



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103895287 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201210574718. 2

(22) 申请日 2012. 12. 26

(71) 申请人 北京有色金属研究总院

地址 100088 北京市西城区新街口外大街 2
号

(72) 发明人 冯雪 米绪军 李艳锋 尹向前
赵利民

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理
有限公司 11100

代理人 刘徐红

(51) Int. Cl.

B32B 15/08 (2006. 01)

B32B 7/04 (2006. 01)

G25D 15/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,包括如下步骤:在形状记忆合金表面包覆功能化碳纳米管,然后再将形状记忆合金嵌入到聚合物材料中。本发明在形状记忆合金表面“植布”功能化碳纳米管,再通过功能化碳纳米管与聚合物基体发生化学反应,实现化学连接。本发明提高了形状记忆合金与聚合物之间的界面结合,实现了同时提高界面粘结强度和界面层强度的目的。

1. 一种改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,包括如下步骤:在形状记忆合金表面包覆功能化碳纳米管,然后再将形状记忆合金嵌入到聚合物材料中。

2. 根据权利要求1所述的改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,其特征在于:所述的形状记忆合金包括钛-镍基合金、钢-钛基合金、镍-铝基合金、铜基合金和铁基合金。

3. 根据权利要求2所述的改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,其特征在于:所述的铜基合金为铜-镍合金、铜-铝合金、铜-锌合金或铜-锡合金,所述的铁基合金为铁-铂合金或铁-钼合金。

4. 根据权利要求3所述的改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,其特征在于:所述的形状记忆合金的形态包括线、箔、片、板、管和棒。

5. 根据权利要求1所述的改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,其特征在于:所述的功能化碳纳米管包含反应性官能团,所述的反应性官能团与聚合物材料相互作用。

6. 根据权利要求5所述的改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,其特征在于:所述的反应性官能团为羧基、羟基和/或氨基。

7. 根据权利要求1所述的改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,其特征在于:所述的包覆的方法为电镀或电泳。

8. 根据权利要求1所述的改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,其特征在于:在电镀液或电泳液中,功能化碳纳米管的含量为 $0.5\sim 3\text{g/L}$ 。

9. 根据权利要求1所述的改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,其特征在于:所述的聚合物材料包括聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚氨酯、环氧树脂、聚酯、酚醛树脂、硅树脂以及它们的衍生物。

10. 根据权利要求1所述的改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,其特征在于:在形状记忆合金表面包覆功能化碳纳米管之前,先用混酸溶液对形状记忆合金表面进行清洗,移除表面氧化层。

一种改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于改进金属与聚合物材料之间界面结合的方法,特别涉及一种改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法。

背景技术

[0002] 将形状记忆合金嵌入到聚合物材料中形成的复合材料是一类新型的智能材料。利用形状记忆合金的形状记忆回复特性作为驱动元件,可以实现加热条件下聚合物基体的形状改变;将预应变的形状记忆合金埋入聚合物基体中,可以有效地抑制聚合物板材的热屈曲,以及促进自修复聚合物的裂纹愈合;同时,形状记忆合金的高阻尼特性,也被用于降低噪音和控制振动。上述功能能否实现的一个关键问题是形状记忆合金与聚合物基体之间的界面结合;只有当界面结合强度足够高时,形状记忆合金动作产生的应变和应力,才能被有效地传递到聚合物基体中,从而实现复合材料的结构完整性。

[0003] 为了改进形状记忆合金与聚合物基体界面结合强度,常采用一些表面技术对形状记忆合金进行处理,其中包括:喷砂、化学腐蚀、聚合物涂覆、偶联剂处理以及等离子技术等。以上的处理方法可以使界面粘结强度有不同程度的提高。然而,实践表明建立了牢固的界面粘结后,材料的破坏往往发生在距界面很近的区域内。因此,存在一种同时提高形状记忆合金与聚合物基体界面粘结强度和界面层强度的需要。

