

证书号第 1163458 号



发明专利证书

发明名称：双向形状记忆聚合物复合材料及其制备方法

发明人：胡金莲；陈少军

专利号：ZL 2006 1 0136572.8

专利申请日：2006 年 10 月 20 日

专利权人：香港理工大学

授权公告日：2013 年 03 月 27 日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年 10 月 20 日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长

田力普





(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101164770 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200610136572. 8

(22) 申请日 2006. 10. 20

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡香港理工大学纺织及制衣学系

(72) 发明人 胡金莲 陈少军

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51) Int. Cl.

B32B 27/06 (2006. 01)

B32B 25/08 (2006. 01)

B32B 7/12 (2006. 01)

B32B 37/12 (2006. 01)

B32B 38/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 01/78978 A2, 2001. 10. 25, 摘要、附图

4b、5b 及各自附图说明。

CN 1700983 A, 2005. 11. 23, 权利要求 19-27 部分。

WO 01/78978 A2, 2001. 10. 25, 摘要、附图 4b、5b 及各自附图说明。

CN 1785757 A, 2006. 06. 14, 全文。

马志鹏、任学勤、张再兴。浅谈形状记忆高聚物。北京纺织 25 3. 2004, 25(3), 33-37.

杜宗罡等。形状记忆聚氨酯的发展现状及应用前景。中国塑料 18 4. 2004, 18(4), 6-11.

审查员 崔震

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

双向形状记忆聚合物复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料及其制备方法,其特征在于该聚合物复合材料由具有形状记忆功能的聚合物材料与能够主动回复的弹性材料叠加粘和而成;聚合物复合材料具有双向形状记忆效应。该聚合物复合材料的形状记忆回复温度范围大,可以通过选用不同的形状记忆聚合物获得不同形状回复温度的双向形状记忆功能,同时形变量大,具有较好的双向形状记忆功能,而且其双向形状记忆性能可以通过调节形状记忆聚合物厚度与弹性材料的厚度等获得;另外该聚合物复合材料耐腐蚀,电绝缘性和保温效果好,质量轻,加工容易,价格便宜;在纺织,机械,医疗卫生,建筑,玩具等领域都具有广泛的潜在应用价值。

CN 101164770 B

1. 一种具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料,其特征在于:该聚合物复合材料包含至少两层叠加粘合在一起的聚合物,其中至少一层聚合物是选自聚氨酯、交联聚乙烯、聚降冰片烯、反式聚异戊二烯或苯乙烯-丁二烯共聚物的形状记忆聚合物材料,所述至少两层叠加粘合在一起的聚合物中还包含一层弹性体材料和/或一层能够弯曲变形并能主动回复的塑胶薄片,所述聚合物复合材料是通过以下方法制备的:

1) 提供一层形状记忆聚合物材料,将该形状记忆聚合物材料升温后变形或改变其他刺激条件后变形,然后降温至室温下或返回初始转变状态固定变形,放置待用,所述其他刺激条件包括光、电或磁、pH值;

2) 提供一层弹性体材料和/或其他能够主动回复的塑胶薄片;

3) 将上述变形后的形状记忆聚合物材料与能够主动回复的弹性体材料和/或塑胶薄片粘接在一起,固化,即得。

2. 根据权利要求1所述的具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料,其特征在于,所述弹性体材料是硬度或模量介于橡胶与塑料之间,能够弯曲变形也能够延展变形且其变形可以主动回复的聚合物。

3. 根据权利要求2所述的具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料,其特征在于,所述弹性体材料是聚氨酯弹性体树脂、SBS树脂、丙烯-丁烯共聚物、硬质橡胶或硅橡胶。

4. 根据权利要求1所述的具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料,其特征在于,所述塑胶薄片是室温模量高于500MPa、不易发生延展变形但能够弯曲变形并能主动回复的塑料薄片。

5. 根据权利要求4所述的具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料,其特征在于,所述塑胶薄片是硬质聚氨酯薄片、聚酯薄片或尼龙薄片。

