



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109180542 B

(45)授权公告日 2019.08.13

(21)申请号 201810699907.X

C07C 323/12(2006.01)

(22)申请日 2018.06.29

C08G 59/66(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 陈宁

申请公布号 CN 109180542 A

(43)申请公布日 2019.01.11

(73)专利权人 华南农业大学

地址 510642 广东省广州市天河区五山路
483号

(72)发明人 杨卓鸿 冯业昌 袁腾 张超群
胡洋

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 桂婷

(51)Int.Cl.

C07C 319/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种没食子酸基硫醇及其形状记忆聚合物的制备方法和应用

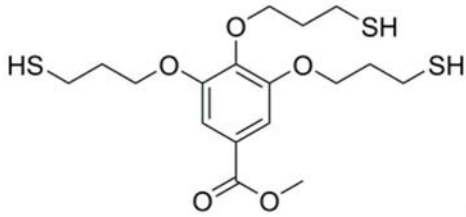
(57)摘要

本发明属于高分子材料领域,公开了一种没食子酸基硫醇及其形状记忆聚合物的制备方法和应用。本发明首先将没食子酸、缚酸剂和溶剂混合,加入3-溴丙烯,升温反应22~26h后制得中间产物;然后上述中间产物、硫代乙酸和光引发剂在200~500W高压汞灯下照射20~60min制得中间产物;最后上述中间产物和氢氧化钠-甲醇溶液反应7~9h,得到没食子酸基硫醇。本发明将没食子酸用于巯基-环氧聚合物原材料,对于拓宽天然多元酚类产品应用和提高其附加值,将具有积极的借鉴价值;将生物基巯基-环氧聚合物用于形状记忆材料,对于扩充形状记忆材料种类和替代石油基的同类产品,具有积极的推动作用。



形状回复过程

1. 一种没食子酸基硫醇,其特征在于结构式如下所示:



2. 一种权利要求1所述的没食子酸基硫醇的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 向反应容器中加入没食子酸、缚酸剂和溶剂,以1000~1500rpm的速度剧烈搅拌10~15min,再加入3-溴丙烯,升温至65~75℃,搅拌反应22~26h,反应结束后将所得反应液纯化即得步骤(1)的产物;

(2) 将步骤(1)的产物、硫代乙酸和光引发剂混合,200~500W高压汞灯照射20~60min,然后纯化即得步骤(2)产物;

(3) 将步骤(2)的产物和甲醇混合,然后加入氢氧化钠-甲醇溶液,升温至65~75℃,氮气氛围下反应7~9h,反应结束后将所得反应液纯化即得没食子酸基硫醇。

3. 根据权利要求1所述的没食子酸基硫醇的制备方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的缚酸剂为氢氧化钠、碳酸钾和碳酸钠中的至少一种;所述的缚酸剂与没食子酸的摩尔比为8:1~10:1;

步骤(1)中所述的溶剂为丙酮、N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中的至少一种;

步骤(1)中所述的3-溴丙烯的用量满足没食子酸与3-溴丙烯的摩尔比为1:6~1:8;

步骤(1)中所述的纯化是指将所得反应液冷却至室温,过滤,对滤液进行旋蒸浓缩,然后对所得浓缩液用二氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗即得纯化后的步骤(1)的产物。

4. 根据权利要求1所述的没食子酸基硫醇的制备方法,其特征在于:

步骤(2)中所述的步骤(1)的产物和硫代乙酸的摩尔比为1:6~1:8;

步骤(2)中所述的光引发剂为光引发剂PI1173、光引发剂PI184和光引发剂PI651中的至少一种,所述的光引发剂的用量满足每100份的步骤(1)的产物对应加入2~4份光引发剂;

步骤(2)中所述的纯化是指用乙酸乙酯对光照后的产物进行萃取,然后用饱和碳酸氢钠和氯化钠溶液水洗即得纯化后的步骤(2)的产物。

5. 根据权利要求1所述的没食子酸基硫醇的制备方法,其特征在于:

步骤(3)中所述的步骤(2)的产物和甲醇的质量比为1:5~1:10;

