



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103992631 B

(45)授权公告日 2016. 09. 21

(21)申请号 201410234045.5 *C08L 23/06*(2006.01)
 (22)申请日 2014.05.29 *C08L 45/00*(2006.01)
 (65)同一申请的已公布的文献号 *C08L 47/00*(2006.01)
 申请公布号 CN 103992631 A *C08L 25/10*(2006.01)
C08L 53/02(2006.01)
 (43)申请公布日 2014.08.20 *C08L 23/14*(2006.01)
 (73)专利权人 理大产学研基地(深圳)有限公司 *C08L 83/04*(2006.01)
 地址 518057 广东省深圳市南山区高新园 *C08J 3/24*(2006.01)
 南区粤兴一道18号香港理工大学产
 研大楼501

审查员 孙捷

(72)发明人 胡金莲 武友
 (74)专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
 44237
 代理人 张全文

(51)Int. Cl.
C08L 75/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

具有双向形状记忆的聚合物材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种具有双向形状记忆的聚合物材料,包括相互穿插设置的两种互穿网络聚合物;其中一种网络聚合物为结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物,另一种网络聚合物为交联弹性材料。本发明的双向形状记忆聚合物材料,基于互传网络聚合物的材料的性能和结构原理,两种互穿网络聚合物进行相互穿插设置形成记忆聚合物材料,一种作为形状记忆收缩部分,加热可以收缩;另一种聚合物网络作为能量的储存部分;当第一种聚合物网络受热收缩时,同时压缩第二种聚合物网络,那么取消加热后,被压缩的第二种聚合物网络提供给第一种聚合物网络一回复力,用于将其回复到加热前的形状,使互穿网络形式的聚合物材料其具有双向形状记忆效应。



1. 一种具有双向形状记忆的聚合物材料,其特征在于,包括相互穿插设置的两种互穿网络聚合物;其中一种网络聚合物为结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物,另一种网络聚合物为交联弹性材料,将所述结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物与所述交联弹性材料混合形成混合物,并用第一刺激方式进行第一次刺激使所述混合物中的所述结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物交联,再将所述混合物进行拉伸处理并固定后,用第二刺激方式进行第二次刺激使所述交联弹性材料交联形成所述具有双向形状记忆的聚合物材料,当所述具有双向形状记忆聚合物材料升温时,所述交联弹性材料弹性恢复力下降,而所述结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物在形状回复温度以上产生形变具备较强的形变回复力,由于所述结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物材料形变回复力大于所述交联弹性材料的弹力而使所述具有双向形状记忆的聚合物材料发生收缩,同时导致所述交联弹性材料变形量增加其弹性恢复力增大,在所述结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物与所述交联弹性材料达到平衡时,即可维持所述具有双向形状记忆的聚合物材料形状不变;当所述具有双向形状记忆聚合物材料降温时,所述交联弹性材料的弹性回复力增加,同时所述结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物的形变回复力下降,所述结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物的软段部分在弹性力的作用下趋向结晶同时长度增加,回复为原始的状态,所述交联弹性材料的硬度及/或模量介于橡胶与塑料之间,所述交联弹性材料为聚氨酯弹性体树脂、SBS树脂、丙烯-丁烯共聚物、硬质橡胶或硅橡胶中的一种或多种。

2. 如权利要求1所述的具有双向形状记忆的聚合物材料,其特征在于,所述结晶类交联聚合物为聚氨酯、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中的一种或者多种。

3. 一种权利要求1至2任一项所述的具有双向形状记忆的聚合物材料制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

获取含有结晶类聚合物链段的聚合物;

获取弹性材料聚合物;

将含有结晶类聚合物链段的聚合物和弹性材料聚合物混合形成混合物,并用第一刺激方式进行第一次刺激使混合物中的结晶类聚合物链段的聚合物交联;

将混合物进行拉伸处理并固定后,用第二刺激方式进行第二次刺激使弹性材料聚合物交联,即得到具有双向形状记忆聚合物材料;

其中所述第一刺激方式与第二刺激方式所属类型不同,或所述第一刺激方式与第二刺激方式所属类型相同但刺激程度不同。

4. 如权利要求3所述的具有双向形状记忆的聚合物材料制备方法,其特征在于,所述结晶类聚合物链段为聚氨酯、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中的一种或者多种。