发明内容

[0004] 为了实现同时提高形状记忆合金与聚合物基体界面粘结强度和界面层强度的目的,本发明提出了利用功能化碳纳米管“桥联”形状记忆合金与聚合物基体界面的方法。

[0005] 本发明提供的改进形状记忆合金与聚合物材料之间界面结合的方法,可提高形状记忆合金与聚合物基体之间的界面结合强度,包括如下步骤:在形状记忆合金表面包覆功能化碳纳米管,然后再将形状记忆合金嵌入到聚合物材料中。

[0006] 本发明的形状记忆合金材料包括,但不限于,钛-镍基合金、钢-钛基合金、镍-铝基合金、铜基合金(如铜-镍合金、铜-铝合金、铜-锌合金以及铜-锡合金等)、铁基合金(如铁-铂合金和铁-钯合金等)等。

[0007] 本发明待处理的形状记忆合金材料的形态包括,但不限于,线、箔、片、板、管、棒等。

[0008] 本发明功能化碳纳米管包含反应性官能团,其中反应性官能团与聚合物材料相互作用。功能化碳纳米管表面的官能团根据聚合物基体进行选择,官能团包括但不限于,羧基、羟基、氨基等。

[0009] 功能化碳纳米管可为含有至少一种反应性官能团(包括羟基、羧基、氨基等)。

[0010] 本发明包覆功能化碳纳米管的方法包括,但不限于,电镀和电泳等。将功能化碳纳米管分散在电镀液或电泳溶液中,在直流电压的作用下,功能化碳纳米管随带电粒子在合金表面沉积,从而实现“植布”形貌。

[0011] 电镀的镀液组成为:150~200g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5~10g/L NaCl , 20~50g/L H_3BO_3 , 10~30g/L Na_2SO_4 , 20~50g/L MgSO_4 , 0.01~0.1g/L 十二烷基硫酸钠, 0.5~3g/L 功能化碳纳米管。

[0012] 电镀的镀液组成还可为:200~300g/L CuSO_4 , 50~100g/L H_2SO_4 , $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ PDMA, 0.5~3g/L 功能化碳纳米管。

[0013] 电镀参数:温度 25℃, 电流密度 3~5A/dm², 时间 3~6min。

[0014] 本发明的聚合物材料包括,但不限于,聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚氨酯、环氧树脂、聚酯、酚醛树脂、硅树脂等以及它们的衍生物。

[0015] 在形状记忆合金表面包覆功能化碳纳米管之前,先用混酸溶液对形状记忆合金表面进行清洗,以移除表面氧化层。

[0016] 本发明方法将功能化碳纳米管“植布”于形状记忆合金表面,碳纳米管部分区域被固定在形状记忆合金表面,而其余部分表面的官能团与聚合物发生化学反应,从而实现形状记忆合金与聚合物之间的化学键连接,提高了两者的界面结合强度。同时,界面处随机分布的碳纳米管对界面层聚合物起增强作用,提高了界面层强度。

具体实施方式

[0017] 实施例 1

[0018] 预处理钛镍合金丝:将直径为 0.3mm 的合金丝浸入 3% 氢氟酸和 15% 硝酸水溶液的溶液中超声清洗,直至表面氧化层肉眼可见地被从丝材表面移除。将处理后的钛镍丝材清洗至中性后,接入直流电源阴极,浸入含氨基化碳纳米管的镀镍溶液中,进行电镀。镀液组分:180g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 8g/L NaCl , 30g/L H_3BO_3 , 20g/L Na_2SO_4 , 30g/L MgSO_4 , 0.05g/L 十二烷基硫酸钠, 1g/L 氨基化碳纳米管。其他参数:PH 值为 5, 温度 25℃, 电流密度 3.5A/dm², 时间 4min。电镀完成后,将丝材清洗至中性,观察合金丝表面为均匀包覆的黑色镀层。采用 ASTM-B-355 标准对镀层与钛镍合金丝之间的附着力进行测试,结果表明,缠绕 6 圈后,镀层完整,无开裂现象,证实镀层与钛镍合金丝的结合力强。

