



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110551134 A

(43)申请公布日 2019.12.10

(21)申请号 201910810249.1

C08F 222/22(2006.01)

(22)申请日 2019.08.29

C09D 133/12(2006.01)

C09D 5/29(2006.01)

(71)申请人 武汉纺织大学

地址 430200 湖北省武汉市江夏区阳光大道1号

(72)发明人 王栋 王雯雯 郑玉竹 田时友 徐得立 李嫚丽 赵青华 梅涛

(74)专利代理机构 武汉松涛知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 42266

代理人 胡婷婷

(51)Int.Cl.

C07D 491/107(2006.01)

C09K 9/02(2006.01)

C08F 220/14(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

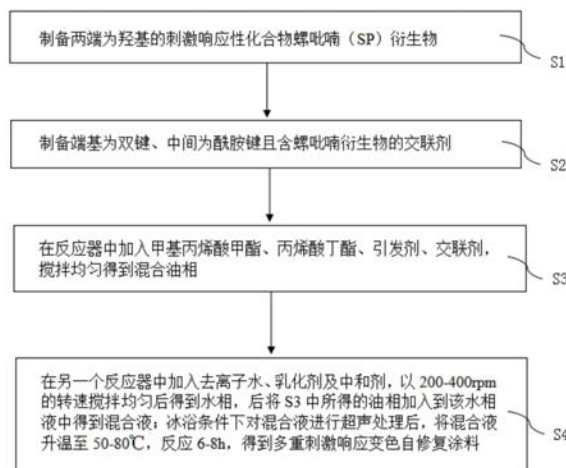
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

交联剂的制备方法、多重刺激响应变色自修复涂料及其制备方法

(57)摘要

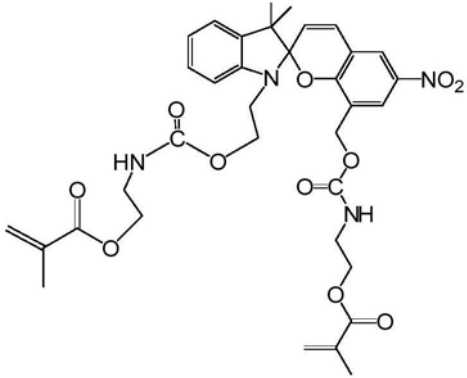
本发明提供了一种交联剂的制备方法、多重刺激响应变色自修复涂料及其制备方法。交联剂的制备:S1,制备两端为羟基的刺激响应性化合物螺吡喃(SP)衍生物;S2,制备端基为双键、中间为酰胺键且含螺吡喃衍生物交联剂。涂料的制备:S3,将甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、引发剂与步骤S2所得交联剂搅拌混合得到油相;S4,将去离子水、乳化剂、中和剂混合搅拌均匀后得到水相,后将其与S3所得的油相混合得到混合液,进行超声处理,得到多重刺激响应变色自修复涂料。由此获得的涂料具有紫外光敏变色及机械力敏变色的功能,其聚合物中所含的酰胺键结构可以两两形成氢键,利用氢键的可逆形成-断裂实现涂层的自修复功能,延长了涂料的使用寿命。



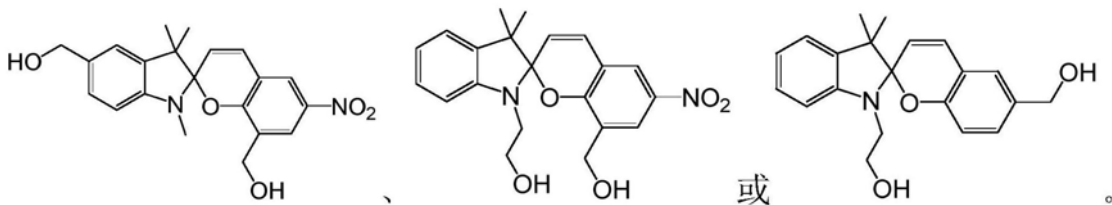
1. 一种交联剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1, 刺激响应性化合物的制备,所述化合物为两端为羟基的螺吡喃衍生物;

S2, 交联剂的制备,利用步骤S1得到的所述刺激响应性化合物与异氰基酯类化合物在催化剂作用下,制备得到交联剂,所述交联剂的端基为双键、中间为酰胺键且含螺吡喃衍生物,所述交联剂的结构式如下:

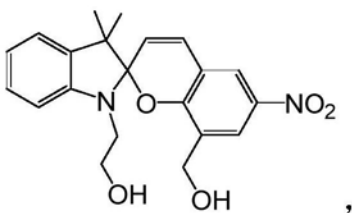


2. 根据权利要求1所述的交联剂的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述螺吡喃衍生物的结构式为:



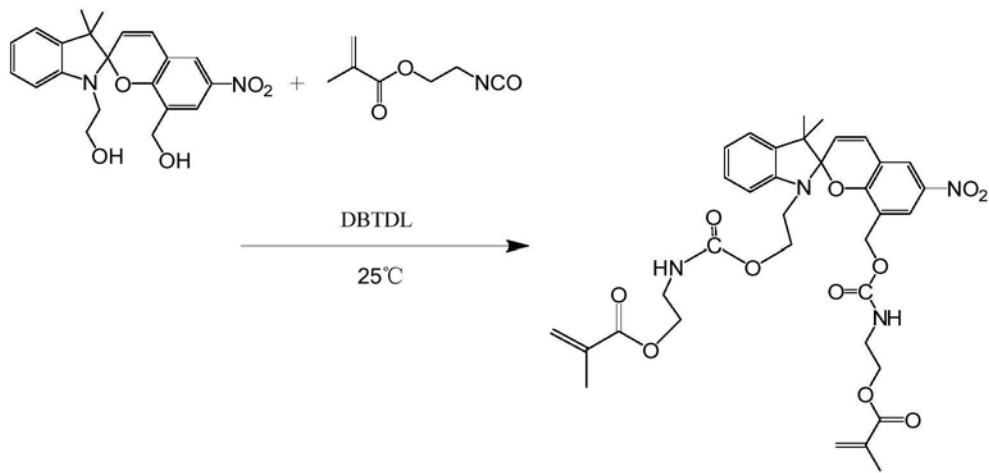
3. 根据权利要求1所述的交联剂的制备方法,其特征在于,在步骤S2中,所述异氰基酯类化合物为甲基丙烯酸异氰基乙酯、丙烯酸异氰基乙酯或3-异丙基- $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯中的一种。

4. 根据权利要求1至3中任一权利要求所述的交联剂的制备方法,其特征在于,所述螺吡喃衍生物的结构式为



所述异氰基酯类化合物为甲基丙烯酸异氰基乙酯;

所述步骤S2包括如下步骤:二月桂酸二丁基锡加入甲基丙烯酸异氰基乙酯,然后加入所述螺吡喃衍生物的有机溶液,控制反应温度为20~40℃、反应时间为3~5h,制备得到所述交联剂,反应过程如下式:



5. 一种多重刺激响应变色自修复涂料,其特征在于,按重量份数计,其原料包括:甲基丙烯酸甲酯40-60份、丙烯酸丁酯50-80份、交联剂0.1-0.3份、引发剂1-3份、乳化剂2-10份、中和剂0.3-2份、去离子水150-200份;所述交联剂根据权利要求1-4中任一权利要求所述的制备方法制备得到。

6. 根据权利要求5所述的多重刺激响应变色自修复涂料,其特征在于,按重量份数计,其原料包括:甲基丙烯酸甲酯45份、丙烯酸丁酯55份、交联剂0.2份、引发剂2份、乳化剂4份、中和剂1份、去离子水180份。

7. 根据权利要求5所述的多重刺激响应变色自修复涂料,其特征在于,所述乳化剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠或丁二基萘磺酸钠中的一种。

8. 根据权利要求5所述的多重刺激响应变色自修复涂料,其特征在于,所述中和剂为磷酸钠或碳酸氢钠中的一种。

9. 根据权利要求5所述的多重刺激响应变色自修复涂料,其特征在于,所述引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰或过氧化十二酰中的一种。

10. 一种多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法,用于制备权利要求5-9中任一权利要求所述的多重刺激响应变色自修复涂料,其特征在于,包括如下步骤:

S3,在反应器中加入甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、引发剂、交联剂,搅拌均匀得到混合油相,所述交联剂根据权利要求1-4中任一权利要求所述的制备方法制备得到;

S4,在另一个反应器中加入去离子水、乳化剂及中和剂,以200-400rpm的转速搅拌均匀后得到水相,后将S3中所得的油相加入到该水相液中得到混合液,冰浴条件下对混合液进行超声处理后,将混合液升温至50-80°C,反应6-8h,得到多重刺激响应变色自修复涂料。

## 交联剂的制备方法、多重刺激响应变色自修复涂料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及涂料技术领域,具体涉及交联剂的制备方法、多重刺激响应变色自修复涂料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 产品随着国民经济水平的提高,人类环保意识日益增强,各国对挥发性有机溶剂(VOC)的排放相继制定了环保法规,且限定排放标准日益严格,水性涂料的发展顺应了环保法规的要求,大量减少了涂料VOC的释放量,水性丙烯酸是制备水性涂料的常用组成成分。

[0003] 水性丙烯酸乳液由丙烯酸酯单体为主的乙烯基单体经乳液聚合而成,聚合过程中添加了乳化剂、稳定剂、pH调节剂等各种助剂,体系相当复杂。水性丙烯酸乳液制成的漆膜有良好的耐候性,不易黄发,硬度高,光泽好。近年来,随着水性丙烯酸乳液聚合技术的不断发展,多相聚合、核壳聚合技术、自交联技术及高分子表面活性剂的应用,进一步改进和提高了水性丙烯酸乳液的性能,使得水性丙烯酸乳液能满足不同施工和使用条件的需要,用武之地得到不断的扩大。

[0004] 2017年朱世平课题组将螺吡喃(SP)衍生物与其他单体相结合制备了水性丙烯酸乳液,以获得可响应机械载荷的变色聚合物涂层,可以对各种结构件进行实时的结构健康监测(SHM)。机械力致变色聚合物涂层能够发出早期可视化预警,对防止结构件发生灾难性损伤具有重要意义。文章中主要阐述了通过乳液共聚制备了P(BA-co-MA-co-SP-co-VTES)的乳液,其中加入了硅氧烷单体VTES以提高乳胶膜的力学性能。然而,水性丙烯酸乳液所形成的乳胶膜在长期使用过程中其表面及内部难免会出现轻微的裂痕,进而导致明显的缝隙出现破损,将严重制约其使用年限。但是这些裂纹并不能直接通过肉眼发现,即使发觉同样难以进行修复。因此,倘若高分子乳液涂料具备自修复能力,即涂料在基体表面形成乳胶膜后,即使该膜受到划伤,该伤口可以自愈合,这样能够避免以上问题,可观地增强产品的性能并延长涂层的使用寿命。此外,传统水性丙烯酸乳液并不具备对紫外光刺激进行响应并发生变色的功能。

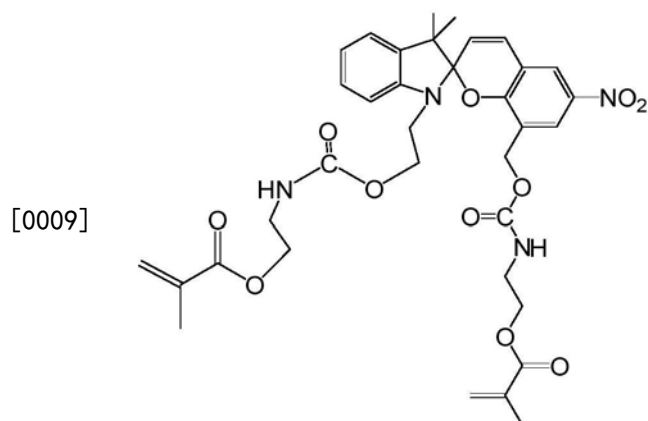
### 发明内容

[0005] 针对上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种交联剂的制备方法、多重刺激响应变色自修复涂料及其制备方法,包括能够增强涂料性能并延长其使用寿命的交联剂的制备方法、具有该交联剂的涂料及其制备方法。由该交联剂所制备的多重刺激响应变色自修复涂料具有紫外光敏变色及机械力敏变色的功能,其聚合物中所含的酰胺键结构可以两两形成氢键,利用氢键的可逆形成-断裂实现涂层的自修复功能,进而延长涂料的使用寿命。

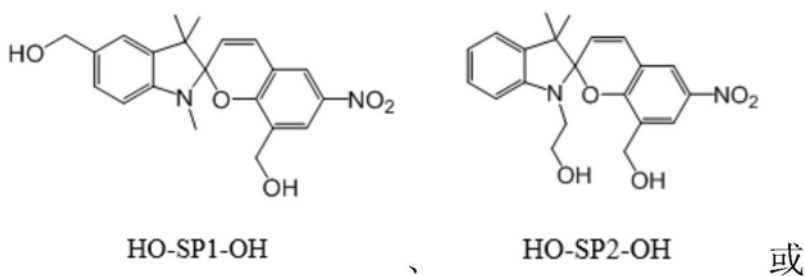
[0006] 为实现上述发明目的,本发明提供了一种交联剂的制备方法,包括如下步骤:

[0007] S1,刺激响应性化合物的制备,所述化合物为两端为羟基的螺吡喃衍生物;

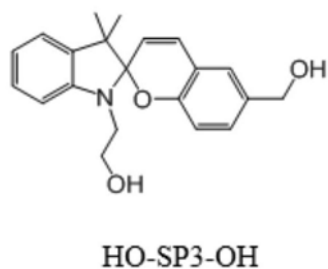
[0008] S2,交联剂的制备,利用步骤S1得到的所述刺激响应性化合物与异氰基酯类化合物在催化剂作用下,制备得到交联剂,所述交联剂的端基为双键、中间为酰胺键且含螺吡喃衍生物,所述交联剂结构式如下:



