



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 119320552 B

(45) 授权公告日 2025.04.04

(21) 申请号 202411834756.6

(22) 申请日 2024.12.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 119320552 A

(43) 申请公布日 2025.01.17

(73) 专利权人 浙江光大普特通讯科技股份有限
公司

地址 311399 浙江省杭州市临安区锦南街
道锦天路18号

(72) 发明人 韩雪光 卢柱 石磊 邵志康
应志鹏 薛世鹏

(74) 专利代理机构 杭州大道知识产权代理有限
公司 33525

专利代理师 奚丽萍

(51) Int. Cl.

C08L 75/08 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101440208 A, 2009.05.27

CN 106987118 A, 2017.07.28

审查员 滕思琦

权利要求书3页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆及其制备方法,属于线缆领域。聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯反应形成软硬段结构,加入1,4-丁二醇扩链并引入盐酸多巴胺,增强硬段结构并形成自修复的氢键网络;引入碳纳米管并通过等离子体处理和硅烷偶联剂改性,提升材料的抗拉伸性、耐疲劳性和电学性能;蒙脱土通过有机化处理与聚乙烯亚胺复合,增强材料的抗开裂性和耐磨性;氮化硼表面引入环氧基团以及盐酸多巴胺自聚,提供优异的散热能力和尺寸稳定性。各组分之间的协同作用,使复合材料在力学性能、电学性能、散热性、耐磨性等方面表现出色,特别适用于机器人动态线缆,能够在复杂环境中长期稳定工作。



1. 一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

S1:将聚四氢呋喃二醇真空干燥处理后加入反应釜中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,氮气保护下反应得到反应液A;降温后加入1,4-丁二醇与盐酸多巴胺得到反应液B,升温后反应得到反应液C;加入二月桂酸二丁基锡后继续反应并抽真空脱气,结束后纯化产物得到改性聚氨酯;

S2:将碳纳米管置于等离子体处理腔室中,通入Ar/O₂混合气体进行等离子体处理得到第一改性碳纳米管,将第一改性碳纳米管分散于无水乙醇中,加入硅烷偶联剂KH550,超声处理后进行回流,抽滤、乙醇洗涤,真空干燥得到改性碳纳米管;

S3:将蒙脱土分散于去离子水中搅拌后得到蒙脱土分散液,滴加十八烷基三甲基溴化铵溶液,继续搅拌,随后加入聚乙烯亚胺溶液得到反应液D,进行超声处理后再搅拌,最后离心、洗涤并冷冻干燥得到改性蒙脱土;

S4:将氮化硼分散在甲苯中得到氮化硼分散液,超声分散后加入冰醋酸调节pH,再加入3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷得到反应液E,在氮气保护下回流;离心收集后用无水乙醇洗涤,真空干燥后得到第一改性氮化硼;将第一改性氮化硼分散在Tris缓冲液中并加入盐酸多巴胺,室温搅拌;离心、洗涤、冷冻干燥得到改性氮化硼;

S5:将改性聚氨酯置于密炼机中,加入抗氧化剂、分散剂、增韧剂,密炼后依次加入改性碳纳米管、改性蒙脱土和改性氮化硼得到混合材料,恒温混炼后得到复合材料,将复合材料注入到单螺杆挤出机中,同时送入导线体,将复合材料包覆在导体表面,冷却后得到采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆;

所述聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯的摩尔比为0.35-0.45:1;

所述采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆包含如下质量份的各组分:改性聚氨酯65-75份;改性碳纳米管3-5份;改性蒙脱土8-12份;改性氮化硼12-15份;抗氧化剂0.3-0.5份;分散剂0.8-1.2份;增韧剂2-3份。

2. 根据权利要求1所述的一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法,其特征在于,S1中:

所述聚四氢呋喃二醇真空干燥的温度为85-95°C;

所述聚四氢呋喃二醇真空干燥的时间为3-4h;

所述氮气保护下反应的温度为85-95°C;

所述氮气保护下反应的时间为1.5-2.5h;

所述反应液A降温至55-65°C。

3. 根据权利要求1所述的一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法,其特征在于,S1中:

所述1,4-丁二醇与盐酸多巴胺的摩尔比为0.8-1.2:1;

所述盐酸多巴胺总量与六亚甲基二异氰酸酯摩尔比为0.25-0.35:1;

所述反应液B升温反应的温度为105-115°C;

所述反应液B升温反应的时间为3.5-4.5h;

所述二月桂酸二丁基锡的投料量为反应液C的0.08-0.12wt.%;

所述二月桂酸二丁基锡投入后继续反应30-40min;

所述抽真空脱气的时间为15-25min。

4. 根据权利要求1所述的一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法,其特征在于,S2中:

所述等离子体处理的气体为Ar/O₂混合气体中氩气和氧气体积比为3:1-5:1;

所述等离子体处理的功率为75-85W;

所述等离子体处理的时间为3-5min;

所述第一改性碳纳米管分散在无水乙醇中的质量分数为2-3wt.%;

所述硅烷偶联剂KH550的添加量为碳纳米管质量的15-25%。

5. 根据权利要求1所述的一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法,其特征在于,S2中:

所述超声处理时间为25-35min;

所述回流温度为75-85°C;

所述回流时间为3.5-4.5h;

所述真空干燥的温度为55-65°C;

所述真空干燥的时间为10-14h。

6. 根据权利要求1所述的一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法,其特征在于,S3中:

所述蒙脱土分散在去离子水中质量分数为2.5-3.5wt.%;

所述蒙脱土分散在去离子水中后搅拌温度为25-35°C;

所述蒙脱土分散在去离子水中后搅拌时间为10-20min;

所述十八烷基三甲基溴化铵溶液质量分数为4-6wt.%;

所述十八烷基三甲基溴化铵溶液添加量为蒙脱土质量的25-35%;

所述继续搅拌时间为3.5-4.5h。

7. 根据权利要求1所述的一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法,其特征在于,S3中:

所述聚乙烯亚胺的添加量为蒙脱土质量的15-25%;

所述聚乙烯亚胺溶液的质量分数为1.5-2.5wt.%;

所述反应液D超声处理的功率为250-350W;

所述反应液D超声处理的时间为25-35min;

所述反应液D超声后再搅拌的温度为65-75°C;

所述反应液D超声后再搅拌的时间为5.5-6.5h;

所述冷冻干燥的时间为20-28h。

8. 根据权利要求1所述的一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法,其特征在于,S4中:

所述氮化硼在甲苯中的质量分数为3.5-4.5wt.%;

所述氮化硼分散液超声分散的时间为15-20min;

所述氮化硼分散液超声分散后使用冰醋酸调节pH至4-5;

所述3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷的投料量为氮化硼质量的12-18%;

所述反应液E在氮气保护下回流的温度为70-80°C;

所述反应液E在氮气保护下回流的时间为6-8h；
所述真空干燥的温度为60-70°C；
所述真空干燥的时间为8-12h；
所述Tris缓冲液的pH值为8.3-8.7；
所述第一改性氮化硼在缓冲液中的质量分数为3.0-4.0wt.%；
所述盐酸多巴胺的添加量为第一改性氮化硼质量的10-15%；
所述室温搅拌时间为20-24h；
所述冷冻干燥的时间为18-24h。

9. 根据权利要求1所述的一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法,其特征在于,S5中:

