



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 106076216 A

(43)申请公布日 2016. 11. 09

(21)申请号 201610415097.1

(22)申请日 2016.06.14

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区潞湖路1
号

(72)发明人 陶宇 方建波 陶瑜骁 王标兵

(51)Int.Cl.

B01J 13/06(2006.01)

B01J 13/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种低温环氧固化促进剂微胶囊及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及功能性微胶囊制备领域,具体涉及一种低温环氧固化促进剂微胶囊及其制备方法。首先制备苯环改性三聚氰胺甲醛预缩合物作为囊壁原料;再采用有机溶剂溶解胺类芯材,并加入表面活性剂采用原位乳液聚合法合成芯材乳液;将囊壁原料与芯材乳液混合制备微胶囊并后处理。本发明得到的微胶囊固化促进剂保持很好的低温促进固化性能,粒径分布均匀,能容纳更多的芯材,在压敏胶粘剂,紧固件螺栓等领域应用更广泛。

1. 一种低温环氧固化促进剂微胶囊,其特征在于:所述的微胶囊以固化剂促进剂有机胺类作为芯材;以改性的三聚氰胺-甲醛树脂为囊壁。

2. 如权利要求1所述的低温环氧固化促进剂微胶囊,其特征在于:所述的固化剂促进剂有机胺类为叔胺、甲基二乙醇胺或胺基苯酚。

3. 如权利要求1或2所述的低温环氧固化促进剂微胶囊的制备方法,其特征在于:所述的制备方法为,

制备改性三聚氰胺甲醛预缩合物作为囊壁原料;采用有机溶剂溶解胺类芯材,并加入表面活性剂采用原位乳液聚合法合成芯材乳液;将囊壁原料与芯材乳液混合制备微胶囊并后处理。

4. 如权利要求3所述的低温环氧固化促进剂微胶囊的制备方法,其特征在于:所述制备方法的步骤为,

(1)改性三聚氰胺-甲醛预缩合物的制备

将三聚氰胺和溶质质量分数为37%的甲醛溶液混合,得到三聚氰胺和甲醛的混合溶液,

将部分上述的三聚氰胺和甲醛的混合溶液于水浴20~90℃下搅拌反应10~60min后至澄清透明溶液,再加入间苯二酚或间苯二胺以及剩余的三聚氰胺和甲醛的混合溶液,然后加入三乙醇胺调节pH在8~11之间,再于水浴20~90℃下搅拌反应10~60min,得到改性三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液;

(2)芯材的乳化

将芯材溶解在等量的有机溶剂中并与去离子水混合,加入表面活性剂,在磁力搅拌下得到分散乳液,即芯材乳液;

(3)微胶囊化

向步骤(2)中得到的芯材乳液中加入步骤(1)中得到的改性三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液,于水浴20~90℃下搅拌反应10~120min,用柠檬酸溶液调节反应体系pH在1~6之间,继续于水浴20~90℃下搅拌反应10~120min,再将反应混合物冷却至室温;

(4)微胶囊后处理

用将步骤(3)得到的反应混合物中和,过滤并用去离子水和丙酮洗涤,抽滤、真空干燥,得到微胶囊粉末。

5. 如权利要求4所述的低温环氧固化促进剂微胶囊的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的有机溶剂为二氯甲烷或甲苯。

6. 如权利要求4所述的低温环氧固化促进剂微胶囊的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠或苯乙烯马来酸酐共聚物的水解钠盐。

7. 如权利要求4所述的低温环氧固化促进剂微胶囊的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,在所述分散乳液中加入正辛醇。

8. 如权利要求4所述的低温环氧固化促进剂微胶囊的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,搅拌速率均为100~800rpm。

一种低温环氧固化促进剂微胶囊及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及功能性微胶囊制备领域,具体涉及一种低温环氧固化促进剂微胶囊及其制备方法。

背景技术

[0002] 环氧树脂(EP)是一类重要的热固性树脂,具有较高的力学性能、电气性能和耐热性能,作为高性能复合材料的树脂基体在机械、电子、航空航天和船舶工业等领域中应用广泛。环氧树脂在应用时,需要树脂与固化剂配合使用。

[0003] 依据树脂与固化剂包装形态不同,环氧树脂可以分为单组分、双组分和多组分。双组分和多组分环氧树脂在使用时需现场混合均匀,存在环境污染,效率低等不足,单组分环氧树脂成为研发热点。