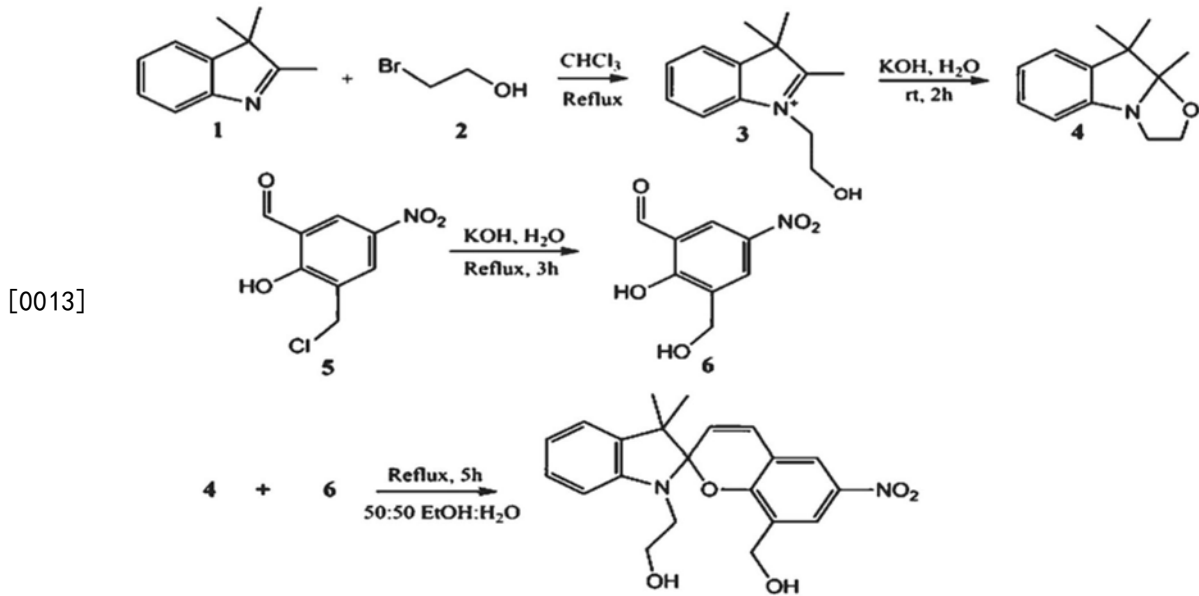
[0010] 其中,在步骤S1中,所述螺吡喃衍生物的结构式为:



[0011]



[0012] 其中,所述螺吡喃衍生物HO-SP2-OH的制备反应过程如下式:

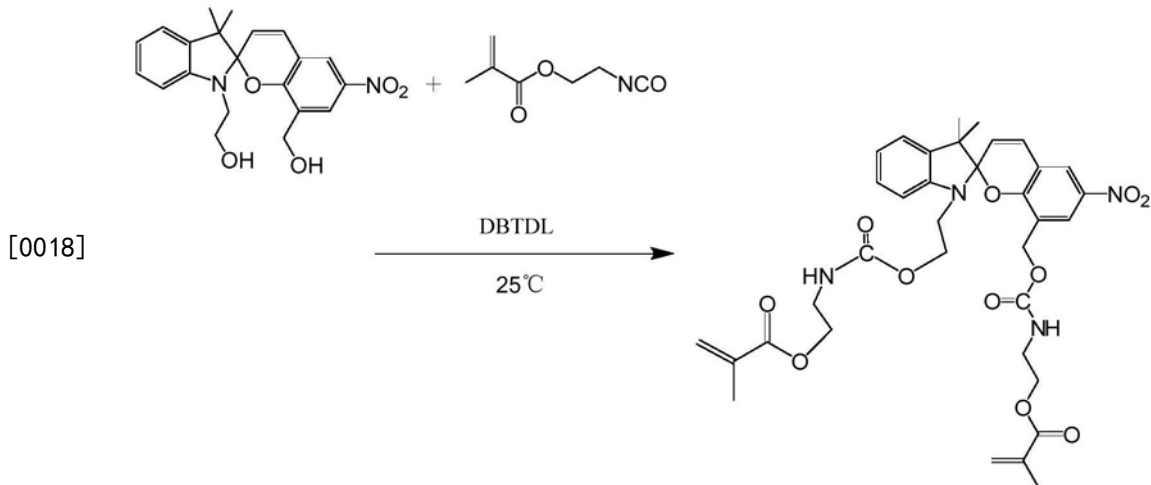


[0014] 需要说明的是,所述螺吡喃衍生物HO-SP1-OH、HO-SP3-OH的制备反应过程与上述过程类似,在此不再赘述。

[0015] 在步骤S2中,所述异氰基酯类化合物为甲基丙烯酸异氰基乙酯、丙烯酸异氰基乙酯或3-异丙烯基- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯中的一种。

[0016] 下面以甲基丙烯酸异氰基乙酯与螺吡喃衍生物HO-SP2-OH制备交联剂进行举例说明:

[0017] 将二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 加入甲基丙烯酸异氰基乙酯,然后加入所述螺吡喃衍生物的有机溶液,20~40℃反应3~5h,制备得到含螺吡喃结构的交联剂,反应如下式:



[0019] 本发明还提供一种多重刺激响应变色自修复涂料,按重量份数计,其原料包括:甲基丙烯酸甲酯40-60份、丙烯酸丁酯50-80份、交联剂0.1-0.3份、引发剂1-3份、乳化剂2-10份、中和剂0.3-2份、去离子水150-200份。所述交联剂采用上述交联剂的制备方法制备得到。

[0020] 优选地,所述引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰或过氧化十二酰中的一种。

[0021] 优选地,所述乳化剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠或丁二基萘磺酸钠中

的一种。

[0022] 优选地,所述中和剂为磷酸钠( $\text{NaPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )或碳酸氢钠中的一种。

[0023] 优选地,所述多重刺激响应变色自修复涂料,按重量份数计,其原料包括:甲基丙烯酸甲酯45份,丙烯酸丁酯55份,交联剂0.2份,引发剂2份,乳化剂4份,中和剂1份,去离子水180份。

[0024] 本发明还提供一种多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法,所述制备方法为:

[0025] S3,在反应器中加入甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、引发剂及交联剂,搅拌均匀得到混合油相,所述交联剂根据步骤S1-S2方法制备得到;

[0026] S4,在另一个反应器中加入去离子水、乳化剂及中和剂,以200-400rpm的转速搅拌均匀后得到水相,后将S3中所得的油相加入到该水相液中得到混合液。冰浴条件下对混合液进行超声处理后,将混合液升温至50-80℃,反应6-8h,得到多重刺激响应变色自修复涂料。

[0027] 优选地,所述多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法:步骤S4中搅拌速率为300rpm,反应时间7h,反应温度为70℃。

[0028] 本发明的有益效果是:

[0029] 1、本发明通过自行设计制备得到了端基为双键、中间为酰胺键且含螺吡喃衍生物的交联剂。

[0030] 2、本发明的多重刺激响应变色自修复涂料具有紫外光敏变色及机械力敏变色的功能,其聚合物中所含的酰胺键结构可以两两形成氢键,利用氢键的可逆形成-断裂实现涂层的自修复功能,进而延长涂料的使用寿命。

[0031] 3、本发明的多重刺激响应变色自修复涂料所形成的涂层可随紫外光、机械力的变化而显现不同颜色,而该颜色变化为肉眼可见的。因此,该涂层可通过变色展现外界环境的刺激(包括紫外光、施加的机械力),进而对外界环境条件进行预警。例如,可通过涂层的颜色深浅告知外界是否有紫外线刺激及紫外线的强弱,应用范围广。

## 附图说明

[0032] 图1为本发明多重刺激响应变色自修复涂料的制备流程图。

[0033] 图2为本发明实施例1制备的多重刺激响应变色自修复涂料的粒径分布图。

[0034] 图3为将本发明所制备的多重刺激响应变色自修复涂料涂敷于聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜表面所得涂层的光敏变色照片,其中0s的样品为初始涂层,2s、4s、6s、8s、10s、12s、14s、16s分别为紫外光照射相应时间后的涂层照片。

[0035] 图4为本发明制备得到的多重刺激响应变色自修复涂料的乳胶膜受力前后的对比照片。

[0036] 图5为本发明制备得到的多重刺激响应变色自修复涂料的乳胶膜自修复前后的对比照片。

## 具体实施方式

[0037] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细描述。

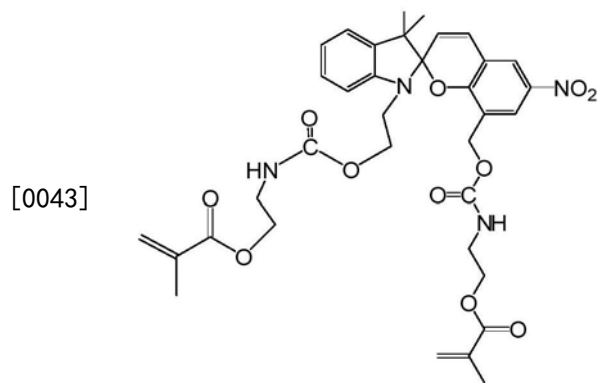
[0038] 在此,还需要说明的是,为了避免因不必要的细节而模糊了本发明,在附图中仅仅示出了与本发明的方案密切相关的结构和/或处理步骤,而省略了与本发明关系不大的其他细节。

[0039] 另外,还需要说明的是,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

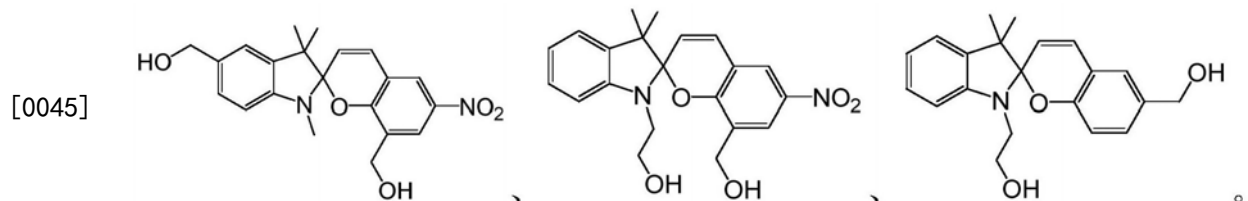
[0040] 本发明提供了一种交联剂的制备方法,所述制备方法为:

[0041] S1,刺激响应性化合物的制备,所述化合物为两端为羟基的螺吡喃衍生物;

[0042] S2,交联剂的制备,利用步骤S1得到的刺激响应性化合物与异氰基酯类化合物在催化剂作用下得到交联剂,所述交联剂端基为双键、中间为酰胺键且含螺吡喃衍生物,所述交联剂结构式如下:

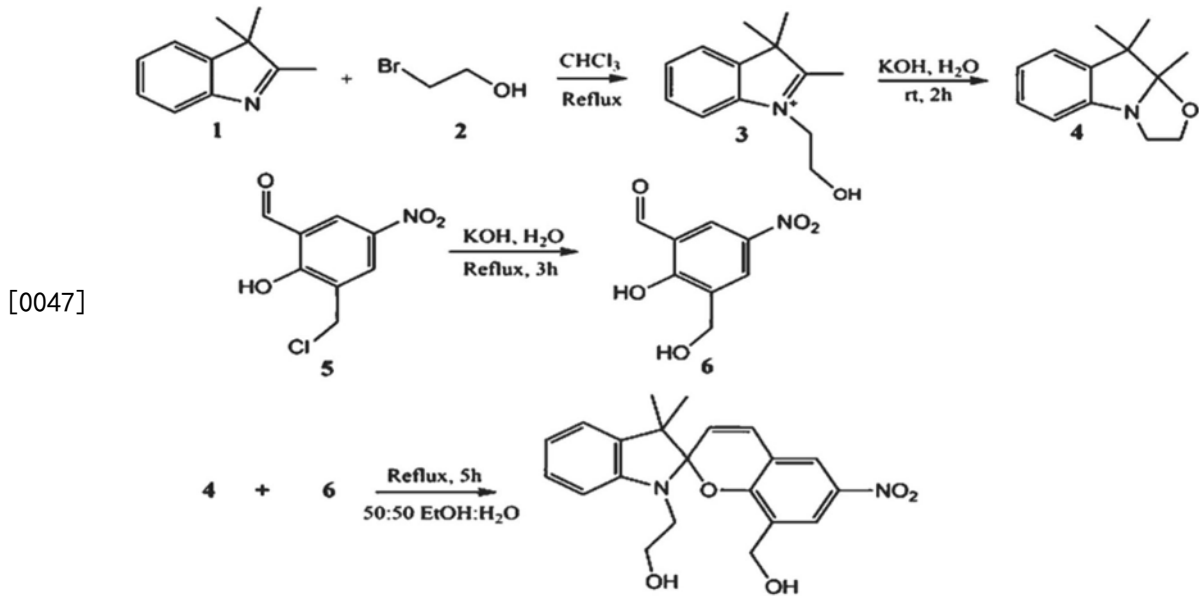


[0044] 其中,在步骤S1中,所述螺吡喃衍生物HO-SP1-OH、HO-SP2-OH、HO-SP3-OH的结构式分别为:



[0046] 其中,所述螺吡喃衍生物HO-SP2-OH的制备反应过程如下式:



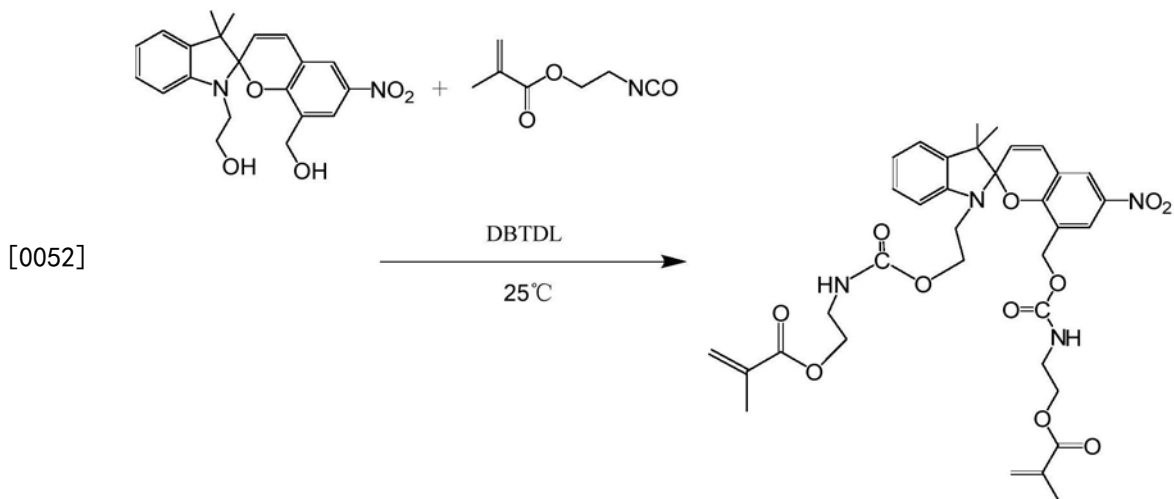


[0048] 需要说明的是,所述螺吡喃衍生物HO-SP1-OH、HO-SP3-OH的制备反应过程与上述过程类似,在此不再赘述。

[0049] 在步骤S2中,所述异氰基酯类化合物为甲基丙烯酸异氰基乙酯、丙烯酸异氰基乙酯或3-异丙烯基- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯中的一种。

[0050] 下面以甲基丙烯酸异氰基乙酯与螺吡喃衍生物HO-SP2-OH制备交联剂进行举例说明:

[0051] 将二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 加入甲基丙烯酸异氰基乙酯,然后加入含有双羟基螺吡喃衍生物的有机溶液,20~40℃反应3~5h,制备得到含螺吡喃结构的交联剂,反应如下式:



[0053] 本发明还提供了一种多重刺激响应变色自修复涂料,所述涂料的原料包括:甲基丙烯酸甲酯40-60份、丙烯酸丁酯50-80份、交联剂0.1-0.3份、引发剂1-3份、乳化剂2-10份、中和剂0.3-2份、去离子水150-200份,所述交联剂采用步骤S1-S2方法制备得到。

[0054] 其中,所述引发剂为偶氮二异丁腈 (AIBN)、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰或过氧化十二酰中的一种。

[0055] 所述乳化剂为十二烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 或丁二基萘磺酸

钠中的一种。

[0056] 所述中和剂为磷酸钠 ( $\text{NaPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 或碳酸氢钠中的一种。

[0057] 优选地,按重量份数计,所述多重刺激响应变色自修复涂料的原料包括:甲基丙烯酸甲酯45份、丙烯酸丁酯55份、交联剂0.2份、引发剂2份、乳化剂4份、中和剂1份、去离子水180份。该原料配比可以得到较为稳定的乳液涂料,且该涂料放置较长时间后不会发生破乳及沉降。此外,该配方所得到的涂料既可以保证乳液涂料所形成的涂层的粘附性及力学性能,又可以保证所得涂层具有较高的刺激响应灵敏性及自修复性能。

[0058] 下面结合实施例1至实施例9及对比例1-2对本发明的交联剂的制备方法进行说明:

[0059] 测试方法及依据:

[0060] 紫外光刺激测试:将所述涂料涂层面放置在紫外光辐照箱中,设置紫外光的波长为365nm,温度为25℃,辐照强度为5W/m<sup>2</sup>,辐照时间分别为0s、2s、4s、6s、8s、10s、12s、14s、16s,然后按照上述测试方法对紫外光辐射前后的涂料,进行颜色测试和拍照。

[0061] 力致变色性能测试:将涂料涂敷于基材表面,在基材表面形成乳胶膜,后将乳胶膜取下,并对乳胶膜施加应力,观察乳胶膜的力致变色性能。

[0062] 自修复性测试:在涂层表面制造深度 $\leq 0.02\text{mm}$ 、宽度 $\leq 0.03\text{mm}$ 的划痕,后将涂层分别置于40℃、50℃、70℃烘箱中,加热时间为5h,使得涂层进行自修复,然后按照上述测试方法对修复前及修复后的涂层进行拍照。

[0063] 实施例1

[0064] 本发明提供了一种交联剂的制备方法,具体步骤如下:

[0065] 以螺吡喃HO-SP2-OH与甲基丙烯酸异氰基乙酯制备交联剂:

[0066] 将二月桂酸二丁基锡(DBTDL)加入甲基丙烯酸异氰基乙酯,然后加入含有双羟基螺吡喃衍生物的有机溶液,控制反应温度为25℃、反应时间为4h,制备得到端基为双键,中间为酰胺键且含螺吡喃衍生物的交联剂。

[0067] 实施例2-3

[0068] 实施例2-3提供的交联剂的制备方法,与实施例1相比,不同之处在于,步骤S1中刺激响应性化合物分别为HO-SP1-OH、HO-SP3-OH,除上述区别外,其他操作基本相同,在此不再赘述;具体如下表所示。

[0069]	项目	实施例1	实施例2	实施例3
	刺激响应性化合物	HO-SP2-OH	HO-SP1-OH	HO-SP3-OH

[0070] 通过试验可知:螺吡喃衍生物结构式为HO-SP1-OH、HO-SP2-OH或HO-SP3-OH均可成功制备得到端基为双键,中间为酰胺键且含螺吡喃衍生物的交联剂。

[0071] 实施例4-5

[0072] 实施例4-5提供的交联剂的制备方法,与实施例1相比,不同之处在于,步骤S1中异氰基酯类化合物分别为丙烯酸异氰基乙酯、3-异丙烯基- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯,除上述区别外,其他操作基本相同,在此不再赘述;具体如下表所示。

	项目	实施例 1	实施例 4	实施例 5
[0073]	异氰基酯类化合物	甲基丙烯酸异氰基乙酯	丙烯酸异氰基乙酯	3-异丙烯基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯

[0074] 通过试验可知:异氰基酯类化合物可以为甲基丙烯酸异氰基乙酯、丙烯酸异氰基乙酯或3-异丙烯基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯。

[0075] 实施例6-7

[0076] 实施例6-7提供的交联剂的制备方法,与实施例1相比,不同之处在于,步骤S2中反应温度分别为20℃、40℃,除上述区别外,其他操作基本相同,在此不再赘述;具体如下表所示。

[0077]	项目	实施例1	实施例6	实施例7
	反应温度/℃	25	20	40

[0078] 对比例1-2

[0079] 对比例1-2提供的交联剂的制备方法,与实施例1相比,不同之处在于,步骤S2中反应温度分别为10℃、50℃,除上述区别外,其他操作基本相同,在此不再赘述;具体如下表所示。