6. 根据权利要求1-5任意一项所述的具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料,其特征在于,所述聚合物复合材料在低温(T_1)下保持初始形状不变;在温度高于转变温度(T_c)时发生形状变化,并在高温(T_2)范围内保持变形的形状不变;而且当聚合物复合材料在环境温度从高温(T_2)降到低温(T_1)时,在无外力作用下,能从高温的形状变形回复到低温形状;所述低温(T_1)是低于转变温度(T_c)的温度,所述高温(T_2)是高于转变温度(T_c)的温度。

7. 根据权利要求1-5任意一项所述的具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料,其特征在于,所述形状记忆效应是通过改变外界刺激条件来实现,而且所述转变条件是由聚合物复合材料中的形状记忆聚合物材料的回复温度(T_r)或其他回复条件而决定。

8. 根据权利要求1-5任意一项所述的具有双向形状记忆效应聚合物复合材料,其特征在于,所述聚合物复合材料的双向形状记忆效应可以通过改变形状记忆聚合物材料厚度、弹性体材料的厚度和/或塑料薄片的弹性、硬度或变形量来调节。

双向形状记忆聚合物复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种特殊功能复合材料及其制备技术,具体说是一种具有双向形状记忆功能的聚合物复合材料制备方法;属于新型功能材料、智能材料领域。

背景技术

[0002] 20 世纪 80 年代中期人们提出了智能材料 (Smart Materials 或者 Intelligent Material System) 的概念:智能材料是模仿生命系统,能感知环境变化并能实时地改变自身的一种或多种性能参数,作出所期望的、能与变化后的环境相适应的复合材料或材料的复合。智能材料是一种集材料与结构、智能处理、执行系统、控制系统和传感系统于一体的复杂的材料体系。它的设计与合成几乎横跨所有的高技术学科领域。形状记忆材料即是一种研究较广泛的智能材料,它具有一些奇异的性能,如形状记忆效应,伪弹性,高阻尼等,在受到热、机械、磁或电刺激后,能产生动作或某些规定的响应,使其恢复到原来的形状或技术参数,如形状、位置、应变、固有频率、刚度、阻尼、摩擦,以及其他静态动态特性,具有巨大的科学意义和重要的工程意义,是新材料研究热点之一。

[0003] 目前研究较广的形状记忆材料主要是形状记忆合金,形状记忆陶瓷及形状记忆聚合物等。其中形状记忆聚合物具有很多其他材料无法比拟的优点,如形变量大,使用方便;原料充足,品种多,形状记忆回复温度范围宽;质量轻,易包装运输;加工容易,能制成结构复杂的异型品,能耗低;价格便宜;耐腐蚀,电绝缘性和保温效果好。因此形状记忆聚合物在纺织材料,建筑材料,机械制造,电子通讯,印刷包装,医疗卫生,日常用品,文体娱乐等方面都有着广泛应用。与形状记忆合金一样,形状记忆聚合物也具有形状记忆效应,超弹性效应等特性;但是目前为此,形状记忆聚合物一个严重的不足,即是聚合物形状记忆材料不具有双向形状记忆效应。因此,开发具有双向形状记忆效应的形状记忆材料一直是材料工作者研究的重点。

[0004] 目前在很多形状记忆合金中,如 InTi、TiNi、CuAl、CuAlNi、FeNi、FeMn、FeMn₂C、Fe₃Pt、FeMnSi,都已经发现它们具有双向形状记忆效应;但是它们通常都要经过一些特殊的记忆训练才能获得,而且受到训练次数、训练温度、训练时间、训练所施加的应变、是否进行过热循环等因素的影响。因此双向形状记忆合金材料的应用受到很大的限制,而开发具有双向形状记忆效应的聚合物材料将具有更广泛的潜在应用价值。