5. 如权利要求3或4所述的具有双向形状记忆的聚合物材料制备方法,其特征在于,所述第一刺激方式为紫外刺激;所述第二刺激方式为热刺激。

6. 如权利要求3或4所述的具有双向形状记忆的聚合物材料制备方法,其特征在于,所述得到具有双向形状记忆聚合物材料步骤之后,还包括将具有双向形状记忆聚合物材料制成膜状、泡沫状、纤维状或块状。

具有双向形状记忆的聚合物材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于智能材料技术领域,具体涉及一种具有双向形状记忆的聚合物材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 智能材料是一种能感知外部刺激,能够判断并适当处理且本身可执行的新型功能材料。智能材料是继天然材料、合成高分子材料、人工设计材料之后的第四代材料,是现代高技术新材料发展的重要方向之一。其中形状记忆材料是研究最为广泛的智能材料,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,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] 目前研究较为广泛的形状记忆材料主要是形状记忆合金,形状记忆套磁及形状记忆聚合物等。这些材料具有形变量大、合成使用方便、原料充足、品种多、形状记忆恢复温度范围宽、质量轻、易包装运输、易于加工等优点。其中,很多形状记忆合金中,如InTi、TiNi、CuAl、CuAlNi、FeNi、FeMn、FeMnC、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,导致双向形状记忆合金材料的应用受到很大的限制。而相比形状记忆合金,形状记忆聚合物具有形状记忆效应,超弹性效应等特性;因此长采用双向性状记忆聚合物实现双向形状记忆效应,目前采用的双向形状记忆聚合物主要有三类:1、液晶弹性体;2、在恒定外力下的形状记忆聚合物;3、形状记忆材料-弹性体粘合结构。这三类分别具有各自的优缺点,如:第一种方法制备条件非常困难,价格非常昂贵且形状转变温度高;第二种方法在无外力的存在下则不具有双向形状记忆功能;第三种方法只能得到可逆的弯曲形变。综上所述,目前不具有能够一种简单有效实现不需要外力驱动且在室温下即可实现双向伸长、收缩形变的双向形状记忆聚合物。

发明内容

[0004] 本发明实施例的目的在于克服现有技术的上述不足,提供一种在室温范围内并且不需要外应力驱动下自身便可以表达双向形状记忆功能的具有双向形状记忆的聚合物材料及其制备方法。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明实施例的技术方案如下:

[0006] 一种具有双向形状记忆的聚合物材料,包括相互穿插设置的两种互穿网络聚合物;其中一种网络聚合物为结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物,另一种网络聚合物为交联弹性材料。

[0007] 本发明的双向形状记忆聚合物材料,基于互传网络聚合物的材料的性能和结构原理,两种互穿网络聚合物进行相互穿插设置形成记忆聚合物材料,一种作为形状记忆收缩部分,加热可以收缩;另一种聚合物网络作为能量的储存部分;当第一种聚合物网络受热收

缩时,同时压缩第二种聚合物网络,那么取消加热后,被压缩的第二种聚合物网络提供给第一种聚合物网络一回复力,用于将其回复到加热前的形状,使互穿网络的形式的聚合物材料其具有双向形状记忆效应。

[0008] 本发明针对上述缺陷,还提出一种具有双向形状记忆的聚合物材料的制备方法,包括如下步骤:

[0009] 获取含有结晶类聚合物链段的聚合物;

[0010] 获取弹性材料聚合物;

[0011] 将含有结晶类聚合物链段的聚合物和弹性材料聚合物混合形成混合物,并用第一刺激方式进行第一次刺激使混合物中的结晶类聚合物链段的聚合物交联;

[0012] 将混合物进行拉伸处理并固定后,用第二刺激方式进行第二次刺激使弹性材料聚合物交联,即得到具有双向形状记忆聚合物材料;

[0013] 其中所述第一刺激方式与第二刺激方式所属类型不同,或所述第一刺激方式与第二刺激方式所属类型相同但刺激程度不同。

[0014] 采用本发明的方法进行具有双向记忆形状记忆的聚合物材料制备,室温范围内便可以表达双向形状记忆功能的简易制备技术,而且可使双向形状记忆聚合物的生产变得成本更低,更易操作和使用。

附图说明

[0015] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0016] 图1为本发明实施例具有双向形状记忆的聚合物材料制备方法中两种物料混合后混合料的分子结构示意图;