[0080]	项目	对比例1	对比例2
	反应温度/℃	10	50

[0081] 通过实验发现,当反应温度控制在20℃~40℃时,反应速率适宜,反应产率较高;当反应温度为10℃时,反应速率较小,且反应产率较低。而当反应温度为50℃时,反应过于激烈,短时间内放热量大,使得参与反应的含有双键的单体结构受到破坏,影响交联剂的化学结构,进而影响涂料的刺激响应变色性能及自修复性能。因此,在交联剂的制备方法中,步骤S2中反应温度范围为20-40℃。

[0082] 实施例8-9

[0083] 实施例8-9提供的交联剂的制备方法,与实施例1相比,不同之处在于,步骤S2中反应时间分别为3h、5h,除上述区别外,其他操作基本相同,在此不再赘述;具体如下表所示。

[0084]	项目	实施例8	实施例1	实施例9
	反应时间/h	3	4	5

[0085] 通过试验可知:交联剂的制备方法中,随着反应时间的增加,交联剂的产率提高。

[0086] 需要说明的是,本领域技术人员应当理解,在20-40℃范围内,当反应温度设置较低时,反应时间就需要长一点,当反应温度设置较高时,反应时间就短一点,二者之间相互影响。

[0087] 本发明还提供了一种多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法,包括如下步骤:

[0088] S1,刺激响应性化合物的制备,所述化合物为两端为羟基的螺吡喃衍生物;

[0089] S2,交联剂的制备,利用步骤S1得到的刺激响应性化合物与异氰基酯类化合物在催化剂作用下得到交联剂,所述交联剂端基为双键、中间为酰胺键且含螺吡喃衍生物;

[0090] S3,在反应器中加入甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、引发剂及所述交联剂,搅拌均匀得到混合油相;

[0091] S4,在另一个反应器中加入去离子水、乳化剂及中和剂,以200-400rpm的转速搅拌

均匀后得到水相,后将S3中所得的油相加入到该水相液中得到混合液。冰浴条件下对混合液进行超声处理后,将混合液升温至50-80℃,反应6-8h,得到多重刺激响应变色自修复涂料。

[0092] 下面结合实施例10-37对本发明的多重刺激响应变色自修复涂料制备方法进行说明:

[0093] 实施例10

[0094] 本发明提供了一种多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法,包括如下步骤:

[0095] 在反应器中加入甲基丙烯酸甲酯45g,丙烯酸丁酯55g,引发剂2g,交联剂0.2g,搅拌均匀得到混合油相。

[0096] 在另一个反应器中加入180g去离子水、4g乳化剂、1g中和剂,以300rpm的转速搅拌均匀后得到水相,后将S3中所得的油相加入到该水相液中得到混合液。冰浴条件下对混合液进行超声处理后,将混合液升温至70℃,反应7h,得到多重刺激响应变色自修复涂料。

[0097] 其中交联剂通过实施例1制备得到的,引发剂为偶氮二异丁腈(AIBN),乳化剂为十二烷基硫酸钠(SDS),中和剂为磷酸钠。

[0098] 最后将制备得到的多重刺激响应变色自修复涂料分别通过紫外光刺激测试、自修复性测试。

[0099] 根据图2粒径分布图分析得到,上述涂料粒径分布在12-50纳米之间,主要集中于20纳米,小颗粒具有更大的比表面积,使得总表面积增大,颗粒间的相互作用加强,增大乳液黏度;粒径分布较为集中,粒径较为一致。

[0100] 请参阅图3所示,将本发明所制备的涂料涂敷于聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜表面所得涂层的光敏变色照片,其中0s的样品为初始涂层,2s、4s、6s、8s、10s、12s、14s、16s分别为紫外光照射相应时间后的涂层照片,可见,随着照射时间的增加,涂层的颜色逐渐由微黄色向紫色转变,且照射时间越长,涂层的颜色逐渐加深,表现出了优异的光照刺激响应灵敏性。

[0101] 请参阅图4所示,将涂料涂敷于聚四氟乙烯基材表面,在基材表面形成乳胶膜,后将乳胶膜取下得到淡黄色乳胶膜(如图4中的(a)所示)。后对乳胶膜施加拉应力使得乳胶膜发生断裂,乳胶膜表面及断口处颜色发生改变,由淡黄色变为紫红色(如图4中的(b)所示),表现出了力致变色性能。

[0102] 请参阅图5所示,将涂料涂敷于聚四氟乙烯基材表面并在基材表面形成乳胶膜,后将乳胶膜取下得到淡黄色乳胶膜。在乳胶膜表面制造宽度 $<0.03\text{mm}$ 的划痕(如图5中的(a)所示),后将乳胶膜置于50℃环境中,5h后可观察到划痕的宽度显著减小,较窄划痕可完全愈合(如图5中的(b)所示),表现出了良好的自修复性能。

[0103] 实施例11-25

[0104] 实施例11-25提供的多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法,与实施例10相比,不同之处在于,改变步骤S3-S4中配方中各组分含量,除上述区别外,其他操作基本相同,在此不再赘述;具体用量如下表所示。(单位:g)

项目	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丁酯	交联剂	引发剂	乳化剂	中和剂	去离子水
实施例 10	45	55	0.2	2	4	1	180
实施例 11	40	55	0.2	2	4	1	180
实施例 12	60	55	0.2	2	4	1	180
实施例 13	45	50	0.2	2	4	1	180
实施例 14	45	80	0.2	2	4	1	180
实施例 15	45	55	0.1	2	4	1	180
实施例 16	45	55	0.3	2	4	1	180
实施例 17	45	55	0.2	2	4	1	180
实施例 18	45	55	0.2	1	4	1	180
实施例 19	45	55	0.2	3	4	1	180
实施例 20	45	55	0.2	2	2	1	180
实施例 21	45	55	0.2	2	10	1	180
实施例 22	45	55	0.2	2	4	0.3	180
实施例 23	45	55	0.2	2	4	2	180
实施例 24	45	55	0.2	2	4	1	150
实施例 25	45	55	0.2	2	4	1	200

[0106] 通过对实施例10-25中不同原料配比制备得到的多重刺激响应变色自修复涂料的性能进行比较,得出最佳涂料配方为:甲基丙烯酸甲酯45份、丙烯酸丁酯55份、交联剂0.2份、引发剂2份、乳化剂4份、中和剂1份、去离子水180份。该原料配比可以得到较为稳定的乳液涂料,且该涂料放置较长时间后不会发生破乳及沉降。此外,该配方所得到的涂料既可以保证乳液涂料所形成的涂层的粘附性及力学性能,又可以保证所得涂层具有较高的刺激响应灵敏性及自修复性能。