[0005] 近年来,国内外对于形状记忆材料的开发及应用方面的研究十分关注,专利也在快速增长,但是具有双向形状记忆效应的聚合物材料报道较少。目前也有人探索利用形状记忆合金材料与聚合物材料复合制备一些具有主动变形,受热回复的形状记忆合金复合膜;他们利用形状记忆合金的形状记忆效应与橡胶的弹性回复性能制备了许多能够主动变形的材料或设备。如中国专利 CN2716377Y 提出了水平多向隔震、竖向抗拔形状记忆合金-橡胶复合支座原理及制备方法;中国专利 CN1724248A 报道了主动变形混合复合材料的制备方法;另外国内外也多方报道了利用形状记忆合金与聚合物材料或弹性无机材料制备机械手(中国专利 CN1557610A,2004 年 12 月),微泵 (Journal of Microelectromechanical

systems, 2002, 11, 1 :68, John et. al) 的文献或专利。根据以上报道,我们设计利用形状记忆材料的形状记忆回复与橡胶材料的弹性回复来实现聚合物材料的双向形状记忆功能。与形状记忆合金材料的双向记忆功能相比,形状记忆聚合物复合材料具有其突出的优越性能;例如使用形状记忆合金与橡胶材料的复合仍存在着界面结合问题,需要对合金表面进行特殊处理才能使两种材料牢固复合;而采用形状记忆聚合物制备双向形状记忆材料则直接粘合而成,既可以得到较大的形变量,也可较容易的实验多种聚合物的复合。

[0006] 形状记忆材料的研究与应用越来越广泛,但是具有双向形状记忆功能的聚合物材料的应用非常少;为了进一步发展形状记忆材料,提高形状记忆材料的应用价值,我们采用复合材料制备技术发展了具有双向形状记忆功能的聚合物复合材料。该形状记忆复合材料的开发将弥补形状记忆材料没有双向记忆功能的弱点,同时也提供一种实现双向形状记忆功能的简易制备技术。

发明内容

[0007] 本发明目的在于,针对现有技术中的形状记忆材料存在的不足,开发一种具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料;该材料利用形状记忆聚合物随着温度变化而恢复初始形状的特点及橡胶/弹性体材料变形后具有弹性回复和/或塑胶薄片弯曲后能够主动回复的特点实现了材料随温度变化发生变形;即升温时聚合物复合材料主动变形,降温时又能够主动回复初始形状,具有多次往返记忆两种状态形状的双向记忆功能。

[0008] 本发明提供的具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料,其特征在于:该聚合物复合材料包含至少两层叠加粘合在一起的聚合物,该聚合物中至少一层是形状记忆聚合物材料;该聚合物中可包含一层弹性体材料和/或一层能弯曲变形并能主动回复的塑胶薄片;也可以只采用多层形状记忆聚合物叠加。

[0009] 优选地,所述形状记忆聚合物材料是选自聚氨酯、交联聚乙烯、聚降冰片烯、反式聚异戊二烯或苯乙烯-丁二烯共聚物;所述弹性体材料是硬度或模量介于橡胶与塑料之间,能够弯曲变形也能够延展变形且其变形可以主动回复的聚合物,优选聚氨酯弹性体树脂、SBS树脂、丙烯-丁烯共聚物、硬质橡胶或硅橡胶;所述塑胶薄片是室温模量高于500MPa、不易发生延展变形但能够弯曲形变并能主动回复的塑料薄片,优选硬质聚氨酯薄片、聚酯薄片或尼龙薄片。

[0010] 优选地,所述聚合物复合材料在低温(T_1)下保持初始形状(U)不变;在温度高于转变温度(T_t)时发生形状变化,并在高温(T_2)范围内保持变形的形状(L)不变;而且当聚合物复合材料在环境温度从 T_2 降到 T_1 时,在无外力作用下,能从高温的形状(L)变形回复到低温形状(U)。而所述低温(T_1)是低于转变温度(T_t)的温度;所述高温(T_2)是高于转变温度(T_t)的温度。