所述抗氧化剂为抗氧化剂1010、抗氧化剂1076或抗氧化剂245中的任意一种或至少两种的组合；
所述分散剂为DISPERBYK-2150或BYK-9077；
所述增韧剂为科腾G1651或科腾FG1901；
所述密炼的温度为180-190°C；
所述密炼的时间为8-12min；
所述混合材料恒温混炼的温度为190-200°C；
所述混合材料恒温混炼的时间为10-20min；
所述单螺杆挤出机料筒的温度为185-195°C。

10. 一种采用权利要求1-9任一项所述的制备方法制备得到的一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆,其特征在于,所述采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆包含如下质量份的各组分:

改性聚氨酯 65-75 份；
改性碳纳米管 3-5份；
改性蒙脱土 8-12份；
改性氮化硼 12-15份；
抗氧化剂 0.3-0.5份；
分散剂 0.8-1.2份；
增韧剂 2-3份。

一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于线缆技术领域,涉及一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆及其制备方法。

背景技术

[0002] 现有的常规线缆在现代电子设备、机器人及机械系统中发挥着至关重要的作用,主要用于电力和信号的传输。这些线缆通常由导体和绝缘材料构成,其设计旨在满足基本的电气和机械性能要求。随着科技的迅猛发展,尤其是在智能设备、自动化和机器人技术领域,传统线缆的性能需求也不断提升。

[0003] 传统的导体材料虽然在导电性上表现优秀,但在动态应用中却遭遇诸多挑战。常规线缆在频繁的弯曲、扭转和摩擦下,容易出现疲劳和损坏,尤其是在高移动性的应用场景中。例如,在机器人关节和自动化生产线中,线缆必须承受持续的动态负荷和复杂的运动轨迹。这种机械疲劳不仅会导致导体断裂,还可能引起绝缘层的破损,从而影响信号的传输质量和设备的整体稳定性。此外,随着设备对信号传输速度和准确性的要求提高,任何微小的线缆损坏都可能导致系统故障,进而造成生产效率的下降和经济损失;其次,常规线缆在高低温环境下的性能表现也相对欠缺。许多传统材料在极端温度条件下容易发生老化、脆化甚至开裂,进而影响线缆的安全性和可靠性。

发明内容

[0004] 针对上述问题,本发明的目的在于提供一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆及其制备方法。首先,通过聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯反应,构建了聚氨酯的软硬段结构,加入1,4-丁二醇扩链并引入盐酸多巴胺,增强了硬段结构并形成了自修复的氢键网络,使材料具备了优异的机械强度、热稳定性和自修复能力。其次,通过等离子体处理和硅烷偶联剂复合改性碳纳米管引入改性碳纳米管,显著提高了材料的抗拉伸性、耐疲劳性及电学性能。蒙脱土通过有机化处理与聚乙烯亚胺复合改性,提升了材料的抗开裂性和耐磨性。氮化硼经过表面修饰后,其分散性和热导率得到增强,从而为材料提供了出色的散热性能和尺寸稳定性。各组分间的协同效应使得复合材料在力学性能、电学性能、散热性和耐磨性等方面均表现出色,特别适用于机器人动态线缆,能够在复杂环境下长期稳定运行。

[0005] 为达到此目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 第一方面,本发明提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法,所述采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法包括:

[0007] S1:将聚四氢呋喃二醇真空干燥处理后加入反应釜中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,氮气保护下反应得到反应液A;降温后加入1,4-丁二醇与盐酸多巴胺得到反应液B,升温后反应得到反应液C;加入二月桂酸二丁基锡后继续反应并抽真空脱气,结束后纯化产物得

到改性聚氨酯；

[0008] S2:将碳纳米管置于等离子体处理腔室中,通入Ar/O₂混合气体进行等离子体处理得到第一改性碳纳米管,将第一改性碳纳米管分散于无水乙醇中,加入硅烷偶联剂KH550,超声处理后进行回流,抽滤、乙醇洗涤,真空干燥得到改性碳纳米管；

[0009] S3:将蒙脱土分散于去离子水中搅拌后得到蒙脱土分散液,滴加十八烷基三甲基溴化铵溶液,继续搅拌,随后加入聚乙烯亚胺溶液得到反应液D,进行超声处理后再搅拌,最后离心、洗涤并冷冻干燥得到改性蒙脱土；

[0010] S4:将氮化硼分散在甲苯中得到氮化硼分散液,超声分散后加入冰醋酸调节pH,再加入3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷得到反应液E,在氮气保护下回流;离心收集后用无水乙醇洗涤,真空干燥后得到第一改性氮化硼;将第一改性氮化硼分散在Tris缓冲液中并加入盐酸多巴胺,室温搅拌;离心、洗涤、冷冻干燥得到改性氮化硼；

[0011] S5:将改性聚氨酯置于密炼机中,加入抗氧剂、分散剂、增韧剂,密炼后依次加入改性碳纳米管、改性蒙脱土和改性氮化硼得到混合材料,恒温混炼后得到复合材料,将复合材料注入到单螺杆挤出机中,同时送入导线体,将复合材料包覆在导体表面,冷却后得到采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆。

[0012] 作为本发明的一种优选的技术方案,步骤S1中,所述聚四氢呋喃二醇真空干燥的温度为85-95℃,例如可以是85℃、86℃、87℃、88℃、89℃、90℃、91℃、92℃、93℃、94℃或95℃,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0013] 在一些可选的实施例中,所述聚四氢呋喃二醇真空干燥的时间为3-4h,例如可以是3h、3.1h、3.2h、3.3h、3.4h、3.5h、3.6h、3.7h、3.8h、3.9h或4h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0014] 在一些可选的实施例中,所述聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯的摩尔比为0.35-0.45:1,例如可以是0.35:1、0.36:1、0.37:1、0.38:1、0.39:1、0.40:1、0.41:1、0.42:1、0.43:1、0.44:1或0.45:1,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0015] 在一些可选的实施例中,所述氮气保护下反应的温度为85-95℃,例如可以是85℃、86℃、87℃、88℃、89℃、90℃、91℃、92℃、93℃、94℃或95℃,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0016] 在一些可选的实施例中,所述氮气保护下反应的时间为1.5-2.5h,例如可以是1.5h、1.6h、1.7h、1.8h、1.9h、2.0h、2.1h、2.2h、2.3h、2.4h或2.5h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0017] 在一些可选的实施例中,所述反应液A降温至55-65℃,例如可以是55℃、56℃、57℃、58℃、59℃、60℃、61℃、62℃、63℃、64℃或65℃,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0018] 在一些可选的实施例中,所述1,4-丁二醇与盐酸多巴胺改性二胺的摩尔比为0.8-1.2:1,例如可以是0.8:1、0.84:1、0.88:1、0.92:1、0.96:1、1.0:1、1.04:1、1.08:1、1.12:1、1.16:1或1.2:1,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0019] 在一些可选的实施例中,所述盐酸多巴胺改性二胺总量与六亚甲基二异氰酸酯的摩尔比为0.25-0.35:1,例如可以是0.25:1、0.26:1、0.27:1、0.28:1、0.29:1、0.30:1、0.31:

1、0.32:1、0.33:1、0.34:1或0.35:1,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0020] 在一些可选的实施例中,所述反应液B升温反应的温度为105-115°C,例如可以是105°C、106°C、107°C、108°C、109°C、110°C、111°C、112°C、113°C、114°C或115°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0021] 在一些可选的实施例中,所述反应液B升温反应的时间为3.5-4.5h,例如可以是3.5h、3.6h、3.7h、3.8h、3.9h、4.0h、4.1h、4.2h、4.3h、4.4h或4.5h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0022] 在一些可选的实施例中,所述二月桂酸二丁基锡的投料量为反应液C的0.08-0.12wt.%,例如可以是0.08wt.%、0.085wt.%、0.09wt.%、0.095wt.%、0.10wt.%、0.105wt.%、0.11wt.%、0.115wt.%或0.12wt.%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0023] 在一些可选的实施例中,所述二月桂酸二丁基锡投入后继续反应30-40min,例如可以是30min、31min、32min、33min、34min、35min、36min、37min、38min、39min或40min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0024] 在一些可选的实施例中,所述抽真空脱气的时间为15-25min,例如可以是15min、16min、17min、18min、19min、20min、21min、22min、23min、24min或25min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0025] 作为本发明的一种优选的技术方案,步骤S2中,所述等离子体处理的气体为Ar/O₂混合气体中氩气和氧气体积比为3:1-5:1,例如可以是3:1、3.2:1、3.4:1、3.6:1、3.8:1、4:1、4.2:1、4.4:1、4.6:1、4.8:1或5:1,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0026] 在一些可选的实施例中,所述等离子体处理的功率为75-85W,例如可以是75W、76W、77W、78W、79W、80W、81W、82W、83W、84W或85W,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0027] 在一些可选的实施例中,所述等离子体处理的时间为3-5min,例如可以是3min、3.2min、3.4min、3.6min、3.8min、4min、4.2min、4.4min、4.6min、4.8min或5min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0028] 在一些可选的实施例中,所述第一改性碳纳米管分散在无水乙醇中的质量分数为2-3wt.%,例如可以是2wt.%、2.1wt.%、2.2wt.%、2.3wt.%、2.4wt.%、2.5wt.%、2.6wt.%、2.7wt.%、2.8wt.%、2.9wt.%或3wt.%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0029] 在一些可选的实施例中,所述硅烷偶联剂KH550的添加量为碳纳米管质量的15-25%,例如可以是15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%或25%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0030] 在一些可选的实施例中,所述超声处理时间为25-35min,例如可以是25min、26min、27min、28min、29min、30min、31min、32min、33min、34min或35min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0031] 在一些可选的实施例中,所述回流温度为75-85°C,例如可以是75°C、76°C、77°C、

78°C、79°C、80°C、81°C、82°C、83°C、84°C或85°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0032] 在一些可选的实施例中,所述回流时间为3.5-4.5h,例如可以是3.5h、3.6h、3.7h、3.8h、3.9h、4.0h、4.1h、4.2h、4.3h、4.4h或4.5h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0033] 在一些可选的实施例中,所述真空干燥的温度为55-65°C,例如可以是55°C、56°C、57°C、58°C、59°C、60°C、61°C、62°C、63°C、64°C或65°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0034] 在一些可选的实施例中,所述真空干燥的时间为10-14h,例如可以是10h、10.4h、10.8h、11.2h、11.6h、12h、12.4h、12.8h、13.2h、13.6h或14h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0035] 作为本发明的一种优选的技术方案,步骤S3中,所述蒙脱土分散在去离子水中质量分数为2.5-3.5wt.%,例如可以是2.5wt.%、2.6wt.%、2.7wt.%、2.8wt.%、2.9wt.%、3.0wt.%、3.1wt.%、3.2wt.%、3.3wt.%、3.4wt.%或3.5wt.%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0036] 在一些可选的实施例中,所述蒙脱土分散在去离子水中后搅拌温度为25-35°C,例如可以是25°C、26°C、27°C、28°C、29°C、30°C、31°C、32°C、33°C、34°C或35°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0037] 在一些可选的实施例中,所述蒙脱土分散在去离子水中后搅拌时间为10-20min,例如可以是10min、11min、12min、13min、14min、15min、16min、17min、18min、19min或20min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0038] 在一些可选的实施例中,所述十八烷基三甲基溴化铵溶液质量分数为4-6wt.%,例如可以是4wt.%、4.2wt.%、4.4wt.%、4.6wt.%、4.8wt.%、5.0wt.%、5.2wt.%、5.4wt.%、5.6wt.%、5.8wt.%或6wt.%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0039] 在一些可选的实施例中,所述十八烷基三甲基溴化铵溶液添加量为蒙脱土质量的25-35%,例如可以是25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%或35%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0040] 在一些可选的实施例中,所述继续搅拌时间为3.5-4.5h,例如可以是3.5h、3.6h、3.7h、3.8h、3.9h、4.0h、4.1h、4.2h、4.3h、4.4h或4.5h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0041] 在一些可选的实施例中,所述聚乙烯亚胺的添加量为蒙脱土质量的15-25%,例如可以是15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%或25%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0042] 在一些可选的实施例中,所述聚乙烯亚胺溶液的质量分数为1.5-2.5wt.%,例如可以是1.5wt.%、1.6wt.%、1.7wt.%、1.8wt.%、1.9wt.%、2.0wt.%、2.1wt.%、2.2wt.%、2.3wt.%、2.4wt.%或2.5wt.%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0043] 在一些可选的实施例中,所述反应液D超声处理的功率为250-350W,例如可以是

250W、260W、270W、280W、290W、300W、310W、320W、330W、340W或350W,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0044] 在一些可选的实施例中,所述反应液D超声处理的时间为25-35min,例如可以是25min、26min、27min、28min、29min、30min、31min、32min、33min、34min或35min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0045] 在一些可选的实施例中,所述反应液D超声后再搅拌的温度为65-75°C,例如可以是65°C、66°C、67°C、68°C、69°C、70°C、71°C、72°C、73°C、74°C或75°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0046] 在一些可选的实施例中,所述反应液D超声后再搅拌的时间为5.5-6.5h,例如可以是5.5h、5.6h、5.7h、5.8h、5.9h、6.0h、6.1h、6.2h、6.3h、6.4h或6.5h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0047] 在一些可选的实施例中,所述冷冻干燥的时间为20-28h,例如可以是20h、21h、22h、23h、24h、25h、26h、27h或28h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0048] 作为本发明的一种优选的技术方案,步骤S4中,所述氮化硼在甲苯中的质量分数为3.5-4.5wt.%,例如可以是3.5wt.%、3.6wt.%、3.7wt.%、3.8wt.%、3.9wt.%、4.0wt.%、4.1wt.%、4.2wt.%、4.3wt.%、4.4wt.%或4.5wt.%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0049] 在一些可选的实施例中,所述氮化硼分散液超声分散的时间为15-20min,例如可以是15.0min、15.5min、16.0min、16.5min、17.0min、17.5min、18.0min、18.5min、19.0min或19.5min或20.0min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0050] 在一些可选的实施例中,所述使用冰醋酸调节pH至4-5,例如可以是4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9或5.0,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0051] 在一些可选的实施例中,所述3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷的投料量为氮化硼质量的12-18%,例如可以是12.0%、12.6%、13.2%、13.8%、14.4%、15.0%、15.6%、16.2%、16.8%、17.4%或18.0%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0052] 在一些可选的实施例中,所述反应液E在氮气保护下回流的温度为70-80°C,例如可以是70.0°C、71.0°C、72.0°C、73.0°C、74.0°C、75.0°C、76.0°C、77.0°C、78.0°C、79.0°C或80.0°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0053] 在一些可选的实施例中,所述反应液E在氮气保护下回流的时间为6-8h,例如可以是6.0h、6.2h、6.4h、6.6h、6.8h、7.0h、7.2h、7.4h、7.6h、7.8h或8.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0054] 在一些可选的实施例中,所述真空干燥的温度为60-70°C,例如可以是60.0°C、61.0°C、62.0°C、63.0°C、64.0°C、65.0°C、66.0°C、67.0°C、68.0°C、69.0°C或70.0°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0055] 在一些可选的实施例中,所述真空干燥的时间为8-12h,例如可以是8.0h、8.4h、

