

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.007

脲醛树脂 / C9 石油树脂自修复微胶囊的制备及表征

贺子腾¹, 张伟^{2,3}, 马万鹏⁴, 于鹤龙¹, 赵阳¹

(1. 陆军装甲兵学院再制造技术重点实验室, 北京 100072; 2. 北京睿曼科技有限公司, 北京 100043;

3. 河北京津冀再制造产业技术研究院, 河北河间 062450; 4. 陆军航空兵研究所, 北京 101121)

摘要:原位合成了以脲醛树脂为壁材, C9 石油树脂 / 苯乙酸乙酯为芯材的自修复微胶囊。通过扫描电子显微镜 (SEM)、激光粒度分析仪、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、同步热分析仪对微胶囊的表面形貌、粒径、热稳定性、化学结构等性能进行了表征。结果表明, 脲醛树脂 / C9 石油树脂微胶囊囊壁致密, 在 243℃ 之前具有良好的热稳定性, 粒度的分布具有正态分布特点。制备了微胶囊含量为 20% 的丙烯酸酯自修复涂层, 发现其具有良好的划痕修复能力。

关键词: C9 石油树脂; 脲醛树脂; 微胶囊; 自修复; 涂层

中图分类号: TQ323.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0027-05

Preparation and Characterization of C9 Petroleum Resin / Urea-Formaldehyde Resin Self-Healing Microcapsule

He Ziteng¹, Zhang Wei^{2,3}, Ma Wanpeng⁴, Yu Helong¹, Zhao Yang¹

(1. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Army Armoured Forces, Beijing 100072, China; 2. Beijing Ruiman technologies Co. Ltd., Beijing 100043, China; 3. Hebei Jingjinji Institute of Remanufacturing Industry & Technology, Hejian 062450, China; 4. Army Aviation Research Institution, Beijing 101121, China)

Abstract: A self-healing microcapsule with urea formaldehyde resin as wall material and C9 petroleum resin / ethyl phenylacetate as core material was synthesized in situ. The surface morphology, particle size, thermal stability and chemical structure of microcapsules were characterized by scanning electron microscope, laser particle size analyzer, infrared spectrum and synchronous thermal analyzer. The results show that the C9 resin / UF resin microcapsules are dense and have good thermal stability at 243℃, and the particle size distribution is normal distribution. The self-healing coating of acrylic resin with microcapsule content of 20% is prepared, and it is found that have good scratch repairing ability.

Keywords: C9 petroleum resin; urea-formaldehyde resin; microcapsule; self-healing; coating

微胶囊一般是以高分子材料合成的微米级球形容器, 可用来包覆多种材料并起到保护、屏蔽、缓释芯材等作用, 在工业中有广泛的应用^[1-3]。受生物体皮肤组织受伤愈合的启发, S. R. White 等^[4-6]利用微胶囊的特性, 提出并成功制备双环戊二烯 (DCPD) 单体微胶囊与 Grubbs 催化剂构成的环氧树脂基微胶囊自修复材料。该材料在受损时, 裂纹将刺破微胶囊导致 DCPD 修复剂释放, DCPD 通过虹吸作用进入裂纹与预先埋植于基体的 Grubbs 催化剂接触发生开环易位聚合 (ROMP), 实现裂纹修复。

微胶囊自修复材料一经提出便受到了广泛的关注。目前, 基于微胶囊技术的自修复涂层已成为该领域的一大研究热点^[7-8]。常见的微胶囊自修复涂层可简单分为双微胶囊型和单微胶囊型两种。双微胶囊型的典型例子是利用微胶囊分别包覆环氧树脂和固化剂并将其埋植于涂层中制备自修复涂层^[9-12], 具有修复效率较高的特点。单微胶囊型只埋植一种类型的微胶囊。此类微胶囊需芯材与空气中的水分或氧气接触实现修复, 修复机制简单, 但受环境干扰较大, 如硅氧烷^[13-14]、干性油等^[15-16]。双微胶囊型需

基金项目: 装备维改项目 (2014WG13)

通讯作者: 张伟, 博士生导师, 从事绿色再制造及智能材料研究 E-mail: zhangwei18@yeah.net

收稿日期: 2017-11-14

引用格式: 贺子腾, 张伟, 马万鹏, 等. 脲醛树脂 / C9 石油树脂自修复微胶囊的制备及表征 [J]. 工程塑料应用, 2017, 46(1): 27-31.

