

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910193012. X

[51] Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 63/02 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

C08G 12/38 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08F 283/10 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 101671474A

[22] 申请日 2009. 10. 10

[21] 申请号 200910193012. X

[71] 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路
135 号

[72] 发明人 孟令明 容敏智 章明秋

[74] 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司

代理人 陈 卫

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种含有单组分液态反应性修复剂的室温自
修复型聚合物材料

[57] 摘要

本发明涉及自修复聚合物材料技术领域，公开了一种含有单组分液态反应性修复剂的室温自修复型聚合物材料，它由以下组分和重量份数组成：聚合物基体 80 ~ 100 份，含有单组分液态反应性修复剂的微胶囊 1 ~ 20 份，本发明的自修复型聚合物材料中，修复剂可通过氢键和化学键修复微裂纹，此外，该材料具有制备简单、修复能力高、修复时间短、修复能力可长期保持等特点，可广泛应用于电子封装、机械、交通运输等领域的零部件自修复，从而延长聚合物材料的使用寿命和使用稳定性。

1. 一种含有单组分液态反应性修复剂的室温自修复型聚合物材料，由以下重量份数的组分组成：

聚合物基体 80~100 份，

含有液态反应性修复剂的微胶囊 1~20 份。

2. 如权利要求 1 所述的室温自修复型聚合物材料，其特征在于所述聚合物基体为环氧树脂。

3. 如权利要求 1 所述的室温自修复型聚合物材料，其特征在于所述环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油醚型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂或双酚 F 型环氧树脂中的一种或几种的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的室温自修复型聚合物材料，其特征在于所述含有液态反应性修复剂的微胶囊具有直径为 50~300 μm 的“芯-壳”型微胶囊结构，芯材为含反应性官能团的单组分液态修复剂，囊壁为甲醛和三聚氰胺的组合物。

5. 如权利要求 4 所述的室温自修复型聚合物材料，其特征在于所述含反应性官能团的单组分液态修复剂为含有双官能团且能与聚合物基体发生氢键作用或化学反应的有机化合物。

6. 如权利要求 4 所述的室温自修复型聚合物材料，其特征在于所述含反应性官能团的单组分液态修复剂为甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、丁氧基甲基环氧乙烷、环氧丙基苯基醚、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸

异丁酯、丙烯腈或邻苯二甲酸二烯丙酯。

7. 如权利要求 2 所述的室温自修复型聚合物材料，其特征在于所述基体环氧树脂中含有固化剂，固化剂的用量是与基体环氧树脂化学计量比等当量或过当量。

8. 如权利要求 7 所述的室温自修复型聚合物材料，其特征在于所述固化剂为低温、中温固化剂中的一种或几种的混合物。

9. 如权利要求 8 所述的室温自修复型聚合物材料，其特征在于所述固化剂为脂肪族、芳香族胺、硫醇或酸酐固化剂。

一种含有单组分液态反应性修复剂的室温自修复型聚合物材料

技术领域

本发明涉及一种含有单组分液态反应性修复剂的室温自修复型聚合物材料。

背景技术

聚合物材料在建筑、机械、微电子、交通运输等行业均得到了广泛应用。在重复热、力载荷作用下，聚合物材料易于在其基体内部产生微裂纹，裂纹扩展并聚集将导致聚合物材料基体破坏或层间开裂，致使材料结构的完整性严重损失。这些微损伤常发生于材料结构内部深处，难于探测和修复。因此，裂纹的早期修复，特别是自愈合，对于延长聚合物材料的使用寿命、提高聚合物材料的使用稳定性具有重要意义。

近年来，为赋予聚合物材料自修复能力，人们发展了多种方法，其中研究较多的主要有以下两类：本征自修复型和外加修复剂型。前者多利用聚合物分子本身的热可逆性来修复材料内部的裂纹，不需要添加修复剂，但不能在室温或低于室温进行自动修复。后者需要加入装载有液态修复剂的容器（如微胶囊或空心玻璃纤维）及其相应的催化剂，当材料中萌发的裂纹穿过修复剂容器时，修复剂释放并流入裂纹与催化剂接触，通过化学反应而粘接裂纹。然而，该技术仍存在一些问题，如催化剂在基体中的分散性，催化剂本身的活性等，这些因

素导致修复效率的降低。针对以上问题，本发明提出了一种含单一具有反应性的液体修复剂的自修复体系，不需要另加催化剂即可实现环氧基聚合物材料的自修复。

发明内容

本发明的目的是针对现有技术的缺陷，提供一种含有单组分液态反应性修复剂的室温自修复型聚合物材料。

一种含单组分液态反应性修复剂的室温自修复型聚合物材料，由以下重量份数的组分组成：

聚合物基体	80~100 份，
含有液态反应性修复剂的微胶囊	1~20 份。

在上述自修复型聚合物材料中，所述聚合物基体为环氧树脂。其中，环氧类树脂可以是双酚 A 型环氧树脂 EPON 828、E-54、E-56D、E-52D、E-51、E-53D、E-48D；缩水甘油酯型环氧树脂 672、731、711、712、CY-183、NAG；缩水甘油醚型环氧树脂 669、664-2、664-3、668、663、696、662、636、501；间苯二酚型环氧树脂 680、J-80 或双酚 F 型环氧树脂 6458、6445、CYDF-170、CYDF-180。

在上述自修复型聚合物材料中，所述基体环氧树脂中含有固化剂，固化剂的用量是与基体环氧树脂化学计量比等当量或过当量。所述固化剂为低温、中温固化剂中的一种或几种的混合物，所述固化剂为脂肪族、芳香族胺、硫醇或酸酐固化剂。固化后的环氧树脂中含有伯胺、仲胺、叔胺、巯基、羟基、羰基、酯基、醚键、羧基、酸酐等