[0019] 将酸洗处理和电镀处理后的合金丝分别放入模具中,再将环氧树脂 E51 与 4,4-二氨基二苯甲烷按质量比 5:1 配成的混合胶体注入模具中,80℃ 预固化 2.5 小时后,150℃ 固化 2.5 小时,最后分别得到酸洗处理的钛镍合金丝与环氧树脂的复合材料及本发明处理后的钛镍合金丝与环氧树脂的复合材料。

[0020] 通过界面剪切强度仪对酸洗处理和本发明处理后的合金丝与环氧树脂的界面剪切强度进行测试比较,结果表明,仅酸洗处理的钛镍合金丝与环氧树脂的界面剪切强度为 25~29MPa,经过本发明处理后的钛镍合金丝与环氧树脂的界面剪切强度达 40~43MPa,比前者提高了 30% 左右。因此,形状记忆合金表面“植布”碳纳米管,可以有效地提高形状记忆合金与聚合物之间的界面结合。

[0021] 实施例 2

[0022] 预处理铜铝锰合金板:将尺寸为 50×50×0.2mm³ 的合金板浸入混酸溶液中清洗,直至表面氧化层肉眼可见地被从板材表面移除,混酸组分:浓硫酸 400ml/L,浓盐酸 5ml/L,浓硝酸 30ml/L,铬酸酐 10ml/L。将处理后的铜铝锰合金板清洗至中性后,接入直流电源阴极,浸入含氨基化碳纳米管的镀铜溶液中,进行电镀。镀液组分:250g/L CuSO_4 , 75g/L

H_2SO_4 , 1.25×10^{-6} PDMA, 1g/L 氨基化碳纳米管。其他参数:温度 25°C , 电流密度 $3.5\text{A}/\text{dm}^2$, 时间 4min。电镀完成后,将板材清洗至中性,待用。

[0023] 将双酚 A 型环氧树脂与低分子聚酰胺按质量比 2:1 的混合胶体均匀涂覆在电镀处理后的合金板表面,进行固化处理,固化工艺: 80°C 预固化 2.5 小时后, 150°C 固化 2.5 小时。

[0024] 通过拉拔法测试合金板与环氧树脂涂层之间的界面结合强度,用强力胶将样品的上、下两面分别与铝制模具粘结,置于拉伸试验机上进行测试。结果表明,断裂发生在铝制模具与强力胶的界面处,未发生在合金板与环氧树脂的界面,因此后者具有更好的界面结合能力。

[0025] 实施例 3

[0026] 本实施方式与实施例 1 不同点在于制备碳纳米管包覆钛镍合金丝的方法采用电泳法,其具体步骤如下:将羟基化的碳纳米管和非离子表面活性剂 Igepal C0970 按 0.05% 和 0.5% 质量百分比加入去离子水中配置成电泳溶液,直径 0.3mm 的钛镍合金丝安置在电泳仪的正极。设定恒定电压 80V,沉积时间为 10min。沉积完成后,将丝材清洗至中性,观察合金丝表面为均匀包覆的黑色镀层。

[0027] 将沉积处理后的合金丝放入模具中,再将环氧树脂 E51 与 4,4-二氨基二苯甲烷按质量比 5:1 配成的混合胶体注入模具中, 80°C 预固化 2.5 小时后, 150°C 固化 2.5 小时,最后得到钛镍合金丝与环氧树脂的复合材料。

[0028] 通过界面剪切强度仪对处理后的合金丝与聚合物材料的界面剪切强度进行测试,结果表明,经过本发明处理后的合金丝与聚合物材料的界面剪切强度比不经过本发明处理时提高了 30% 左右。

