

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.027

外援型自修复微胶囊材料的最新研究进展

张慧慧,李孟宇,封翔楠,韩昕,范泽文,肖航,李巧玲

(中北大学理学院,太原 030051)

摘要: 自修复材料是一类能够自主愈合损伤的新型材料,它能够延长聚合物的使用寿命。自修复材料近年来引起了越来越多学者的兴趣。根据修复方式的不同,自修复又分为外援型自修复和本征型自修复。综述了近年来外援型微胶囊自修复材料的三种主要合成方法即:原位聚合法、界面合成法及溶剂蒸发法。总结了微胶囊自修复技术的最新研究进展及存在的问题,并对其发展前景进行了展望。

关键词: 微胶囊自修复;原位聚合法;界面合成法;溶剂蒸发法

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0134-04

Review of the Latest Research on Extrinsic Microcapsule Self-healing Materials

Zhang Huihui, Li Mengyu, Feng Xiangnan, Han Xin, Fan Zewen, Xiao Hang, Li Qiaoling

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Self-healing materials was a new class of materials that can heal damage on their own, and this materials can extend the life of the polymer materials. Self-healing materials have attracted more and more scholars' research interest in recent years. According to the different ways of healing, the self-healing materials was divided into extrinsic self-healing and intrinsic self-healing. Three main synthetic methods of foreign aid microcapsule self-healing materials were reviewed : in-situ polymerization, interfacial synthesis and solvent evaporation. The latest research progress and existing problems of microcapsule self-repair technology, and prospects its development prospects were summarized.

Keywords : microcapsule self-healing ; in-situ polymerization ; interfacial polymerization ; solvent evaporation

长时间暴露于空气环境的元件涂层易于通过各种机制损坏,并且这种损坏可能在相似的环境中长时间形成并传播。特别是,由外部物体的冲击引起的涂层损坏不仅会使涂层本身的力学性能恶化,而且会损坏基体的力学性能^[1-3]。如今,由于环氧树脂易于处理,具有令人满意的力学性能和热稳定性,其被认为是应用领域中最广泛使用的热固性材料之一。然而易碎的环氧树脂容易带来使用中的微小缺陷,一旦微裂纹在基体材料中形成,环氧树脂的使用寿命就会受到严重影响^[4-5]。

在过去的15年中,自愈材料已经成为一个巨大的研究领域。主要目的是设计和合成具有内置自修复能力的材料,这些材料在损坏后可以快速恢复其物理和力学性能^[6]。这些自修复材料的特点是能够在损坏后恢复其原始特性,特别

是在力学性能方面。通常,这些材料通过“外在”或“内在”机制自愈。具有外在自我修复能力的材料需要外部辅助材料,例如含有愈合剂的胶囊,以促进自我修复的过程,具有内在自我修复能力的材料可以在没有任何外部辅助的情况下自我修复^[7-11]。而在大多数微胶囊自修复材料中,环氧基微胶囊相对有效^[8]。

1 微胶囊自修复材料的修复机理

聚合物自修复材料分为本征型自修复材料 and 外援型自修复材料。

本征型自修复是指通过聚合物材料本身的物理或化学作用以实现聚合物的自修复功能。而外援型自修复则需要材料体系中外加修复剂来实现其自修复功能。目前微胶囊自修复技术在外援型自修复中的应用日趋成熟,在修复剂

基金项目: 国家自然科学基金项目(51272239),山西省青年科学基金项目(2010021022-3),山西省回国留学人员科研项目(2014-6)

通讯作者: 李巧玲,教授,主要从事新型材料的制备和研究 E-mail : qiaolingnuc@163.com

收稿日期: 2019-01-21

引用格式: 张慧慧,李孟宇,封翔楠,等. 外援型自修复微胶囊材料的最新研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(4): 134-137.

Zhang Huihui, Li Mengyu, Feng Xiangnan, et al. Review of the latest research on extrinsic microcapsule self-healing materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 134-137.

