

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **221555**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **396990**

(51) Int.Cl.  
**C08L 67/04 (2006.01)**  
**C08J 3/00 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **15.11.2011**

(54) **Materiał polimerowy z indukowanym termicznie efektem pamięci kształtu  
o kontrolowanej temperaturze zmiany kształtu oraz sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**27.05.2013 BUP 11/13**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**29.04.2016 WUP 04/16**

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH  
I WĘGLOWYCH POLSKIEJ AKADEMII NAUK,  
Zabrze, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAREK KOWALCZUK, Zabrze, PL**  
**PIOTR KURCOK, Gliwice, PL**  
**PIOTR DOBRZYŃSKI, Zabrze, PL**  
**MICHAŁ KAWALEC, Cieszyn, PL**  
**MICHAŁ SOBOTA, Częstochowa, PL**  
**ANNA SMOLA, Bytom, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Iwona Brodowska**

**PL 221555 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał polimerowy z indukowanym termicznie efektem pamięci kształtu oraz sposób jego otrzymywania. Zmiana kształtu w materiałach według wynalazku następuje po przekroczeniu kontrolowanej w zakresie od 10°C do 60°C wartości temperatury nazywanej w tekście poniżej temperaturą zmiany kształtu ( $T_{trans}$ ).

Materiały według wynalazku są mieszkankami poliestrów: ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHB) oraz polimerów laktydu, wybranych z grupy obejmującej homopolimery L-laktydu (lub L-kwasu mlekowego) lub D-laktydu (lub D-kwasu mlekowego) oraz ich wzajemnych kopolimerów w każdym stosunku molowym a także kopolimerów L-laktydu z glikolidem w każdym stosunku molowym.

Informacje na temat zastosowania polilaktydu w medycynie jak również biodegradowalności materiałów z niego wykonanych są szeroko opisane w literaturze fachowej R. K. Kulkarni, K. C. Pani, C. Neuman, F. Leonard, *Arch. Surg.*, 1966, **93**, 839; G. Schwach, M. Vert, *J. Biol. Macromol.*, 1999, **25**, 283; H. Pistner, D. R. Bendix, J. Mühlning, J. F. Reuther, *Biomaterials*, 1993, **14**, 291; H. Pistner, H. Stallforth, R. Gutwald, J. Mühlning, J. Reuther, C. Michel, *Biomaterials*, 1994, **15**, 439; R. A. Auras, B. Harte, *Macromol. Biosci.* 2004, **4**, 835; R. A. Auras, B. Harte, S. Selke, R. J. Hernandez, *J. Plast. Film&Sheet.* 2003, **19**, 123; Y. Tokiva, A. Jarerat, *Biotechnol. Lett.* 2004, **26**, 771; S. Li, A. Girard, H. Garreau, M. Vert, *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **71**, 61]. W literaturze specjalistycznej powyżej można znaleźć również analogiczne informacje dotyczące naturalnego poli-[(R)-3-hydroksymaślanu], którego syntetycznym analogiem jest ataktyczny poli-[(R,S)-3-hydroksymaślan]. [E.I. Shishatskaya „Biomedical Investigations of Biodegradable PHAs” *Macromol. Symp.* 2008, **269**, 65–81; V. Piddubnyak, P. Kurcok, A. Matuszowicz, M. Głowala, A. Fiszer-Kierzkowska, Z. Jedliński, M. Juzwa, Z. Krawczyk “Oligo-3-hydroxybutyrates as potential carriers for drug delivery” *Biomaterials* 2004, **25**, 5271–9; V. Piddubnyak, Z. Jedliński, A. Matuszowicz, M. Głowala, P. Kurcok, M. Juzwa, M. Śnietura, D. Lange, Z. Krawczyk “Cytotoxic Effect of Doxorubicin Conjugates with Poly-3-Hydroxybutyrate. Preliminary Study” *J. Chemother.* 2003, **15**, Suppl. 1, No.46, 155; M. Juzwa, A. Rusin, B. Zawidiak-Wegrzyńska, Z. Krawczyk, I. Obara, Z. Jedliński „Oligo(3-hydroxybutanoate) conjugates with acetylsalicylic acid and their antitumour activity” *Eur. J. Med. Chem.* 2008, **43**, 1785–90; N.R. Boeree, J. Dove, J.J. Cooper, J. Knowles, G.W. Hastings “Development of a degradable composite for orthopedic use – mechanical evaluation of hydroxyapatite poly hydroxy buty rate composite materiale” *Biomaterials* 1993, **14**, 793–6; J.C. Knowles “Development of a natural degradable polymerfororthopedic use” *J. Med. Eng. Technol.* 1993, **17**, 129–37], Temperatura przejścia szklistego ( $T_g$ ) polilaktydu mieści się w zakresie od 49°C do 60°C i jest zależna zarówno od masy cząsteczkowej jak i od mikrostruktury polimeru, podczas gdy temperatura przejścia szklistego ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu], w zależności od jego masy cząsteczkowej, mieści się w zakresie temperatur od -16°C do 5°C. W przypadku mieszanin tych polimerów, obecność odpowiednio jednej lub dwu temperatur przejścia szklistego oraz jej wartość uzależniona jest od stopnia mieszalności składników [I. Ohkoshi, H. Abe, Y. Doi, *Polymer*, 2000, **41**, 5985]. Dotychczas stwierdzono na podstawie badań metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), że stopień mieszalności tych składników jest uzależniony od masy cząsteczkowej i mikrostruktury polilaktydu oraz od jego udziału w mieszkankach z ataktycznym poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanem]. W przypadku kompatybilnych mieszanek poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] z polilaktydem występuje jedna temperatura przejścia szklistego [M. L. Focarete, M. Scandola, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8472–8477]. Dla kompozycji tych polimerów w układach częściowo mieszalnych zaobserwowano dwie wartości temperatury przejścia szklistego jednakże temperatury te różnią się od temperatur niedomieszkowanych polimerów i zmieniają swoje wartości ze zmianą zawartości składników w blendzie.