8.8h、9.2h、9.6h、10.0h、10.4h、10.8h、11.2h、11.6h或12.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0056] 在一些可选的实施例中,所述Tris缓冲液的pH值为8.3-8.7,例如可以是8.3、8.4、8.5、8.6、8.7,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0057] 在一些可选的实施例中,所述第一改性氮化硼在缓冲液中的质量分数为3.0-4.0wt.%,例如可以是3.0wt.%、3.1wt.%、3.2wt.%、3.3wt.%、3.4wt.%、3.5wt.%、3.6wt.%、3.7wt.%、3.8wt.%、3.9wt.%或4.0wt.%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0058] 在一些可选的实施例中,所述盐酸多巴胺的添加量为第一改性氮化硼质量的10-15%,例如可以是10.0%、10.5%、11.0%、11.5%、12.0%、12.5%、13.0%、13.5%、14.0%、14.5%或15.0%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0059] 在一些可选的实施例中,所述室温搅拌时间为20-24h,例如可以是20.0h、20.5h、21.0h、21.5h、22.0h、22.5h、23.0h、23.5h或24.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0060] 在一些可选的实施例中,所述冷冻干燥的时间为18-24h,例如可以是18.0h、18.5h、19.0h、19.5h、20.0h、20.5h、21.0h、21.5h、22.0h、22.5h、23.0h、23.5h或24.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0061] 作为本发明的一种优选的技术方案,步骤S5中,所述密炼的温度为180-190°C,例如可以是180.0°C、181.0°C、182.0°C、183.0°C、184.0°C、185.0°C、186.0°C、187.0°C、188.0°C、189.0°C或190.0°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0062] 在一些可选的实施例中,所述密炼的时间为8-12min,例如可以是8.0min、8.4min、8.8min、9.2min、9.6min、10.0min、10.4min、10.8min、11.2min、11.6min或12.0min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0063] 在一些可选的实施例中,所述混合材料恒温混炼的温度为190-200°C,例如可以是190.0°C、191.0°C、192.0°C、193.0°C、194.0°C、195.0°C、196.0°C、197.0°C、198.0°C、199.0°C或200.0°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0064] 在一些可选的实施例中,所述混合材料恒温混炼的转速为65-75rpm,例如可以是65.0rpm、66.0rpm、67.0rpm、68.0rpm、69.0rpm、70.0rpm、71.0rpm、72.0rpm、73.0rpm、74.0rpm或75.0rpm,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0065] 在一些可选的实施例中,所述混合材料恒温混炼的时间为10-20min,例如可以是10.0min、11.0min、12.0min、13.0min、14.0min、15.0min、16.0min、17.0min、18.0min、19.0min或20.0min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0066] 在一些可选的实施例中,所述单螺杆挤出机料筒的温度为185-195°C,例如可以是185.0°C、186.0°C、187.0°C、188.0°C、189.0°C、190.0°C、191.0°C、192.0°C、193.0°C、194.0°C或195.0°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0067] 作为本发明的一种优选的技术方案,所述采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节

动态线缆包含如下质量份的各组分：

[0068] 改性聚氨酯 65-75 份；

[0069] 改性碳纳米管 3-5份；

[0070] 改性蒙脱土 8-12份；

[0071] 改性氮化硼 12-15份；

[0072] 抗氧化剂 0.3-0.5份；

[0073] 分散剂 0.8-1.2份；

[0074] 增韧剂 2-3份。

[0075] 在一些可选的实例中,改性聚氨酯的质量份为65-75份,例如可以是65份、66份、67份、68份、69份、70份、71份、72份、73份、74份或75份,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0076] 在一些可选的实例中,改性碳纳米管的质量份为3-5份,例如可以是3份、3.2份、3.4份、3.6份、3.8份、4份、4.2份、4.4份、4.6份、4.8份或5份,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0077] 在一些可选的实例中,改性蒙脱土的质量份为8-12份,例如可以是8份、8.4份、8.8份、9.2份、9.6份、10份、10.4份、10.8份、11.2份、11.6份或12份,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0078] 在一些可选的实例中,改性氮化硼的质量份为12-15份,例如可以是12份、12.2份、12.4份、12.6份、12.8份、13份、13.2份、13.4份、13.6份、13.8份、14份、14.2份、14.4份、14.6份、14.8份或15份,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0079] 在一些可选的实例中,抗氧化剂的质量份为0.3-0.5份,例如可以是0.3份、0.32份、0.34份、0.36份、0.38份、0.40份、0.42份、0.44份、0.46份、0.48份或0.5份,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0080] 在一些可选的实例中,分散剂的质量份为0.8-1.2份,例如可以是0.8份、0.84份、0.88份、0.92份、0.96份、1.0份、1.04份、1.08份、1.12份、1.16份或1.2份,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0081] 在一些可选的实例中,增韧剂的质量份为2-3份,例如可以是2.0份、2.1份、2.2份、2.3份、2.4份、2.5份、2.6份、2.7份、2.8份、2.9份或3.0份,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0082] 第二方面,本发明提供了一种高耐候性无溶剂涂料。

[0083] 本发明中,通过将聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯反应,形成聚氨酯的基础网络结构。聚四氢呋喃二醇作为柔性软段,提供了优异的弹性和柔韧性,使其在反复弯折和扭转条件下能够有效吸收机械应力,而六亚甲基二异氰酸酯的刚性结构形成硬段,赋予材料一定的机械强度和热稳定性。随后降温加入1,4-丁二醇作为扩链剂,其端羟基与预聚体中的异氰酸酯基团反应,延长了分子链长度并提升分子量。同时,盐酸多巴胺的引入通过其氨基与六亚甲基二异氰酸酯反应生成脲键,进一步增强了硬段结构,其酚羟基则通过分子间和分子内的氢键网络提供动态交联网络,使材料在受到微裂纹或损伤时具备自修复性能。最后,加入二月桂酸二丁基锡催化剂加速反应,并通过抽真空脱气去除反应中可能生成

的挥发性副产物,从而得到改性聚氨酯。

[0084] 改性聚氨酯的软硬段协同作用使其在动态环境下表现出优异性能。硬段赋予材料的机械强度和高温稳定性与软段的柔性和低温韧性相结合,使材料在宽温度范围内性能优异。动态氢键网络使材料具备自修复能力,能够在微裂纹产生时通过氢键断裂和重组修复损伤,从而延长线缆的使用寿命。此外,盐酸多巴胺分子中的酚羟基还为后续填料提供了活性结合位点,确保了填料的均匀分散和界面结合力,从而进一步提升了复合材料的整体性能。

[0085] 本发明中引入碳纳米管作为填料并对其进行改性。碳纳米管通过Ar/O₂混合气体的等离子体处理,在其表面引入羧基、羟基等极性基团。这一处理显著改善了碳纳米管的表面化学活性,降低了其团聚趋势,提高了其在聚氨酯基体中的分散性。随后,使用硅烷偶联剂KH550对碳纳米管进行进一步功能化改性。硅烷偶联剂KH550中的三甲氧基硅烷基团与碳纳米管表面的羟基或羧基发生缩合反应,形成稳定的Si-O-C键;硅烷偶联剂KH550分子链末端的氨基则进一步提供了更多与聚氨酯基体发生氢键或化学结合的活性位点,这种双重改性过程确保了碳纳米管的表面功能化和与聚氨酯基体的界面结合力。