步骤(3)中所述的氢氧化钠-甲醇溶液的浓度为0.01~0.04g/ml,所述的氢氧化钠-甲醇溶液的用量满足其中的氢氧化钠与步骤(2)的产物的摩尔比为2:1~4:1;

步骤(3)中所述的纯化是指将所得反应液冷却至室温后,旋蒸,用浓盐酸酸化,三氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,得到纯化后的没食子酸基硫醇。

6. 根据权利要求1所述的没食子酸基硫醇在制备形状记忆材料中的应用。

7. 一种形状记忆聚合物,其特征在于由权利要求1所述的没食子酸基硫醇和环氧树脂制备得到。

8. 根据权利要求7所述的形状记忆聚合物,其特征在于具体由以下步骤制备得到:将没食子酸基硫醇与环氧树脂和催化剂混合均匀,得到的混合物在30~50℃加热8~12h,然后

升至120~150℃继续加热2~4h,即得形状记忆聚合物。

9. 根据权利要求7所述的形状记忆聚合物,其特征在于:

所述的环氧树脂为双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、双酚S二缩水甘油醚中的至少一种;

所述的催化剂为三乙胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯和1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯中的至少一种,所述的催化剂的用量满足每100份的混合物对应加入0.1~0.5份催化剂;

所述的没食子酸基硫醇和环氧树脂的用量满足没食子酸基硫醇的巯基与环氧树脂的环氧基的摩尔比为1:0.8~1:1.2。

10. 根据权利要求7~9任一项所述的形状记忆聚合物在纺织品、电子产品和医疗器械上的应用。

一种没食子酸基硫醇及其形状记忆聚合物的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,特别涉及一种没食子酸基硫醇及其形状记忆聚合物的制备方法和应用。

背景技术

[0002] 形状记忆聚合物(SMP)是一种可以在永久形状和一种临时形状之间可逆转换的智能材料,这个转换需要外力和刺激(包括温度、光、电和pH的变化等)的共同作用。其中,热致SMP把温度变化作为刺激,而且因为其易于加工的特性而被广泛研究和应用在纺织品、电子产品和医疗器械上。有研究表明,聚合物网络的均匀性越高,其形状记忆性能越好。而点击反应由于其不需溶剂、高转化率和原子经济性等特性,利用此反应制备的聚合物通常具有很好的均匀性。因此,利用点击反应来制备具有高形状记忆性能的聚合物被科学家所关注。其中,巯基-环氧反应是一种非常特别的点击反应,它可以在一步中同时生成硫醚键和羟基,而且巯基-环氧交联网络显示出很好的形状记忆性能。

[0003] 由于石油资源的价格波动频繁以及人们对于环保的日益关注,从可再生的生物资源中开发生物基材料替代石油基材料已经迫在眉睫。另外,“使用可再生资源”是绿色化学中的一条重要原则。很多可再生资源已经被开发用于生物基材料,例如木质素、糖、萜烯、天然多元酚和植物油。其中,没食子酸属于天然多元酚,具有刚性苯环、一个羧基和三个酚羟基。没食子酸的高官能度使它易于改性成为热和机械性能优异的生物基环氧树脂。

[0004] 公开号为CN106478980A的中国发明专利发明了一种基于巯基-环氧点击聚合反应的杂化多孔整体材料的制备方法,其将含有多环氧官能团的多面体寡聚倍半硅烷试剂、多巯基交联剂、致孔溶剂、致孔剂和催化剂混合,超声溶解,然后在一定温度下发生巯基-环氧点击聚合反应,一步制得有机-无机杂化多孔整体材料。公开号为CN107438642A的中国发明专利发明了一种具有硫醇-环氧树脂基体的量子点制品,基体制剂抵抗水和/或氧气的侵入,同时在老化时还提供可接受的颜色稳定性。公开号为CN107141446A的中国发明专利发明了一种氨基甲酸酯改性硫醇类环氧固化剂及其制备方法和应用,该方法将含巯基五元环碳酸酯和多元胺一步开环反应制得,可有效增加固化剂的柔韧性和机械性能。以上几种发明虽然都利用了巯基-环氧反应,但其原料均来源于不可再生的石油资源,没有涉及到以没食子酸作为原料的巯基-环氧聚合物,以及这种聚合物的形状记忆性能。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点与不足,本发明的首要目的在于提供一种没食子酸基硫醇。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述没食子酸基硫醇的制备方法。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述没食子酸基硫醇在制备形状记忆材料中的应用。