封装、制备、施工等方面均具有优势^[12-16]。

2001年, S. K. White等^[17]提出了微胶囊自修复材料的概念及其作用机制,并成功构建了热固性环氧树脂中第一个成功的微胶囊自修复材料。其修复机理如下:愈合剂储存在微胶囊中,然后将微胶囊嵌入聚合物基体中;在各种外力作用下,环氧基体被破坏,埋在基体中的微胶囊破裂,释放出核心修复剂和反应催化剂,触发愈合反应过程,与基体的某些反应性基团交联以完成裂纹修复并防止进一步损坏,从而延长材料的寿命^[18]。其中用于微胶囊的修复剂主要有双环戊二烯^[19-20],环氧树脂^[21-22],异氰酸酯^[23],聚氨酯^[24],缓蚀剂^[25],有机硅^[26]等。

2 微胶囊自修复材料的合成

目前微胶囊自修复材料的合成方法^[27-29]主要有:原位聚合法、溶剂蒸发法及界面聚合法。笔者主要介绍了这三种合成方法的最新研究成果与现状,并对微胶囊自修复材料下一步发展前景进行了展望。

2.1 溶剂蒸发法

溶剂蒸发法,是微胶囊自修复材料合成中最原始的方法^[30]。溶剂蒸发法,又称液中干燥法,是从乳状液中除去分散相挥发性溶剂以制备微球的方法,可以将微球的粒径控制在纳米范围内,既不需要提高温度又不需要引起相分离的凝聚剂。常用的溶剂蒸发法是根据聚合物与药物的性质制成W/O, O/W, W/O/W, O/W/O型等单乳化与复乳化的乳液体系,在形成稳定的乳液后,采用升温、减压抽提或连续搅拌等方法使有机溶剂扩散进入连续相并通过连续相和空气的界面蒸发,同时,微球逐渐固化,经过过滤、清洗和干燥等操作得到最终的载药微球。

Y. R. Han等^[31]使用溶剂蒸发法用聚己内酯(PCL)封装2-苯基咪唑(2PhI)固化剂,以产生用于环氧-咪唑系统的一锅系统。实验结果表明,微胶囊的大小和形状几乎是均匀的,使用热重(TG)分析测量微胶囊中2PhI的量。在乙醇中测量微胶囊的渗透性,较高分子量的PCL下释放速率较慢。在与环氧树脂的固化反应中,与纯2PhI相比,2PhI微胶囊表现出延迟的动力学行为。该2PhI微胶囊表现出长的保存期限,并且该微胶囊-环氧树脂体系在20℃下超过30 d不发生固化。

C. Fernando等^[32]以装有辛基硅烷醇和Ce(III)离子的聚苯乙烯微胶囊为芯材,采用溶剂蒸发法制备了聚苯乙烯微胶囊。将得到的微胶囊掺杂到以环氧树脂为基材的透明涂层中,涂在碳钢上。为了评价涂层的自愈效果,对涂层进行了机械缺陷处理。采用电化学阻抗谱(EIS)、扫描振动电极技术(SVET)和质量分数为30%的聚苯乙烯微胶囊的透明环氧涂层样品的盐雾室(SSC)加速腐蚀试验,研究了该系统

提供的自愈效果。对于有人工缺陷的样品,微胶囊配方涂料的性能优于不含微胶囊的配方。即使在0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡120 h后,抑制剂也会释放出来。SVET与EIS的研究结果一致,显示了涂层样品中人工缺陷的缓蚀作用,并证实了显著的自愈作用。在盐雾室的加速测试表明,在暴露144 h后,用含有微胶囊的缓蚀剂配方的涂层的腐蚀产物较少,在划痕周围有轻微的起泡。

I. K. Nazrul等^[33]采用溶剂蒸发技术合成了自修复环氧树脂填充微胶囊。选用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为壳材料,通过在合成期间改变十二烷基硫酸钠(SDS)乳化剂浓度和搅拌速度来控制自愈微胶囊的尺寸。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM),溶剂萃取技术和傅立叶变换红外光谱(FTIR)分别对微胶囊的形貌,核心含量和分子结构进行了表征。结果表明,最大乳化剂浓度为8wt%和搅拌速度为500 r/min,微胶囊的平均尺寸最低,芯含量约为54%,并且微胶囊的尺寸分布更窄。通过FTIR分析证实了微胶囊环氧树脂的封装性能。

2.2 界面聚合法

界面聚合法适用范围有限,仅适用于特定材料,并不容易控制^[34-36]。界面聚合法是指在微胶囊合成过程疏水性预聚物或单体溶解在封装剂中,有时需要共溶剂。然后将混合物乳化并将含水单体加入反应溶液中,壳壁在液滴的胶囊-水界面处以逐步生长的方式形成。

