、己二胺、聚醚二胺中的至少一种。

8. 如权利要求4-7任一项所述的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种;和/或

所述催化剂为辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡中的至少一种;和/或

所述二异氰酸酯为六亚甲基二异氰酸酯;和/或

所述锂盐为LiCl、LiBr中的至少一种。

## 仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于仿生水响应形状记忆高分子材料领域,尤其涉及一种仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 天然蜘蛛丝具有比强度高、弹性优异和坚韧性好等优点,受天然蜘蛛丝的启发,蜘蛛丝仿生材料的研究一直是仿生学领域的热点。蜘蛛丝在水/高湿条件下,其尺寸可快速并大幅度减小,称之为蜘蛛丝的超收缩。而超收缩的蜘蛛丝再经拉伸变形,在水/高湿刺激下可回复,且回复力很大,这是由于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。因此,蜘蛛丝被认为是一种天然的水响应形状记忆高分子(SMP)材料。水响应SMP材料也越来越受学术界和工业界的重视,因为水作为一种最普遍的刺激源,来源简单方便,同时,对于生物体来说,也是最安全和最直接的刺激源。而仿蜘蛛丝结构的水响应SMP材料的研究尚未见报道。

### 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聚氨基酸材料及其制备方法,旨在解决现有技术没有关于的仿蜘蛛丝结构的水响应SMP材料的问题。

[0004] 本发明是这样实现的,一种仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,包括具有 $\beta$ -折叠结构的A嵌段和亲水的B嵌段,且所述A嵌段与所述B嵌段连接,其中,所述A嵌段为聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物中的至少一种,所述B嵌段为具有 $\alpha$ -螺旋结构的聚氨基酸中的至少一种和/或亲水性吡啶衍生物中的至少一种,所述聚氨基酸选自聚谷氨酸酯、聚亮氨酸、聚缬氨酸、聚酪氨酸。

[0005] 以及,一种仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 提供具有 $\beta$ -折叠结构的A嵌段和亲水的B嵌段,其中,所述A嵌段为聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物中的至少一种,所述B嵌段为具有 $\alpha$ -螺旋结构的聚氨基酸中的至少一种和/或亲水性吡啶衍生物中的至少一种,所述聚氨基酸选自聚谷氨酸酯、聚亮氨酸、聚缬氨酸、聚酪氨酸;

[0007] 将所述A嵌段和所述B嵌段溶于含锂盐的有机溶剂中,加入二异氰酸酯和催化剂,反应得到仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,其中,反应温度为10-150 $^{\circ}$ C,反应时间为0.5-10h。

[0008] 本发明提供的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,具有 $\alpha$ -螺旋结构的聚氨基酸或无定型的亲水性吡啶衍生物提供了可逆氢键开关,而含有 $\beta$ -折叠结构的聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸嵌段、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物中的至少一种构成网络节点,起到形状固定作用,从而使得由此连接的高分子材料具有水响应形状记忆特性,其形状记忆固定率达95%以上,回复率达到90%以上。本发明提供的仿生水响应形状记忆高分子材料具有良好的水响应性、生物相容性、生物降解性,有望在纺织、生物、医学、传感、生物医疗器械等应用领域得

到广泛的应用。

[0009] 本发明提供的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,在含锂盐的有机溶剂,在催化剂的作用下,采用二异氰酸酯作为连接剂将所述A嵌段和所述B嵌段连接得到。该方法简单易行,易于控制,可以得到具有良好的水响应性、生物相容性、生物降解性的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料。

## 附图说明

[0010] 图1是本发明实施例提供的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的原理示意图。

## 具体实施方式

[0011] 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。

[0012] 本发明实施例提供了一种仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,包括具有 $\beta$ -折叠结构的A嵌段和亲水的B嵌段,且所述A嵌段与所述B嵌段连接,其中,所述A嵌段为聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物中的至少一种,所述B嵌段为具有 $\alpha$ -螺旋结构的聚氨基酸中的至少一种和/或亲水性吡啶衍生物中的至少一种,所述聚氨基酸选自聚谷氨酸酯、聚亮氨酸、聚缬氨酸、聚酪氨酸。