[0004] 微胶囊固化促进剂技术是将固化促进剂用微胶囊技术包覆起来,阻止其与基体树脂在室温下反应,在使用时通过加热或加压等,使微胶囊破裂,释放出固化促进剂,完成与基体树脂及固化剂的反应。这种单组分环氧树脂,避免了使用时称量和混合等繁琐工序,可随用随取,快捷方便,大大提高了生产效率。同时,可以解决环氧树脂低温固化和较长室温储存期之间矛盾,也是树脂基复合材料用潜伏性固化剂和固化促进剂的主要发展方向。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于:改善目前三聚氰胺甲醛树脂的热稳定性以及相变微胶囊性能。针对目前胺类固化促进剂水溶液难以形成乳液包覆成微胶囊的问题,本发明引入苯环对三聚氰胺甲醛树脂改性,在提高稳定性的同时,能够在胺类固化促进剂与表面活性剂的乳液中形成更稳定的液滴,进一步对微胶囊进行制备;单组分环氧树脂室温与微胶囊长期保持,实现低温可控固化。总体来说,本发明提供了一种低温环氧固化促进剂微胶囊及其制备方法。

[0006] 低温环氧固化促进剂微胶囊以常用的固化剂促进剂有机胺类,例如叔胺、甲基二乙醇胺或胺基苯酚等作为芯材;以改性的三聚氰胺-甲醛树脂为囊壁,

[0007] 常用的胺类固化促进剂有DMP-30、HY960叔胺加速剂、OP-8658/DP-300等。

[0008] 上述低温环氧固化促进剂微胶囊的制备方法为:

[0009] 制备改性三聚氰胺甲醛预缩合物作为囊壁原料;采用有机溶剂(二氯甲烷,甲苯等)溶解胺类芯材,并加入适量表面活性剂采用原位乳液聚合法合成芯材乳液;将囊壁原料与芯材乳液混合制备微胶囊并进行后处理,

[0010] 具体步骤为:

[0011] (1)改性三聚氰胺-甲醛预缩合物的制备

[0012] 将三聚氰胺和溶质质量分数为37%的甲醛溶液混合,得到三聚氰胺和甲醛的混合溶液,

[0013] 将部分三聚氰胺和甲醛的混合溶液于水浴20~90℃下搅拌反应10~60min后至澄

清透明溶液,加入间苯二酚或间苯二胺以及剩余的三聚氰胺和甲醛的混合溶液,然后再加入三乙醇胺调节pH在8~11之间,再于水浴20~90℃下搅拌反应10~60min,得到改性三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液;

[0014] (2)芯材的乳化

[0015] 将芯材溶解在等量的有机溶剂(二氯甲烷,甲苯等)中并与去离子水混合,加入适量表面活性剂,在磁力搅拌下得到分散乳液,即芯材乳液,

[0016] 其中,表面活性剂剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠或苯乙烯马来酸酐交替共聚物(SMA)的水解钠盐等阴离子表面活性剂,

[0017] 作为优选:在分散乳液中加入正辛醇以消除气泡;

[0018] (3)微胶囊化

[0019] 向步骤(2)中得到的芯材乳液中加入步骤(1)中得到的改性三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液,于水浴20~90℃下搅拌反应10~120min,用柠檬酸溶液调节反应体系pH在1~6之间,继续于水浴20~90℃下搅拌反应10~120min,再将反应混合物冷却至室温,

[0020] 其中,搅拌速率均为100~800rpm,

[0021] 根据Stern双电层理论可将双电层分为两部分,即Stern层和扩散层,Stern层定义为吸附在乳液滴表面的一层离子(IHP or OHP)电荷中心组成的一个平面层,外壳组成结构是胶束双电层的最内层Stern层(或固定吸附层),因此胶束的外壳并非指宏观界面,而是指胶束与水之间的一层区域,

[0022] 由于上述步骤(2)中选用的表面活性剂分散在水中就会自组装成具有核壳结构的纳米粒子,这类别的离子型表面活性剂胶束由极性头离子和通过电性吸引与其结合的反离子共同组成的双电层固定层构成;而将三聚氰胺甲醛树脂引入苯环改性后比C-H链更富有挠性,将其首先与芯材乳液混合搅拌足够的时间,可以实现改性的三聚氰胺甲醛树脂与表面活性剂形成离子型胶束,既能有规则地缠在一起又构成一包含大量水相的外层,形成双电层结构,厚度和均一性都很稳定,能使胺类固化促进剂乳液和三聚氰胺甲醛预缩合物稳定形成微胶囊预聚体,通过接触角测试结果表明了乳化后的液滴稳定性更好(如图2所示);再加入酸进一步反应,得到的微胶囊产品也更为稳定;