Huang Mingxing等^[37]通过商业亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)预聚物和1,4-丁二醇(1-BD)在水包油乳液中的界面聚合反应制备以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为芯材料的聚氨酯(PUR)微胶囊。所得胶囊的直径为5~350 μm,壳厚度为1~15 μm,两者均与双对数坐标中的搅拌速率呈线性相关。微胶囊的典型核心部分和合成产率分别为约60%和70%,并随反应条件而变化。系统地研究和优化了反应时间和温度,表面活性剂浓度,搅拌速率和环境因素等参数对形成微胶囊的影响。使用TG分析和SEM对每批微胶囊进行质量评估。在钢基材上制备与合成微胶囊混合的防腐涂层。初步结果表明,在加速腐蚀过程中,自修复涂层中表现出了显著的耐腐蚀性,显示了这种简便的微胶囊化技术在开发无催化剂,单组分自修复涂层以控制腐蚀方面的巨大潜力。

Sun Dawei等^[38]通过水包油乳液中的界面聚合反应,成功地合成了具有优异壳密性的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的双层聚脲微胶囊。通过SEM, TG和FTIR对合成的胶囊进行了表征。结果表明,随着反应温度、反应时间、超普拉克2644号质量和乳化时间的增加,微胶囊的核心部分降低,微胶囊质量出现波动。采用TG和滴定法测定了热阻和有机

溶剂电阻,证明与纯 HDI 相比,在 100℃下等温处理 60 min 后,微胶囊的质量损失为 1.6%,而纯 HDI 重量损失为 90%。在各种溶剂中浸泡 24 d 后,微胶囊释放低约 3% 的核在弱极性溶剂(即己烷和二甲苯)中,在极性非质子溶剂[即乙酸乙酯,丙酮,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)]中释放约 5%~60% 的微胶囊,而在水和极性质子溶剂(即异丙醇和乙二醇)释放 60%~90% 的微胶囊。无论是新鲜的还是经过己烯处理的 HDI 胶囊,都通过自修复功能在划痕涂层中表现出优异的耐腐蚀性能,表明其在工业涂料和涂料系统中的应用前景广阔。

Sun Dawei 等^[39]通过界面聚合反应改进合成了双层壳封装 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)的微胶囊,以改善微胶囊在水和有机溶剂中的稳定性。内层聚脲壳由四乙烯五胺(TEPA)和异氰酸酯之间的界面聚合制备,而外层聚脲-甲醛(PUF)壳是通过在酸性环境中聚合 PUF 预聚物制备的。结果表明液体 HMDI 成功地装入不可渗透的双层壳中,内层聚脲和外层 PUF 壳分别在水和有机溶剂中提供了微胶囊的稳定性。较大的微胶囊在极性较低的有机溶剂中存活较长时间。然而,浸入浓度对微胶囊的稳定性有影响。在水中放置 20 d 后,微胶囊仍然保持活性仍可用于自愈智能涂层。智能涂层的磨损实验证明,异氰酸酯的引入可以有效地改善环氧树脂的自润滑性能。

2.3 原位聚合法

原位聚合法被认为是最简单、成本最低且最有效的方法^[40-42]。因此,原位聚合被广泛地用于研究合成自愈微胶囊。原位聚合法是把反应性单体(或其可溶性预聚体)与催化剂全部加入分散相(或连续相)中,芯材物质为分散相。由于单体(或预聚体)在单一相中是可溶的,而其聚合物在整个体系中是不可溶的,所以聚合反应在分散相芯材上发生。反应开始,单体预聚,预聚体聚合,当预聚体聚合尺寸逐步增大后,沉积在芯材物质的表面。

S. Sinuo 等^[43]通过原位聚合成功地将亚麻籽油封装在聚脲醛(PUF)外壳中,实现了一种基于微胶囊的自愈涂层。采用 FTIR, TG, 光学显微镜和 SEM 等技术对合成的微胶囊进行了全面表征。研究了聚乙烯醇(PVA)稳定剂的分子量、搅拌速率和反应温度对微胶囊性能的影响。微计算机断层扫描(微型-CT)显示微胶囊在涂层基体内的均匀分布。稳定的微胶囊,核心材料含量高,保证了自愈功能。通过 SEM 观察,与空白环氧树脂涂层相比,自愈涂层对人工裂纹具有良好的愈合性能。