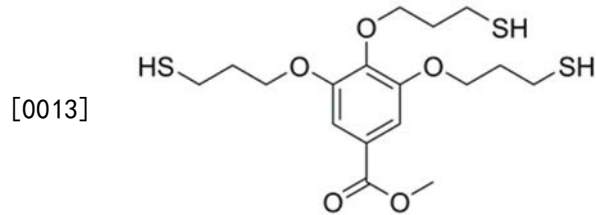
[0008] 本发明的另一目的在于提供一种基于上述的没食子酸基硫醇的形状记忆聚合物。

[0009] 本发明的另一目的在于提供上述形状记忆聚合物的制备方法。

[0010] 本发明的再一目的在于上述形状记忆聚合物在纺织品、电子产品和医疗器械上的应用。

[0011] 本发明的目的通过下述方案实现：

[0012] 一种没食子酸基硫醇，其结构式如下所示：



[0014] 一种上述的没食子酸基硫醇的制备方法，包括以下步骤：

[0015] (1) 向反应容器中加入没食子酸、缚酸剂和溶剂，以1000~1500rpm的速度剧烈搅拌10~15min，再加入3-溴丙烯，升温至65~75℃，搅拌反应22~26h，反应结束后将所得反应液纯化即得步骤(1)的产物；

[0016] (2) 将步骤(1)的产物、硫代乙酸和光引发剂混合，200~500W高压汞灯照射20~60min，然后将所得反应产物纯化即得步骤(2)产物；

[0017] (3) 将步骤(2)的产物和甲醇混合，然后加入氢氧化钠-甲醇溶液，升温至65~75℃，氮气氛围下反应7~9h，反应结束后将所得反应液纯化即得没食子酸基硫醇。

[0018] 步骤(1)中所述的缚酸剂优选为氢氧化钠、碳酸钾和碳酸钠中的至少一种；所述的缚酸剂与没食子酸的摩尔比为8:1~10:1；

[0019] 步骤(1)中所述的溶剂优选为丙酮、N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中的至少一种；

[0020] 步骤(1)中所述的3-溴丙烯的用量满足没食子酸与3-溴丙烯的摩尔比为1:6~1:8；

[0021] 步骤(1)中所述的搅拌是为了使原料充分接触，因此可以不限定搅拌速度和搅拌时间，优选为1000~1500rpm。

[0022] 步骤(1)中所述的纯化是指将所得反应液冷却至室温，过滤，对滤液进行旋蒸浓缩，然后对所得浓缩液用二氯甲烷萃取，饱和氯化钠溶液水洗即得纯化后的步骤(1)的产物。

[0023] 步骤(2)中所述的步骤(1)的产物和硫代乙酸的摩尔比为1:6~1:8；

[0024] 步骤(2)中所述的光引发剂优选为光引发剂PI1173、光引发剂PI184和光引发剂PI651中的至少一种，所述的光引发剂的用量满足每100份的步骤(1)的产物对应加入2~4份光引发剂；

[0025] 步骤(2)中所述的纯化是指用乙酸乙酯对光照后的产物进行萃取，然后用饱和碳酸氢钠和氯化钠溶液水洗即得纯化后的步骤(2)的产物。

[0026] 步骤(3)中所述的步骤(2)的产物和甲醇的质量比为1:5~1:10；

[0027] 步骤(3)中所述的氢氧化钠-甲醇溶液的浓度为0.01~0.04g/ml，所述的氢氧化钠-甲醇溶液的用量满足其中的氢氧化钠与步骤(2)的产物的摩尔比为2:1~4:1；

