

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 11 日 (11.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/114049 A1

(51) 国际专利分类号:
C08F 120/54 (2006.01) *C08F 220/56* (2006.01)
C08F 120/56 (2006.01) *C08F 220/54* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/108315

(22) 国际申请日: 2019 年 9 月 26 日 (26.09.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811465819.X 2018 年 12 月 3 日 (03.12.2018) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510641 (CN)。

(72) 发明人: 何明辉 (HE, Minghui); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510641 (CN)。李仁爱 (LI, Renai); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510641 (CN)。陈广学 (CHEN, Guangxue); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510641 (CN)。张凯丽 (ZHANG, Kaili); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510641 (CN)。田君飞 (TIAN, Junfei); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510641 (CN)。

(74) 代理人: 广州正明知识产权代理事务所 (普通合伙) (GUANGZHOU ZHENGMING INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国广东省广州市黄埔区科学大道 48 号 E 栋 811 房, Guangdong 510000 (CN)。

(54) **Title:** POLYMERIZABLE DEEP EUTECTIC SOLVENT FOR SELF-REPAIRING MATERIALS, ELECTRICALLY CONDUCTIVE ELASTOMER, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 自修复材料用可聚合低共熔溶剂、导电弹性体及制备方法

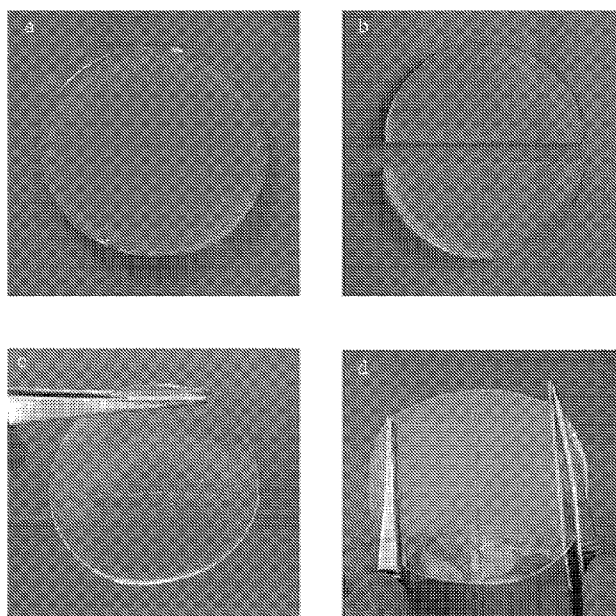


图 2

(57) **Abstract:** Disclosed are a polymerizable deep eutectic solvent for self-repairing materials, an electrically conductive elastomer, and a preparation method thereof. The polymerizable deep eutectic solvent is obtained by reacting a hydrogen bond receptor with a hydrogen bond donor at 60 ° C to 100 ° C, the hydrogen bond donor comprising a double bond-containing carboxylic monomer and an acrylamide monomer, the hydrogen bond donor and the hydrogen bond receptor being in a molar ratio not lower than 1:1, and the



WO 2020/114049 A1

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

acrylamide monomer and the double bond-containing carboxylic monomer being in a molar ratio not lower than 1:1. The electrically conductive elastomer is self-repairing and comprises the polymerizable deep eutectic solvent, a cross-linking agent and an initiating agent. A self-repairing electrically conductive elastomer prepared using the deep eutectic solvent has a transparent appearance, good electrical conductivity, excellent self-repairing performance at -30 ° C to 60 ° C, and good environmental stability. The preparation process does not require the addition of an electrically conductive nanomaterial.

(57) 摘要: 本发明公开了一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂、导电弹性体及其制备方法, 所述可聚合低共熔溶剂由氢键受体与氢键供体于 60~100 °C 反应得到, 所述氢键供体包括含双键的羧酸类单体和丙烯酰胺类单体, 所述氢键供体与氢键受体的摩尔比不小于 1:1, 且所述丙烯酰胺类单体与含双键的羧酸类单体摩尔比不小于 1:1, 自修复导电弹性体包括可聚合低共熔溶剂、交联剂和引发剂。利用所述低共熔溶剂制备出的自修复导电弹性体外观透明、导电性好、自修复性能在 -30 °C~60 °C 均优异且环境稳定性好, 且制备过程中无需添加导电纳米材料。

自修复材料用可聚合低共熔溶剂、导电弹性体及制备方法

技术领域

本发明涉及离子液体领域，具体地，本发明涉及一种自修复材料用可聚合
5 低共熔溶剂、导电弹性体及其制备方法。

背景技术

低共熔溶剂是离子液体的一个子集，在继承离子液体低蒸气压、非水生物
相容性、不燃性、化学稳定性、高溶解能力等优点的基础上，还具有成本低、
低毒、制备过程 100% 的原子利用率和环境友好性等特点，并有望在将来替代离
10 子液体。目前低共熔溶剂主要应用在如捕捉二氧化碳、溶解金属氧化物、溶解
药物和提纯、催化剂、电沉积、材料制备和处理生物高分子等方面。但目前的
研究对于可聚合低共熔溶剂在聚合物的制备方面报道相对较少，目前尚无报道
可聚合低共熔溶剂可用于直接制备自修复弹性体。