Podczas własnych badań właściwości mechanicznych mieszanek ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] z polilaktydem, otrzymanych klasycznymi technikami przetwórstwa termoplastów, zgłaszający nieoczekiwanie stwierdził, że materiały te wykazują indukowany termicznie efekt pamięci kształtu. Ponadto, nieoczekiwanie okazało się, iż w tym przypadku temperatura zmiany kształtu ( $T_{trans}$ ) z trwałego na tymczasowy oraz z tymczasowego na trwały odpowiada temperaturze przejścia szklistego mieszkanki. Podczas dalszych badań określono zależność właściwości.

Jak dotąd, w literaturze fachowej, brak jest informacji na temat materiałów o pamięci kształtu stanowiących mieszkankę ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] z polilaktydem oraz jego kopolimerami, co wskazuje na innowacyjność wynalazku.

Materiał polimerowy z indukowanym termicznie efektem pamięci kształtu o kontrolowanej temperaturze przejścia zmiany kształtu, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że ma kontrolowaną temperaturę przejścia zmiany kształtu, w przedziale od 10°C do 60°C oraz zawiera jako komponenty ataktyczny poli-[(R,S)-3-hydroksymaślan] i polimery laktydu, wybrane z grupy obejmującej homopolimer L-laktydu (lub L-kwasu mlekowego) lub D-laktydu (lub D-kwasu mlekowego) oraz ich wzajemne kopolimery w każdym stosunku molowym, lub kopolimerów L-laktydu z glikolidem, przy udziale wagowym ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] w mieszance od 20% do 70%.

