



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106397737 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201610765355.9

(22)申请日 2016.08.30

(71)申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264002 山东省烟台市经济技术开发区天山路17号

(72)发明人 张春 刘赵兴 周萌 牟昌盛
陈浩 邵仁龙 倪自林

(51)Int.Cl.

C08G 59/50(2006.01)

C08G 12/12(2006.01)

B01J 13/04(2006.01)

B01J 13/08(2006.01)

B01J 13/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种基于水不溶型胺的室温固化环氧固化剂微胶囊及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种基于水不溶型胺的室温固化环氧固化剂微胶囊及其制备方法。该环氧固化剂微胶囊采用水不溶型胺或水不溶型胺与水不溶型稀释剂和(或)水不溶型促进剂混合物为囊芯,以脲醛树脂为囊壁,在水中进行的微胶囊化制备环氧固化剂微胶囊。本发明提供的制备方法工艺简单、成本低,制备的环氧固化剂微胶囊包覆率高,储存稳定。通过控制稀释剂和促进剂的用量可以调节释放速度与反应速度,与环氧树脂微胶囊复配应用于室温下高分子材料的自修复。

1. 一种基于水不溶型胺的室温固化环氧固化剂微胶囊, 包含以下重量份数的组分制备而成:

尿素:	4-40 份, 优选 8-32 份; 更优选 16-24 份;
甲醛:	3-40 份, 优选 6-32 份; 更优选 12-24 份;
水不溶型胺:	5-400 份, 优选 10-320 份; 更优选 20-240 份;
稀释剂:	0-80 份, 优选 1-32 份; 更优选 2-24 份;
促进剂:	0-24 份, 优选 0.1-20 份; 更优选 0.6-12 份;
乳化剂:	0-10 份, 优选 5-10 份; 更优选 5-8 份。

2. 根据权利要求1所述的环氧固化剂微胶囊, 其特征在于, 所述水不溶型胺为水不溶型脂肪胺、水不溶型脂环胺和水不溶型芳香胺中的一种或多种。

3. 根据权利要求2所述的环氧固化剂微胶囊, 其特征在于, 所述的水不溶型脂肪胺为碳原子数为7-12, 优选7-10, 至少含有三个活泼氢, 优选含有4个活泼氢的水不溶型脂肪胺, 更优选为含碳数大于6的多亚甲基二胺, 进一步优选为七亚甲基二胺、八亚甲基二胺; 所述的水不溶型脂环胺为碳原子数为6-30, 优选10-20, 至少含有三个活泼氢, 优选含有4个活泼氢的水不溶型脂环胺, 更优选为4,4'-二氨基双环己基甲烷、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)和1,8-二氨基对薄荷烷中的一种或多种; 所述的水不溶型芳香胺为碳原子数为6-30, 优选10-20, 至少含有三个活泼氢, 优选含有4个活泼氢的水不溶型芳香胺, 更优选为4,4'-二氨基二苯基甲烷、二乙基甲苯二胺、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯甲烷和4,4'-二氨基二苯砜中的一种或多种。

4. 根据权利要求2所述的环氧固化剂微胶囊, 其特征在于, 所述水不溶型胺选自4,4'-二氨基双环己基甲烷、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)、1,8-二氨基对薄荷烷和二乙基甲苯二胺中的一种或多种。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的环氧固化剂微胶囊, 其特征在于, 所述的稀释剂为不溶于水或者微溶于水的烃类、醇类、酯类和醚类中的一种或多种, 优选为甲苯、正己醇、苯甲醇、乙酸乙酯和丁醚中的一种或多种。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的环氧固化剂微胶囊, 其特征在于, 所述的促进剂为不溶于水或者微溶于水的酸类、酚类、醇类、叔胺类、硫醇类和有机磷系化合物中的一种或多种, 优选苯甲酸、壬基酚、正己醇、苯甲醇、三乙胺和三苯基膦中的一种或多种; 所述的乳化剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、苯乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯-马来酸酐共聚物、阿拉伯树胶、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯、明胶、聚乙烯醇和聚乙二醇中的一种或多种; 优选为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、明胶和聚乙烯醇中的一种或多种。