高透明、可拉伸、导电、快速自修复弹性体材料具有很强的可塑性，尤其
15 在导电电极、制动器、传感器、扬声器和柔性显示薄膜等领域具有非常大的应
用空间。近年来，可弯曲拉伸的柔性电子产品的快速发展对于透明、可拉伸、
导电、快速自修复弹性体的透明度、柔韧性、拉伸性能、导电性和在各种环境
下的自修复性能提出了更高的要求。目前报道的自修复导电材料制备一般采用
纳米导电颗粒（如聚吡咯、PEDOT: PSS、石墨烯、纳米碳管等）复合柔性聚合
20 物（如聚氨酯（PU）、聚二甲基硅氧烷等（PDMS）等）的方法，但该方法存在
较大的缺陷，一是制备过程纳米导电颗粒的加入使得自修复材料透明度大大降
低，限制了自修复材料的使用；二是目前绝大部分的研究集中在自修复导电水
凝胶的探索上，而对不含水分的离子凝胶弹性体涉及极少，而众所周知，水凝
胶的机械性能差，且在自然环境中无法保持其自身水分导致性能下降；三是目
25 前自修复材料的制备过程复杂，大都涉及有机溶剂的使用，且成本高，对自修
复材料的发展起到了一定的限制作用。因此需要探索一种新型的自修复材料，
既可以保证高的透光性、导电性、高拉伸性能和快速的自修复性能，又能实现

较低的成本和较好的环境稳定性。

发明内容

基于此，本发明在于克服现有技术的缺陷，提供一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂。

5 本发明的另一目的在于提供一种自修复导电弹性体。本发明制备出的自修复导电弹性体具有高的透光性、导电性、高拉伸性能和快速的自修复性能，且其自修复能力在 $-30^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 均优异。

本发明的另一目的在于提供所述自修复导电弹性体的制备方法。

其技术方案如下：

10 一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，由氢键受体与氢键供体于 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 反应得到，所述氢键供体包括含双键的羧酸类单体和丙烯酰胺类单体，所述氢键供体与氢键受体的摩尔比不小于 1:1，且所述丙烯酰胺类单体与含双键的羧酸类单体摩尔比不小于 1:1。

15 发明人通过实验发现，当氢键供体为含双键的羧酸类单体和丙烯酰胺类单体且所述氢键供体与氢键受体的摩尔比不小于 1:1、所述丙烯酰胺类单体与含双键的羧酸类单体摩尔比不小于 1:1 时，由氢键受体和氢键供体制备得到的可聚合低共熔溶剂能够用于制备具有自修复功能的材料，其可以在引发剂作用下固化得到透明的弹性体，该弹性体具有自修复功能。本发明中丙烯酰胺类单体、含双键的羧酸类单体与氢键受体的摩尔比对是否能形成可用于制备自修复材料的
20 可聚合低共熔溶剂至关重要，氢键供体或者氢键受体的用量若不合适，则难以形成低共熔溶剂，丙烯酰胺、含双键的羧酸类单体的比例若不合适，则没有自修复功能。

在其中一个实施例中，所述氢键受体与含双键的羧酸类单体和丙烯酰胺类单体的摩尔比 2:1:1 $\sim$ 2:1:5。

25 在其中一个实施例中，所述含双键的羧酸类单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、乌头酸中的一种或多种。

在其中一个实施例中，所述含双键的羧酸类单体为丙烯酸或马来酸。

在其中一个实施例中，所述丙烯酰胺类单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、

双丙酮丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺。

在其中一个实施例中，所述丙烯酰胺类单体为丙烯酰胺。

在其中一个实施例中，所述氢键受体为氯化胆碱、无水甜菜碱、一水甜菜碱、氯化铵、甲基三苯基溴化磷、苄基三苯基氯化磷、N,N-二乙基乙醇氯化铵等中的一种或多种。

一种自修复导电弹性体，包括：所述自修复材料用可聚合低共熔溶剂、交联剂和引发剂，所述交联剂与氢键供体的摩尔比为 0.5:100~5:100；所述引发剂用量为可聚合低共熔溶剂和交联剂总质量的 0.5%~5%，所述交联剂为多官能度丙烯酸酯单体或树脂。

利用所述低共熔溶剂与交联剂混合可制备自修复导电弹性体，且制备过程中无需添加导电纳米材料，适量交联剂的加入能够进一步提高自修复导电弹性体的柔韧性，所得自修复导电弹性体外观透明、导电性好、自修复性能优异且环境稳定性好。

在其中一个实施例中，所述交联剂为二缩三丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯等中的一种或多种。

在其中一个实施例中，所述引发剂为热引发剂或光引发剂。

在其中一个实施例中，所述光引发剂为苯偶姻及衍生物光引发剂、苯偶酰类光引发剂、烷基苯酮类光引发剂、酰基磷氧化物光引发剂中的一种或多种。具体的，所述苯偶姻及衍生物光引发剂可以为安息香、安息香双甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香丁醚等。所述苯偶酰类引发剂可以为二苯基乙酮、 α,α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮等。所述烷基苯酮类可以为 α,α -二乙氧基苯乙酮、 α -羟烷基苯酮、 α -胺烷基苯酮等。所述酰基磷氧化物可以为芳酰基膦氧化物、双苯甲酰基苯基氧化膦等。更具体的，所述光引发剂可以为 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮)、184 (1-羟基环己基苯基甲酮)、TPO-L (2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯)、819DW(苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦)、2959 (2-羟基-4'-(2-

羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮)中的一种或多种。

所述热引发剂为有机过氧化物引发剂或偶氮类引发剂。具体的,所述有机过氧化物引发剂为过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化二叔丁基、过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁基酯中的一种或多种。所述偶氮类引发剂为偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈。