[0086] 改性碳纳米管在复合材料中的作用不仅体现在其高强度和高模量在基体中形成了应力传递网络,显著提升了复合材料的抗拉伸性和耐疲劳性能,还通过其导电性在基体中形成了导电网络,从而赋予线缆良好的电学性能。

[0087] 本发明中引入蒙脱土作为填料并对其进行改性。通过十八烷基三甲基溴化铵的有机化处理,将层间的钠离子置换为长链有机阳离子完成层间离子交换反应。长链季铵盐的引入极大地增加了蒙脱土的层间距,表面由亲水性转化为亲有机性,提高了其剥离效率和在有机溶剂中的分散能力。随后加入聚乙烯亚胺溶液,聚乙烯亚胺中的氨基能够通过静电作用进一步与蒙脱土发生相互作用,形成稳定的有机-无机复合材料,并为与聚氨酯基体的结合提供了更多的活性位点。

[0088] 改性蒙脱土通过其层状结构在复合材料中提供了优异的抗开裂性能和耐磨性能。二维片层有效阻止了微裂纹的扩展,并在动态弯折和扭转条件下分散应力,从而提高了材料的耐疲劳性能。

[0089] 本发明中引入改性氮化硼作为填料。氮化硼经过3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷修饰后,其表面引入了环氧基团,进一步增强了其化学活性和与聚氨酯基体的界面结合力。随后,通过盐酸多巴胺的自聚作用在氮化硼表面形成了一层聚盐酸多巴胺涂层,聚盐酸多巴胺中的酚羟基和氨基进一步提升了氮化硼的分散性和表面活性。改性后的氮化硼不仅能够在基体中均匀分布,还通过其高热导率为复合材料提供了高效的散热能力。

[0090] 改性氮化硼在复合材料中的作用主要体现在耐高低温和耐磨性能的提升上。其二维片状结构能够在基体中构建热传导网络,显著降低材料的热膨胀系数,确保材料在高温条件下的尺寸稳定性;同时,低温下氮化硼的刚性片层能够提高材料的脆性抗性。此外,氮化硼的片状结构在动态机械负载下能够抵抗表面损伤,显著提高复合材料的耐磨性能。

[0091] 同时,各组分之间也存在着协同增强作用:改性聚氨酯作为基体材料,与碳纳米管、蒙脱土和氮化硼形成了紧密的界面结合,显著提升了复合材料的整体性能。碳纳米管的高强度和导电性与氮化硼的高热导率形成了电-热协同增强作用,使线缆同时具备优异的导电性和散热性能。蒙脱土的二维层状结构通过与碳纳米管的交错分布形成多尺度增强网

络,进一步提高了复合材料的抗开裂性能和耐疲劳性能。此外,氮化硼的片状结构增强了复合材料的耐磨性和耐高低温性能,而碳纳米管与盐酸多巴胺之间通过动态氢键网络构建了自修复界面,确保了材料的可持续使用性能。填料之间的协同分散与基体的动态交联网络共同作用,使最终线缆表现出优异的机械性能、耐用性和功能性,满足机器人动态线缆在复杂环境中的使用需求。

[0092] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0093] (1) 通过聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯反应,形成聚氨酯的软硬段结构,加入1,4-丁二醇作为扩链剂,延长分子链并提高分子量、引入盐酸多巴胺则增强硬段结构,其酚羟基通过氢键形成动态交联网络,使材料具备自修复能力。改性聚氨酯在柔性和刚性段的协同作用下,具备优异的机械强度、热稳定性、柔韧性、低温韧性,并具有自修复能力,延长材料寿命。

[0094] (2) 引入碳纳米管并通过等离子体处理和硅烷偶联剂对其进行复合改性,改性碳纳米管通过其高强度和高模量在基体中形成应力传递网络,显著提升抗拉伸性和耐疲劳性能。此外,通过导电性形成导电网络,使线缆具备良好的电学性能。

[0095] (3) 引入蒙脱石并使用十八烷基三甲基溴化铵进行有机化处理,同时引入聚乙烯亚胺与蒙脱土形成稳定的有机-无机复合材料,通过其层状结构在复合材料中提供抗开裂性能和耐磨性能,在动态弯折和扭转条件下有效分散应力,提升耐疲劳性能。

[0096] (4) 通过3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷修饰氮化硼表面,引入环氧基团,增强其化学活性。然后,使用盐酸多巴胺进行自聚作用,在氮化硼表面形成聚盐酸多巴胺涂层,提高其分散性和表面活性。改性氮化硼的高热导率为复合材料提供了优异的散热能力。其二维片状结构能够有效构建热传导网络,降低材料的热膨胀系数,确保材料在高温下的尺寸稳定性。其刚性片层提高了材料的脆性抗性,并增强了耐磨性能。

[0097] (5) 改性聚氨酯作为基体材料,与碳纳米管、蒙脱土和氮化硼形成紧密的界面结合,显著提升复合材料的整体性能;碳纳米管的高强度与导电性与氮化硼的高热导率形成协同效应,赋予线缆优异的电导性和散热性能;蒙脱土的二维层状结构与碳纳米管交错分布,形成多尺度的增强网络,提高了材料的抗开裂和耐疲劳性能;碳纳米管与盐酸多巴胺之间的动态氢键网络实现了自修复作用,确保了材料的长期可持续使用;不同组分之间的协同作用使得最终的复合材料在力学性能、耐用性、功能性等方面表现出优异性能,满足机器人动态线缆在复杂环境中的使用需求。

附图说明

[0098] 图1为本发明实施例1提供的采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的制备方法流程图;

[0099] 图2为本发明实施例1提供的采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆的扫描电镜图。

具体实施方式

[0100] 下面结合具体实施例及其附图,对本发明技术方案进行详细说明。在此记载的实施例为本发明的特定的具体实施方式,用于说明本发明的构思;这些说明均是解释性和示

例性的,不应理解为对本发明实施方式及本发明保护范围的限制。除在此记载的实施例外,本领域技术人员还能够基于本申请权利要求书及其说明书所公开的内容采用显而易见的其它技术方案,这些技术方案包括采用对在此记载的实施例的做出任何显而易见的替换和修改的技术方案。

[0101] 本发明实施例及对比例中采用的化学试剂均为市售商品,其牌号、规格和生产厂家等信息如下:

- [0102] 聚四氢呋喃二醇:购自杭州三隆新材料有限公司;
- [0103] 六亚甲基二异氰酸酯:购自武汉吉鑫益邦生物科技有限公司;
- [0104] 1,4-丁二醇:购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;
- [0105] 盐酸多巴胺:购自上海麦克林生化科技股份有限公司;
- [0106] 二月桂酸二丁基锡:购自常德凯瑞化学科技有限公司;
- [0107] 碳纳米管:购自江苏天奈科技股份有限公司;
- [0108] 无水乙醇:购自国药集团化学试剂有限公司;
- [0109] 硅烷偶联剂KH550:购自南京和润偶联剂有限公司;
- [0110] 蒙脱土:购自宁城祥西化工有限公司;
- [0111] 十八烷基三甲基溴化铵:购自武汉艾康化学品有限公司;
- [0112] 聚乙烯亚胺:购自国药集团化学试剂有限公司;
- [0113] 氮化硼:购自河南氮硼新材料科技有限公司;
- [0114] 甲苯:购自国药集团化学试剂有限公司;
- [0115] 冰醋酸:购自济宁博诚化工有限公司;
- [0116] 3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷:购自南京和润偶联剂有限公司;
- [0117] Tris缓冲液:购自国药集团化学试剂有限公司;
- [0118] 抗氧剂1010:购自天津利安隆新材料股份有限公司;
- [0119] 抗氧剂1076:购自天津利安隆新材料股份有限公司;
- [0120] 抗氧剂245:购自天津利安隆新材料股份有限公司;
- [0121] DISPERBYK-2150:购自毕克化学;
- [0122] BYK-9077:购自毕克化学;
- [0123] 科腾G1651:购自科腾公司;
- [0124] 科腾FG1901:购自科腾公司;