7. 一种制备权利要求1-6中任一项所述的环氧固化剂微胶囊的方法, 包括以下步骤:

a. 按照比例在反应器中加入甲醛水溶液和尿素, 待尿素完全溶解后, 调节溶液pH值为8~9, 升温反应得到脲甲醛预聚体;

b. 步骤a得到的脲甲醛预聚体冷却后, 任选地加入含有乳化剂的水溶液, 然后加入混合

均匀的水不溶型胺与任选的促进剂和稀释剂,搅拌混合均匀后,调节pH值至2~4后升温反应;

c、将步骤b得到的反应混合物进行洗涤,干燥后可得到环氧固化剂微胶囊产品。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述步骤a中采用碱液调节pH值,所述碱液优选氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠溶液和三乙醇胺中的一种或多种;步骤a的反应温度为40~70℃,优选为50~65℃,反应时间为10min~1.5h,优选为0.5~1h。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述步骤b中使用酸液调节pH值,所述酸液优选盐酸溶液、硫酸溶液、氧化铵溶液和柠檬酸溶液中的一种或多种;所述步骤b升温至50~90℃,反应2~6h。

一种基于水不溶型胺的室温固化环氧固化剂微胶囊及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于室温快速固化环氧固化剂技术领域,具体涉及一种基于水不溶型胺的室温固化环氧固化剂微胶囊及其制备方法。

背景技术

[0002] 高分子材料在使用过程中受到外力作用,不可避免地产生裂纹等局部损伤,造成材料性能的劣化。自修复材料可以及时感知这种损伤,对裂纹等进行修复,消除隐患并延长材料的使用寿命。

[0003] 最近几年,微胶囊在自修复的应用成为新焦点,通过将胶囊化的环氧树脂分散在树脂基中,材料损伤时,微胶囊在裂纹应力的作用下破裂释放出环氧树脂,与树脂基体中的催化剂或固化剂接触发生聚合反应,从而实现损伤面的修复。但是采用这种方式,如果固化剂或催化剂使用量较大,则对材料本身性能产生不利影响,如果使用量较小,则裂纹平面上存在的催化剂或固化剂较少,不能充分进行自修复。

[0004] 中国公开专利CN101116806A将多硫醇制备成胶囊型固化剂,解决了以上问题,但囊芯材料在微胶囊化过程中容易与壁材发生交联反应而被消耗同时存在胶囊内固化剂存储不稳定的问题。中国专利CN104193965A公开了一种咪唑类环氧固化剂微胶囊及其制备方法,但是修复过程中需要加热固化。

[0005] 传统的环氧树脂胺类室温固化剂具有亲水性,因此在水中微胶囊化非常困难,为此,中国专利CN103285795A公开了一种改性胺固化剂微胶囊及其制备方法和应用,使用水溶型胺改性固化剂,但因改性不完全,固化剂中仍然存在大量的水溶型胺单体,在胶囊化过程中造成固化剂的浪费。

[0006] 美国专利US3396117采用挤压技术,通过物理方法生产固化剂微胶囊,利用海藻酸盐或海藻酸盐与聚乙烯醇、明胶等混合物作为壁材来包裹二乙烯三胺与王基酚的混合物;美国专利US3791980采用锐孔滴加技术,利用热塑型材料包裹乙二胺。但前者壁材易于遭受细菌降解,后者囊壁厚度超过100 μm ,且需要特殊加工装置,都不能满足用于自修复复合材料等领域的基本要求。

[0007] 因此,需要开发一种新型固化剂微胶囊,以满足用于自修复复合材料等领域的需求。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种基于水不溶型胺的室温固化环氧固化剂微胶囊,该胶囊使用水不溶型胺作为原料,能够克服硫醇容易聚合和咪唑要求高温固化的不足,使得囊芯固化剂储存稳定,并且能够在室温快速修复材料损伤。

[0009] 本发明的另一个目的是提供上述基于水不溶型胺的室温固化环氧固化剂微胶囊的制备方法,该方法采用水不溶型胺作为囊芯材料,方便在水中微胶囊化。以脲醛树脂

为微胶囊壁材。

[0010] 为了实现以上发明目的,本发明的技术方案是:

[0011] 一种基于水不溶型胺的室温固化环氧固化剂微胶囊,包含以下重量份数的组分制备而成:

[0012] 尿素: 4-40 份, 优选 8-32 份; 更优选 16-24 份;

甲醛: 3-40 份, 优选 6-32 份; 更优选 12-24 份;

水不溶型胺: 5-400 份, 优选 10-320 份; 更优选 20-240 份;

[0013] 稀释剂: 0-80 份, 优选 1-32 份; 更优选 2-24 份;

促进剂: 0-24 份, 优选 0.1-20 份; 更优选 0.6-12 份;

乳化剂: 0-10 份, 优选 5-10 份; 更优选 5-8 份。

[0014] 本发明中,所述的水不溶型胺可以为水不溶型脂肪胺、水不溶型脂环胺和水不溶型芳香胺中的一种或多种。

[0015] 本发明中,所述的水不溶型脂肪胺为碳原子数为7-12,优选7-10,至少含有三个活泼氢,优选含有4个活泼氢的水不溶型脂肪胺;更优选为含碳数大于6的多亚甲基二胺,可以例举出的例如七亚甲基二胺和/或八亚甲基二胺。

[0016] 本发明中,所述的水不溶型脂环胺为碳原子数为6-30,优选10-20,至少含有三个活泼氢,优选含有4个活泼氢的水不溶型脂环胺;更优选为4,4'-二氨基双环己基甲烷、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)和1,8-二氨基对薄荷烷中的一种或多种。

[0017] 本发明中,所述的水不溶型芳香胺为碳原子数为6-30,优选10-20,至少含有三个活泼氢,优选含有4个活泼氢的水不溶型芳香胺;更优选为4,4'-二氨基二苯基甲烷、二乙基甲苯二胺、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯甲烷和4,4'-二氨基二苯砜中的一种或多种。

[0018] 本发明中,作为更优选的方案,所述水不溶型胺选自4,4'-二氨基双环己基甲烷、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)、1,8-二氨基对薄荷烷和二乙基甲苯二胺等中的一种或多种。

[0019] 本发明中,使用的甲醛通常为37wt%的甲醛水溶液。

[0020] 本发明中,所述的稀释剂为不溶于水或者微溶于水的烃类、醇类、酯类和醚类等中的一种或多种,可以例举出例如甲苯、正己醇、苯甲醇、乙酸乙酯和丁醚等中的一种或多种。

[0021] 本发明中,所述的促进剂为不溶于水或者微溶于水的酸类、酚类、醇类、叔胺类、硫醇类和有机磷系化合物等中的一种或多种,可以例举出例如苯甲酸、壬基酚、正己醇、苯甲醇、三乙胺和三苯基膦等中的一种或多种。

[0022] 本发明中,所述的乳化剂为十二烷基苯磺酸钠(DBS)、十二烷基硫酸钠(K₁₂)、苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)、乙烯-马来酸酐共聚物、阿拉伯树胶、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酯、明胶、聚乙烯醇(PVA)和聚乙二醇中的一种或多种;优选为十二烷基苯磺酸钠(DBS)、十二烷基硫酸钠、明胶和聚乙烯醇中的一种或多种。

[0023] 一种制备上述微胶囊的方法,包括以下步骤:

[0024] a、按照比例,在反应器中加入甲醛水溶液和尿素,待尿素完全溶解后,调节溶液pH值为8~9,升温反应得到脲甲醛预聚体;

[0025] b、步骤a得到的脲甲醛预聚体冷却后,任选地加入含有乳化剂的水溶液,然后加入混合均匀的水不溶型胺与任选的促进剂、稀释剂,搅拌混合均匀后,调节pH值至2~4后升温反应;

[0026] c、将步骤b得到的反应混合物经水和/或丙酮溶液进行洗涤,抽滤,干燥后可得到微胶囊产品。

[0027] 本发明中,所述步骤a中可以通过搅拌加速尿素的溶解,溶解时间10~30min。

[0028] 本发明中,所述步骤a中采用碱液调节pH值,包括但不限于氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠溶液和三乙醇胺中的一种或多种。