[0023] (4)微胶囊后处理

[0024] 用将步骤(3)得到的反应混合物中和,过滤并用去离子水和丙酮洗涤,抽滤、真空干燥,得到微胶囊粉末。

[0025] 采用上述的技术方案后,本发明得到的微胶囊固化促进剂除了依旧能保持很好的低温促进固化性能,粒径分布均匀,能容纳更多的芯材,与常规的固化促进剂相比,微胶囊固化促进剂在压敏胶粘剂,紧固件螺栓等领域应用更广泛。

附图说明

[0026] 图1、图2分别是实施例2乳化前后的接触角测试图;

[0027] 图3是实施例1制备的微胶囊的扫描电镜图;

[0028] 图4是实施例2制备的微胶囊的扫描电镜图;

[0029] 图5、图6是实施例3制备的微胶囊的扫描电镜图;

[0030] 图7是实施例3制备的微胶囊的粒径分布图;

[0031] 图8是实施例2制备的微胶囊固化剂的DSC固化放热曲线。

具体实施方式

[0032] 实施例1

[0033] (1)改性三聚氰胺-甲醛预缩合物的制备

[0034] 将三聚氰胺5g和溶质质量分数为37%的甲醛溶液9.4g混合,得到三聚氰胺和甲醛的混合溶液,

[0035] 将50%的上述三聚氰胺和甲醛的混合溶液倒入250ml的烧瓶中,使用双叶搅拌器水浴70℃下搅拌反应30min后至澄清透明溶液,然后再加入2g间苯二胺以及剩余的三聚氰胺和甲醛的混合溶液,加入三乙醇胺调节pH=9,再于水浴70℃下搅拌反应30min,得到改性三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液;

[0036] (2)芯材的乳化

[0037] 将三-(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)芯材15g溶解在等量的二氯甲烷中并与150ml去离子水混合,加入1%(占DMP-30、二氯甲烷、去离子水总质量的百分比,下同)十二烷基硫酸钠,在磁力搅拌下得到10%的分散乳液,即芯材乳液,再加入0.2g正辛醇消除气泡;

[0038] (3)微胶囊化

[0039] 向步骤(2)中得到的芯材乳液中加入步骤(1)中得到的改性三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液,于水浴55℃下使用双叶搅拌器400rpm搅拌反应60min,用柠檬酸溶液调节反应体系pH为2,继续于水浴55℃下搅拌反应60min,再将反应混合物冷却至室温;

[0040] (4)微胶囊后处理

[0041] 用将步骤(3)得到的反应混合物用溶质质量分数为2%的碳酸钠溶液中和,过滤并用去离子水和丙酮洗涤,抽滤、真空干燥,得到微胶囊粉末。

[0042] 将本实施例制备的微胶囊产品稀释后滴在玻璃片表面,烘干后喷金,进行扫描电镜分析,结果如附图3所示。

[0043] 实施例2

[0044] (1)改性三聚氰胺-甲醛预缩合物的制备

[0045] 将三聚氰胺5g和溶质质量分数为37%的甲醛溶液9.4g混合,得到三聚氰胺和甲醛的混合溶液,

[0046] 将50%的上述三聚氰胺和甲醛的混合溶液倒入250ml的烧瓶中,使用双叶搅拌器水浴70℃下搅拌反应30min后至澄清透明溶液,然后再加入2g间苯二胺以及剩余的三聚氰胺和甲醛的混合溶液,加入三乙醇胺调节pH=9,再于水浴70℃下搅拌反应30min,得到改性三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液;

[0047] (2)芯材的乳化

[0048] 将三-(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)芯材15g溶解在等量的二氯甲烷中并与150ml去离子水混合,加入1%苯乙烯马来酸酐共聚物水解钠盐(通过苯乙烯马来酸酐交替共聚物水解得到,聚合物分子量参数: $M_n=6.9 \times 10^3$, $M_w/M_n=2.5$),在磁力搅拌下得到10%的分散乳液,即芯材乳液,再加入0.2g正辛醇消除气泡(此时对反应体系中的液滴进行接触角测试,情况如附图1所示);