He Ziteng, Zhang Wei, Ma Wanpeng, et al. Preparation and characterization of C9 petroleum resin / urea-formaldehyde resin self-healing microcapsule[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1): 27-31.

要优化两种微胶囊配比,保证两种微胶囊的芯材可以同时流入裂纹。而单微胶囊型的修复体系构建更为简单,在设计、制备、施工等方面均便宜。

笔者基于单微胶囊型自修复涂层体系,制备一种可适用于涂层材料且受外部环境制约较小的自修复微胶囊。苯乙酸乙酯常用于配置日用香料,C9石油树脂具有良好的耐水耐醇性,结合两者特点,创新性地提出以苯乙酸乙酯溶解C9石油树脂作为修复剂并以脲醛树脂微胶囊包覆。修复剂可在微胶囊破裂时流入裂纹,待苯乙酸乙酯挥发后,C9石油树脂析出凝固实现修复。这种物理修复的方法无需固化剂、空气、水分的作用,受外界干扰较少。实验实现了C9石油树脂微胶囊及其自修复涂层的制备,分析了微胶囊的表面形貌、红外特征以及热稳定性,讨论了不同剪切速率对微胶囊粒径的影响,利用扫描电子显微镜(SEM)初步观察了自修复涂层的形貌和修复效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尿素、间苯二酚:分析纯,西陇化工股份有限公司;

苯乙酸乙酯:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

甲醛:分析纯,天津市福辰化学试剂厂;

氯化铵:分析纯,天津市化学试剂三厂;

乙烯马来酸酐共聚物(EMA):工业纯,Zeeland化学公司;

C9石油树脂:色号7[#],深圳吉田化工有限公司;

水洗调和漆:市售。

1.2 仪器及设备

SEM: Nova650型,荷兰 Philips 公司;

激光粒度仪: mastor2000型,英国马尔文仪器公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: VECTOR22型,德国 Bruker 公司;

同步热分析仪: STA449F3型,德国 Netzsch 公司;

高速剪切乳化机: FT300-S型,上海索映公司。

1.3 自修复微胶囊制备

将C9石油树脂、苯乙酸乙酯按照1:1的质量比溶解,所得溶液作为微胶囊芯材。

自修复微胶囊采用原位聚合法制备^[17-18]。在50 mL去离子水中加入1.25 g EMA并持续搅拌加热溶解,得到2.5% EMA水溶液。在室温下,将5.00 g 尿素、1.0 g 间苯二酚、1.0 g 氯化铵加入到

500 mL 烧瓶中,再添加200 mL去离子水和上述制备的EMA溶液使之充分溶解,利用5% NaOH溶液调节该溶液的pH值至3.5。在该溶液中缓慢加入60 mL 芯材,利用高速剪切乳化机以不同转速对其乳化10 min后加入12.67 g的质量分数为37%的甲醛水溶液。将乳液移动至水浴锅中以1℃/min加热速率加热到55℃保温并持续搅拌4 h。待反应完毕后,用去离子水对微胶囊液进行清洗,而后过滤,再以丙酮清洗并过滤,在烘干箱中以35℃干燥,得到分散性良好的微胶囊粉末。

1.4 自修复涂层试样制备

自修复涂层材料制备:将所制备的微胶囊进行筛分,选取直径为60~80 μm的微胶囊与水性调和漆混合制成自修复涂层材料,调和漆主要成分为丙烯酸酯。

试样制备:采用刷涂的方法,预先在10 mm×10 mm×5 mm的A3钢小铁块上涂覆底漆,待底漆干燥后涂覆自修复涂层材料,待自修复涂层材料干燥后,再涂覆面漆。采取相同的方法,在A3钢小铁块上涂覆未加入微胶囊的涂层材料。

1.5 性能表征

采用SEM对微胶囊与自修复涂层的表面形貌进行表征。将待测样品以导电胶粘附于样品台上,再对其进行喷金处理后观察。

采用激光粒度仪分析不同剪切速度对微胶囊的粒径影响。将单次制备的微胶囊粉末在水中搅拌分散,进行检测。

采用FTIR对微胶囊、脲醛树脂、C9石油树脂、苯乙酸乙酯的化学结构进行分析比对。检测时预先将脲醛树脂、C9石油树脂、溴化钾分别研磨成粉末,取适量所需样品和溴化钾粉末置于磨具中压片处理,得到FTIR的测试片进行测试,由于微胶囊粒径较小,且破裂后黏度大,所以直接做压片处理。