[0029] 本发明中,所述步骤a的反应温度为40~70℃,优选为50~65℃,反应时间为10min~1.5h,优选为0.5~1h。

[0030] 本发明中,所述步骤b中加入水不溶型胺与任选的促进剂后搅拌20~30min后使得反应物料混合均匀。

[0031] 本发明中,所述步骤b中使用酸液调节pH值,所述酸液包括但不限于盐酸溶液、硫酸溶液、氧化铵溶液和柠檬酸溶液中的一种或多种。

[0032] 本发明中,所述步骤b升温至50~90℃,反应2~6h。

[0033] 本发明中,制备得到的微胶囊产品通常为白色的,微胶囊包覆率高,可达65~85%,微胶囊形态规整,尺寸在数十纳米至数百微米,优选50~200μm,更优选70~185μm。

[0034] 本发明通过改变搅拌速度、乳化剂种类及用量、反应体系的pH值及反应温度来控制微胶囊的包覆率、分散性及粒径大小。通过调整以上参数所制备的水不溶型胺微胶囊包覆率高,可达65~85%,微胶囊形态规整,尺寸均匀。

[0035] 本发明通过调整稀释剂、促进剂的种类和用量来控制囊芯固化剂的粘度和反应速度,以控制囊芯固化剂的释放速度和自修复反应速度。

[0036] 本发明具有以下有益效果:

[0037] (1) 本发明中,针对物理方法生产固化剂微胶囊的缺陷,采用水不溶型胺或水不溶型胺与任选的水不溶型稀释剂和/或任选的水不溶型促进剂混合物为囊芯,脲醛树脂为囊壁在水中进行微胶囊化,该方法制备的固化剂微胶囊包覆率高,稳定性好,易分散;

[0038] (2) 本发明制备方法简单易行,反应时间短,包覆后的水不溶型胺在一定外力作用下破开囊壁而缓慢释放;通过改变搅拌速度、乳化剂种类及用量、反应体系的pH值和反应温度可以控制固化剂微胶囊的包覆率、平均壁厚及粒径大小。

[0039] (3) 本发明制备的微胶囊可以直接与环氧树脂微胶囊配合,用于高分子材料的自修复,通过改变稀释剂的种类和用量、促进剂的种类和用量可以控制固化剂的释放速度和与环氧树脂的反应速度,最终控制修复效率。

具体实施方式

[0040] 以下结合具体实施例对本发明技术方案作进一步说明,本发明并不局限于以下实施例。

[0041] 实施例1

[0042] 在配置有机机械搅拌的250ml三口\反应瓶中加入16g尿素与32.43g37wt%的甲醛溶液,待尿素完全溶解后,采用氢氧化钠溶液缓慢调节溶液的pH值至8,然后快速升温至50℃,

搅拌回流下反应0.5h.得到粘稠透明的尿素甲醛的预聚体,自然冷却至室温.将240g 4,4'-二氨基双环己基甲烷与2g甲苯和0.6g正己醇混合均匀后,缓慢加入上述溶液中,以300r/min搅拌乳化20~30min后,缓慢滴入盐酸溶液调节反应体系的pH值至2,待微胶囊完全形成后,升高温度至50℃.固化2h,反应结束.经过滤、洗涤、干燥得到白色的固化剂微胶囊.合成的固化剂微胶囊经分析平均粒径为185 μm ,微胶囊的平均壁厚为12 μm .

[0043] 实施例2-实施例7

[0044] 微胶囊制备方法与实施例1基本相同,配方表及反应条件详见表1,制备得到的微胶囊包覆率等参数详见表3。

[0045] 实施例8

[0046] 取100份环氧树脂E51与22份IPDA,加入理论配比的环氧树脂微胶囊和实施例1制备的固化剂微胶囊,混合均匀,减压除去气泡,倒入硅胶模具中室温固化24h后,放入烘箱中恒温80℃固化1.5h.自然冷却后,除去硅胶模具得到断裂韧性试验件,采用INSTRON 3344万能拉伸试验机进行断裂韧性实验,室温条件下,拉伸速度设定为1mm/min,初始试样拉伸至失效,此时的断裂韧性为 K^0 ,移除载荷,缓慢的使裂纹面闭合,在室温条件下放置3h后,重复试验,得到修复后的断裂韧性 K^1 , $\eta=K^0/K^1=70\%$ 即在该环氧树脂剂微胶囊和固化剂微胶囊条件下的修复效率。