[0049] (3)微胶囊化

[0050] 向步骤(2)中得到的芯材乳液中加入步骤(1)中得到的改性三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液,于水浴55℃下使用双叶搅拌器400rpm搅拌反应60min(此时对反应体系中的液滴进行接触角测试,情况如附图2所示),用柠檬酸溶液调节反应体系pH为2,继续于水浴55℃下搅拌反应60min,再将反应混合物冷却至室温;

[0051] (4)微胶囊后处理

[0052] 用将步骤(3)得到的反应混合物用溶质质量分数为2%的碳酸钠溶液中和,过滤并用去离子水和丙酮洗涤,抽滤、真空干燥,得到微胶囊粉末。

[0053] 将本实施例制备的微胶囊产品稀释后滴在玻璃片表面,烘干后喷金,进行扫描电镜分析,结果如附图4所示。

[0054] 实施例3

[0055] (1)改性三聚氰胺-甲醛预缩合物的制备

[0056] 将三聚氰胺5g和溶质质量分数为37%的甲醛溶液9.4g混合,得到三聚氰胺和甲醛的混合溶液,

[0057] 将50%的上述三聚氰胺和甲醛的混合溶液倒入250ml的烧瓶中,使用双叶搅拌器水浴70℃下搅拌反应30min后至澄清透明溶液,然后再加入2g间苯二胺以及剩余的三聚氰胺和甲醛的混合溶液,加入三乙醇胺调节pH=9,再于水浴70℃下搅拌反应30min,得到改性三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液;

[0058] (2)芯材的乳化

[0059] 将三-(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)芯材15g溶解在等量的二氯甲烷中并与150ml去离子水混合,加入1%十二烷基苯磺酸钠,在磁力搅拌下得到10%的分散乳液,即芯材乳液,再加入0.2g正辛醇消除气泡;

[0060] (3)微胶囊化

[0061] 向步骤(2)中得到的芯材乳液中加入步骤(1)中得到的改性三聚氰胺-甲醛预缩合物溶液,于水浴55℃下使用双叶搅拌器400rpm搅拌反应60min,用柠檬酸溶液调节反应体系pH为2,继续于水浴55℃下搅拌反应60min,再将反应混合物冷却至室温;

[0062] (4)微胶囊后处理

[0063] 用将步骤(3)得到的反应混合物用溶质质量分数为2%的碳酸钠溶液中和,过滤并用去离子水和丙酮洗涤,抽滤、真空干燥,得到微胶囊粉末。

[0064] 将本实施例制备的微胶囊产品稀释后滴在玻璃片表面,烘干后喷金,进行扫描电镜分析,结果如附图5、6所示。

[0065] 将本实施例制备的微胶囊产品进行激光粒径分布检测如附图7,可以通过与SEM图片对比,微胶囊粒径都在30~130μm左右。

[0066] 为了测试微胶囊芯材的反应活性,用差示扫描量热仪(DSC)对微胶囊固化剂环氧体系进行表征,测试时,取一定量实施例2制备的微胶囊用研钵进行研磨,然后与DER331、TMPMP混合固化测试。

[0067] 由于DSC测试仪器温度设置低温,样品是在室温下进行测试,会出现起始有一定放热趋势,最终反应终止基线归一化后都保持同一标准(具体情况如附图8所示)。曲线a为DER331/TMPMP/DMP-30=100/70/1在20℃下的固化测试,有明显的放热现象(反应热176.08J/g),曲线b为DER331/TMPMP/微胶囊固化促进剂(以芯材DMP-30的量计)=100/120/

1用研磨的微胶囊固化促进剂取代等量DMP-30的在20℃下的测试,同样能观察到明显的放热现象(反应热48.01J/g),对比a,b曲线可以得出微胶囊的含芯率的计算与DMP-30存在一定误差,在研磨微胶囊过程中也可能导致部分微胶囊没有破裂,所以反应热相比较低,但是仍具有很好的固化效果;