[0011] 优选地,所述形状记忆性能是通过改变外界刺激条件来实现,而且所述转变条件,例如转变温度(T_t),主要由聚合物复合材料中的形状记忆聚合物材料的回复温度(T_r)或其他回复条件决定。

[0012] 优选地,所述聚合物复合材料的双向形状记忆性能可以通过改变形状记忆聚合物材料厚度、弹性体材料的厚度和/或塑料薄片的弹性、硬度或变形量来调节。

[0013] 本发明还提供一种具有双向形状记忆效应的聚合物复合材料的制备方法,其特征

在于,包括如下步骤:

[0014] 1) 提供一层形状记忆聚合物材料,将该形状记忆聚合物材料升温后变形或改变其他刺激条件后变形,然后降温至室温下或返回初始转变状态固定变形,放置待用;

[0015] 2) 提供一层弹性体材料或其他能够主动回复的聚合物材料;

[0016] 3) 将上述变形后的形状记忆聚合物材料与能够主动回复的弹性材料粘接在一起,固化,即得。

[0017] 优选地,上述制备方法中,所述形状记忆聚合物材料是选自聚氨酯、交联聚乙烯、聚降冰片烯、反式聚异戊二烯或苯乙烯-丁二烯共聚物;所述弹性体材料是硬度或模量介于橡胶与塑料之间,能够弯曲变形也能够延展变形且其变形可以主动回复的聚合物,优选聚氨酯弹性体树脂、SBS树脂、丙烯-丁烯共聚物、硬质橡胶或硅橡胶;所述塑胶薄片是模量较高、能够弯曲形变并能主动回复的塑料薄片,优选硬质聚氨酯薄片、聚酯薄片或尼龙薄片。

[0018] 优选地,上述制备方法中,所述聚合物复合材料是以聚合物纤维、聚合物膜片或聚合物板材的形式存在。

[0019] 优选地,上述制备方法中,所述步骤3)中的粘接方法包括采用粘胶剂粘接、高分子溶液粘接或层压粘接等方法。

[0020] 本制备方法所制备的双向形状记忆聚合物复合材料具有较好的双向形状记忆效应;该聚合物复合材料的转变温度可以通过选用不同形状回复温度的聚合物获得,其转变温度范围较宽,在 $-30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 内可调;而且其双向形状记忆性能可以通过调节形状记忆聚合物材料厚度,弹性材料的厚度,以及聚合物材料的弹性,硬度或是形状记忆聚合物的变形量等获得。而聚合物材料之间紧密叠加而成,其粘接方法包括化学的,物理的粘接方法。

[0021] 本发明所采用的形状记忆聚合物不仅局限于温度响应型形状记忆聚合物,同时也可以采用光,电或磁,PH值等响应的形状记忆聚合物材料,既可以是单向形状记忆材料,也可以是双向形状记忆材料。

[0022] 本发明的原理在于应用形状记忆聚氨酯材料的形状记忆效应与弹性材料的弹性回复效应;升温时弹性材料弹性回复力下降,而形状记忆聚合物材料在形状回复温度以下保持形状不变,当温度升至形状回复温度时,形变回复,具有较强的形变回复力,由于其形变回复力大于弹性材料的弹力而使复合膜发生变形卷曲;同时随着弹性材料变形量增加其弹性回复力增大,当两力达到平衡时,即可维持复合膜形状不变;而在降温时,弹性材料弹性回复力增加,同时形状记忆材料的形状回复力下降,因此复合膜在弹性材料弹性作用下发生主动变形,回复到聚合物复合膜原来的状态。由于两力能够独力发挥作用,且能够不断重复上述作用。因此将具有二次形变的形状记忆聚合物材料与弹性材料粘合所制备的聚合物复合材料具有双向形状记忆效应,其变形量大,双向形状回复率大,形状稳定性好;而且其变形回复温度可以在较宽的温度范围内调节,包括室温,体温的双向形状记忆功能。