[0028] 步骤(3)中所述的纯化是指将所得反应液冷却至室温后，旋蒸，用浓盐酸酸化，三氯甲烷萃取，饱和氯化钠溶液水洗，得到纯化后的没食子酸基硫醇。

[0029] 上述的没食子酸基硫醇在制备形状记忆材料中的应用。

[0030] 一种形状记忆聚合物,其以上述的没食子酸基硫醇为原料制备得到,具体包括以下步骤:将上述没食子酸基硫醇与环氧树脂和催化剂混合均匀,得到的混合物在30~50℃加热8~12h,然后升至120~150℃继续加热2~4h,即得形状记忆聚合物。

[0031] 所述的环氧树脂优选为双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、双酚S二缩水甘油醚中的至少一种;

[0032] 所述的催化剂优选为三乙胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯和1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯中的至少一种,所述的催化剂的用量满足每100份的混合物对应加入0.1~0.5份催化剂;

[0033] 所述的没食子酸基硫醇和环氧树脂的用量满足没食子酸基硫醇的巯基与环氧树脂的环氧基的摩尔比为1:0.8~1:1.2。

[0034] 上述的形状记忆聚合物在纺织品、电子产品和医疗器械上的应用。

[0035] 本发明相对于现有技术,具有如下的优点及有益效果:

[0036] (1) 本发明将没食子酸用于巯基-环氧聚合物原材料,对于拓宽天然多元酚类产品应用和提高其附加值,将具有积极的借鉴价值。没食子酸自身具备多个反应活性位点(包括酚羟基和羧基),为化学改性成为生物基硫醇提供了方便;而且其带有刚性苯环,对于改善巯基-环氧聚合物的机械性能有着重要作用。

[0037] (2) 本发明将生物基巯基-环氧聚合物用于形状记忆材料,对于扩充形状记忆材料种类和替代石油基的同类产品,具有积极的推动作用。当今社会上使用的形状记忆聚合物大多数来自于石油基产品,而石油是不可再生资源,它的开采、运输和消耗的过程中都会带来如大气污染、海洋污染等的环境污染。与石油不同,生物质是可再生的,而且不会带来环境污染,所以将生物质运用到形状记忆材料的制备中具有重要的意义。

附图说明

[0038] 图1为实施例1的没食子酸基硫醇的FTIR谱图。

[0039] 图2为实施例8制备的巯基-环氧聚合物形状回复过程的照片。

具体实施方式

[0040] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0041] 实施例中所用试剂如无特殊说明均可从市场常规购得。

[0042] 实施例1

[0043] (1) 在反应器中依次加入计量好的没食子酸、碳酸钾(没食子酸和碳酸钾摩尔比为1:8)和丙酮,以1000rpm的速度剧烈搅拌,加入一定量的3-溴丙烯(没食子酸和3-溴丙烯摩尔比为1:6),升温至65℃,搅拌反应22h,反应后降至室温,过滤和旋蒸,用二氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,第一步反应结束;

[0044] (2) 将计量好的步骤(1)产物、硫代乙酸(步骤(1)产物与硫代乙酸的摩尔比为1:6)和2重量份的PI651(以步骤(1)产物总质量100重量份计)加入至反应器中,200W高压汞灯照射20min,产物用乙酸乙酯萃取,饱和碳酸氢钠和氯化钠溶液水洗,第二步反应结束;

[0045] (3) 将计量好的步骤(2)产物和甲醇(步骤(2)产物与甲醇的质量比为1:5)加入反应器中,加入0.01g/ml的氢氧化钠-甲醇溶液(氢氧化钠与步骤(2)产物的摩尔比为2:1),升温至65℃,氮气氛围下反应7h,降至室温,旋蒸,用浓盐酸酸化,三氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,得到没食子酸基硫醇。

[0046] 红外光谱测试,将待测样涂覆在KBr片上,随后置于赛默飞公司iS10型红外光谱仪上测试。扫描波数范围为4000~400 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描32次后取平均值得到样品的红外光谱图,如图1所示。由图1知,1587和1500 cm^{-1} 出现了苯环C=C骨架的伸缩振动峰,2566 cm^{-1} 处出现了巯基的特征吸收峰,证实了没食子酸基硫醇的成功合成。