[0068] 曲线c为DER331/TMPMP/微胶囊固化促进剂(以芯材DMP-30的量计)=100/120/1研磨的微胶囊固化促进剂取代DMP-30在10℃下测试,观察到明显的放热(反映热79.87J/g);曲线d,e为DER331/TMPMP/微胶囊固化促进剂(以芯材DMP-30的量计)=100/120/1研磨微胶囊固化体系分别在0℃和-10℃下的固化放热趋势,没有明显的放热峰出现,由于DSC实际测试含量低,导致反应活性分子量较少,低温下热量散发较快,固化效果不能明显表征出,但是呈一个较缓的持续放热过程,说明在低温下,仍有固化交联在缓慢进行,微胶囊固化促进剂在低温下依旧能保持较好的活性(对于曲线d,e而言,分别是在很低的温度下(远低于常温)的放热实验,实验表明在这样的低温下微胶囊促进剂依旧具备活性。从而实现让胺类固化促进剂能在环氧树脂低温储存下保持固化活性,同时在基材受到损伤时,释放出固化促进剂,与基材中过量的固化剂对基材进行裂纹修复。

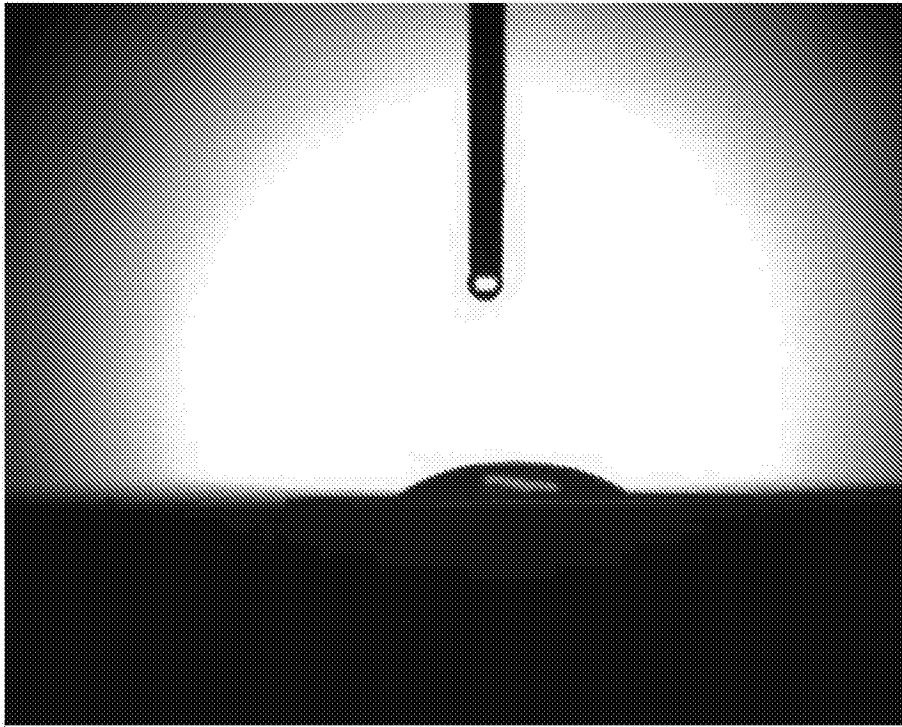


图1

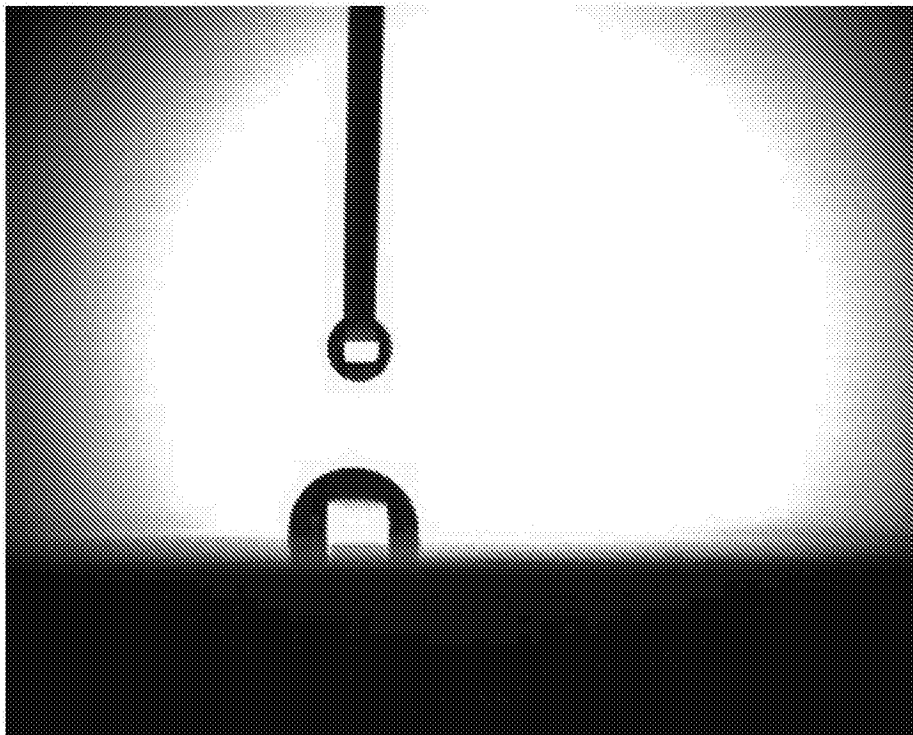


图2

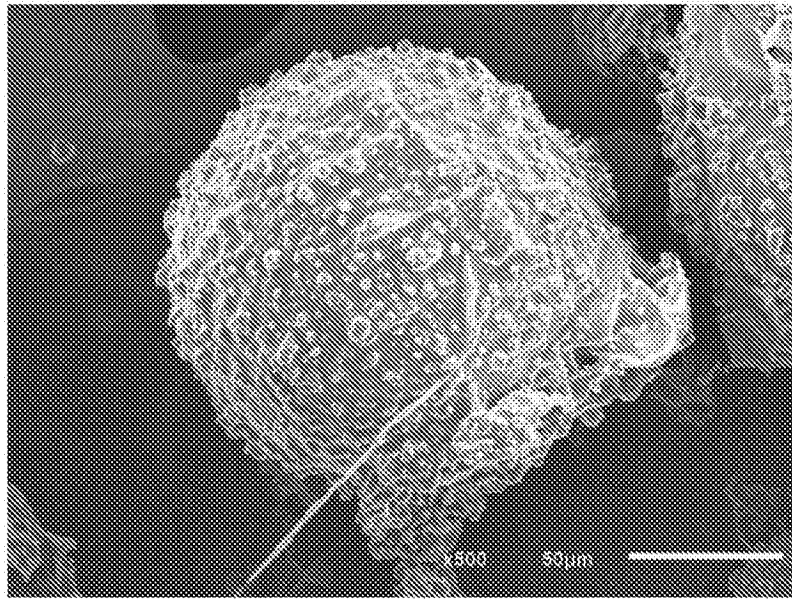


图3

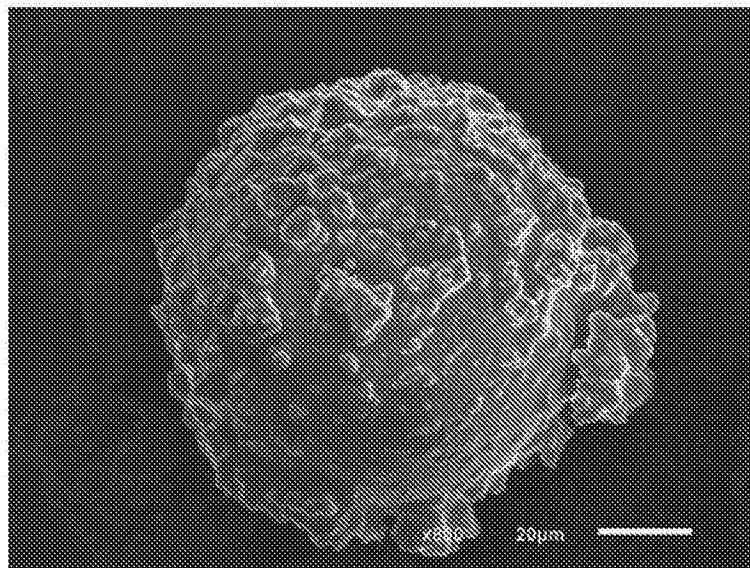