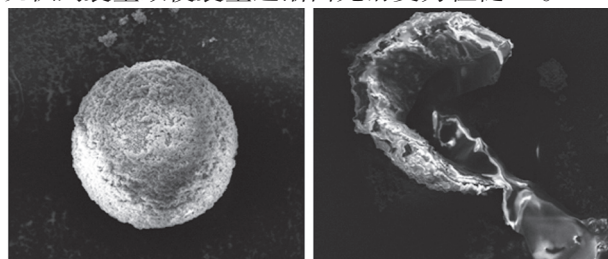
采用同步热分析仪对微胶囊的热稳定性进行分析。称取适量干燥的微胶囊粉末,置于专用的小坩埚中测试,并绘制样品的热重(TG)曲线。测试条件为:N₂氛围,温度范围为25~500℃,升温速率为10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊形貌分析

图1为微胶囊表面形貌。由图1a看出,脲醛树脂/C9石油树脂微胶囊为形状规整的球体,囊壁粗糙且存在一定凹陷,粗糙的表面有利于微胶囊与基体之间紧密结合,提高微胶囊对裂纹的感知能力,使

微胶囊及时破裂并释放修复剂。SEM 观察前,用针轻点微胶囊,得到破损的微胶囊用以观察微胶囊内部状况。图 1b 为破损的微胶囊,可以观察到微胶囊内壁致密光滑,壁厚在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间,致密而光滑的内壁可以保证溶剂不会渗出微胶囊,确保微胶囊可以长期保存。一步法原位合成脲醛树脂微胶囊的过程中,尿素和甲醛在水相中发生反应生成低分子量预聚物,这些低分子量聚合物会在芯材和水相的界面不断沉积,最终铰链成囊壁。随着反应时间的增长,预聚物分子量将不断增大形成脲醛树脂微粒,沉积到囊壁致使囊壁逐渐由光滑变为粗糙^[19]。



a—完整微胶囊形貌; b—破损并可观察到内壁的微胶囊

图1 微胶囊表面形貌

2.2 粒度分布

笔者分别使用了 1200, 1800, 2400 r/min 3 种剪切乳化速率制备微胶囊。不同剪切乳化速率下微胶囊的粒径分布如图 2 所示。微胶囊的粒径分布呈现出正态分布特点,随着剪切速率的升高,峰的高度有变大趋势。当剪切速率为 1200 r/min 时,平均粒径为 $61 \mu\text{m}$,粒径范围为 $19 \sim 180 \mu\text{m}$;当剪切速率为 1800 r/min 时,平均粒径为 $47 \mu\text{m}$,粒径范围为 $14 \sim 143 \mu\text{m}$,当剪切速率为 2400 r/min 时,平均粒径约为 $42 \mu\text{m}$,粒径范围约为 $10 \sim 122 \mu\text{m}$ 。总结发现,微胶囊的粒度分布由剪切乳化速率所决定,剪切速率越高,对应生成的微胶囊平均粒径越小。在 $0 \sim 20 \mu\text{m}$ 的粒径范围内,3 种转速下粒径分布曲线均出现较小的峰。这是由于在反应过程中生成的脲醛树脂微粒在向微胶囊壁团聚的过程中自身也会发生聚合,在反应液中生成粒度较大的脲醛树脂颗粒,未能成功附着在微胶囊壁上。

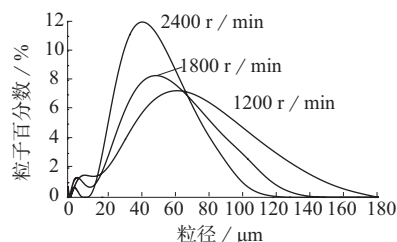


图2 不同剪切乳化速率下微胶囊的粒径分布

2.3 稳定性分析

微胶囊的热稳定性对其自身存储、使用环境以及自修复材料的制备有着重要意义。利用 TG 法可表征微胶囊的热稳定性,亦可从侧面验证微胶囊的完整性。图 3 为脲醛树脂的 TG 和 DTG 曲线。可以发现其失重峰主要出现在 $243, 380^\circ\text{C}$ 附近。在 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 的升温过程中,失重主要是水、甲醛等合成过程中的残留物受热挥发, 243°C 左右时,失重速率较高,此时脲醛树脂大量分解。 380°C 时,脲醛树脂中键能高的化学键断裂,树脂碳化。