所述的自修复导电弹性体的制备方法,包括如下步骤:

S1、制备可聚合低共熔溶剂:将氢键受体和氢键供体于60~100℃下反应3~5h得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂;

10 S2、制备导电弹性体预聚物混合溶液:将交联剂、引发剂与上述可聚合低共熔溶剂混合均匀,搅拌1~3h得到导电弹性体预聚物混合溶液;

S3、制备自修复导电弹性体:将步骤S2所述导电弹性体预聚物混合溶液倒入器皿中,并在紫外光照射下固化或进行热固化,得到自修复导电弹性体。

在其中一个实施例中,所述紫外光的固化能量为2Kw。

15 在其中一个实施例中,所述紫外光的固化时间为5min-30min。

本发明的有益效果在于:本发明通过对氢键供体进行探究和筛选,发现当选用含双键的羧酸类单体和丙烯酰胺类单体作为氢键供体,并与氢键受体按照特定比例搭配时,可得到能够用于制备自修复材料的可聚合低共熔溶剂;将可聚合低共熔溶剂与交联剂和引发剂按特定比例混合,能够得到具有自修复功能的导电弹性体,所得导电弹性体具有高的透光性、较好的导电性、拉伸性、柔韧性以及优异的自修复性能,在-30℃~60℃均具有优异自修复能力,且自修复导电弹性体环境稳定性好,制备方法简单,污染小,成本低。

20

附图说明

图1为实施例15自修复导电弹性体放置于校徽图纸片上的比对图。

25 图2为实施例15自修复导电弹性体自修复能力测试图。

图3为实施例15自修复导电弹性体导电性能测试图。

图4为实施例15-19自修复导电弹性体应力-应变曲线图。

图5为实施例15自修复导电弹性体差示扫描量热分析图。

图 6 为实施例 15 自修复导电弹性体冷冻 7 天后的外观图。

图 7 为实施例 15 自修复导电弹性体冷冻前和冷冻后应力-应变曲线图。

具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及具体实施方式，对本发明进行进一步的详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用以解释本发明，并不限定本发明的保护范围。

实施例 1

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

经差示扫描量热分析测得所述可聚合低共熔溶剂的玻璃化转变温度为 -104.2℃。

实施例 2

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 3.6g 氢键供体丙烯酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

实施例 3

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 4.3g 氢键供体甲基丙烯酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

实施例 4

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 6.5g 氢键供体柠康酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

实施例 5

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 8.7g 氢键供体乌头酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

实施例 6

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 4.25g 氢键供体甲基丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

5 实施例 7

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 8.45g 氢键供体双丙酮丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

实施例 8

10 一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 5.65g 氢键供体 N-异丙基丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

实施例 9

15 一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 5.75g 氢键供体 N-羟乙基丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

实施例 10

20 一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 4.95g 氢键供体 N,N-二甲基丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

实施例 11

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 25.7g 氢键受体甲基三苯基溴化磷和 5.8035g 氢键供体马来酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

25 实施例 12

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 5.35g 氢键受体氯化铵和 5.8035g 氢键供体马来酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

实施例 13

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 7.108g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

5 实施例 14

一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其制备过程如下：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 17.77g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

往实施例 1-10、实施例 12、实施例 13 所制得的低共熔溶剂中加入 0.25g 的
10 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮，搅拌 2h，混合均匀，然后倒入聚四氟乙烯培养皿（半径 3cm）中，并在紫外光（2Kw）下固化 5min，得到外观透明的弹性体。往实施例 11、实施例 14 所制得的低共熔溶剂中加入 0.35g 的 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮，搅拌 2h，混合均匀，然后倒入聚四氟乙烯培养皿（半径 3cm）中，并在紫外光（2Kw）下固化 5min，得到外观透明的弹性体。

15 用刀片切割上述制得的弹性体，将其切成两块，然后再将两块弹性体拼凑在一起，再取出观察弹性体。结果发现，实施例 1-14 所制备的低共熔溶剂在引发剂和紫外光辐照下制备得到的弹性体在切割后弹性体立马又粘连在一起了，连接处有裂痕，但两块弹性体不分离。由此可见，本实施 1-14 所述的可聚合低共熔溶剂固化后具有快速的自修复能力，可用于制备自修复材料。

20 实施例 15

一种自修复导电弹性体，制备过程如下：

S1、制备可聚合低共熔溶剂：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃ 下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

25 S2、制备导电弹性体预聚物混合溶液：将 0.17g 的聚乙二醇二丙烯酸酯、0.23g 的 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮与上述低共熔溶剂混合均匀，搅拌反应 2h 得到透明导电弹性体预聚物混合溶液。

S3、制备自修复导电弹性体：取 4.83g 步骤 S2 所述透明导电弹性体预聚物混合

溶液倒入聚四氟乙烯培养皿（半径 3cm）中，并在紫外光（2Kw）下固化 5min，得到透明自修复导电弹性体。

实施例 16

一种自修复导电弹性体，制备过程如下：

- 5 S1、制备可聚合低共熔溶剂：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

- 10 S2、制备导电弹性体预聚物混合溶液：将 0.34g 的聚乙二醇二丙烯酸酯、0.24g 的 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮与上述低共熔溶剂混合均匀，搅拌反应 2h 得到透明导电弹性体预聚物混合溶液。