图4

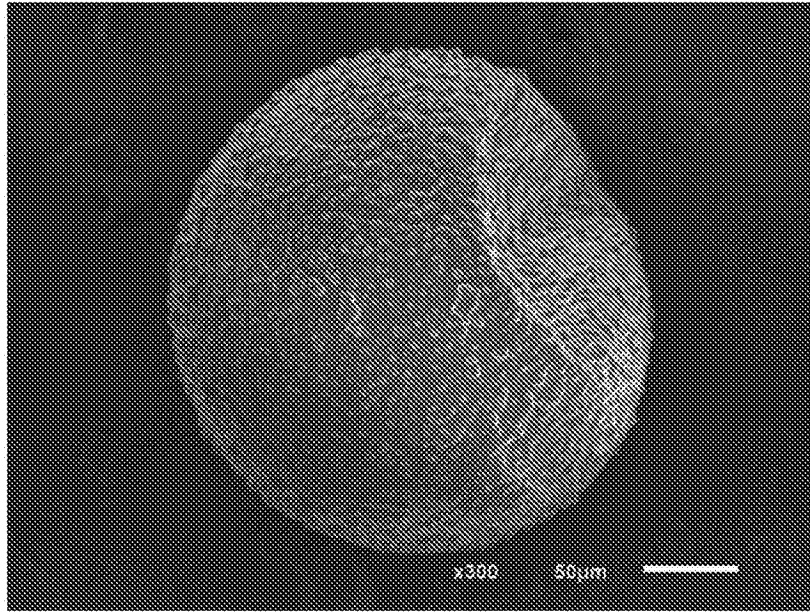


图5

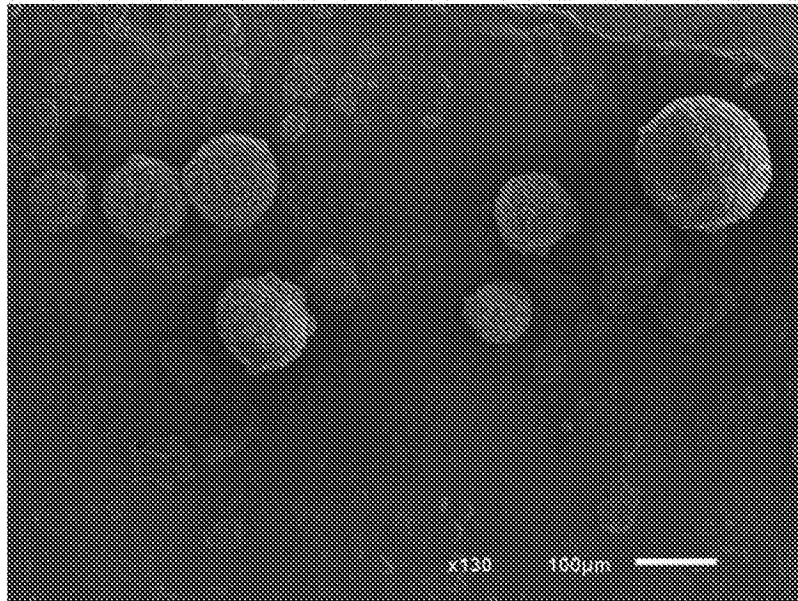


图6

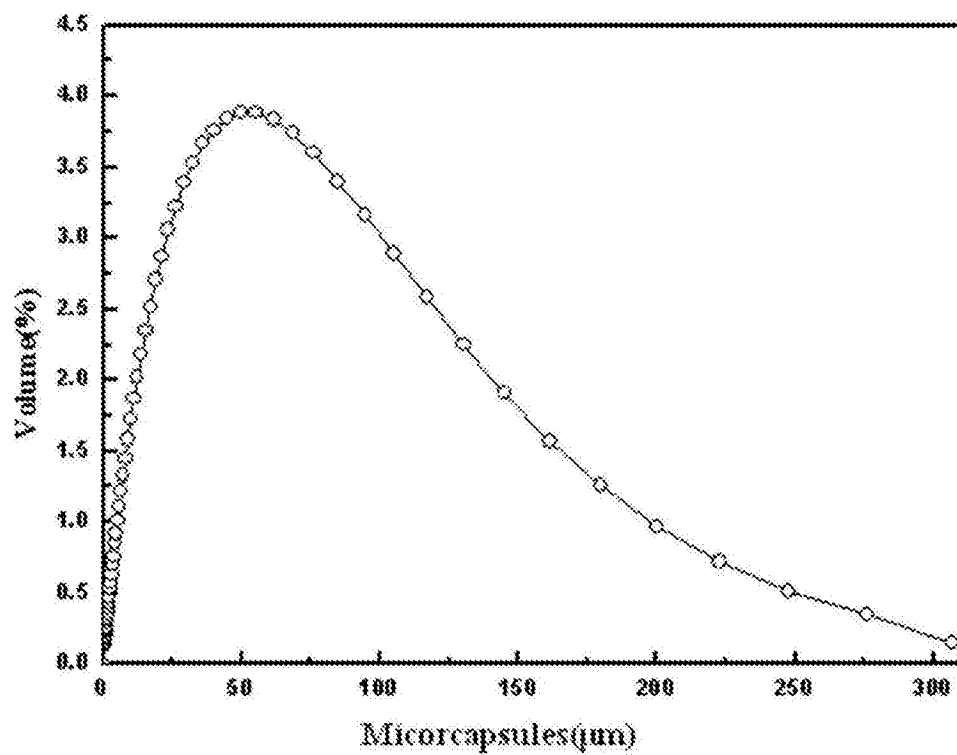


图7

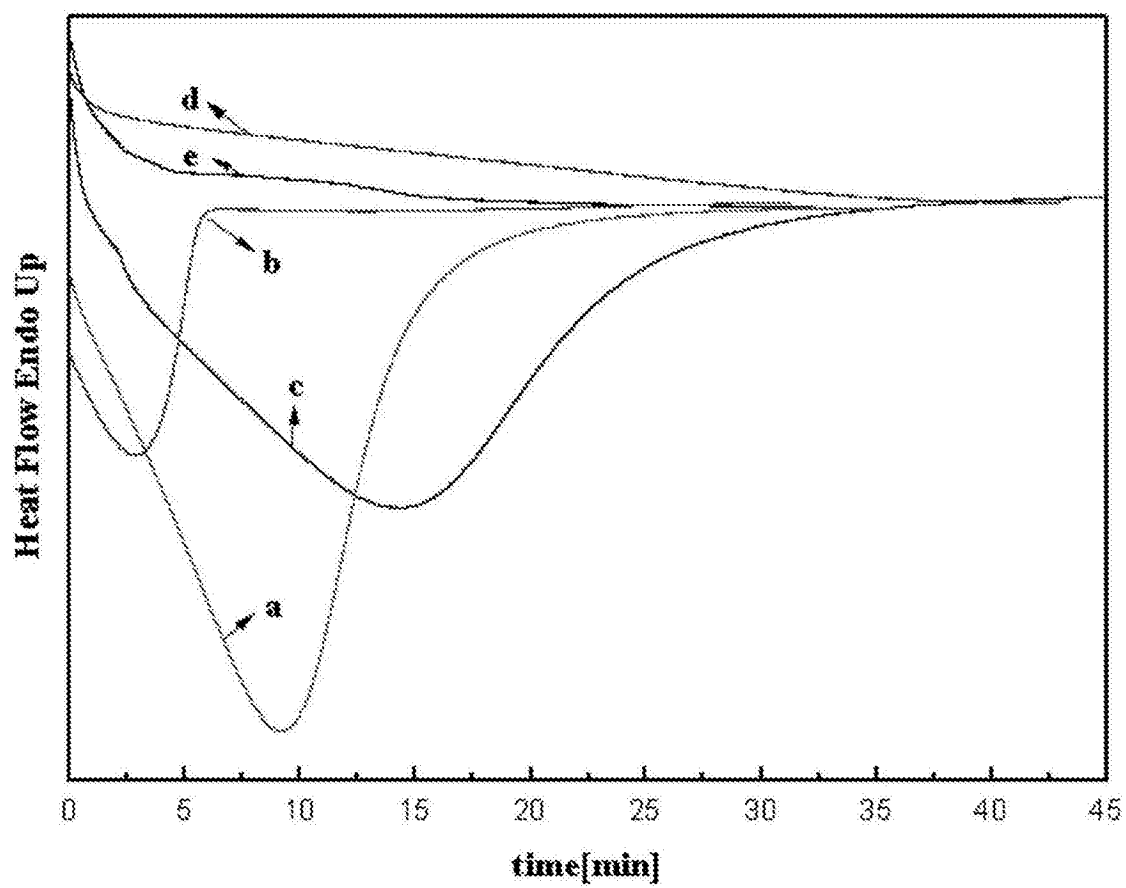


图8