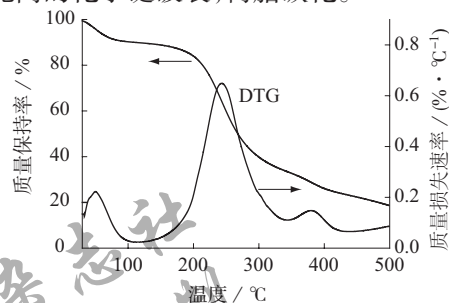


图3 微胶囊壁材——脲醛树脂(UF)的TG和DTG曲线

图 4 为 C9 石油树脂的 TG 和 DTG 曲线。由图 4 可见,图中失重峰主要出现在 196°C 和 380°C 。石油树脂成分复杂,由多种芳香烃构成。在 196°C 附近时,沸点处于该温度的芳香烃将会挥发,随着温度升高,在 250°C 附近 C9 石油树脂中的活性组分将发生热聚反应,所以在 $218 \sim 289^\circ\text{C}$ 范围内, C9 石油树脂的质量保持相对稳定,质量减少并不明显。温度达到 380°C 附近时, C9 石油树脂残余部分和热聚反应生成物开始大量裂解,直至最终全部碳化。

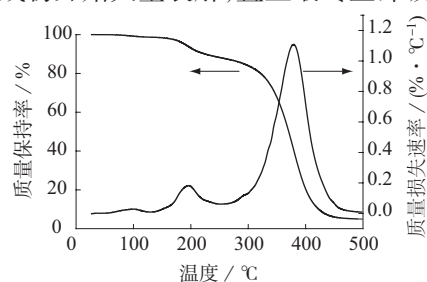


图4 C9石油树脂的TG和DTG曲线

图 5 为脲醛树脂/C9 石油树脂微胶囊的 TG 和 DTG 曲线。从图 5 可以看出,温度达到 243°C 附近时,微胶囊的质量开始明显减少,这与脲醛树脂的分解温度相吻合。微胶囊 TG 曲线在 260°C 附近出现第一个失重峰,此时微胶囊壁材已经大量分解,微胶囊结构被破坏,微胶囊内的苯乙酸乙酯无法保存受热挥发,导致大量失重。苯乙酸乙酯的沸点为 229°C ,但从 DTG 曲线可以看出第一个失重峰出现

在 260℃ 附近。这种苯乙酸乙酯失重峰后移的现象,说明微胶囊对芯材具有保护作用。第二个失重峰出现在 383℃ 附近,此时微胶囊壁材进一步受热分解,且分解温度与 C9 石油树脂大致相重合。通过对微胶囊热稳定性的分析可知,微胶囊实现了对 C9 石油树脂 / 苯乙酸乙酯修复剂的密闭包覆,微胶囊的热稳定性主要由脲醛树脂决定。

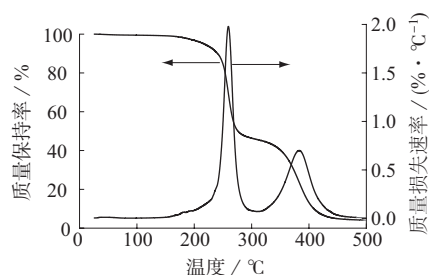
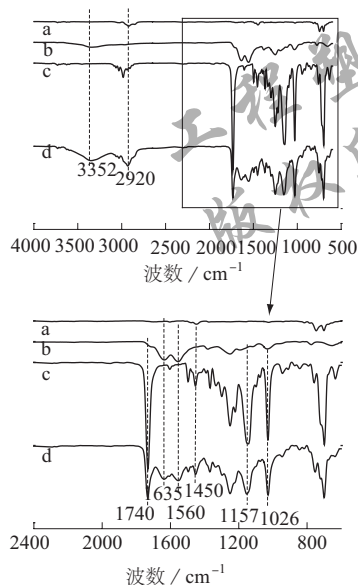