S3、制备自修复导电弹性体：取 4.83g 步骤 S2 所述透明导电弹性体预聚物混合溶液倒入聚四氟乙烯培养皿（半径 3cm）中，并在紫外光（2Kw）下固化 5min，得到自修复导电弹性体。

实施例 17

- 15 一种自修复导电弹性体，制备过程如下：

S1、制备可聚合低共熔溶剂：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

- 20 S2、制备导电弹性体预聚物混合溶液：将 0.51g 的聚乙二醇二丙烯酸酯、0.24g 的 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮与上述低共熔溶剂混合均匀，搅拌反应 2h 得到透明导电弹性体预聚物混合溶液。

S3、制备自修复导电弹性体：取 4.83g 步骤 S2 所述透明导电弹性体预聚物混合溶液倒入聚四氟乙烯培养皿（半径 3cm）中，并在紫外光（2Kw）下固化 5min，得到透明自修复导电弹性体。

- 25 **实施例 18**

一种自修复导电弹性体，制备过程如下：

S1、制备可聚合低共熔溶剂：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚

合低共熔溶剂。

S2、制备导电弹性体预聚物混合溶液：将 0.68g 的聚乙二醇二丙烯酸酯、0.24g 的 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮与所述低共熔溶剂混合均匀，搅拌反应 2h 得到透明导电弹性体预聚物混合溶液。

- 5 S3、制备自修复导电弹性体：取 4.83g 步骤 S2 所述透明导电弹性体预聚物混合溶液倒入聚四氟乙烯培养皿（半径 3cm）中，并在紫外光（2Kw）下固化 5min，得到透明自修复导电弹性体。

实施例 19

一种自修复导电弹性体，制备过程如下：

- 10 S1、制备可聚合低共熔溶剂：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 7.108g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

- 15 S2、制备导电弹性体预聚物混合溶液：将 0.17g 的聚乙二醇二丙烯酸酯、0.27g 的 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮与所述低共熔溶剂混合均匀，搅拌反应 2h 得到透明导电弹性体预聚物混合溶液。

S3、制备自修复导电弹性体：取 4.83g 步骤 S2 所述透明导电弹性体预聚物混合溶液倒入聚四氟乙烯培养皿（半径 3cm）中，并在紫外光（2Kw）下固化 5min，得到透明自修复导电弹性体。

实施例 20

- 20 一种自修复导电弹性体，制备过程如下：

S1、制备可聚合低共熔溶剂：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

- 25 S2、制备导电弹性体预聚物混合溶液：将 0.21g 的新戊二醇二丙烯酸酯、0.23g 的 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮与所述低共熔溶剂混合均匀，搅拌反应 2h 得到透明导电弹性体预聚物混合溶液。

S3、制备自修复导电弹性体：取 4.83g 步骤 S2 所述透明导电弹性体预聚物混合溶液倒入聚四氟乙烯培养皿（半径 3cm）中，并在紫外光（2Kw）下固化 5min，

得到透明自修复导电弹性体。

实施例 21

一种自修复导电弹性体，制备过程如下：

S1、制备可聚合低共熔溶剂：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

S2、制备导电弹性体预聚物混合溶液：将 1.2g 的二丙二醇二丙烯酸酯、0.74g 的 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮与上述低共熔溶剂混合均匀，搅拌反应 2h 得到透明导电弹性体预聚物混合溶液。

S3、制备自修复导电弹性体：取 4.83g 步骤 S2 所述透明导电弹性体预聚物混合溶液倒入聚四氟乙烯培养皿（半径 3cm）中，并在紫外光（2Kw）下固化 5min，得到透明自修复导电弹性体。

实施例 22

一种自修复导电弹性体，制备过程如下：

S1、制备可聚合低共熔溶剂：将 13.96g 氢键受体氯化胆碱和 5.8035g 氢键供体马来酸和 3.554g 氢键供体丙烯酰胺于 60℃下搅拌反应 4h 得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂。

S2、制备导电弹性体预聚物混合溶液：将 0.17g 的聚乙二醇二丙烯酸酯、1.15g 的 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮与上述低共熔溶剂混合均匀，搅拌反应 2h 得到透明导电弹性体预聚物混合溶液。

S3、制备自修复导电弹性体：取 4.83g 步骤 S2 所述透明导电弹性体预聚物混合溶液倒入聚四氟乙烯培养皿（半径 3cm）中，并在紫外光（2Kw）下固化 5min，得到透明自修复导电弹性体。

本发明中，实施例 15-22 均能够制备得到透明的圆形弹性体（外观透明，具有弹性），将其放在学校校徽（华南理工大学）图纸片上，可清晰地看到校徽图案，圆形弹性体透明度极高，图 1 为使用实施例 15 所制备的自修复导电弹性体放置于校徽图纸片上的比对图。

用刀片对实施例 15-22 制备得到的自修复导电弹性体进行切割，切成 2 块，

然后再将切割后的 2 块自修复导电弹性体拼凑在一起，实验结果显示，拼凑在一起的 2 块自修复导电弹性体立马会自行粘合在一起，静置一段时间后对其进行拉伸时，也不会断，静置 48h 后，力学性能与原材料相当。图 2 为实施例 15 自修复导电弹性体自修复能力测试图，图 2a 为实施例 15 制备的自修复导电弹性体；图 2b 为对该自修复导电弹性体切割所得到的 2 块分开的自修复导电弹性体；图 2c 为 2 块分开的自修复导电弹性体拼凑在一起后，然后立马用镊子夹住其中一块自修复导电弹性体，并使另一块悬空时的自修复导电弹性体的状态；图 2d 为将 2 块拼凑的自修复导电弹性体静置 48h 后用两个镊子分别夹住自修复导电弹性体两侧并拉扯时的自修复导电弹性体的状态。