U. S. Chung 等^[44]为了在汽车中开发仪器板的自愈合表层,使用原位乳液聚合合成两种不同的含有聚二甲硅氧烷(PDMS)/Pt 催化剂(Pt)共混物或交联剂的 PUF 微胶

囊。然而,所得微胶囊力学性能和热力学性能都很差。在洗涤/干燥过程中,超过 40% 的微胶囊破裂,在 200℃开始分解。通过减小胶囊尺寸和在预形成的 PUF 微胶囊上沉积另外的脲-甲醛(UF)层,大大增强了微胶囊的这些性质。前者是通过调节反应过程中的搅拌速度来实现的,后者是通过添加更多的尿素组分来实现的。优化之后,在相同的洗涤/干燥过程后,仅约 10% 的微胶囊被破坏,并且分解温度升高至 250℃。两种不同的优化微胶囊成功地嵌入 PUR 基体中,并且可以在基体被破坏时,通过毛细管效应将愈合剂释放到开裂区域,其中裂缝部分通过愈合系统内的化学或物理相互作用进行修复。

Li Haiyan 等^[45]采用原位聚合法制备了具有 PUF 壳保护的桐油微胶囊。微胶囊保持球形,核心质量分数大于 80.0%,平均直径约为 105 μm 。微胶囊表现出优异的热稳定性。通过将桐油加载的微胶囊掺入环氧树脂中来制备双功能涂层。通过在陡坡或磨损条件下从微胶囊中释放桐油,实现涂层的自愈和自润滑功能。桐油与氧气接触时具有优异的成膜性。通过盐浸腐蚀试验和磨损试验评估自愈耐腐蚀和自润滑耐磨性能。结果表明,涂层具有优异的耐腐蚀性能,随着微胶囊含量的增加,耐腐蚀性能越来越好。此外,环氧涂料在添加微胶囊时表现出良好的自润滑性能。微胶囊质量分数为 10% 时摩擦系数和磨损率最低,分别比纯环氧树脂降低 17.3% 和 78.6%。还讨论了自我修复和自润滑机制。

S. Fariba 等^[46]为了显著减小尺寸,采用原位封装法,以 PUF 作为壳材料,环氧树脂(EPL 1012R)作为核心物质,十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为乳化剂制备微胶囊。对影响微胶囊合成的因素进行了系统研究。通过 SEM, FTIR 和 TG 研究所得微胶囊的形态,化学结构,平均尺寸,尺寸分布和热性质。结果得知:在油相黏度为 15~25 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,初始 pH=4,乳化剂质量分数为 0.5% 时,制备的微胶囊具有球形性质,具有很少的粘附性,微胶囊的平均直径为 2.13 μm ,其产率和核心质量分数分别测定为 50% 和 54%。研究微胶囊的化学结构揭示了在 PUF 壳中成功封装环氧树脂,并通过热分析证实了该结果。含有环氧微胶囊的涂层的自愈性能通过 ASTM B117 的盐雾腐蚀试验评价,并最终在划痕涂层中显示出优异的耐腐蚀性,证实了自愈合性能。

3 展望

微胶囊自修复材料是一个新兴研究方向,与传统自修复技术相比,发展前景广阔^[47-51]。综合研究其发展过程,微胶囊自修复技术存在的问题有:微胶囊自修复可以实现大体自愈合,但缺点是修复缓慢且只能单次修复,以及合成过程复杂;微胶囊制备过程中容易发生团聚现象,在环氧树脂基

材中不能均匀分布;自修复微胶囊目前更多的用于以环氧树脂为基体的涂层中,生活中没有广泛的应用在各种材料中^[52-55]。现阶段,微胶囊自修复技术的修复效果不理想,限制其在实际生产生活中的应用。简化微胶囊自修复材料复杂的制备过程,提高修复效率,并使其拥有良好的修复性能一直是研究的难题,研发出能适合多种要求的外援型微胶囊自修复材料并使其应用于实际当中是我们未来的目标和方向。