[0023] 本发明的创新在于:制备了具有双向形状记忆功能的聚合物材料;实现了双向记忆材料的轻便化与易加工性;可以实现室温或体温的双向形状记忆功能。

[0024] 具体实施方法

[0025] 实施例 1

[0026] 原料

[0027] a) 形状记忆树脂:形状记忆聚氨酯,实验室自制;其主要指标为: $T_t = 41 \sim 52^\circ\text{C}$,形状固定率为95%以上,形状回复率为94%以上;

[0028] b) 弹性体树脂:热塑性聚氨酯,烟台华大化学工业有限公司,T-1195PC;

[0029] c) 粘胶剂:氯丁胶粘胶剂,优选立时得,广州市华越粘胶化工有限公司。

[0030] 制备方法:

[0031] 事先制备具有优越形状记忆功能的聚氨酯膜。膜的制备方法:首先采用本体法或溶液法制备形状记忆聚氨酯(参见中国专利 CN200410049347, CN200410049303, CN200410002552);然后将其用 DMF 配制成 30% 的聚氨酯溶液,倒膜,80°C 烘干 48h 后,即制得形状记忆聚氨酯膜,膜厚约 2.0mm。

[0032] 然后将所得形状记忆聚氨酯薄膜升温至 80°C,拉伸变形 20% -200%;随后降温至室温下固定变形,取出放置 5min 备用;同时采用溶液成膜方法制备具有较好弹性的聚氨酯弹性体膜:即将热塑性聚氨酯用 DMF 溶解配制 30% 聚氨酯溶液,倒膜,80°C 烘干 48h 后制得聚氨酯弹性体薄膜,膜厚约 2.0mm。

[0033] 最后分别在形状记忆聚氨酯膜及聚氨酯弹性体膜表面涂附一层具有较好粘接性能的粘胶剂,如环氧树脂粘胶剂、聚氨酯粘胶剂、氯丁胶粘胶剂、丙烯酸酯粘胶剂、AB 胶等,接着将变形后的形状记忆聚合物膜与聚氨酯弹性体膜粘接在一起,等粘胶剂固化后即得形状记忆聚合物复合膜。

[0034] 所制备的形状记忆聚合物复合膜主要性能指标为:转变温度: $T_t = 41 \sim 52^\circ\text{C}$;温度高于 T_t 时,聚合物膜弯曲至卷曲状态;温度降到 T_t 以下时,聚合物复合膜由卷曲状态回复至弯曲状态。

[0035] 实施例 2

[0036] 原料

[0037] a) 形状记忆纤维:聚氨酯形状记忆纤维,实验室自制;其主要指标为:细度 10-30D,转变温度 $T_t = 41 \sim 52^\circ\text{C}$,形状固定率为95%以上,形状回复率为94%以上;

[0038] b) 弹性纤维:氨纶(其它弹性纤维如聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、聚酯纤维等也可应用),烟台氨纶股份有限公司,T-115,细度 70D;

[0039] c) 粘胶剂:聚氨酯粘胶剂,广东省广州市黄埔区容能。

[0040] 制备方法:

[0041] 根据中国专利 CN200410049347 或 CN200410049303 制备具有优越形状记忆性能的形状记忆聚氨酯纤维。然后将所得形状记忆聚氨酯纤维升温至 80°C,拉伸变形 20% -200%;随后降温至室温下固定变形,取出放置 5min 备用;直接使用商业弹性纤维,如聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、聚酯纤维,氨纶等;分别在形状记忆聚氨酯纤维及弹性纤维外层浸渍一层具有较好粘接性能的粘胶剂,如环氧树脂粘胶剂、聚氨酯粘胶剂、氯丁胶粘胶剂、丙烯酸酯粘胶剂、AB 胶等。接着将变形后的形状记忆聚氨酯纤维与弹性纤维粘合成复合纤维,等粘胶剂固化后即得形状记忆聚氨酯复合纤维。