Sposób otrzymywania materiałów polimerowych z indukowanym termicznie efektem pamięci kształtu o kontrolowanej temperaturze przejścia zmiany kształtu w przedziale od 10°C do 60°C, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że polega na zmieszaniu ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu], oraz polimerów laktydu, wybranych z grupy obejmującej homopolimer L-laktydu (lub L-kwasu mlekowego) lub L-laktydu (lub D-kwasu mlekowego) oraz ich wzajemne kopolimery w każdym stosunku molowym, lub kopolimerów L-laktydu z glikolidem, w stanie plastycznym, w zakresie temperatur od 60°C do 240°C, lub metodą rozpuszczalnikową w rozpuszczalnikach wybranych z grupy rozpuszczalników chlorowanych, korzystnie chloroform i chlorek metylenu oraz heksafluoropropanol.

Sposób według wynalazku, charakteryzuje się tym, że temperaturę zmiany kształtu otrzymywanych materiałów kontroluje się w przedziale od 10°C do 60°C poprzez odpowiedni dobór udziału poszczególnych komponentów blendy.

Sposób według wynalazku, charakteryzuje się tym, że temperaturę zmiany kształtu otrzymywanych materiałów kontroluje się w przedziale od 10°C do 60°C poprzez odpowiedni dobór masy cząsteczkowej składników.

Sposób według wynalazku, charakteryzuje się tym, że temperaturę zmiany kształtu otrzymywanych materiałów kontroluje się w przedziale od 10°C do 60°C poprzez odpowiedni dobór mikrostruktury składników, stosując jako polimer laktydowy: poli[(L)-laktyd], poli[(D)-laktyd] lub kopolimery L-laktydu z D-laktydem w pełnym zakresie składów molowych, a jako kopolimery, kopolimer L-laktydu z glikolidem w pełnym zakresie składów molowych. I tak na przykład zastosowanie w materiale amorficznego bezładnego kopolimeru laktydowego zawierającego w strukturze zarówno enacjomer D i L pozwala na zwiększenie stopienia mieszalności z ataktycznym poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanem] zwiększając odpowiednio zakres kontrolowanej temperatury zmiany kształtu. W przypadku gdy polimer laktydowy ogranicza się do homopolimerów L- lub D-laktydu, lub ich mieszanek (stereokompleksów), zatem użyty składnik jest polimerem izotaktycznym, występująca w nim faza krystaliczna ogranicza mieszalność wpływając na zawężenie zakresu temperatur zmiany kształtu.

Sposób według wynalazku, charakteryzuje się tym, że dla otrzymywanych materiałów stopień odzysku kształtu pierwotnego z formy tymczasowej kontroluje się poprzez zmianę stopnia krystaliczności jednego ze składników. Stopień krystaliczności modyfikuje się wygrzewając element w kształcie pierwotnym przez odpowiedni czas, korzystnie do 4 godzin. Wraz ze wzrostem czasu wygrzewania zmniejsza się stopień odzysku kształtu pierwotnego.

Dla otrzymanych materiałów etap formowania kształtu trwałego odbywa się powyżej temperatury ich płynięcia. Natomiast formowanie tymczasowego kształtu (programowanie) materiału, odbywa się w temperaturze powyżej temperatury zmiany kształtu, jednakże nie przekraczającej temperatury płynięcia materiału. Zarówno w przypadku nadawania kształtu trwałego jak i tymczasowego proces kończy procedura chłodzenia (utrwalania). W obu przypadkach kształt materiału utrwała się poniżej  $T_{trans}$ . Powrót do kształtu „zapamiętanego” przez materiał (trwałego) następuje po ogrzaniu elementu o kształcie tymczasowym powyżej temperatury zmiany kształtu.

Optymalna temperatura powrotu nie powinna odbiegać znacząco od temperatury zmiany gdyż zbyt wysoka jej wartość powoduje nieodwracalne zmiany w formie pierwotnej materiału.