[0107] 若甲基丙烯酸酯的用量较大,所得乳液涂料的粘附性能较差;若丙烯酸丁酯的用量较大,乳液涂料的粘附性能较好,但涂层的力学性能较差。若交联剂的用量较大,所得乳液的刺激响应灵敏性提高,但所得涂料的粘附性能较差。若引发剂的用量较大,制备乳液过程中的聚合反应较为剧烈,将使得所得乳液的稳定性较差,将产生较多凝聚物。若所用引发剂较少,聚合反应过程较为缓慢,制备效率较低。若乳化剂的用量较大,使得乳液涂层中残留较多的乳化剂,影响涂层的外观及表面性能,而乳化剂的用量较少将使得乳液不稳定,易发生沉降。中和剂的使用不当,也将使得乳液稳定性下降,发生破乳或产生凝聚物。若去离子水的用量较大,所得乳液的固含量较低,而去离子水的用量较少也将使得乳液不稳定,发生破乳。

[0108] 实施例26-31

[0109] 实施例26-31提供的多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法,与实施例10相比,不同之处在于改变步骤S4中的转速、反应温度、反应时间,除上述区别外,其他操作基本相同,在此不再赘述;具体参数设置如下表所示。

项目	S4转速 (rpm)	S4反应温度 (°C)	S4反应时间 (h)
实施例10	300	70	7
实施例26	200	70	7

实施例27	400	70	7
实施例28	300	60	7
实施例29	300	80	7
实施例30	300	70	6
实施例31	300	70	8

[0111] 通过对实施例10及实施例26-31的改变步骤S4的条件参数制备得到的多重刺激响应变色自修复涂料的性能进行比较发现,乳液聚合反应过程中搅拌速率会影响乳液的稳定性,搅拌速率低于200rpm或者高于400rpm均不能得到稳定的乳液。而当反应温度高于80℃时,反应速率过快,使得乳液不稳定,易产生凝聚物;当反应温度低于50℃时,聚合速率较低,制备效率较低。在相同条件(搅拌速率及反应温度相同)下,反应时间短,则单体的转化率低,乳液产率低;反应时间过长,也容易使得乳液发生破乳,产生凝聚物,所得乳胶颗粒不均匀,乳液的储存稳定性差。因此,步骤S4的最佳实施条件为:搅拌速率为300rpm,反应时间7h,反应温度为70℃。

[0112] 实施例32-34

[0113] 实施例32-34提供的多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法,与实施例10相比,不同之处在于,改变步骤S3中引发剂,除上述区别外,其他操作基本相同,在此不再赘述;具体参数设置如下表所示。

[0114]

项目	实施例10	实施例32	实施例33	实施例34
引发剂	偶氮二异丁腈	偶氮二异庚腈	过氧化二苯甲酰	过氧化十二酰

[0115] 通过实施例11、实施例32-34改变步骤S3中引发剂,制备得到多重刺激响应变色自修复涂料的性能比较,得出多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法中引发剂可以为偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰或过氧化十二酰中的一种;试验证明,不同引发剂对制备得到的多重刺激响应变色自修复涂料的性能影响较小。

[0116] 实施例35-36

[0117] 实施例35-36提供的多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法,与实施例10相比,不同之处在于,改变步骤S3中的乳化剂,除上述区别外,其他操作基本相同,在此不再赘述;具体参数设置如下表所示。

[0118]

项目	实施例11	实施例35	实施例36
乳化剂	十二烷基硫酸钠	十二烷基苯磺酸钠	丁二基萘磺酸钠

[0119] 实验可知,多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法中乳化剂可以为十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)或丁二基萘磺酸钠中的一种;通过性能比较发现不同乳化剂对多重刺激响应变色自修复涂料的性能结果的影响较小。

[0120] 实施例37

[0121] 实施例37提供的多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法,与实施例11相比,不同之处在于,改变步骤S4中的中和剂,除上述区别外,其他操作基本相同,在此不再赘述;具体参数设置如下表所示。

[0122]

项目	实施例10	实施例37
中和剂	磷酸钠	碳酸氢钠

[0123] 实验可知多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法中乳化剂可以为磷酸钠、碳酸氢钠,通过对实施例10与实施例37制备的多重刺激响应变色自修复涂料的性能进行比较可知,不同中和剂对多重刺激响应变色自修复涂料的性能影响较小。

[0124] 由实施例1-37的性能测试数据比较可知:

[0125] 本发明的多重刺激响应变色自修复涂料的制备方法最佳配方为:甲基丙烯酸甲酯45份、丙烯酸丁酯55份、交联剂0.2份、引发剂2份、乳化剂4份、中和剂1份、去离子水180份。最佳实施条件为:搅拌速率为300rpm,反应时间为7h,反应温度为70℃。

[0126] 本发明所制备的涂料具有较好的综合性能,涂料储存稳定性较好,放置较长时间后不会发生破乳及沉降。此外,该涂料既具有较好的粘附性及力学性能,又具有较高的刺激响应灵敏性及自修复性能。

[0127] 综上所述,本发明设计了一种交联剂的制备方法、多重刺激响应变色自修复涂料及制备方法,由该交联剂所制备的丙烯酸涂料具有紫外光敏变色及机械力敏变色的功能,通过变色展现外界环境的刺激,进而对外界环境条件进行预警,可以对各种结构件进行实时的结构健康监测,防止结构件发生灾难性损伤;其聚合物中所含的酰胺键结构可以两两形成氢键,利用氢键的可逆形成-断裂实现涂层的自修复功能,多重刺激响应变色自修复涂料在基体表面形成乳胶膜后,即使该乳胶膜受到划伤,该伤口可以自愈合,这样能够可观地增强产品的性能并延长多重刺激响应变色自修复涂料的使用寿命。