[0013] 本发明实施例中,所述A嵌段构成网络节点,所述B嵌段提供了可逆氢键开关,从而确保所述聚氨基酸材料在水中具有优异的回复率。其中,所述聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物的聚合度为4-14,以便形成 $\beta$ -折叠结晶区。

[0014] 本发明实施例中,优选的,以所述仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的总质量为100%计,所述A嵌段的质量百分含量为5-50%。若所述A嵌段的含量过高,则构成网络节点的质量分数过高,使得材料太脆;若所述A嵌段的含量过低,则形状记忆性能不佳。

[0015] 优选的,所述A嵌段与所述B嵌段通过二异氰酸酯连接,具体优选为六亚甲基二异氰酸酯。采用所述二异氰酸酯、特别是六亚甲基二异氰酸酯连接所述A嵌段与所述B嵌段,不仅操作简单,而且反应活性较好,且连接后具有较好的材料形状记忆和回复率。此处,应当理解,所述二异氰酸酯只是实现所述A嵌段与所述B嵌段连接的一种较优方式,并非所述A嵌段与所述B嵌段连接的唯一方式。

[0016] 本发明实施例提供的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,具有 $\alpha$ -螺旋结构的聚氨基酸或无定型的亲水性吡啶衍生物提供了可逆氢键开关,而含有 $\beta$ -折叠结构的聚L-丙氨酸、聚L-甘氨酸嵌段、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物中的至少一种构成网络节点,起到形状固定作用,从而使得由此连接的高分子材料具有水响应形状记忆特性,其原理示意图如图1所示。所述仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料形状记忆固定率达95%以上,回复率达到90%以上。本发明提供的仿生水响应形状记忆高分子材料具有良好的水响应性、生物相容性、生物降解性,有望在纺织、生物、医学、传感、生物医疗器械等应用领域得到广泛的应用。

[0017] 以及,本发明实施例还提供了一种仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,包括以下步骤:

[0018] S01.提供具有 $\beta$ -折叠结构的A嵌段和亲水的B嵌段,其中,所述A嵌段为聚L-丙氨

酸、聚L-甘氨酸、L-丙氨酸和L-甘氨酸共聚物中的至少一种,所述B嵌段为具有 $\alpha$ -螺旋结构的聚氨基酸中的至少一种和/或亲水性吡啶衍生物中的至少一种,所述聚氨基酸选自聚谷氨酸酯、聚亮氨酸、聚缬氨酸、聚酪氨酸;

[0019] S02.将所述A嵌段和所述B嵌段溶于含锂盐的有机溶剂中,加入二异氰酸酯和催化剂,反应得到仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料,其中,反应温度为10-150 $^{\circ}$ C,反应时间为0.5-10h。

[0020] 具体的,上述步骤S01中,所述具有 $\beta$ -折叠结构的A嵌段、所述亲水的B嵌段的选择及其含量如上文所述,为了节约篇幅,此处不再赘述。

[0021] 作为一个具体实施例,所述A嵌段的制备方法为:提供L-丙氨酸-N-内羧酸酐和/或L-甘氨酸-N-内羧酸酐,将所述L-丙氨酸-N-内羧酸酐和/或L-甘氨酸-N-内羧酸酐在伯胺引发剂作用下,发生聚合反应得到所述A嵌段。其中,所述伯胺选自乙二胺、丁二胺、己二胺、聚醚二胺中的至少一种。

[0022] 作为一个具体实施例,所述具有 $\alpha$ -螺旋结构的聚氨基酸的制备方法为:提供氨基酸-N-内羧酸酐,将所述氨基酸-N-内羧酸酐在伯胺引发剂作用下发生聚合反应,得到所述具有 $\alpha$ -螺旋结构的聚氨基酸,其中,所述氨基酸-N-内羧酸酐包括谷氨酸酯-N-内羧酸酐、亮氨酸-N-内羧酸酐、缬氨酸-N-内羧酸酐、酪氨酸-N-内羧酸酐。其中,所述伯胺选自乙二胺、丁二胺、己二胺、聚醚二胺中的至少一种。