[0017] 图2为混合料进行第一次刺激之后的一次交联聚合物的分子结构示意图;

[0018] 图3为将一次交联聚合物进行拉伸后的分子结构示意图;

[0019] 图4为混合料进行第二次刺激之后形成具有双向形状记忆的聚合物材料的互穿网络的分子结构示意图。

具体实施方式

[0020] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,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。

[0021] 本发明实例提供了一种具有双向形状记忆的聚合物材料,该聚合物材料包括相互穿插设置的两种互穿网络聚合物;其中一种网络聚合物为结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物,另一种网络聚合物为交联弹性材料。

[0022] 其中,结晶类交联聚合物可以选自聚氨酯、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中的一种或者多种。

[0023] 交联弹性材料的硬度及/或模量介于橡胶与塑料之间,保证其能够延伸变形也能够延展变形,并需使其形变是可以主动回复的,从而实现所需的实现记忆功能。基于这一目的,交联弹性材料可以选择聚氨酯弹性体树脂、SBS树脂(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物)、丙烯-丁烯共聚物、硬质橡胶或硅橡胶中的一种或多种,保证弹性材料的形变力。

[0024] 本发明将上述结晶类交联聚合物的形状记忆聚合物与交联弹性材料形成相互穿插设置的网络聚合物结构,当双向聚合物材料升温时,弹性材料弹性恢复力下降,而形状记忆聚合物材料在形状回复温度以上产生形变具备较强的形变回复力,由于其形变回复力大于弹性材料的弹力而使聚合物发生收缩;同时导致弹性材料变形量增加其弹性恢复力增大,当两种网络聚合物材料达到平衡时,即可维持聚合物形状不变;而在降温时,弹性材料的弹性恢复力增加,同时形状记忆材料的形变回复力下降,因此形状记忆聚合物材料的软段部分在弹性力的作用下趋向结晶同时长度增加,回复为原来的状态。由于两种材料能够独立发挥作用,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通过交联互穿网络的形式制备的聚合物材料其具有双向形状记忆效应,双向形状回复率大,形状稳定性好;而且其形变温度可以再较宽的温度范围内调节,包括室温,体温等较多温变情形下均具备双向形状记忆功能。

[0025] 本发明的具有双向形状记忆的聚合物材料,含有结晶类聚合物链段的聚合物材料在低温(T_1)下会保持初始形状不变;在外界施加温度高于转变温度(T_t)时发生形状变化,并在高温(T_2)范围内维持变形的形状不变;而且当含有结晶类聚合物链段的聚合物材料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;当然,在本发明上述转变温度即为结晶聚合物的晶体熔融温度,低温(T_1)是低于转变温度(T_t)的温度,高温(T_2)是高于转变温度(T_t)的温度。因此本发明的材料在使用过程中,其具备的形状记忆效应是通过改变外界刺激条件来实现的,而且转变条件是由聚合物材料中的结晶类聚合物的熔融温度或其他类似回复条件而决定。因此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弹性材料形变后具有弹性恢复的特点实现了材料随温度变化发型变形;即升温时聚合物材料主动变形,降温时又能主动回复初始形状,具有多次往返记忆两种状态形状的双向记忆功能。

[0026] 本发明具有双向形状记忆的聚合物材料,基于互穿网络聚合物的材料的性能和结构原理,两种互穿网络聚合物进行相互穿插设置形成记忆聚合物材料,一种作为形状记忆收缩部分,加热可以收缩;另一种聚合物网络作为能量的储存部分;当第一种聚合物网络受热收缩时,同时压缩第二种聚合物网络,那么取消加热后,被压缩的第二种聚合物网络提供给第一种聚合物网络一回复力,用于将其回复到加热前的形状,使互穿网络的形式聚合物材料其具有双向形状记忆效应。

[0027] 本发明进一步还提出一种上述具有双向形状记忆的聚合物材料制备方法,包括如下步骤:

[0028] S10,获取含有结晶类聚合物链段的聚合物原料;

[0029] S20,获取弹性材料聚合物原料;

[0030] S30,将含有结晶类聚合物链段的聚合物和弹性材料聚合物混合成混合料,并采用第一刺激方式下对混合料进行第一次刺激处理,使混合料中的结晶类聚合物交联,得一次交联聚合物;