[0047] 实施例2

[0048] (1) 在反应器中依次加入计量好的没食子酸、碳酸钾(没食子酸和碳酸钾摩尔比为1:10)和二甲基亚砜,以1000rpm的速度剧烈搅拌,加入一定量的3-溴丙烯(没食子酸和3-溴丙烯摩尔比为1:8),升温至75℃,搅拌反应26h,反应后降至室温,过滤和旋蒸,用二氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,第一步反应结束;

[0049] (2) 将计量好的步骤(1)产物、硫代乙酸(步骤(1)产物与硫代乙酸的摩尔比为1:6)和2重量份的PI1173(以步骤(1)产物总质量100重量份计)加入至反应器中,500W高压汞灯照射60min,产物用乙酸乙酯萃取,饱和碳酸氢钠和氯化钠溶液水洗,第二步反应结束;

[0050] (3) 将计量好的步骤(2)产物和甲醇(步骤(2)产物与甲醇的质量比为1:5)加入反应器中,加入0.01g/ml的氢氧化钠-甲醇溶液(氢氧化钠与步骤(2)产物的摩尔比为2:1),升温至75℃,氮气氛围下反应9h,降至室温,旋蒸,用浓盐酸酸化,三氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,得到没食子酸基硫醇。

[0051] 以赛默飞公司iS10型红外光谱仪没食子酸基硫醇的FTIR谱图,所得结果特征峰与实施例1相同,证实了没食子酸基硫醇的成功合成。

[0052] 实施例3

[0053] (1) 在反应器中依次加入计量好的没食子酸、碳酸钾(没食子酸和碳酸钾摩尔比为1:8)和N,N-二甲基甲酰胺,以1000rpm的速度剧烈搅拌,加入一定量的3-溴丙烯(没食子酸和3-溴丙烯摩尔比为1:6),升温至70℃,搅拌反应24h,反应后降至室温,过滤和旋蒸,用二氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,第一步反应结束;

[0054] (2) 将计量好的步骤(1)产物、硫代乙酸(步骤(1)产物与硫代乙酸的摩尔比为1:8)和4重量份的PI184(以步骤(1)产物总质量100重量份计)加入至反应器中,300W高压汞灯照射40min,产物用乙酸乙酯萃取,饱和碳酸氢钠和氯化钠溶液水洗,第二步反应结束;

[0055] (3) 将计量好的步骤(2)产物和甲醇(步骤(2)产物与甲醇的质量比为1:5)加入反应器中,加入0.01g/ml的氢氧化钠-甲醇溶液(氢氧化钠与步骤(2)产物的摩尔比为2:1),升温至75℃,氮气氛围下反应8h,降至室温,旋蒸,用浓盐酸酸化,三氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,得到没食子酸基硫醇。

[0056] 以赛默飞公司iS10型红外光谱仪没食子酸基硫醇的FTIR谱图,所得结果特征峰与实施例1相同,证实了没食子酸基硫醇的成功合成。

[0057] 实施例4

[0058] (1) 在反应器中依次加入计量好的没食子酸、碳酸钾(没食子酸和碳酸钾摩尔比为1:10)和丙酮,以1000rpm的速度剧烈搅拌,加入一定量的3-溴丙烯(没食子酸和3-溴丙烯摩

尔比为1:8),升温至75℃,搅拌反应22h,反应后降至室温,过滤和旋蒸,用二氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,第一步反应结束;

[0059] (2) 将计量好的步骤(1)产物、硫代乙酸(步骤(1)产物与硫代乙酸的摩尔比为1:8)和4重量份的PI184(以步骤(1)产物总质量100重量份计)加入至反应器中,500W高压汞灯照射20min,产物用乙酸乙酯萃取,饱和碳酸氢钠和氯化钠溶液水洗,第二步反应结束;

[0060] (3) 将计量好的步骤(2)产物和甲醇(步骤(2)产物与甲醇的质量比为1:5)加入反应器中,加入0.01g/ml的氢氧化钠-甲醇溶液(氢氧化钠与步骤(2)产物的摩尔比为2:1),升温至70℃,氮气氛围下反应7h,降至室温,旋蒸,用浓盐酸酸化,三氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,得到没食子酸基硫醇。