活性官能团，优选乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、间苯二甲胺， β -羟乙基乙二胺，戊四醇四（巯基丙酸酯），三羟甲基丙烷三（巯基丙酸酯），四氢邻苯二甲酸酐，六氢邻苯二甲酸酐，N,N-二甲基卞胺，二甲基苯胺中的一种或几种的混合物。

在上述自修复型聚合物材料中，所述含有液态反应性修复剂的胶囊具有直径为 50~300 μm 的“芯-壳”型微胶囊结构，芯材为单组分液态反应性修复剂，囊壁为三聚氰胺和甲醛的组合物，囊壁的聚合方法为原位聚合法。

在上述的含液态反应性修复剂的微胶囊中，所述囊芯—单组分液态反应性修复剂为含有双官能团能与聚合物基体发生氢键作用或化学反应的有机化合物，如甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、丁氧基甲基环氧乙烷、环氧丙基苯基醚、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯腈、邻苯二甲酸二烯丙酯等。

对于环氧树脂以等当量的固化剂固化得到的聚合物材料，当在外力作用下产生微裂纹时，基体中预埋的含液态反应性修复剂的微胶囊破裂，修复剂流出覆盖整个断裂面，溶胀环氧基体，促进修复剂与断裂面上的羟基、叔胺、羰基、酯基、醚键等活性官能团形成氢键，从而修复裂纹，恢复聚合物材料的力学性能和完整性。

对于环氧树脂以过量的固化剂固化后得到的聚合物材料，过量的固化剂以伯胺、仲胺、叔胺、巯基、羟基、羧基、酯基、酸酐等活性基团的形式均匀且稳定地存在于环氧树脂基体中。当裂纹穿过基体中

预埋的含液态反应性修复剂的微胶囊时，所释放的修复剂流至断裂面，溶胀环氧基体，并与基体中残留的活性基团接触，引发修复剂的化学反应，从而修复裂纹，恢复聚合物材料的力学性能和完整性。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明的室温自修复型聚合物材料以含有液态反应性修复剂的微胶囊与含活性基团固化剂的环氧树脂所构成，具有以下特点：(1) 修复剂具有良好的化学稳定性，保证了自修复体系长久的有效性；(2) 单一组分修复剂微胶囊的使用，简化了常用的双胶囊体系，有利于推广应用。

具体实施方式

实施例 1

(1) 含有液态甲基丙烯酸缩水甘油酯的微胶囊的制备：(1) 将壁材三聚氰胺 22.74 重量份、甲醛 48.6 重量份加入到 60 重量份的水中，升温至 65~70℃，反应 30min，生成囊壁预聚物，在机械搅拌下加入含十二烷基苯磺酸钠 0.812 重量份，聚乙烯醇 0.168 重量份的水 300 重量份，芯材甲基丙烯酸缩水甘油酯 78.6 重量份，乳化 30min，得到水包油乳液。

(2) 将步骤 (1) 所得水包油乳液升温至 65~70℃，调节反应溶液的 pH 值至 4.1，反应 3 小时后，得到微胶囊产物，微胶囊的直径在 50—300 μm ，壁厚 2 μm ，囊芯含量在 80 重量百分比以上。

实施例 2

称取 10 重量份按实施例 1 制备的甲基丙烯酸缩水甘油酯微胶囊加入到环氧树脂 EPON 828 (100 重量份) 中, 50℃下充分搅拌, 使微胶囊与基体环氧树脂充分混合, 然后加入基体固化剂二乙烯三胺 (12 重量份), 混合均匀后抽真空排除混合物中的空气, 倒入硅胶模具中先室温固化 24 小时, 然后在 40℃下后固化 24 小时, 制备得到自修复环氧基聚合物材料。

采用锥形双悬臂梁 (TDCB) 试样进行断裂试验并评价材料的修复效率: TDCB 试样经万能材料试验机完全拉伸至破坏, 然后小心对齐样品断裂面, 并将其在修复夹具中夹好, 迅速放入 25℃的恒温烘箱中一定时间, 取出再次进行测试, 修复效率为修复后与修复前的断裂韧性之比, 结果见表 1。

实施例 3

称取 10 重量份按实施例 1 制备的甲基丙烯酸缩水甘油酯微胶囊加入到环氧树脂 EPON 828 (100 重量份) 中, 45~50℃下充分搅拌, 使微胶囊与基体环氧树脂充分混合, 然后加入基体固化剂二乙烯三胺 (20 重量份), 混合均匀后抽真空排除混合物中的空气, 倒入硅胶模具中先室温固化 24 小时, 然后在 40℃下后固化 24 小时, 制备得到自修复环氧基聚合物材料。

评价方法同实施例 2, 结果见表 1。

比较例 1

称取 100 重量份环氧树脂 EPON 828，加入 12 重量份二乙烯三胺快速混合、脱气后，倒入硅胶模具中先室温固化 24 小时，然后在 40℃下后固化 24 小时。

评价方法同实施例 2，结果见表 1。

比较例 2

称取 100 重量份环氧树脂 EPON 828，加入 20 重量份二乙烯三胺快速混合、脱气后，倒入硅胶模具中先室温固化 24 小时，然后在 40℃下后固化 24 小时。

评价方法同实施例 2，结果见表 1。

表 1 室温（25℃）自修复型聚合物材料的修复效率

材料	72 小时修复效率（%）
实施例 2	74.2
实施例 3	97.5
比较例 1	0
比较例 2	0