[0029] 实施例 4

[0030] 本实施方式与实施例 1 不同点在于采用的功能化碳纳米管含有羟基,聚合物为水性聚氨酯。

[0031] 预处理钛镍合金丝:将直径为 0.3mm 的合金丝浸入 3% 氢氟酸和 15% 硝酸水溶液的溶液中超声清洗,直至表面氧化层肉眼可见地被从丝材表面移除。将处理后的钛镍丝材清洗至中性后,接入直流电源阴极,浸入含有羟基的功能化碳纳米管的镀镍溶液中,进行电镀。镀液组分: $150\text{g}/\text{L NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $10\text{g}/\text{L NaCl}$, $20\text{g}/\text{L H}_3\text{BO}_3$, $30\text{g}/\text{L Na}_2\text{SO}_4$, $50\text{g}/\text{L MgSO}_4$, $0.1\text{g}/\text{L}$ 十二烷基硫酸钠, $3\text{g}/\text{L}$ 含有羟基的功能化碳纳米管。其他参数:PH 值为 5, 温度 25°C , 电流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$, 时间 3min。电镀完成后,将丝材清洗至中性,观察合金丝表面为均匀包覆的黑色镀层。采用 ASTM-B-355 标准对镀层与钛镍合金丝之间的附着力进行测试,结果表明,缠绕 6 圈后,镀层完整,无开裂现象,证实镀层与钛镍合金丝的结合力强。

[0032] 将酸洗处理和电镀处理后的合金丝分别放入模具中,再将水性聚氨酯注入模具中,室温固化 12 小时,最后得到钛镍合金丝与聚氨酯的复合材料。

[0033] 通过界面剪切强度仪对处理后的合金丝与聚合物材料的界面剪切强度进行测试,结果表明,经过本发明处理后的合金丝与聚合物材料的界面剪切强度比不经过本发明处理时提高了 30% 左右。

[0034] 实施例 5

[0035] 本实施方式与实施例 2 不同点在于合金板材为铁-铂合金。

[0036] 预处理铁-铂合金板:将尺寸为 $50 \times 50 \times 0.2\text{mm}^3$ 的合金板浸入 15% 盐酸溶液中清

洗,直至表面氧化层肉眼可见地被从板材表面移除。将处理后的铁-铂合金板清洗至中性后,接入直流电源阴极,浸入含氨基化碳纳米管的镀铜溶液中,进行电镀。镀液组分:300g/L CuSO_4 ,100g/L H_2SO_4 , 1×10^{-6} PDMA,0.5g/L 氨基化碳纳米管。其他参数:温度 25℃,电流密度 3A/dm²,时间 6min。电镀完成后,将板材清洗至中性,待用。

[0037] 将双酚 A 型环氧树脂与低分子聚酰胺按质量比 2:1 的混合胶体均匀涂覆在电镀处理后的合金板表面,进行固化处理,固化工艺:80℃预固化 2.5 小时后,130℃固化 2.5 小时。

[0038] 通过拉拔法测试合金板与环氧树脂涂层之间的界面结合强度,用强力胶将样品的上、下两面分别与铝制模具粘结,置于拉伸试验机上进行测试。结果表明,断裂发生在铝制模具与强力胶的界面处,未发生在合金板与环氧树脂的界面,因此后者具有更好的界面结合能力。

[0039] 通过以上实施例可以看到,经过本发明处理后的合金丝与聚合物材料的界面剪切强度比不经过本发明处理时提高了 30% 左右。因此,形状记忆合金表面“植布”碳纳米管,可以有效地提高形状记忆合金与聚合物之间的界面结合。

[0040] 本发明改进形状记忆合金与聚合物之间界面结合的方法,在形状记忆合金表面“植布”功能化碳纳米管,再通过功能化碳纳米管与聚合物基体发生化学反应,实现化学连接,从而达到了同时提高界面粘结强度和界面层强度的目的。