[0061] 以赛默飞公司iS10型红外光谱仪没食子酸基硫醇的FTIR谱图,所得结果特征峰与实施例1相同,证实了没食子酸基硫醇的成功合成。

[0062] 实施例5

[0063] (1) 在反应器中依次加入计量好的没食子酸、碳酸钾(没食子酸和碳酸钾摩尔比为1:8)和二甲基亚砜,以1000rpm的速度剧烈搅拌,加入一定量的3-溴丙烯(没食子酸和3-溴丙烯摩尔比为1:6),升温至70℃,搅拌反应24h,反应后降至室温,过滤和旋蒸,用二氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,第一步反应结束;

[0064] (2) 将计量好的步骤(1)产物、硫代乙酸(步骤(1)产物与硫代乙酸的摩尔比为1:6)和2重量份的PI1173(以步骤(1)产物总质量100重量份计)加入至反应器中,400W高压汞灯照射60min,产物用乙酸乙酯萃取,饱和碳酸氢钠和氯化钠溶液水洗,第二步反应结束;

[0065] (3) 将计量好的步骤(2)产物和甲醇(步骤(2)产物与甲醇的质量比为1:10)加入反应器中,加入0.04g/ml的氢氧化钠-甲醇溶液(氢氧化钠与步骤(2)产物的摩尔比为4:1),升温至75℃,氮气氛围下反应7h,降至室温,旋蒸,用浓盐酸酸化,三氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,得到没食子酸基硫醇。

[0066] 以赛默飞公司iS10型红外光谱仪没食子酸基硫醇的FTIR谱图,所得结果特征峰与实施例1相同,证实了没食子酸基硫醇的成功合成。

[0067] 实施例6

[0068] (1) 在反应器中依次加入计量好的没食子酸、碳酸钠(没食子酸和碳酸钠摩尔比为1:8)和丙酮,以1000rpm的速度剧烈搅拌,加入一定量的3-溴丙烯(没食子酸和3-溴丙烯摩尔比为1:6),升温至65℃,搅拌反应26h,反应后降至室温,过滤和旋蒸,用二氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,第一步反应结束;

[0069] (2) 将计量好的步骤(1)产物、硫代乙酸(步骤(1)产物与硫代乙酸的摩尔比为1:6)和2重量份的PI651(以步骤(1)产物总质量100重量份计)加入至反应器中,200W高压汞灯照射60min,产物用乙酸乙酯萃取,饱和碳酸氢钠和氯化钠溶液水洗,第二步反应结束;

[0070] (3) 将计量好的步骤(2)产物和甲醇(步骤(2)产物与甲醇的质量比为1:10)加入反应器中,加入0.04g/ml的氢氧化钠-甲醇溶液(氢氧化钠与步骤(2)产物的摩尔比为2:1),升温至75℃,氮气氛围下反应7h,降至室温,旋蒸,用浓盐酸酸化,三氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,得到没食子酸基硫醇。

[0071] 以赛默飞公司iS10型红外光谱仪没食子酸基硫醇的FTIR谱图,所得结果特征峰与实施例1相同,证实了没食子酸基硫醇的成功合成。

[0072] 实施例7

[0073] (1) 在反应器中依次加入计量好的没食子酸、氢氧化钠(没食子酸和氢氧化钠摩尔比为1:8)和丙酮,以1000rpm的速度剧烈搅拌,加入一定量的3-溴丙烯(没食子酸和3-溴丙烯摩尔比为1:6),升温至65℃,搅拌反应25h,反应后降至室温,过滤和旋蒸,用二氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,第一步反应结束;

[0074] (2) 将计量好的步骤(1)产物、硫代乙酸(步骤(1)产物与硫代乙酸的摩尔比为1:6)和2重量份的PI1173(以步骤(1)产物总质量100重量份计)加入至反应器中,300W高压汞灯照射20min,产物用乙酸乙酯萃取,饱和碳酸氢钠和氯化钠溶液水洗,第二步反应结束;

[0075] (3) 将计量好的步骤(2)产物和甲醇(步骤(2)产物与甲醇的质量比为1:10)加入反应器中,加入0.04g/ml的氢氧化钠-甲醇溶液(氢氧化钠与步骤(2)产物的摩尔比为2:1),升温至65℃,氮气氛围下反应9h,降至室温,旋蒸,用浓盐酸酸化,三氯甲烷萃取,饱和氯化钠溶液水洗,得到没食子酸基硫醇。