Metoda nadawania kształtu trwałego oraz tymczasowego materiałom charakteryzującym się dwoma temperaturami przejścia szklonego ( $T_{g1}$  i  $T_{g2}$ ), odpowiednio niższa i wyższa temperatura przejścia szklonego) jest analogiczna jak wyżej z tym wyjątkiem, że kształt tymczasowy programuje się w temperaturze powyżej  $T_{g2}$ . Powrót do kształtu trwałego z tymczasowego dla tych materiałów odbywa się płynnie ze wzrostem temperatury w zakresie wartości temperatur określanymi jako przejście szklone  $T_{g2}$ .

Zaobserwowano również, że w blendach, w których stwierdzono obecność fazy krystalicznej (dotyczy głównie blend PLLA i PDLA z aPHB) zdolność materiału do odzyskiwania kształtu pierwotnego maleje wraz ze wzrostem udziału fazy krystalicznej.

Znamiennym według wynalazku jest to, że materiały uzyskane w wyniku mieszania w stanie uplastycznionym lub w roztworze ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHB) oraz polimeru laktydowego, który można stosować w formie homopolimeru L-laktydu (lub L-kwasu mlekowego) lub D-laktydu (lub D-kwasu mlekowego) jak również kopolimerów zawierających L-laktyd oraz D-laktyd w każdym stosunku molowym oraz kopolimerów L-laktydu z glikolidem otrzymanych w każdym stosunku molowym, charakteryzują się pamięcią kształtu a ich temperaturę zmiany kształtu, w zakresie temperatur od 10°C do 60°C, można kontrolować poprzez udział/zawartość i masę cząsteczkową składników oraz mikrostrukturę składnika laktydowego. Dodatkowo, w materiałach tych można kontrolować stopień powrotu do kształtu trwałego poprzez regulację stopnia krystalizacji materiału (nie dotyczy to mieszanek ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] z amorficznym polimerem laktydowym).

Otrzymane materiały z pamięcią kształtu mogą być przetwarzane metodami takimi jak: wytłaczanie, wtryskiwanie, prasowanie, kalandrowanie bez strat unikalnych właściwości.

Wynalazek ten wpisuje się w trend badawczy nad inteligentnymi materiałami o potencjalnym zastosowaniu w medycynie jak również w przemyśle opakowaniowym czy też jako przedmioty codziennego użytku. Zastosowanie otrzymanego materiału jako matrycy dla leków, wrażliwej na bodziec temperaturowy, potencjalnie umożliwi kontrolowanie uwalniania leków sterowane temperaturą otoczenia. Dodatkowo, opisany system połączony z właściwościami konstrukcyjnymi materiału może być zastosowany jako „stent” np. udrażniający żyły, który przyspieszałby rekonwalescencję w wyniku wprowadzenia do krwioobiegu odpowiednich leków. Kolejnym potencjalnym zastosowaniem dla wynalazku jest protetyka, gdzie materiał wrażliwy na bodziec temperaturowy zastosowany jako element bezpośredniego kontaktu z organem dysfunkcyjnym w odpowiedniej dla tego materiału temperaturze dopasowałby się do kształtu organu. Uniwersalność aplikacyjna tych blend umożliwi również zastosowanie odpowiedniej kompozycji jako znacznika przydatności produktu wrażliwego na przechowywanie w podwyższonych temperaturach nieodpowiednich dla jego przechowywania.

Jak dotąd w literaturze fachowej nie pojawiły się informacje o pamięci kształtu mieszanek ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] z polilaktydem oraz jego kopolimerami co wskazuje na innowacyjność wynalazku.

Poniżej podane przykłady ilustrują wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