[0047] 实施例9-实施例14

[0048] 分别依次对实施例2-实施例7制备的固化剂胶囊进行修复效率测试,方法与实施例8基本相同,修复效率见表4。

[0049] 对比例1-对比例2

[0050] 参照实施例1的微胶囊制备方法,根据表2中的配方及反应条件,分别制备对比例1和对比例2的固化剂微胶囊,其包覆率等参数详见表3。

[0051] 对比例3-对比例4

[0052] 分别依次对对比例1和对比例2制备的固化剂微胶囊进行修复效率测试,方法与实施例8基本相同,修复效率详见表4。

[0053] 表1实施例1-8固化剂微胶囊原料组分的配方表

[0054]

组分		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7
水不 溶型 胺 (g)	4,4'-二氨基双环己基甲烷	240				240	5	200
	二乙基甲苯二胺		20			80		
	1,8-二氨基对薄荷烷			110				200
	4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)				10			

[0055]

稀释剂 (g)	甲苯	2	24					
	正己醇			10				
	苯甲醇				1	24		75
	乙酸乙酯					8		
	丁醚							5
促进剂 (g)	苯甲酸			5				
	壬基酚		12			4		
	正己醇	0.6						
	苯甲醇				0.1			
	三乙胺					16		
	三苯基膦						24	
尿素 (g)		16	24	20	8	32	4	40
37wt%甲醛水溶液 (g)		32.43	64.86	48.65	16.21	86.49	8.1	108.1
乳化剂 (g)	十二烷基苯磺酸钠					6.5		
	十二烷基硫酸钠		10					5
	明胶			5				
	聚乙烯醇				8			
步骤 a 的 pH 调节剂	氢氧化钠溶液调 pH 值	8					8	
	氢氧化钾溶液调 pH 值		9			9		8.5
	碳酸钠溶液调 pH 值			8.5				
	三乙醇胺调 pH 值				8			
步骤 a 反应温度 (°C)		50	65	55	40	70	50	60
步骤 a 反应时间		0.5h	1h	45mi n	10mi n	1.5h	0.5h	1h
步骤 b 的 pH 调节剂	盐酸溶液调 pH 值	2			2			
	硫酸调 pH 值		4			4		
	氧化铵溶液调 pH 值			3				3
	柠檬酸溶液调 pH 值						2	

[0056]

步骤 b 反应温度 (°C)	50	70	90	60	70	50	80
步骤 b 反应时间	2h	6h	4h	4h	3h	2h	5h

[0057] 表2对比例1-2微胶囊原料组分的配方及反应条件表

		组分	对比例 1	对比例 2
囊芯材料 (g)		季戊四醇四 (巯基丙酸酯)	50	
		1618 改性固化剂		20
三聚氰胺			12.5	
尿素 (g)				60
甲醛 (g)			27.1	30
乳化剂 (g)		2%苯乙炔马来酸钠水溶液	200	
		2%十二烷基苯磺酸钠水溶液		20
步骤 a 的 pH 调节剂		氢氧化钠溶液调节 pH 值为	9	
		三乙醇胺调节 pH 值为		8
步骤 a 反应温度 (°C)			70	70
步骤 a 反应时间			0.5h	2h
步骤 b 的 pH 调节剂		盐酸溶液调节 pH 值为	3	2
步骤 b 反应温度 (°C)			50	50
步骤 b 反应时间			1h	2h

[0059] 表3固化剂微胶囊形态

	包覆率 (%)	平均壁厚 (μm)	平均粒径 (μm)
实施例 1	65	12	185
实施例 2	80	16	70
实施例 3	79	15	70

[0060]

[0061]

实施例 4	85	16	70
实施例 5	66	13	160
实施例 6	75	14	75
实施例 7	66	13	170
对比例 1	77	26	270
对比例 2	80	32	220

[0062]

表4固化剂微胶囊种类及修复效率

[0063]

	固化剂微胶囊	修复效率 η (%)
实施例8	实施例1	75
实施例9	实施例2	81
实施例10	实施例3	85
实施例11	实施例4	70
实施例12	实施例5	77
实施例13	实施例6	73
实施例14	实施例7	78
对比例3	对比例1	45
对比例4	对比例2	52