[0125] 实施例1

[0126] 如图1所示,本实施例提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆及其制备方法,其中,所述采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆包括如下质量份的各组分:

- [0127] 改性聚氨酯 70 份;
- [0128] 改性碳纳米管 4.5份;
- [0129] 改性蒙脱土 10.8份;
- [0130] 改性氮化硼 14份;
- [0131] 抗氧剂 0.42份;
- [0132] 分散剂 1.16份;

[0133] 增韧剂 2.8份。

[0134] 所述制备方法具体包括如下步骤：

[0135] S1:将聚四氢呋喃二醇在90°C下真空干燥处理3.5h后加入反应釜中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,其中聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯的摩尔比为0.4:1,氮气保护下于89°C下反应2h得到反应液A;降温至55°C后加入1,4-丁二醇与盐酸多巴胺得到反应液B,其中1,4-丁二醇与盐酸多巴胺的摩尔比为1:1;盐酸多巴胺与六亚甲基二异氰酸酯摩尔比为0.32:1,升温至110°C后反应4h得到反应液C;加入投料量为反应液C的0.11wt.%的二月桂酸二丁基锡后继续反应35min并抽真空脱气20min,结束纯化产物得到改性聚氨酯;

[0136] S2:将碳纳米管置于等离子体处理腔室中,通入体积比为3:1的Ar/O₂混合气体在处理功率为78W条件下进行等离子体处理5min得到第一改性碳纳米管,将第一改性碳纳米管以3wt.%的质量分数分散于无水乙醇中,加入投料量为碳纳米管质量的22%的硅烷偶联剂KH550,超声处理30min后进行回流,其中回流的温度为75°C、时间为4h,抽滤、乙醇洗涤,于55°C下真空干燥12h得到改性碳纳米管;

[0137] S3:将蒙脱土分散于去离子水中于25°C下搅拌15min后得到质量分数为3.0wt.%的蒙脱土分散液,滴加质量分数为5wt.%的十八烷基三甲基溴化铵溶液,其中十八烷基三甲基溴化铵溶液添加量为蒙脱土质量的30%,继续搅拌3.5h,随后加入质量分数为2.5wt.%的聚乙烯亚胺溶液得到反应液D,其中聚乙烯亚胺的添加量为蒙脱土质量的20%,进行超声处理后再搅拌,其中超声的功率为300W、超声处理的时间为30min、超声处理后再搅拌的温度为65°C、时间为6h,最后离心、洗涤并冷冻干燥25h得到改性蒙脱土;

[0138] S4:将氮化硼分散在甲苯中得到质量分数为3.5wt.%的氮化硼分散液,超声分散15min后加入冰醋酸调节pH至4,再加入投料量为氮化硼质量的15%的3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷得到反应液E,在氮气保护下回流,其中回流的温度为75°C、时间为7h;离心收集后用无水乙醇洗涤,于60°C下真空干燥12h后得到第一改性氮化硼;将第一改性氮化硼分散在Tris缓冲液中,其中第一改性氮化硼在缓冲液中的质量分数为3.0wt.%,加入添加量为第一改性氮化硼质量的12%的盐酸多巴胺,室温搅拌23h;离心、洗涤、冷冻干燥20h得到改性氮化硼;

[0139] S5:将改性聚氨酯置于密炼机中,加入抗氧剂1010、DISPERBYK-2150、科腾G1651,于185°C下密炼10min后依次加入改性碳纳米管、改性蒙脱土和改性氮化硼得到混合材料,恒温混炼后得到复合材料,其中恒温混炼的温度为198°C、时间为15min,将复合材料注入到料筒温度为190°C的单螺杆挤出机中,同时送入导线体,将复合材料包覆在导体表面,冷却后得到采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆。图2为所述线缆的扫描电镜图,可以看到线缆表面平滑且均匀,表面结构致密,完整性良好,修复功能尚未激活。

[0140] 实施例2

[0141] 本实施例提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆及其制备方法,其中,所述采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆包括如下质量份的各组分:

[0142] 改性聚氨酯 65 份;

[0143] 改性碳纳米管 4.8份;

[0144] 改性蒙脱土 8份;

[0145] 改性氮化硼 13份;

[0146] 抗氧剂 0.48份;

[0147] 分散剂 0.8份;

[0148] 增韧剂 3份。

[0149] 所述制备方法具体包括如下步骤:

[0150] S1:将聚四氢呋喃二醇在95°C下真空干燥处理3h后加入反应釜中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,其中聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯的摩尔比为0.45:1,氮气保护下于95°C下反应1.5h得到反应液A;降温至65°C后加入1,4-丁二醇与盐酸多巴胺得到反应液B,其中1,4-丁二醇与盐酸多巴胺的摩尔比为1.2:1;盐酸多巴胺总量与六亚甲基二异氰酸酯摩尔比为0.25:1,升温至115°C后反应3.5h得到反应液C;加入投料量为反应液C的0.08wt.%的二月桂酸二丁基锡后继续反应40min并抽真空脱气15min,结束购纯化产物得到改性聚氨酯;

[0151] S2:将碳纳米管置于等离子体处理腔室中,通入体积比为4:1的Ar/O₂混合气体在处理功率为75W条件下进行等离子体处理3min得到第一改性碳纳米管,将第一改性碳纳米管以2.5wt.%的质量分数分散于无水乙醇中,加入投料量为碳纳米管质量的25%的硅烷偶联剂KH550,超声处理25min后进行回流,其中回流的温度为80°C、时间为4.5h,抽滤、乙醇洗涤,于65°C下真空干燥10h得到改性碳纳米管;

[0152] S3:将蒙脱土分散于去离子水中于35°C下搅拌20min后得到质量分数为3.5wt.%的蒙脱土分散液,滴加质量分数为4wt.%的十八烷基三甲基溴化铵溶液,其中十八烷基三甲基溴化铵溶液添加量为蒙脱土质量的35%,继续搅拌4h,随后加入质量分数为1.5wt.%的聚乙烯亚胺溶液得到反应液D,其中聚乙烯亚胺的添加量为蒙脱土质量的25%,进行超声处理后再搅拌,其中超声的功率为250W、超声处理的时间为25min、超声处理后再搅拌的温度为75°C、时间为5.5h,最后离心、洗涤并冷冻干燥20h得到改性蒙脱土;

[0153] S4:将氮化硼分散在甲苯中得到质量分数为4.5wt.%的氮化硼分散液,超声分散18min后加入冰醋酸调节pH至4.5,再加入投料量为氮化硼质量的18%的3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷得到反应液E,在氮气保护下回流,其中回流的温度为80°C、时间为6h;离心收集后用无水乙醇洗涤,于70°C下真空干燥8h后得到第一改性氮化硼;将第一改性氮化硼分散在Tris缓冲液中,其中第一改性氮化硼在缓冲液中的质量分数为3.5wt.%,加入添加量为第一改性氮化硼质量的15%的盐酸多巴胺,室温搅拌20h;离心、洗涤、冷冻干燥24h得到改性氮化硼;