图5 脲醛树脂/C9石油树脂微胶囊的TG和DTG曲线

2.4 FTIR 分析

图6为脲醛树脂/C9石油树脂微胶囊及其壁材、芯材的FTIR谱图。



a—C9石油树脂; b—脲醛树脂; c—苯乙酸乙酯; d—微胶囊

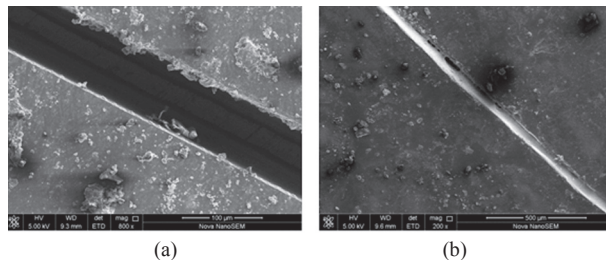
图6 脲醛树脂/C9石油树脂微胶囊其壁材、芯材的FTIR谱图

由图6曲线b可见,在 3352 cm^{-1} 处的吸收峰,对应于 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰,在 1635 cm^{-1} 和 1560 cm^{-1} 处的吸收峰对应为 C—N, N—H 的形变振动峰,这些峰的存在说明有酰胺基的存在,脲醛树脂已经合成。由图6曲线d看出,脲醛树脂和微胶囊在 3352, 1635, 1560 cm^{-1} 三处的峰相互重叠,证明作为微胶囊壁材的脲醛树脂生成。对比微胶囊与 C9 石油树脂的 FTIR 谱图发现,在 2920 cm^{-1} 处

共同存在 C—H 的伸缩振动峰,此处峰一般为饱和 C—H 的伸缩振动峰,同时 1450 cm^{-1} 处共同存在 C—H 的弯曲振动峰,说明微胶囊包覆有 C9 石油树脂。此外,微胶囊的 FTIR 谱图在 1740 cm^{-1} 处存在 C=O 的伸缩振动峰,在 1157 cm^{-1} 和 1026 cm^{-1} 处存在 C—O—C 的振动峰,说明了微胶囊中含有羰基。对照苯乙酸乙酯 FTIR 谱图可发现与 C=O, C—O—C 对应的峰,说明微胶囊中含有苯乙酸乙酯。根据 FTIR 分析发现,微胶囊具有脲醛树脂、C9 石油树脂、苯乙酸乙酯的 FTIR 特征,充分说明微胶囊完成了对 C9 石油树脂 / 苯乙酸乙酯修复剂的包覆,自修复微胶囊制备成功。

2.5 自修复性验证

选取不含微胶囊涂层和微胶囊质量分数为 20% 的自修复涂层对其进行预制划痕处理,在室温下放置 2 h 后置于 SEM 下观察。图7为微胶囊自修复涂层修复效果 SEM 照片。由图7看出,不含微胶囊的涂层划痕明显并直至金属基体,由于使用手术刀,所以划痕成倒置梯形,划痕宽度由上至下递减。观察自修复涂层划痕区域,可以明显发现划痕被修复剂覆盖,修复的划痕区域为白色。凝固的修复剂与有机涂层基体存在微小的空隙,这是由于在修复剂流动过程中苯乙酸乙酯挥发,流动性将逐渐降低,且由于修复剂中的溶剂挥发,凝固的修复剂相对液态修复剂体积会收缩,这导致修复剂与有机涂层基体的接触存在一定缺陷,局部地区不能良好结合,呈现出孔隙缺陷。但总体而言,修复剂对划痕的修补效果十分显著,从 SEM 照片中可以看出,修复剂几乎已经完全阻隔了金属基体同外界的联系,这将有效防止腐蚀介质对基体的侵蚀,对提高涂层的耐损伤性和防腐性具有重要意义。



a—不含微胶囊的丙烯酸酯涂层;
b—微胶囊含量为 20% 的丙烯酸酯自修复涂层

图7 微胶囊自修复涂层修复效果 SEM 照片

3 结论

(1) 选取脲醛树脂为壁材,苯乙酸乙酯溶解 C9 石油树脂所得液体作为芯材,成功使用一步法原位

合成了自修复微胶囊。

(2) 自修复微胶囊形貌良好,芯材被致密包覆,具有较好热稳定性,热稳定温度可达 243℃。

(3) 采用 1 200,1 800,2 400 r/min 三种不同剪切乳化速度制备微胶囊,发现微胶囊粒度的分布呈为正态分布,粒径分布范围为 20~180 μm,随着剪切速率的增大微胶囊的平均粒径减小。