**Przykład I.** 7 g poli-(L)-laktydu (PLLA)  $M_n = 140000$  wymieszano z 3 g ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHBHM) o masie cząsteczkowej  $M_n = 80000$  (udział wagowy składników PLLA/aPHBHM 70/30) w miniwytłaczarce dwuślimakowej (temp mieszania 180°C przy szybkości 50 obr/min), następnie za pomocą adaptera zmieszane uplastycznione polimery wprowadzono do pneumatycznej mikrowtryskarki (temperatura cylindra 180°C, temperatura formy 40°C). Materiał uformowano w postaci wiosełek [ISO 527-2-5A], Tak przygotowaną próbkę o kształcie trwałym, poddano rozciąganiu przy użyciu maszyny wytrzymałościowej, i odkształcono o 100% nadając jej kształt tymczasowy w temperaturze 60°C, która mieści się w zakresie temperatur określających efekt przejścia szklistego wyznaczony techniką DSC ( $T_{g1} = 4^\circ\text{C}$   $T_{g2} = 59^\circ\text{C}$ ). Tak odkształconą próbkę następnie ochłodzono do temperatury -10°C, utrwalając kształt tymczasowy. Materiał o kształcie nadanym tymczasowo pozostawiono na 48 godzin w temperaturze pokojowej bez przyłożonej siły. Następnie ogrzano go do temperatury 59°C i zaobserwowano powrót do kształtu pierwotnego w 76% w czasie 30 sekund. Po kolejnych 5 minutach odzysk kształtu pierwotnego w zadanej temperaturze osiągnął 95%.

**Przykład II.** 500 g poli-(L)-laktydu (PLLA)  $M_n = 140000$  wymieszano z 500 g ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHBHW) o masie cząsteczkowej  $M_n = 80000$  (udział wagowy składników PLLA/aPHBHW 50/50) w wtryskarce dwuślimakowej (temp. mieszania 180°C przy szybkości 50 obr/min., temperatura formy 40°C). Materiał uformowano w postaci wiosełek [ISO 527-2-5A]. Tak przygotowanej próbce o kształcie trwałym, w temperaturze 55°C, która mieści się w zakresie wartości temperatur przejścia szklistego ( $T_{g1} = 5^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2} = 55^\circ\text{C}$ ) odkształcając o 100% nadano kształt tymczasowy. Następnie kształt tymczasowy próbki utrwalono w temperaturze -10°C podobnie jak w przykładzie I. Materiał o kształcie nadanym tymczasowo pozostawiono na 48 godzin w temperaturze pokojowej bez przyłożonej siły. Następnie próbkę ogrzano do temperatury 55°C i zaobserwowano powrót do kształtu pierwotnego w 83% w czasie 30 sekund. Po kolejnych 5 minutach odzysk kształtu pierwotnego próbki w tej temperaturze osiągnął 93%.

**Przykład III.** 3 g poli-(L)-laktydu (PLLA)  $M_n = 140000$  wymieszano z 7 g wysokocząsteczkowego ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHBHW) o masie cząsteczkowej  $M_n = 80000$  (udział wagowy składników PLLA/aPHBHW 30/70) w miniwytłaczarce dwuślimakowej (temp mieszania 180°C przy szybkości 50 obr/min) następnie za pomocą adaptera zmieszane uplastycznione polimery

wprowadzono do pneumatycznej miniwtryskarki (temperatura cylindra 180°C, temperatura formy 20°C). Materiał uformowano w postaci wiosełek [ISO 527-2-5A] uzyskując próbki o kształcie trwałym. Kształt tymczasowy próbek uzyskano w temperaturze 53°C (temperatura przejścia szklistego mieszanki  $T_{g1} = 7^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2} = 53^\circ\text{C}$ ), metodą opisaną w przykładzie I a następnie utwalono w temperaturze -10°C. Próbki o kształcie tymczasowym pozostawiono na 48 godzin w temperaturze pokojowej bez przyłożonej siły. Próbki ogrzane do temperatury 53°C, charakteryzowały się 75% odzyskiem kształtu pierwotnego po czasie 40 sekund. Po kolejnych 5 minutach odzysk kształtu pierwotnego próbki w tej temperaturze osiągnął 91%.