[0042] 所制备的形状记忆聚合物复合纤维主要性能指标为:转变温度: $T_t = 41 \sim 51^\circ\text{C}$;温度高于 T_t 时,聚合物复合纤维弯曲至卷曲状态;温度降到 T_t 以下时,聚合物复合纤维由卷曲状态回复至弯曲状态。

[0043] 实施例 3

[0044] 原料

[0045] a) 形状记忆树脂:聚氨酯形状记忆树脂(其它形状记忆材料如交联聚乙烯、聚降冰片烯、反式聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物等也可应用),实验室自制;其主要指标为: $T_r = 42-52^{\circ}\text{C}$,形状固定率为95%以上,形状回复率为94%以上;

[0046] b) 热塑性弹性体:热塑性聚氨酯弹性体(其它弹性体材料如SBS树脂、丙烯-丁烯共聚物、硬质橡胶、硅橡胶弹性体等也可应用),烟台华大化学工业有限公司,T-1195PC;

[0047] c) 粘胶剂:氯丁胶粘胶剂,广州市华越粘胶化工有限公司,立时得。

[0048] 制备方法:

[0049] 事先已经制备了具有优越形状记忆功能的聚氨酯板材。板材制备方法为:本体法或溶液法制备形状记忆聚氨酯树脂(制备方法参见中国专利200410049347,200410049303,200410002552),然后将在40g形状记忆聚氨酯树脂加热熔融,浇铸或压延成型制备具有形状记忆功能的聚氨酯板材,板厚约10mm。然后将所得形状记忆聚氨酯板材升温至 80°C ,弯曲 $45^{\circ} \sim 90^{\circ}$;随后降温至室温下固定变形,取出放置5min备用;同时采用同样制板材的方法用TPU制备具有较好弹性的聚氨酯弹性体板材,板厚约10mm;然后分别在形状记忆聚氨酯板材及聚氨酯弹性体板材表面涂附一层具有较好粘接性能的粘胶剂,如环氧树脂粘胶剂、聚氨酯粘胶剂、聚氨酯粘胶剂、氯丁胶粘胶剂、立时得、丙烯酸酯粘胶剂、AB胶等。接着将变形后的形状记忆聚合物板材与聚氨酯弹性体板才粘接在一起。等粘胶剂固化后即得形状记忆聚合物复合板材。

[0050] 所制备的形状记忆聚合物复合板材主要性能指标为:转变温度: $T_t = 41 \sim 51^{\circ}\text{C}$;温度高于 T_t 时,聚合物复合板材从初始弯曲的 $45^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 状态,伸直到 $15^{\circ} \sim 0^{\circ}$ 状态,板材变得平直;温度降到 T_t 以下时,聚合物复合板材由平直状态回复至弯曲状态 $40^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 。当再次升温降温时,复合板材可以实现在平直 $15^{\circ} \sim 0^{\circ}$ 状态与弯曲 $40^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 状态之间相互转变的双向记忆功能。

[0051] 本专利的实施,还可以是多层(两层以上)形状记忆聚合物叠加的复合材料,其双向形状记忆性能也可以只采用形状记忆聚合物的叠加来实现。

[0052] 所制备的形状记忆聚合物复合材料具有以下优点:

[0053] 1) 形状记忆聚合物复合材料具有双向形状记忆功能,且双向回复率大,稳定性好;

[0054] 2) 形状记忆聚合物复合材料变形率大,使用方便;

[0055] 3) 原料充足,品种多,形状记忆回复温度范围宽;

[0056] 4) 形状记忆聚合物复合材料质量轻,易包装运输;

[0057] 5) 形状记忆聚合物复合材料制备工艺简便,加工容易,能制成结构复杂的异型品,能耗低;

[0058] 6) 耐腐蚀,电绝缘性和保温效果好;

[0059] 7) 价格便宜;

[0060] 本发明所制备的聚合物复合材料具有较大的应用前景:在纺织材料,建筑材料,机械制造,电子通讯,印刷包装,医疗卫生,日常用品,文体娱乐等方面都有着广泛潜在应用价值。