(4) 在丙烯酸酯涂料中添加自修复微胶囊,制备自修复涂层。对自修复微胶囊含量为 20% 的涂层进行预制划痕处理,并对比不含自修复微胶囊的涂层。观察发现含微胶囊的涂层对划痕修补较好,具有明显的自修复效果,说明笔者所制备的微胶囊在自修复涂层领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Yuan Huizhu, Li Guangxing, Yang Lijuan, et al. Development of melamine-formaldehyde resin microcapsules with low formaldehyde emission suited for seed treatment[J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, 2015, 128:149-154.
- [2] Su Cuicui, Chen Jiansheng. Self-healing polymeric materials[J]. Key Engineering Materials, 2017, 727:482-489.
- [3] 蔡玉海,汪信,石磊,等. 功能性聚氨酯微胶囊研究进展[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(4):115-118.
Cai Yuhai, Wang Xin, Shi Lei, et al. Research progress of functional polyurethane microcapsule[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(4):115-118.
- [4] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6 822):794-797.
- [5] Brown E N, White S R, Sottos N R. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(5):1 703-1 710.
- [6] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Erratum:Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2002, 415(6 873):817.
- [7] Ullah H, Azizi K, Man Z B, et al. The potential of microencapsulated self-healing materials for microcracks recovery in self-healing composite systems:A review[J]. Polymer Reviews, 2016, 56(3):429-485.
- [8] 叶三男,王培,孙阳超,等. 微胶囊填充型自修复涂层材料研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(6):91-99.
Ye Sannan, Wang Pei, Sun Yangchao, et al. Research advances in microcapsuled self-healing coatings materials[J]. Surface Technology, 2016, 45(6):91-99.
- [9] Liao Leping, Zhang Wei, Xin Yi, et al. Preparation and characterization of microcapsule containing epoxy resin and its self-healing performance of anticorrosion covering material[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(4-5):439-443.
- [10] 廖乐平,张伟,赵阳. 仿生自修复环氧树脂涂层制备及性能[J]. 中国表面工程, 2013, 26(4):88-93.
Liao Leping, Zhang Wei, Zhao Yang. Preparation and performance of self-healing epoxy coatings[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(4):88-93.
- [11] Jin Henghua, Mangun C L, Stradley D S, et al. Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry[J]. Polymer, 2012, 53(2):581-587.
- [12] Yin Tao, Zhou Lin, Rong Zhimin, et al. Self-healing woven glass fabric / epoxy composites with the healant consisting of micro-encapsulated epoxy and latent curing agent[J]. Smart Materials & Structures, 2008, 17(1):015019.
- [13] Huang Mingxing, Yang Jinglei. Long-term performance of 1H, 1H', 2H, 2H'-perfluorooctyl triethoxysilane (POTS) microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2014, 25(1):98-106.
- [14] Huang Mingxing, Zhang He, Yang Jinglei. Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings[J]. Corrosion Science, 2012, 65(12):561-566.
- [15] Boura S H, Peikari M, Ashrafi A, et al. Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings—Micro and nano sized capsules containing linseed oil[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(4):292-300.
- [16] Samadzadeh M, Boura S H, Peikari M, et al. Tung oil:An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(4):383-387.
- [17] Brown E N, Kessler M R, Sottos N R, et al. In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene[J]. Journal of Microencapsulation, 2003, 20(6):719-730.
- [18] Blaiszik B J, Caruso M M, McIlroy D A, et al. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials[J]. Polymer, 2009, 50(4):990-997.
- [19] 丘晓琳,李国明. 微囊化载药高分子微球制备方法研究进展[J]. 天津化工, 2004, 18(1):20-24.
Qiu Xiaolin, Li Guoming. Research progress in preparation methods of microencapsulated drug loaded polymer microspheres[J]. Tianjin Chemical Industry, 2004, 18(1):20-24.
- [20] Park O K, Hwang J Y, Goh M, et al. Mechanically Strong and multifunctional polyimide nanocomposites using amimophenyl functionalized graphene nanosheets[J]. Macromolecules, 2013, 46(9):3 505-3 511.
- [21] Huang Wu, Lawrence T D. Graphene nanoplatelet-polyetherimide composites:Revealed morphology and relation to properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(6):4 081-4 089.
- [22] Yang Y, Yin D, Zhong C, et al. Surface morphology and raman analysis of the polyimide film aged under bipolar pulse voltage[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(7):1 536-1 541.

(上接第 26 页)

Advanced Functional Materials, 2017. DOI:10.1002 / adfm.201700240.