[0023] 作为一个具体实施例,所述亲水性吡啶衍生物的制备方法为:聚丙二醇、含2个羟基的吡啶衍生物与二异氰酸酯置于反应体系中,经聚合反应得到所述亲水性吡啶衍生物,其中,所述含2个羟基的吡啶衍生物包括2,6-羟甲基吡啶、2,6-羟乙基吡啶、N,N-双(2-羟乙基)异烟酰胺,优选的含2个羟基的吡啶衍生物与所述二异氰酸酯具有较好的反应活性。进一步优选的,所述聚丙二醇、含2个羟基的吡啶衍生物和二异氰酸酯的摩尔比为2:1:2,以便保证吡啶衍生物连接到聚丙二醇上。

[0024] 上述步骤S02中,由于所述A嵌段不溶于常规有机溶剂,本发明实施例将所述A嵌段溶于含有锂盐的有机溶剂中,通过在有机溶剂中添加锂盐,可以有效增加所述A嵌段的溶解性。优选的,所述锂盐在有机溶剂中的浓度为0.1-10mol/L。具体的,所述锂盐为LiCl、LiBr中的至少一种。本发明实施例中,所述有机溶剂为二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。

[0025] 在反应体系中加入二异氰酸酯和催化剂。其中,所述催化剂为辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡中的至少一种;所述二异氰酸酯优选为六亚甲基二异氰酸酯。采用所述二异氰酸酯、特别是六亚甲基二异氰酸酯连接所述A嵌段与所述B嵌段,不仅操作简单,而且反应活性较好,且连接后具有较好的材料形状记忆和回复率。优选的催化剂,更利于本发明实施例特定的A嵌段和B嵌段的连接。

[0026] 本发明实施例中,在10-150 $^{\circ}$ C条件下反应0.5-10h可以得到仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料。优选的,所述反应温度为60-120 $^{\circ}$ C,所述反应时间为3-6h,以保证所述A嵌段和所述B嵌段的充分连接。

[0027] 本发明实施例提供的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,在含锂盐的有机溶剂,在催化剂的作用下,采用二异氰酸酯作为连接剂将所述A嵌段和所述B嵌段连接得到。该方法简单易行,易于控制,可以得到具有良好的水响应性、生物相容性、生物降解性

的仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料。

[0028] 下面结合具体实施例进行说明。

[0029] 实施例1

[0030] 一种具有 $\beta$ -折叠结构的聚(L-丙氨酸)的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 将1.15g (0.01mol) L-丙氨酸-N-内羧酸酐溶解于5mL无水二甲基亚砜中,搅拌条件下加入0.5mL分子量为1000g/mol的聚丙二醇二胺,25°C条件下搅拌反应72h,将反应混合物用30mL乙醚沉降,过滤,用乙醚洗涤3次,25°C下真空干燥24h,得到端基为伯胺的聚(L-丙氨酸),产率为75%。

[0032] 实施例2

[0033] 一种具有 $\beta$ -折叠结构的聚(L-甘氨酸)的制备方法,包括以下步骤:

[0034] 将1.01g (0.01mol) L-甘氨酸-N-内羧酸酐溶解于5mL无水二甲基亚砜中,搅拌条件下加入0.11mL分子量为500g/mol的聚丙二醇二胺,25°C条件下搅拌反应72h,将反应混合物用35mL乙醚沉降,过滤,用乙醚洗涤3次,30°C下真空干燥24h,得到端基为伯胺的聚(L-甘氨酸),产率为80%。

[0035] 实施例3

[0036] 一种具有 $\alpha$ -螺旋结构的聚(L-谷氨酸- $\gamma$ -苄酯)的制备方法,包括以下步骤:

[0037] 将1.0g (0.0038mol) L-谷氨酸- $\gamma$ -苄酯-N-内羧酸酐溶解于5mL无水二甲基亚砜中,搅拌条件下加入0.08mL分子量为400g/mol的聚丙二醇二胺,25°C条件下搅拌反应72h,将反应混合物用50mL乙醚沉降,过滤,用乙醚洗涤3次,25°C下真空干燥24h,得到端基为伯胺的聚(L-谷氨酸- $\gamma$ -苄酯)产率为80%。

[0038] 实施例4

[0039] 一种具有亲水性的吡啶衍生物的制备方法,包括以下步骤:

[0040] 将3.15g (0.015mol) N,N-双(2-羟乙基)异烟酰胺溶解于50mL无水N,N-二甲基甲酰胺中,搅拌条件下加入5.04g (0.03mol) 六亚甲基二异氰酸酯和12g 聚丙二醇(分子量为400g/mol),80°C条件下搅拌反应10h,将溶剂抽调,得到端基为羟基的含吡啶聚丙二醇。

[0041] 实施例5

[0042] 一种仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 将0.5g实施例1制备的聚(L-丙氨酸)和1.5g实施例3制备的聚(L-谷氨酸- $\gamma$ -苄酯)溶解于15mL含LiBr的二甲基亚砜中,搅拌条件下加入0.09g六亚甲基二异氰酸酯和0.01mL辛酸亚锡,85°C条件下搅拌反应5h,冷却到室温,浇铸成膜,80°C烘箱干燥。所得到的聚氨基酸高分子材料具有水响应形状记忆特性,其形状记忆固定率达97%和回复率达到92%。

[0044] 实施例6

[0045] 一种仿生水响应形状记忆聚氨基酸材料的制备方法,包括以下步骤:

[0046] 将1g实施例2制备的聚(L-甘氨酸)和2g实施例4制备的端基为羟基的含吡啶聚丙二醇溶解于15mL含LiBr的二甲基亚砜中,搅拌条件下加入0.4g 六亚甲基二异氰酸酯和0.01mL二月桂酸二丁基锡,85°C条件下搅拌反应6h,冷却到室温,浇铸成膜,80°C烘箱干燥。所得到的高分子材料具有水响应形状记忆特性,其形状记忆固定率达96%和回复率达到91%。

[0047] 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。

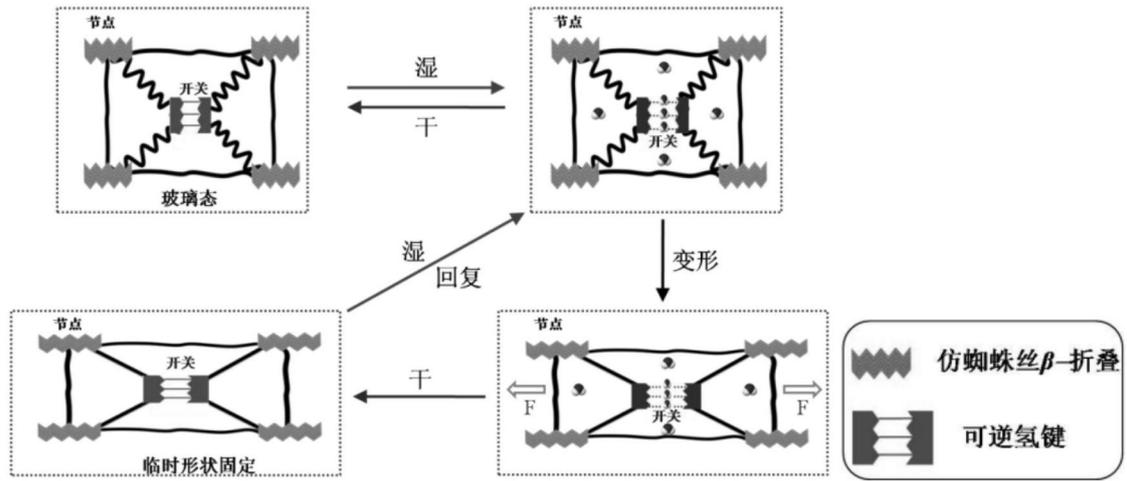


图1