[0154] S5:将改性聚氨酯置于密炼机中,加入抗氧剂1076、BYK-9077、科腾FG1901,于180°C下密炼8min后依次加入改性碳纳米管、改性蒙脱土和改性氮化硼得到混合材料,恒温混炼后得到复合材料,其中恒温混炼的温度为195°C、时间为10min,将复合材料注入到料筒温度为195°C的单螺杆挤出机中,同时送入导线体,将复合材料包覆在导体表面,冷却后得到采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆。

[0155] 实施例3

[0156] 本实施例提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆及其制备方法,其中,所述采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆包括如下质量份的各组分:

[0157] 改性聚氨酯 72 份;

[0158] 改性碳纳米管 3份;

[0159] 改性蒙脱土 11.2份;

[0160] 改性氮化硼 12份;

[0161] 抗氧化剂 0.3份;

[0162] 分散剂 1.0份;

[0163] 增韧剂 2份。

[0164] 所述制备方法具体包括如下步骤:

[0165] S1:将聚四氢呋喃二醇在92℃下真空干燥处理4h后加入反应釜中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,其中聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯的摩尔比为0.35:1,氮气保护下于85℃下反应2.2h得到反应液A;降温至60℃后加入1,4-丁二醇与盐酸多巴胺得到反应液B,其中1,4-丁二醇与盐酸多巴胺的摩尔比为1.14:1;盐酸多巴胺总量与六亚甲基二异氰酸酯摩尔比为0.35:1,升温至105℃后反应4.5h得到反应液C;加入投料量为反应液C的0.10wt.%的二月桂酸二丁基锡后继续反应38min并抽真空脱气25min,结束纯化产物得到改性聚氨酯;

[0166] S2:将碳纳米管置于等离子体处理腔室中,通入体积比为5:1的Ar/O₂混合气体在处理功率为85W条件下进行等离子体处理4.5min得到第一改性碳纳米管,将第一改性碳纳米管以2wt.%的质量分数分散于无水乙醇中,加入投料量为碳纳米管质量的15%的硅烷偶联剂KH550,超声处理35min后进行回流,其中回流的温度为82℃、时间为3.5h,抽滤、乙醇洗涤,于60℃下真空干燥14h得到改性碳纳米管;

[0167] S3:将蒙脱土分散于去离子水中于30℃下搅拌10min后得到质量分数为2.5wt.%的蒙脱土分散液,滴加质量分数为6wt.%的十八烷基三甲基溴化铵溶液,其中十八烷基三甲基溴化铵溶液添加量为蒙脱土质量的25%,继续搅拌4.2h,随后加入质量分数为2wt.%的聚乙烯亚胺溶液得到反应液D,其中聚乙烯亚胺的添加量为蒙脱土质量的15%,进行超声处理后再搅拌,其中超声的功率为350W、超声处理的时间为35min、超声处理后再搅拌的温度为72℃、时间为6.5h,最后离心、洗涤并冷冻干燥28h得到改性蒙脱土;

[0168] S4:将氮化硼分散在甲苯中得到质量分数为4.2wt.%的氮化硼分散液,超声分散16min后加入冰醋酸调节pH至4.8,再加入投料量为氮化硼质量的12%的3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷得到反应液E,在氮气保护下回流,其中回流的温度为70℃、时间为7.5h;离心收集后用无水乙醇洗涤,于68℃下真空干燥10h后得到第一改性氮化硼;将第一改性氮化硼分散在Tris缓冲液中,其中第一改性氮化硼在缓冲液中的质量分数为4.0wt.%,加入添加量为第一改性氮化硼质量的10%的盐酸多巴胺,室温搅拌24h;离心、洗涤、冷冻干燥18h得到改性氮化硼;

[0169] S5:将改性聚氨酯置于密炼机中,加入抗氧化剂245、DISPERBYK-2150、科腾G1651,于190℃下密炼12min后依次加入改性碳纳米管、改性蒙脱土和改性氮化硼得到混合材料,恒温混炼后得到复合材料,其中恒温混炼的温度为190℃、时间为20min,将复合材料注入到料筒温度为185℃的单螺杆挤出机中,同时送入导线体,将复合材料包覆在导体表面,冷却后得到采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆。

[0170] 实施例4

[0171] 本实施例提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆及其制备方法,其中,所述采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆包括如下质量份的各组分:

[0172] 改性聚氨酯 75 份;

[0173] 改性碳纳米管 5份;

[0174] 改性蒙脱土 12份;

[0175] 改性氮化硼 15份;

[0176] 抗氧化剂 0.5份;

[0177] 分散剂 1.2份;

[0178] 增韧剂 2.5份。

[0179] 所述制备方法具体包括如下步骤:

[0180] S1:将聚四氢呋喃二醇在85°C下真空干燥处理3.8h后加入反应釜中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,其中聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯的摩尔比为0.42:1,氮气保护下于92°C下反应2.5h得到反应液A;降温至62°C后加入1,4-丁二醇与盐酸多巴胺得到反应液B,其中1,4-丁二醇与盐酸多巴胺的摩尔比为0.8:1;盐酸多巴胺总量与六亚甲基二异氰酸酯摩尔比为0.3:1,升温至113°C后反应4.3h得到反应液C;加入投料量为反应液C的0.12wt.%的二月桂酸二丁基锡后继续反应30min并抽真空脱气22min,结束纯化产物得到改性聚氨酯;

[0181] S2:将碳纳米管置于等离子体处理腔室中,通入体积比为3:1的Ar/O₂混合气体在处理功率为80W条件下进行等离子体处理4min得到第一改性碳纳米管,将第一改性碳纳米管以2.7wt.%的质量分数分散于无水乙醇中,加入投料量为碳纳米管质量的20%的硅烷偶联剂KH550,超声处理33min后进行回流,其中回流的温度85°C、时间为4.3h,抽滤、乙醇洗涤,于63°C下真空干燥13h得到改性碳纳米管;

[0182] S3:将蒙脱土分散于去离子水中于32°C下搅拌18min后得到质量分数为3.2wt.%的蒙脱土分散液,滴加质量分数为5.6wt.%的十八烷基三甲基溴化铵溶液,其中十八烷基三甲基溴化铵溶液添加量为蒙脱土质量的32%,继续搅拌4.5h,随后加入质量分数为2.2wt.%的聚乙烯亚胺溶液得到反应液D,其中聚乙烯亚胺的添加量为蒙脱土质量的23%,进行超声处理后再搅拌,其中超声的功率为320W、超声处理的时间为33min、超声处理后再搅拌的温度为70°C、时间为6.3h,最后离心、洗涤并冷冻干燥27h得到改性蒙脱土;

[0183] S4:将氮化硼分散在甲苯中得到质量分数为4.0wt.%的氮化硼分散液,超声分散20min后加入冰醋酸调节pH至5,再加入投料量为氮化硼质量的17%的3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷得到反应液E,在氮气保护下回流,其中回流的温度为77°C、时间为8h;离心收集后用无水乙醇洗涤,于65°C下真空干燥11h后得到第一改性氮化硼;将第一改性氮化硼分散在Tris缓冲液中,其中第一改性氮化硼在缓冲液中的质量分数为3.8wt.%,加入添加量为第一改性氮化硼质量的13%的盐酸多巴胺,室温搅拌22h;离心、洗涤、冷冻干燥22h得到改性氮化硼;