[0076] 以赛默飞公司iS10型红外光谱仪没食子酸基硫醇的FTIR谱图,所得结果特征峰与实施例1相同,证实了没食子酸基硫醇的成功合成。

[0077] 实施例8:

[0078] 将上述实施例1制备的没食子酸基硫醇与双酚A二缩水甘油醚(巯基与环氧基摩尔比为1:1)和0.1重量份的1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(以混合物总质量100重量份计)混合均匀,混合物30℃加热8h,然后120℃加热2h制成巯基-环氧聚合物;

[0079] 膜体拉伸强度分析,按照GB13022-91使用UTM4204型万能电子试验机测定巯基-环氧聚合物的力学性能。

[0080] 动态热机械分析,将聚合物薄膜加载至Netzsch DMA 242E动态机械分析仪的拉伸夹具中。薄膜的长、宽、厚分别为20、6、0.3mm。频率为1Hz。首先将薄膜降温至-20℃,再加热至80℃。薄膜的玻璃转化温度由损耗因子的峰值得到。

[0081] 形状记忆性能定性分析,先把条状薄膜加热至玻璃转化温度以上20℃,然后将其缠绕在玻璃棒上,固定形状的同时降温至玻璃转化温度以下20℃,撤去玻璃棒,将薄膜重新加热至玻璃转化温度以上20℃时会触形状回复,实施例8制备的巯基-环氧聚合物形状回复过程如图2所示,图中已标出对应的时间,从已固定形状的薄膜刚放到加热台上开始计时。

[0082] 形状记忆性能定量分析,将聚合物薄膜加载至TA Q800DMA的拉伸夹具中。薄膜的长、宽、厚分别为20、6、0.3mm。首先将薄膜加热至玻璃转化温度以上20℃,然后拉伸至最大应力。保持应力不变,快速降温至玻璃转化温度以下20℃。卸去应力,重新加热至玻璃转化温度以上20℃以触形状回复。形状回复率(R_r)和形状固定率(R_f)通过以下公式计算:

$$[0083] \quad R_r = \frac{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N-1)} \times 100$$

$$[0084] \quad R_f = \frac{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N-1)}{\varepsilon_m(N) - \varepsilon_p(N-1)} \times 100$$

[0085] 其中, ε_u 表示卸去应力后的应变, ε_p 表示形状回复后的永久形变, ε_m 表示受力时的

最大应变,N表示循环次数。

[0086] 实施例9:

[0087] 将上述实施例1制备的没食子酸基硫醇与双酚F二缩水甘油醚(巯基与环氧基摩尔比为1:1.2)和0.5重量份的三乙胺(以混合物总质量100重量份计)混合均匀,混合物50℃加热12h,然后150℃加热4h制成巯基-环氧聚合物;

[0088] 膜体拉伸强度分析、动态热机械分析、形状记忆性能定量分析方法与实施例8相同。

[0089] 实施例10:

[0090] 将上述实施例1制备的没食子酸基硫醇与双酚S二缩水甘油醚(巯基与环氧基摩尔比为1:0.8)和0.1重量份的1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(以混合物总质量100重量份计)混合均匀,混合物30℃加热12h,然后150℃加热2h 制成巯基-环氧聚合物;

[0091] 膜体拉伸强度分析、动态热机械分析、形状记忆性能定量分析方法与实施例8相同。

[0092] 实施例11:

[0093] 将上述实施例1制备的没食子酸基硫醇与双酚A二缩水甘油醚(巯基与环氧基摩尔比为1:1)和0.1重量份的1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(以混合物总质量100重量份计)混合均匀,混合物30℃加热12h,然后150℃加热4h 制成巯基-环氧聚合物;

[0094] 膜体拉伸强度分析、动态热机械分析、形状记忆性能定量分析方法与实施例8相同。

[0095] 实施例12:

[0096] 将上述实施例1制备的没食子酸基硫醇与双酚F二缩水甘油醚(巯基与环氧基摩尔比为1:1)和0.5重量份的三乙胺(以混合物总质量100重量份计)混合均匀,混合物50℃加热12h,然后150℃加热4h制成巯基-环氧聚合物;

[0097] 膜体拉伸强度分析、动态热机械分析、形状记忆性能定量分析方法与实施例8相同。

[0098] 各试验实施例测试结果见表1。

[0099] 表1各试验实施例产品综合性能测试结果

[0100]

试验实施例	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	玻璃转化温度 (℃)	形状回复率 (%)	形状固定率 (%)
实施例 8	30.1	10.5	35	98.5	98.6
实施例 9	28.5	12.7	30	95.8	97.8
实施例 10	27.8	13.4	28	95.6	98.0
实施例 11	29.8	9.7	34	96.7	97.3
实施例 12	28.2	11.9	33	96.9	98.0

[0101] 形状记忆材料的关键性能参数为形状回复率和形状固定率,本发明所制备的巯基-环氧聚合物第二次循环的形状回复率均大于95%,形状固定率均大于 97%,而且聚合物膜有很好的力学性能,拉伸强度均大于27MPa,性能完全满足实际应用需要。

[0102] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

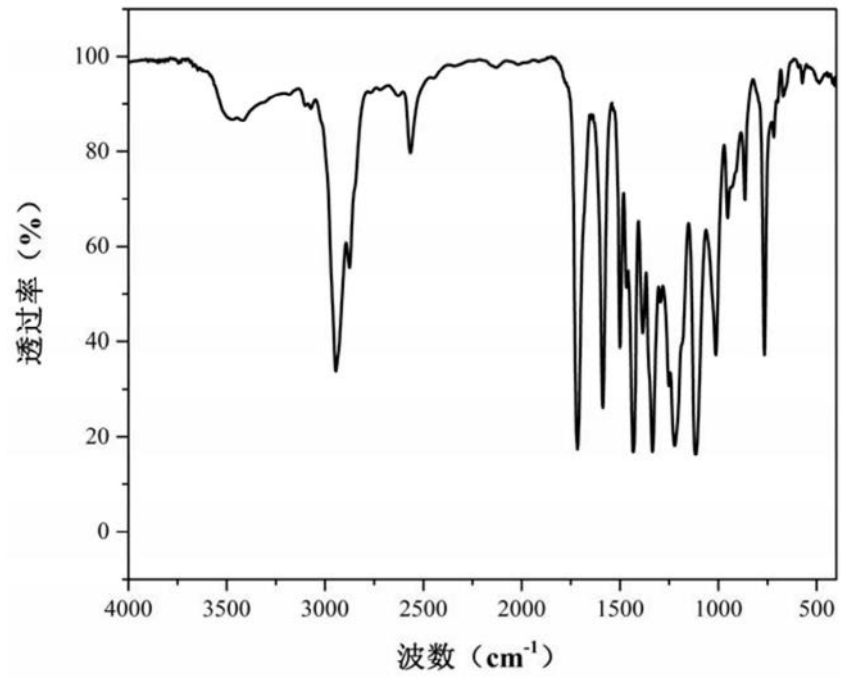


图1

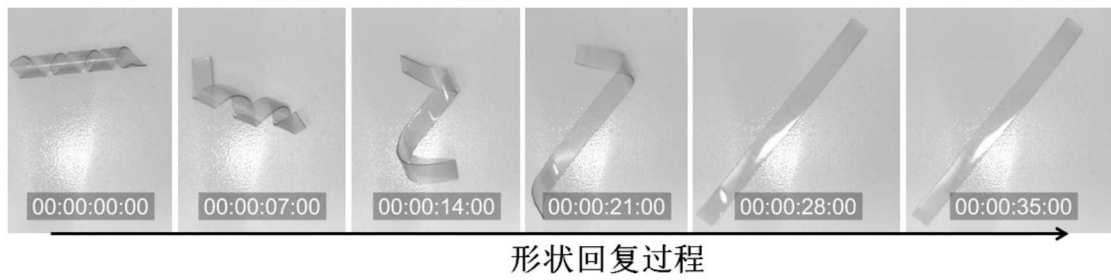


图2