[0128] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围。

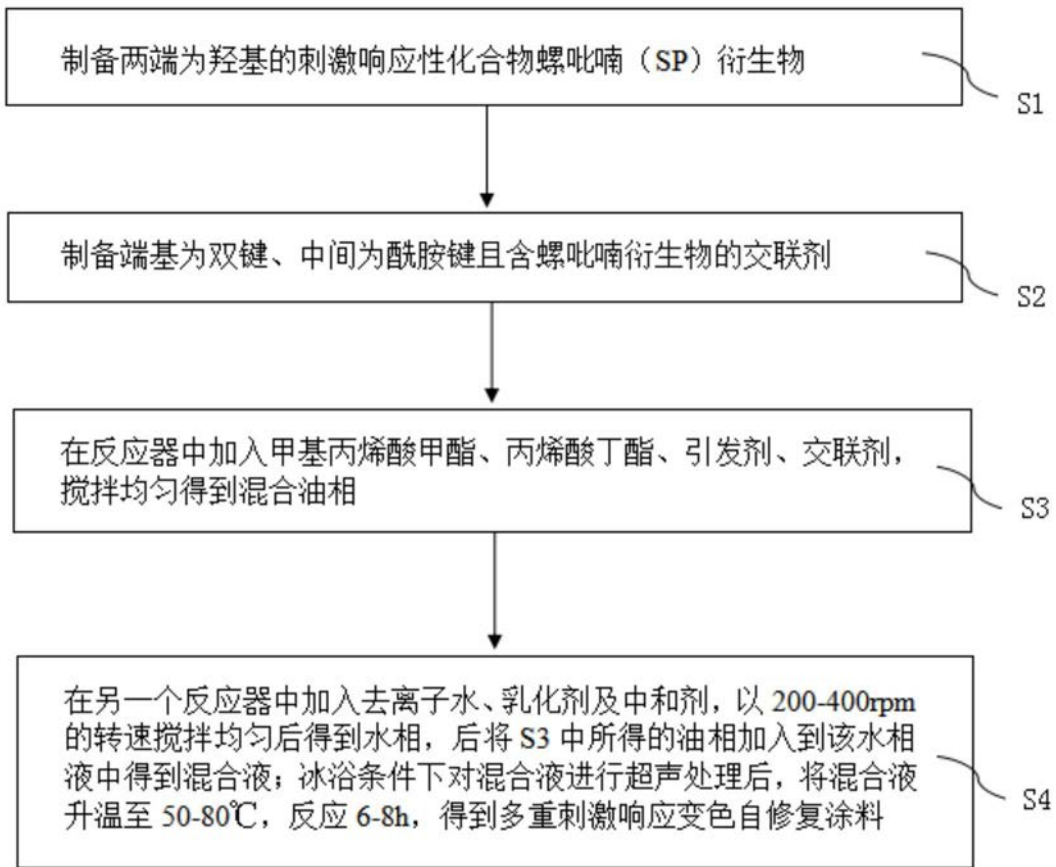


图1

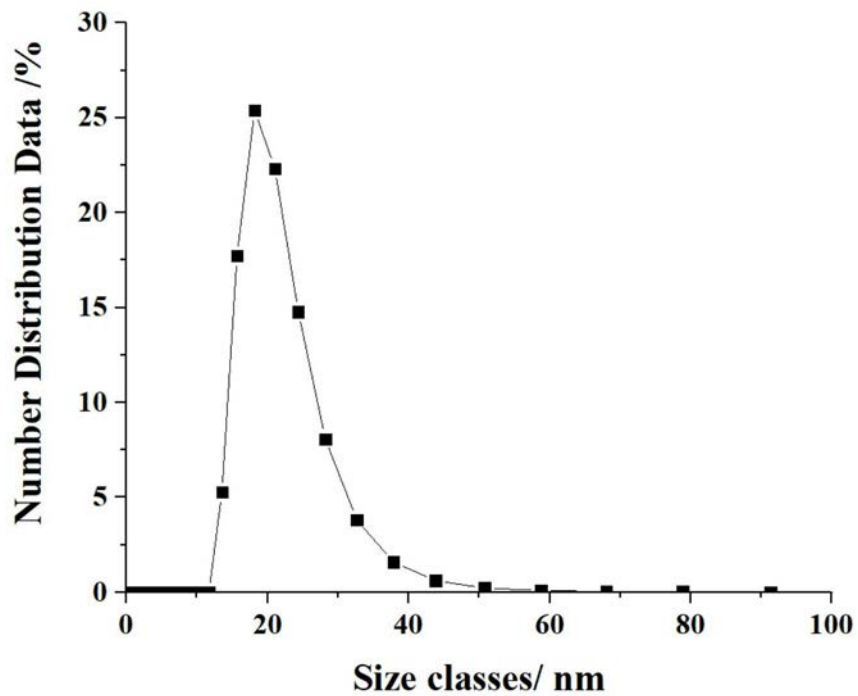


图2



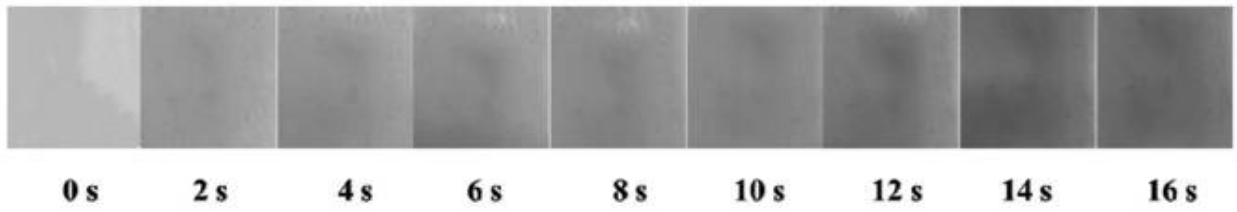


图3

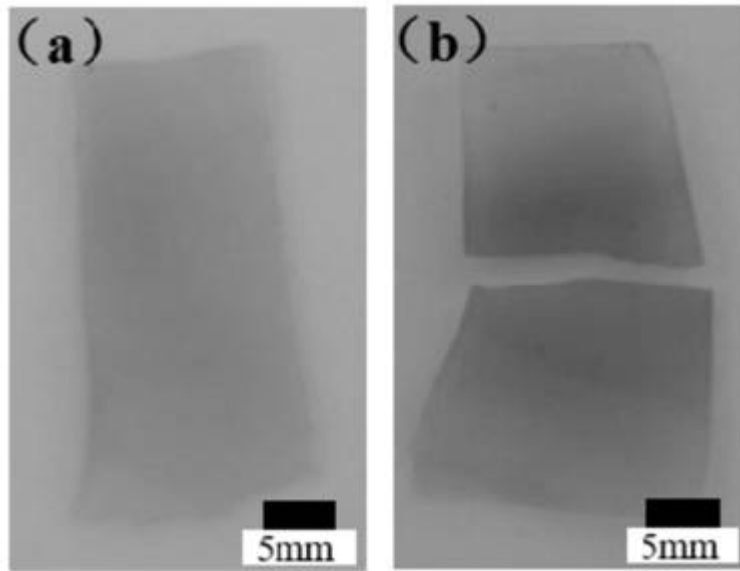


图4

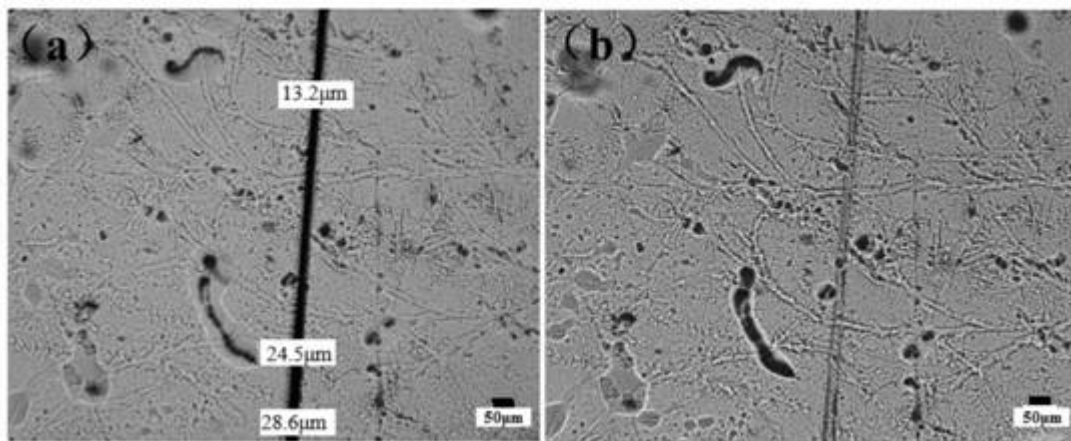


图5