[0184] S5:将改性聚氨酯置于密炼机中,加入抗氧化剂1010、抗氧化剂245、BYK-9077、科腾FG1901,于188°C下密炼11min后依次加入改性碳纳米管、改性蒙脱土和改性氮化硼得到混合材料,恒温混炼后得到复合材料,其中恒温混炼的温度为200°C、时间为18min,将复合材

料注入到料筒温度为193°C的单螺杆挤出机中,同时送入导线体,将复合材料包覆在导体表面,冷却后得到采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆。

[0185] 对比例1

[0186] 本对比例提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆,与实施例1的区别在于,步骤S1中,聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯的摩尔比为0.2:1,其他操作步骤和工艺参数与实施例1完全相同。

[0187] 对比例2

[0188] 本对比例提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆,与实施例1的区别在于,步骤S1中,聚四氢呋喃二醇与六亚甲基二异氰酸酯的摩尔比为1:1,其他操作步骤和工艺参数与实施例1完全相同。

[0189] 对比例3

[0190] 本对比例提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆,与实施例1的区别在于,步骤S5中,改性碳纳米管的质量份为10份,其他操作步骤和工艺参数与实施例1完全相同。

[0191] 对比例4

[0192] 本对比例提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆,与实施例1的区别在于,步骤S5中,改性碳纳米管的质量份为1份,其他操作步骤和工艺参数与实施例1完全相同。

[0193] 对比例5

[0194] 本对比例提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆,与实施例1的区别在于,步骤S5中,改性氮化硼的质量份为20份,其他操作步骤和工艺参数与实施例1完全相同。

[0195] 对比例6

[0196] 本对比例提供了一种采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆,与实施例1的区别在于,步骤S5中,改性氮化硼的质量份为5份,其他操作步骤和工艺参数与实施例1完全相同。

[0197] 对上述实施例1-4及对比例1-6的采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆进行性能测试,具体过程如下:

[0198] 根据GB/T1040.3-2006测试样品的拉伸强度和断裂伸长率;

[0199] 90°弯曲测试:选取1.5m长的试样,两端绝缘层剥离50mm,固定顶端,留出20cm的长度在夹具中,弯曲半径设为电缆直径的6倍。将重锤悬挂并接通导体,以每分钟40次的频率进行180°往复弯曲,极限弯曲位置与导体轴线成90°;

[0200] 耐热性测试:将样品放置在烘箱中,设置温度为150°C,进行热处理1h后取出,观察样品是否存在变形。

[0201] 所述测试结果如表1所示。

[0202] 表1:实施例1-4及对比例1-6的采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆性能测试结果

	反复90° 弯折100次	耐热性 (150℃, 1h)	拉伸强度 (MPa)	断裂 伸长率 (%)
实施例1	无发白及开裂	无明显变形	13.25	580
实施例2	无发白及开裂	无明显变形	12.89	600
实施例3	无发白及开裂	无明显变形	12.56	610
实施例4	无发白及开裂	无明显变形	13.18	580
[0203] 对比例1	发白开裂	无明显变形	15.58	490
对比例2	无发白及开裂	变形	8.68	750
对比例3	发白开裂	无明显变形	17.12	460
对比例4	无发白及开裂	无明显变形	9.23	710
对比例5	发白开裂	无明显变形	16.97	480
对比例6	无发白及开裂	变形	10.32	690

[0204] 由表1可知,本发明提供的实施例1-4制备得到的采用自修复性聚氨酯材料的机器人关节动态线缆具有较好的弯折性能和机械性能。

[0205] 由实施例1与对比例1、对比例2的测试结果可得,当改性聚氨酯中硬段含量过高时,无法提供优异的弹性和柔韧性,使其在反复弯折和扭转条件下能够有效吸收机械应力,弯折性能不足;当其硬段含量过低时,材料机械性能与耐热性能下降,稳定性下降。

[0206] 由实施例1与对比例3、对比例4的测试结果可得,适量的碳纳米管可以在基体中形成了应力传递网络,显著提升了复合材料的抗拉伸性和耐疲劳性能,当其含量过高时,改性碳纳米管分散不均匀,严重团聚,从而导致材料变脆,柔韧性下降;而添加量过低则使得力学增强效果不明显。

[0207] 由实施例1与对比例5、对比例6的测试结果可得,适量的改性氮化硼能提升材料的耐高低温性能和耐磨性能,当其含量过高时导致材料变脆,柔韧性下降;其添加量过低时导热效果不明显,其耐高温性能下降。

[0208] 以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

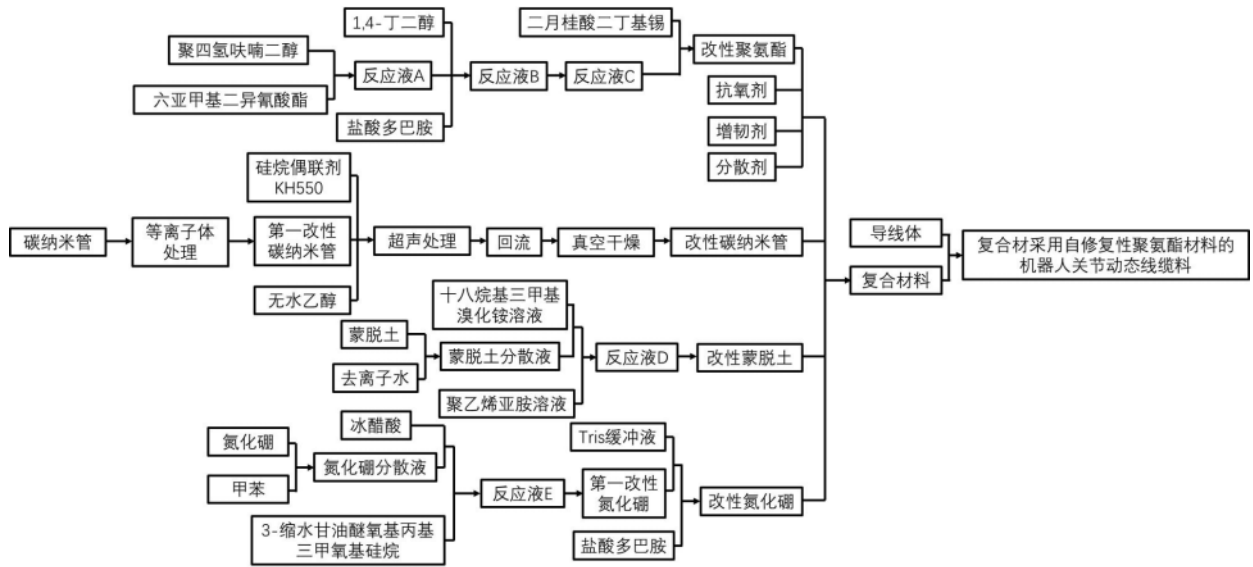


图1

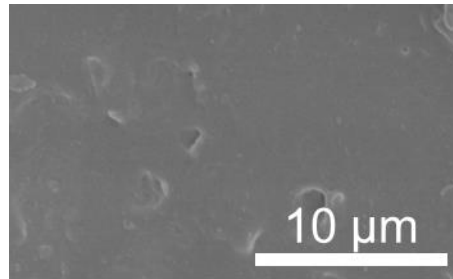


图2