**Przykład IV.** 7 g poli-(D,L)-laktydu (PDLIA, zawartość enancjomeru D = 12%)  $M_n = 20000$  wymieszano z 3 g ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHBHM) o masie cząsteczkowej  $M_n = 80000$  (udział wagowy składników PDLLA/aPHBHM 70/30) w wylączarce dwuślimakowej (temp. mieszania 100°C przy szybkości 50 obr/min) następnie za pomocą adaptera zmieszane uplastycznione polimery wprowadzono do pneumatycznej miniwtryskarki (temperatura cylindra 100°C, temperatura formy 20°C). Materiał uformowano w postaci wiosełek [ISO 527-2-5A] nadając próbkom kształt trwały. Tak przygotowane próbki (kształt pierwotny), odkształcono o 100% (kształt tymczasowy) w temperaturze 34°C, która mieści się w zakresie temperatur określających efekt przejścia szklistego ( $T_g = 32^\circ\text{C}$ ), a następnie ochłodzono do temperatury -10°C utwalając kształt tymczasowy. Próbki pozostawiono na 48 godzin w temperaturze 0°C bez przyłożonej siły. Następnie ogrzano je do temperatury 36°C, zaobserwowano powrót do kształtu pierwotnego w 89% w czasie 4 min 30 sekund.

**Przykład V.** 7 g poli-(D,L)-laktydu (PDLLA, zawartość enancjomeru D = 12%)  $M_n = 20000$  rozpuszczono w chloroformie (stężenie roztworu 10%) następnie dodano 3 g ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHBHW) o masie cząsteczkowej  $M_n = 80000$  (udział wagowy składników PDLLA/aPHBHM 70/30). Otrzymany roztwór mieszano 2 h na mieszadle magnetycznym, następnie uformowano folię odparowując rozpuszczalnik do czasu uzyskania stałej wagi próbki. Następnie z otrzymanej foli wycięto próbki o kształcie pierwotnym. Tak przygotowane próbki odkształcono o 100% w temperaturze 34°C, która mieści się w zakresie temperatur przejścia szklistego ( $T_g = 31^\circ\text{C}$ ), a następnie ochłodzono do temperatury -10°C utwalając kształt tymczasowy. Próbki pozostawiono na 48 godzin w temperaturze 0°C bez przyłożonej siły. Następnie ogrzano do temperatury 36°C i zaobserwowano powrót do kształtu pierwotnego w 90% w czasie 4 min 30 sekund.

**Przykład VI.** 5 g poli-(D,L)-laktydu (PDLLA, zawartość enancjomeru D = 12%)  $M_n = 20000$  wymieszano z 5 g ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHBHM) o masie cząsteczkowej  $M_n = 80000$  (wagowy udział składników PDLLA/aPHBHM 50/30) w wylączarce dwuślimakowej (temp mieszania 100°C przy szybkości 50 obr/min) a następnie za pomocą adaptera zmieszane uplastycznione polimery wprowadzono do pneumatycznej miniwtryskarki (temperatura cylindra 100°C, temperatura formy 20°C), Materiał uformowano w postaci wiosełek [ISO 527-2-5A]. Tak przygotowanym próbkom o kształcie trwałym, w temperaturze 24°C ( $T_g = 15^\circ\text{C}$ ) nadano kształt tymczasowy i utwalono go w temperaturze -10°C utwalając odkształcenie. Próbki o kształcie nadanym tymczasowo pozostawiono na 48 godzin w temperaturze 0°C bez przyłożonej siły. Następnie próbki ogrzano do temperatury 25°C i stwierdzono powrót do kształtu pierwotnego w 90% w czasie 4 min 30 sekund.