将实施例 15-22 制备得到的自修复导电弹性体切成长条状，两端与导线相连，导线上安装小型电灯泡，通电，灯泡发光，表明本发明制备的自修复导电弹性体具有导电性能，拉伸长条状自修复导电弹性体，灯泡的亮度会有稍许变暗，但仍然发光，回弹后灯泡亮度又变亮，表明本发明所述的自修复导电弹性体能够实现柔性拉伸，且拉伸过程中仍具有导电性。图 3 为实施例 15 自修复导电弹性体导电性能测试图。

对实施例 15-19 制备得到的自修复导电弹性体进行应力-应变测试，应力-应变曲线见图 4。从图 4 可知，本发明所制备的自修复导电弹性体为具有较好回弹性的弹性体。

对实施例 15 所述的自修复导电弹性体进行差示扫描量热分析，曲线图见图 5，从图 5 可知，实施例所得的自修复导电弹性体的玻璃化转变温度为 -98.6°C ，由此可知，本发明所述的自修复导电弹性体在很低的温度下都可以保持高弹态，分子链可以宽温度范围下运动，可以在低温下自修复。

为进一步考察本发明所述的自修复导电弹性体在低温下的修复能力，将按实施例 15 所述方法制备得到的自修复导电弹性体切成两块，然后将切断的 2 块自修复导电弹性体拼凑在一起后放入温度为 $-25^{\circ}\text{C} \sim -23^{\circ}\text{C}$ 冰箱冰冻层中冰冻 7 天，7 天后取出，切断的两块自修复导电弹性体又粘合在了一起，且裂缝处不是很明显，如图 6 所示。对该自修复导电弹性体进行应力-应变测试，如图 7 所示，经测发现，冷冻处理 7 天后的自修复导电弹性体的应力-应变曲线图与原自修复

导电弹性体的应力-应变曲线图大体相同，表明本发明制备的自修复导电弹性体在极低温度下仍具有较好的自修复能力，且自修复后力学性能与原材料相当。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，发明专利的保护范围应以所附权利要求要求为准。

权 利 要 求 书

1、一种自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其特征在于，由氢键受体与氢键供体于 60~100℃反应得到，所述氢键供体包括含双键的羧酸类单体和丙烯酰胺类单体，所述氢键供体与氢键受体的摩尔比不小于 1:1，且所述丙烯酰胺类单体与含双键的羧酸类单体摩尔比不小于 1:1。

5 2、根据权利要求 1 所述的自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其特征在于，所述氢键受体与含双键的羧酸类单体和丙烯酰胺类单体的摩尔比 2:1:1~2:1:5。

3、根据权利要求 1 所述的自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其特征在于，所述含双键的羧酸类单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、乌头酸中的一种或多种。

10 4、根据权利要求 3 所述的自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其特征在于，所述含双键的羧酸类单体为丙烯酸或马来酸。

5、根据权利要求 1 所述的自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其特征在于，所述丙烯酰胺类单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺。

15 6、根据权利要求 5 所述的自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其特征在于，所述丙烯酰胺类单体为丙烯酰胺。

7、根据权利要求 1 所述的自修复材料用可聚合低共熔溶剂，其特征在于，所述氢键受体为氯化胆碱、无水甜菜碱、一水甜菜碱、氯化铵、甲基三苯基溴化磷、苄基三苯基氯化磷、N,N-二乙基乙醇氯化铵等中的一种或多种。

20 8、一种自修复导电弹性体，其特征在于，包括：所述自修复材料用可聚合低共熔溶剂、交联剂和引发剂，所述交联剂与氢键供体的摩尔比为 0.5:100~5:100；所述引发剂用量为可聚合低共熔溶剂和交联剂总质量的 0.5%~5%，所述交联剂为多官能度丙烯酸酯单体或树脂。

9、根据权利要求 8 所述的自修复导电弹性体，其特征在于，所述引发剂为
25 热引发剂或光引发剂。

10、权利要求 8 或 9 所述的自修复导电弹性体的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1、制备可聚合低共熔溶剂：将氢键受体和氢键供体于 60~100℃下反应 3~5h