[0031] S40,将一次交联聚合物拉长并固定之后,用第二刺激方式进行第二次刺激处理,使弹性材料聚合物形成交联,即得到本发明的双向形状记忆聚合物材料。



[0032] 其中在步骤S30和S40中,其目的是分次使两种网络聚合物原料先后形成交联并形成穿插结构,因此第一刺激方式和第二刺激方式所属的类型不能相同,或者即使刺激的方




式所属类型相同但是刺激程度条件不能相同;否则两种网络聚合物原料会同时交联、同时产生形变,无法获得所要互穿网络结构和双向形状记忆功能。


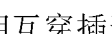
[0033] 其中在本发明中,含有结晶类聚合物链锻的聚合物这一原料特性是在紫外或非热刺激下可形成物理交联、化学交联或超分子交联,交联后生成的结晶类交联聚合物可以在热、光、电、磁、湿度或pH值的刺激下发生形变,从而产生上述形变回复力。因此针对材料的特点,在实施过程中,针对原料材料的特性,优选将紫外UV作为第一刺激方式促使结晶类聚合物链锻的聚合物交联;然后采用第二刺激方式为热刺激,进行第二次刺激时,弹性材料聚合物形成交联的同时,已经交联的结晶类聚合物会发生形变,实现较好的记忆效果。

[0034] 当然,上述刺激方式中针对原料的特性优选,在实际中可以根据比较容易获取的类型选择第一刺激方式和第二刺激方式进行,只要能实现上述目的即可,再次不做限定。

[0035] 在上述步骤中,S10中含有结晶类聚合物链锻的聚合物原料中含有的结晶类聚合物链锻可以是聚酯、聚醚或聚烯烃类。

[0036] 其中上述制备步骤中物料的内部结构变化可以参见图1-4;图1所示为步骤S30中将两种聚合物原料进行均匀混合后混合料中两种聚合物分子间排布的分子结构示意图,其中“含有结晶类聚合物链锻的聚合物 ”和“弹性材料聚合物 ”两种聚合物原料混合之后,材料分子之间不规则的相互交叉排布。

[0037] 然后步骤S30进行第一次刺激处理使混合料中的结晶类聚合物交联后形成的一次交联聚合物,其结构示意图可以参见图2,其中“含有结晶类聚合物链锻的聚合物 ”会相互交联形成网状聚合物的结构,而“弹性材料聚合物 ”会规则或者不规则穿插在含有结晶类聚合物链锻的聚合物  形成网状结构中。

[0038] 当拉伸处理之后,可以参见图3,结构相对变得细长;当继续进行第二次刺激之后,其结构继续发生变化,“弹性材料聚合物 ”形成网状交联,与结晶类聚合物链锻的聚合物  形成网状结构相互穿插形成互穿网络结构。其中互穿的结构中,大部分是不规则的穿插,因为在成型中分子运动的不规则导致穿插的随意性,生成不规则的互穿方式。

[0039] 并且按照上述步骤进行具有双向形状记忆的聚合物材料制备,其中产物的记忆能力与原料的量比、拉伸度,以及弹性聚合物的软硬度这些因素相关,因此可以在制备中改变上述因素对产物记忆能力进行调节。

[0040] 采用上述制备步骤实现网络聚合物材料的交联互穿,最终双向记忆形状记忆聚合物材料材料的加工形式可以为膜状,泡沫状,纤维状,块状均可,可以根据使用的场合需求进行相应的加工选择,在制备步骤中实现其双向记忆材料的轻便化与易加工性。

[0041] 采用本发明的方法进行上述具有双向形状记忆的聚合物材料制备方法,室温范围内便可以表达双向形状记忆功能的简易制备技术,而且可使双向形状记忆聚合物的生产变得成本更低,更易操作和使用。以下通过多个实施例来举例说明上述双向形状记忆聚合物材料的制备方法。

[0042] 实施例1

[0043] 原料:

[0044] 聚己内酯,实验室自制;其主要指标为:聚合物为碳碳双键封端,熔融温度为35~40℃;