**Przykład VII.** 7,5 g poli-(L)-laktydu (PLLA)  $M_n = 140000$  wymieszano z 2,5 g ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHB) o masie cząsteczkowej  $M_n = 6000$  (udział wagowy składników PLLA/aPHB 75/25) w wylączarce dwuślimakowej (temp mieszania 170°C przy szybkości 50 obr/min) a następnie za pomocą adaptera zmieszane uplastycznione polimery wprowadzono do pneumatycznej miniwtryskarki (temperatura cylindra 170°C, temperatura formy 20°C). Materiał uformowano w postaci wiosełek [ISO 527-2-5A] uzyskując próbki o kształcie trwałym. Tak przygotowanym próbkom nadano następnie kształt tymczasowy w temperaturze 29°C ( $T_g = 29^\circ\text{C}$ ) i utwalono go w temperaturze -10°C. Próbki o nadanym tymczasowym kształcie pozostawiono na 48 godzin w temperaturze 0°C bez przyłożonej siły. Następnie ogrzano je do temperatury 30°C, obserwując powrót do kształtu pierwotnego w 95% w czasie 5,5 min.

**Przykład VIII.** 8 g kopolimeru L-laktydu z glikolidem (PLAGA) o zawartości 80–85% mol L-laktydyli o  $M_n = 30000$  wymieszano z 2 g ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHB) o masie cząsteczkowej  $M_n = 80000$  (udział wagowy składników PLAGA/aPHBHM 80/20) w wylączarce dwuślimakowej (temp mieszania 150°C przy szybkości 50 obr/min) a następnie za pomocą adaptera zmieszane uplastycznione polimery wprowadzono do pneumatycznej mikrowtryskarki (temperatura cylindra 150°C, temperatura formy 20°C). Materiał uformowano w postaci wiosełek [ISO 527-2-5A]. Tak przygotowanym próbkom o kształcie trwałym nadano następnie kształt tymczasowy w temperatu-

rze 40°C ( $T_g = 40^\circ\text{C}$ ) i utrwalono go w temperaturze  $-10^\circ\text{C}$ , Próbkę o nadanym kształcie tymczasowym pozostawiono na 48 godzin w temperaturze pokojowej bez przyłożonej siły. Następnie próbkę ogrzano do temperatury 40°C i zaobserwowano 85% powrót do kształtu pierwotnego w czasie 40 sekund a w kolejnych 5 minutach odzysk kształtu pierwotnego próbki osiągnął 93%.

**Przykład IX.** 8 g kopolimeru L-laktydu z glikolidem (PLAGA) o zawartości 50%-mol L-laktydu o  $M_n = 30000$  wymieszano z 2 g ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHB) o masie cząsteczkowej  $M_n = 80000$  (udział wagowy składników PLAGA/aPHBHM 80/20) w wylączarce dwuślímakowej (temp mieszania  $160^\circ\text{C}$  przy szybkości 50 obr/min) a następnie za pomocą adaptera zmieszane uplastycznione polimery wprowadzono do pneumatycznej mikrowtryskarki (temperatura cylindra  $160^\circ\text{C}$ , temperatura formy  $20^\circ\text{C}$ ). Materiał uformowano w postaci wiosełek [ISO 527-2-5A], Tak przygotowanym próbką o kształcie trwałym nadano następnie kształt tymczasowy w temperaturze  $35^\circ\text{C}$  ( $T_g = 32^\circ\text{C}$ ) i utrwalono go w temperaturze  $-10^\circ\text{C}$ . Próbkę o nadanym kształcie tymczasowym pozostawiono na 48 godzin w temperaturze pokojowej bez przyłożonej siły. Następnie próbkę ogrzano do temperatury  $35^\circ\text{C}$  i zaobserwowano 90% powrót do kształtu pierwotnego w czasie 50 sekund a w kolejnych 5 minutach odzysk kształtu pierwotnego próbki osiągnął 95%.