得到澄清透明的可聚合低共熔溶剂；

S2、制备导电弹性体预聚物混合溶液：将交联剂、引发剂与所述可聚合低共熔溶剂混合均匀，搅拌 1~3h 得到导电弹性体预聚物混合溶液；

5 S3、制备自修复导电弹性体：将步骤 S2 所述导电弹性体预聚物混合溶液倒入器皿中，并在紫外光照射下固化或进行热固化，得到自修复导电弹性体。

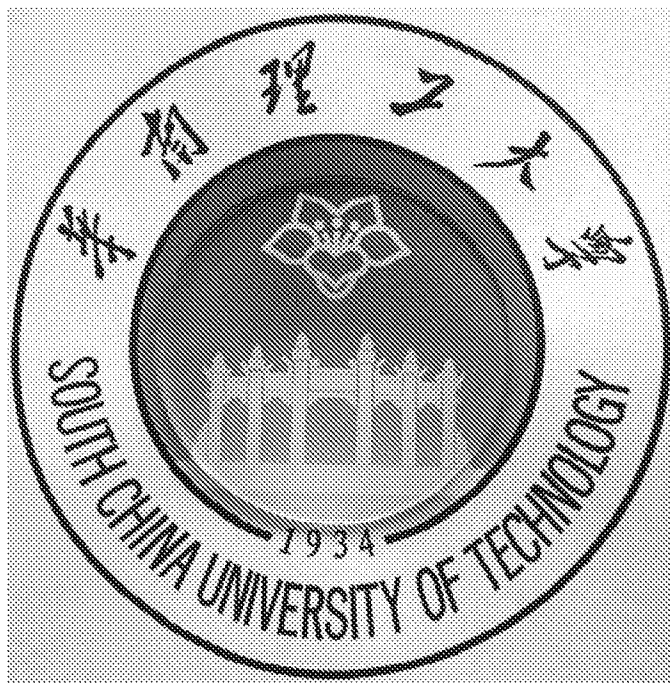


图 1

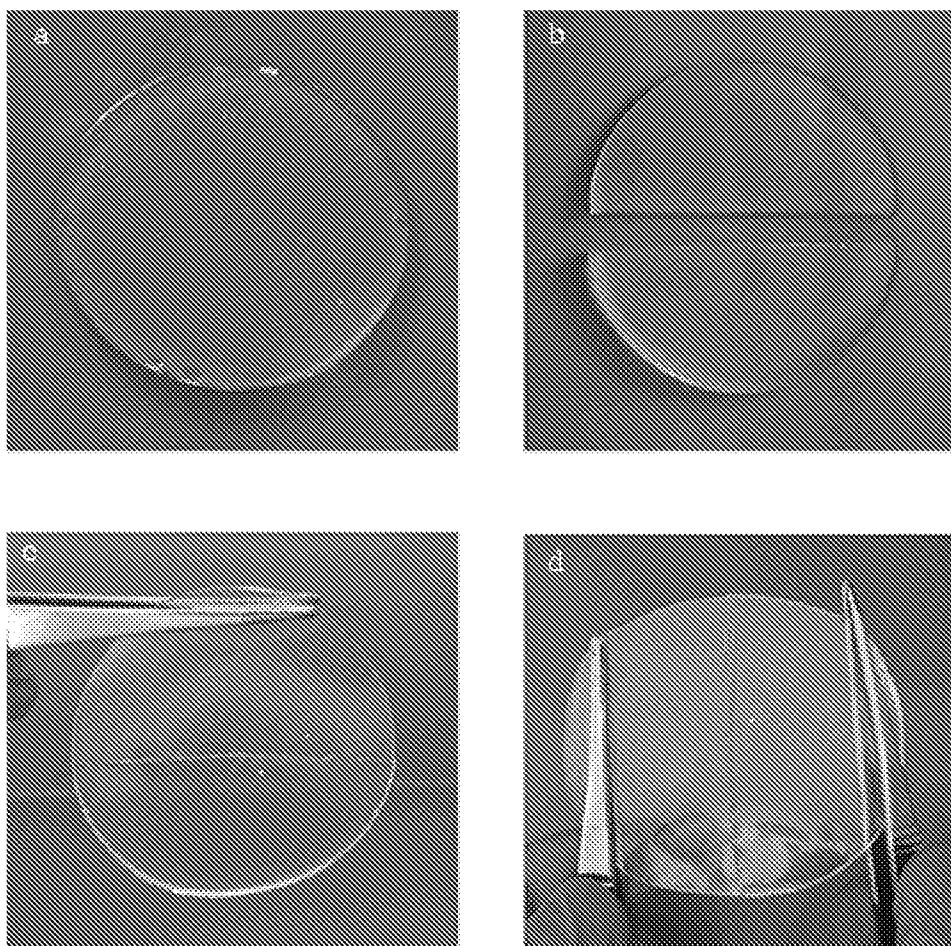


图 2

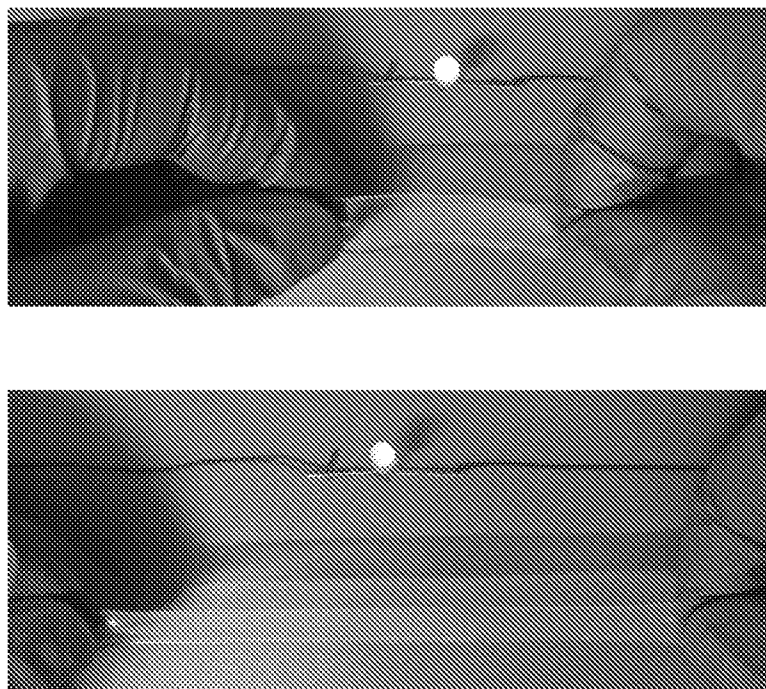


图 3

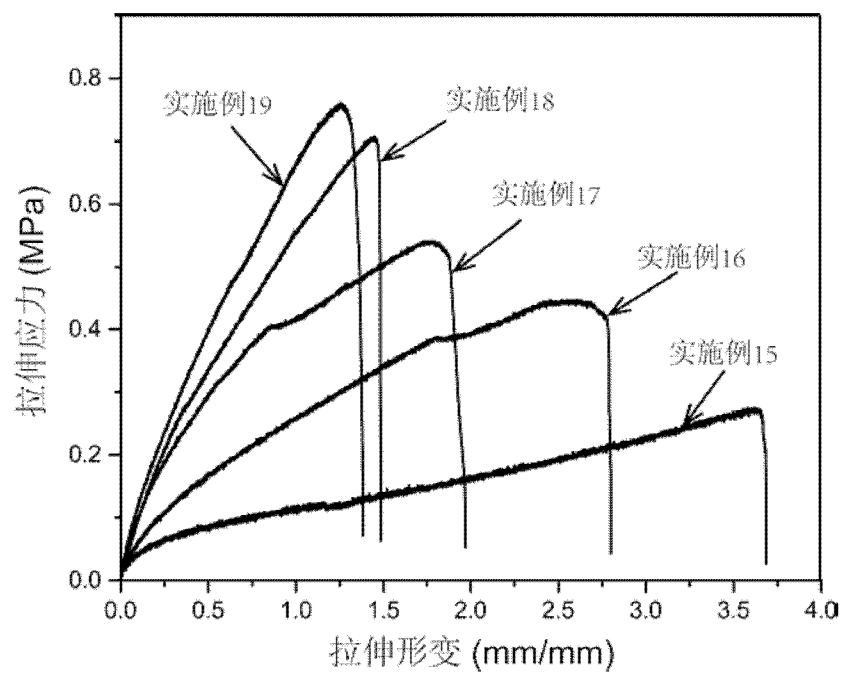


图 4

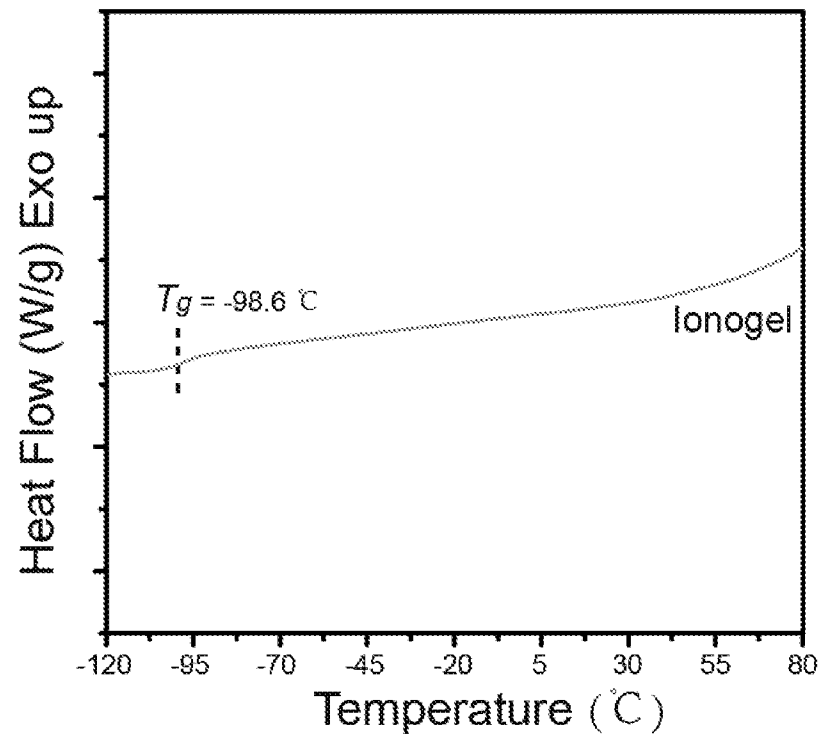


图 5

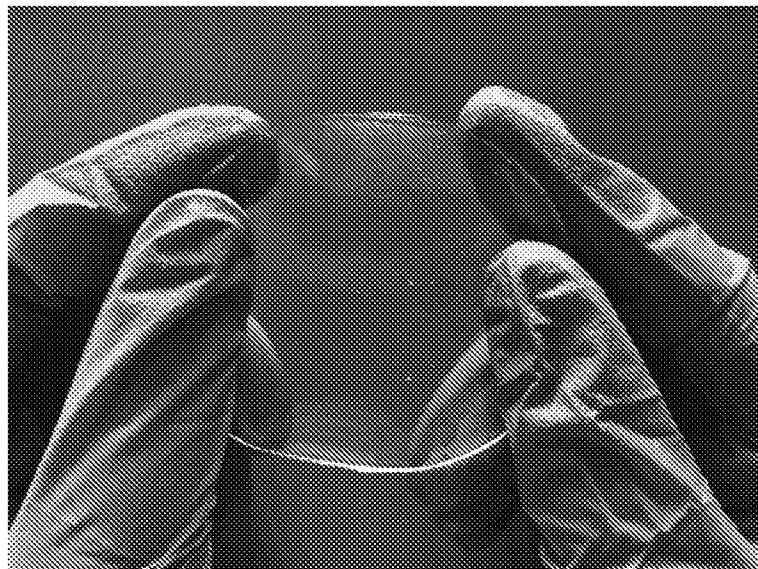


图 6

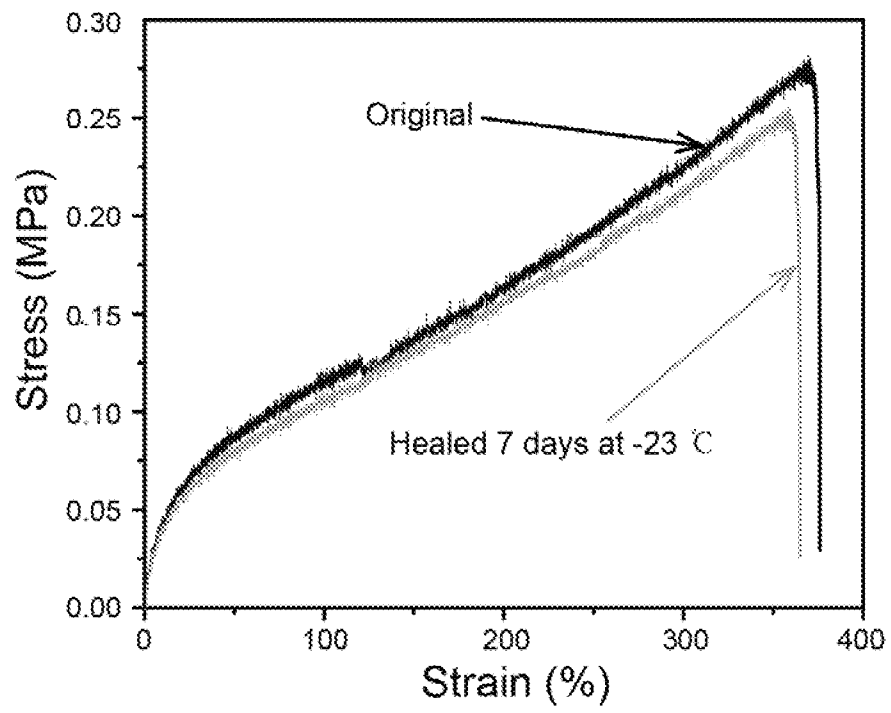


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/108315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 120/54(2006.01)i; C08F 120/56(2006.01)i; C08F 220/56(2006.01)i; C08F 220/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, STN, CNABS, CNTXT, VEN: 自修复, 聚合, 低共熔溶剂, +丙烯酸, 马来酸, 衣糠酸, 柠糠酸, 乌头酸, +丙烯酰胺, 氢键(供体)给体, 弹性体, 交联, self heal+, polymer+, eutectic solvent, +acrylic, maleic, itaconic, citraconic, aconitic, +acrylamide, hydrogen bond acceptor(donor), elastomer, crosslink+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108468207 A (DONGHUA UNIVERSITY) 31 August 2018 (2018-08-31) description, pp. 1 and 2	1-7