- [0045] 聚四氢呋喃,实验室自制;其主要指标为:聚合物为环氧封端,分子量范围750~1250;
- [0046] 安息香二甲醚,优选购于Aldrich-sigma公司;
- [0047] 聚四氢呋喃二氨,实验室自制;其主要指标为,分子量250。
- [0048] 制备过程:
- [0049] S10,将聚己内酯,聚四氢呋喃,安息香二甲醚,聚四氢呋喃二氨以产物的含量需求混合溶解在二甲基甲酰胺中形成混合物,倒入长方形模具中;
- [0050] S20,使用紫外灯照射混合物2小时,得到凝胶产物;
- [0051] S30,将凝胶产物拉长并固定,转移至80℃烘箱中热交联10h后得到交联互穿网络聚合物。
- [0052] 所制备的形状记忆聚合物的主要性能指标为:转变温度为35~45℃;高于转变温度时,聚合物膜收缩,温度降到转变温度以下时,聚合物增长。
- [0053] 实施例2
- [0054] 原料:
- [0055] 形状记忆聚氨酯,实验室自制;其主要指标为:硬段为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯/1,4-丁二醇,软段为聚己内酯,硬段熔融温度为180~200℃,软段熔融温度为35~40℃;
- [0056] 聚氨酯弹性体,实验室自制;其主要指标为:硬段为六亚甲基二异氰酸酯/1,4-丁二醇,软段为聚四氢呋喃,硬段熔融温度为130~150℃,软段玻璃化转变温度为-20~-50℃;
- [0057] 制备方法:
- [0058] S10,将上述两种聚氨酯原料按照产品所需的量均匀溶解在二甲基甲酰胺中,倒入模具在80℃下成膜;
- [0059] S20,将成膜拉长一倍并固定,放入140℃烘箱内1分钟;
- [0060] S30,再转移到70℃烘箱内10分钟,最后转移到室温至完全冷却得到交联互穿网络聚合物。
- [0061] 在这一实施例2中,第一刺激方式和第二刺激方式的种类均为热刺激手段,但是两次刺激中温度的程度不相同,所制备的形状记忆聚合物的主要性能指标为:转变温度为35~45℃;高于转变温度时,聚合物收缩,温度降到转变温度以下时,聚合物增长。
- [0062] 采用上述所制备的形状记忆聚合物具有以下优点:形状记忆聚合物材料具有双向形状记忆功能,且双向回复率好,稳定性好;制备中所选的原料充足,品种多,形状记忆温度范围宽;价格成本廉,质量轻,易生产包装运输;形状记忆聚合物材料制制备工艺简单,加工容易,能制成结构复杂的异型品,能耗低;耐腐蚀,电绝缘性和保温效果好。产品在纺织材料,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的潜在应用价值。
- [0063] 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,均应包括在本发明的保护范围之内。

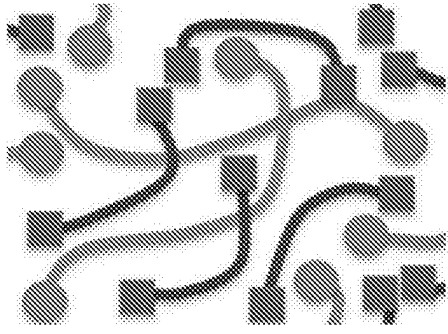


图1

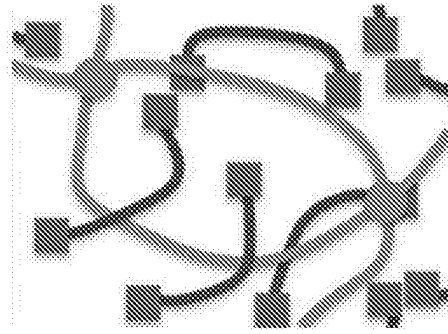


图2



图3

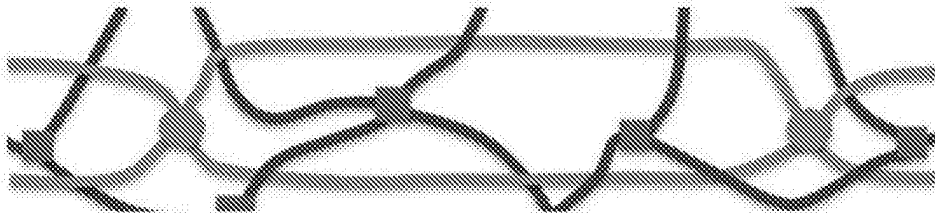


图4