**Przykład X.** 7 g poli-(L)-laktydu (PLLA)  $M_n = 140000$  z 3 g ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] (aPHBHM) o masie cząsteczkowej  $M_n = 80000$  (udział wagowy składników PLLA/aPHBHM 70/30) wprowadzono do wylączarki dwuślímakowej (temp przetwarzania  $180^\circ\text{C}$  przy szybkości 50 obr/min), następnie za pomocą adaptera uplastycznione polimery wprowadzono do pneumatycznej miniwtryskarki (temperatura cylindra  $180^\circ\text{C}$ , temperatura formy  $40^\circ\text{C}$ ). Materiał uformowano w postaci wiosełek [ISO 527-2-5A] i poddano krystalizacji w temperaturze  $115^\circ\text{C}$ . Czas krystalizacji wynosił od 12 min do 50 min. Tak przygotowane próbki (kształt pierwotny) odkształcono o 100% (kształt tymczasowy) w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  ( $T_{g1} = 4^\circ\text{C}$   $T_{g2} = 59^\circ\text{C}$ ), a następnie utrwalono odkształcenie w temperaturze  $-10^\circ\text{C}$ . Po 48 godzinach przechowywania w temperaturze pokojowej przygotowane próbki z kształtem tymczasowym ogrzano do temperatury  $60^\circ\text{C}$ . Zaobserwowano że w zależności od stopnia krystaliczności, występuje zróżnicowanie w stopniu odzysku kształtu trwałego. Dla materiałów w których stopień krystaliczności wynosił 5% procent odzysku kształtu pierwotnego w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  po 55 min wynosił 89% podczas gdy dla materiałów w których stopień krystaliczności wynosił 33%, procent odzysku kształtu pierwotnego materiału w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  po 55 min wynosił 62%.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał polimerowy z indukowanym termicznie efektem pamięci kształtu i kontrolowanej temperaturze przejścia zmiany kształtu, **znamienny tym**, że ma kontrolowaną temperaturę przejścia zmiany kształtu, w przedziale od  $10^\circ\text{C}$  do  $60^\circ\text{C}$  oraz zawiera jako komponenty ataktyczny poli-[(R,S)-3-hydroksymaślan] i polimery laktydu, wybrane z grupy obejmującej homopolimer L-laktydu lub L-kwasu mlekowego) lub D-laktydu lub D-kwasu mlekowego) oraz ich wzajemne kopolimery w każdym stosunku molowym, lub kopolimerów L-laktydu z glikolidem, przy udziale wagowym ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] w mieszance od 20% do 70%.

2. Sposób otrzymywania materiałów polimerowych z indukowanym termicznie efektem pamięci kształtu o kontrolowanej temperaturze przejścia zmiany kształtu w przedziale od  $10^\circ\text{C}$  do  $60^\circ\text{C}$ , **znamienny tym**, że polega na zmieszaniu ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu], z polilaktydem lub jego kopolimerami, korzystnie przy udziale wagowym ataktycznego poli-[(R,S)-3-hydroksymaślanu] w mieszance od 20% do 70%, w stanie plastycznym, korzystnie w zakresie temperatur od  $100^\circ\text{C}$  do  $240^\circ\text{C}$ , lub metodą rozpuszczalnikową, przy czym zmiany kształtu otrzymywanych materiałów kontroluje się w przedziale od  $10^\circ\text{C}$  do  $60^\circ\text{C}$  poprzez odpowiedni dobór udziału poszczególnych komponentów blendy.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że temperaturę zmiany kształtu otrzymywanych materiałów kontroluje się w przedziale od  $10^\circ\text{C}$  do  $60^\circ\text{C}$  poprzez odpowiedni dobór masy molowej składników.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że temperaturę zmiany kształtu otrzymywanych materiałów kontroluje się w przedziale od  $10^\circ\text{C}$  do  $60^\circ\text{C}$  poprzez dobranie odpowiedniej mikrostruktury składników stosując jako polilaktyd: [(poli[(L)-laktyd], poli[(D)-laktyd] lub kopolimery L-laktydu

z D-laktydem w pełnym zakresie składów molowych) a jako kopolimery, kopolimer L-laktydu z glikolidem w pełnym zakresie składów molowych.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stopień odzysku kształtu pierwotnego z formy tymczasowej otrzymywanych materiałów kontroluje się zmianą stopnia krystaliczności jednego ze składników poprzez wygrzewanie elementu w kształcie pierwotnym przez odpowiedni czas korzystnie do 4 godzin.