Y	CN 107177024 A (GUANGZHOU NIUKAMEI NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 September 2017 (2017-09-19) description, pp. 1 and 2	8-10
Y	CN 108623727 A (LEI, Zhouyue; WU, Peiyi) 09 October 2018 (2018-10-09) description, pp. 1 and 2	8-10
Y	CN 106632775 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 10 May 2017 (2017-05-10) description, pp. 1 and 2	8-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 December 2019

Date of mailing of the international search report

02 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/108315

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	108468207	A	31 August 2018	None		
CN	107177024	A	19 September 2017	CN	107177024	B 30 July 2019
CN	108623727	A	09 October 2018	None		
CN	106632775	A	10 May 2017	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/108315

A. 主题的分类

C08F 120/54(2006.01)i; C08F 120/56(2006.01)i; C08F 220/56(2006.01)i; C08F 220/54(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI, STN, CNABS, CNTXT, VEN, 自修复, 聚合, 低共熔溶剂, +丙烯酸, 马来酸, 衣糠酸, 柠糠酸, 乌头酸, +丙烯酸胺, 氢键(供体)给体, 弹性体, 交联, self heal+, polymer+, eutectic solvent, +acrylic, maleic, itaconic, citraconic, aconitic, +acrylamide, hydrogen bond acceptor(donor), elastomer, crosslink+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 108468207 A (东华大学) 2018年 8月 31日 (2018 - 08 - 31) 说明书第1-2页	1-7
Y	CN 107177024 A (广州纽楷美新材料科技有限公司) 2017年 9月 19日 (2017 - 09 - 19) 说明书第1-2页	8-10
Y	CN 108623727 A (雷周玥 武培怡) 2018年 10月 9日 (2018 - 10 - 09) 说明书第1-2页	8-10
Y	CN 106632775 A (西安交通大学) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书第1-2页	8-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 12月 5日

国际检索报告邮寄日期

2020年 1月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

寿建宏

电话号码 62084481

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/108315

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108468207	A	2018年 8月 31日	无	
CN	107177024	A	2017年 9月 19日	CN 107177024	B 2019年 7月 30日
CN	108623727	A	2018年 10月 9日	无	
CN	106632775	A	2017年 5月 10日	无	