参考文献

- [1] Young K S, et al. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2018, 257:1 001-1 008.
- [2] Guadagno L, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2017, 128:30-38.
- [3] Madara S R, et al. *IOP Conference Series:Materials Science and Engineering*, 2018, 346(1):DOI:10.1088 / 1757-899X / 346 / 1 / 012011.
- [4] Lei Qiao, et al. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(2):1 035-1 048.
- [5] Brown E N, et al. *Experimental Mechanics*, 2002, 42(4):372-379.
- [6] Ullah H, et al. *Polymer Reviews*, 2016, 56(3):429-485.
- [7] Diba M, et al. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(17):DOI:10.1002 / admi.201800118.
- [8] Xander K D H, et al. *Progress in Polymer Science*, 2015, 49-50:121-153.
- [9] Tong Xiaomei, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(5):3954-3961.
- [10] Jonesab A R, et al. *Polymer*, 2015, 74:254-261.
- [11] Yunseon H, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(44):17 403-17 411.
- [12] Zhang Fan, et al. *Corrosion Science A*, 2018, 144:74-88.
- [13] 李海燕,等. *化工进展*, 2014, 33(1):133-139, 164.
Li Haiyan, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(1):133-139, 164.
- [14] Urdl K, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 104:232-249.
- [15] Li P, et al. *IOP Conference Series:Materials Science and Engineering*, 2018.DOI:10.1088 / 1757-899X / 292 / 1 / 012081.
- [16] Iee L H, et al. *Journal Of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18):8 470-8 478.
- [17] White S R, et al. *Nature*, 2001, 409(6822):794-797.
- [18] Nurshafiza S, et al. *Polymers*, 2016, 8(4):1-16.
- [19] Lyu L, et al. *Construction and Building Materials*, 2016, 105:487-495.
- [20] Steffen S, et al. *Self-Healing Materials*, 2016, 273:143-184.
- [21] Sourav S, et al. *Polymer Composites*, 2018, 39(3):636-644.
- [22] Débora A L, et al. *Corrosion Science*, 2018, 130:56-63.
- [23] Guo Maolian, et al. *Polymers*, 2018, 10(3):1-16.
- [24] Lu Shaofeng, et al. *Materials Letters*, 2018, 211:36-39.
- [25] Ying Ye, et al. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018.DOI: 10.1016/j.arabjc.2018.09.005.
- [26] Gao Weiyang, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(4):DOI:10.1002 / app.45742.
- [27] Sun Daquan, et al. *Construction and Building Materials*, 2018, 175:88-103.
- [28] Yang Na, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(43):14 517-14 526.
- [29] Chigoziri N Njoku, et al. *Materials and Corrosion*, 2018, 69(9):1 257-1 267.
- [30] Xing Suli, et al. *Materials & Design*, 2015, 85:661-670.
- [31] Young Rok Ham, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(5):728-733.
- [32] Fernando C, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 303:310-318.
- [33] Nazrul I K, et al. *Materials Today:Proceedings*, 2018, 5(1):2 295-2 299.
- [34] Ahsanollah B, et al. *Construction and Building Materials*, 2018, 162:57-64.
- [35] Khun N W, et al. *Wear*, 2014, 313(1-2):19-28.
- [36] Michael W K, et al. *Wear*, 2013, 307(1-2):218-225.
- [37] Huang Mingxing, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30):11 123-11 130.
- [38] Sun Dawei, et al. *Mater Chem A*, 2015, 3(8):4 435-4 444.
- [39] Sun Dawei, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346:289-297.
- [40] Shahla Ataei, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 120:160-166.
- [41] Atul Sharma, et al. *Materials Today:Proceedings*, 2018, 5(10):21 256-21 262.
- [42] Zhang Cheng, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125:403-410.
- [43] Sinuo L, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 105:99-110.
- [44] Chung U S, et al. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 518:173-180.
- [45] Li Haiyan, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 115:164-171.
- [46] Fariba S, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 114:40-46.
- [47] Crall Matthew D, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(7):6 504-6 511.
- [48] Liu Qi, et al. *Construction and Building Materials*, 2018, 183:384-394.
- [49] Wang Xinyu, et al. *Nanomaterials*, 2018, 8(6):DOI:10.3390 / nano8060419.
- [50] Zheng Rongzong, et al. *Electrochimica Acta*, 2018, 286:296-303.
- [51] Thakur V K, et al. *Polymer*, 2015, 69:369-383.
- [52] Huynh T P, et al. *Adv Mater*, 2017, 29(19):DOI:10.1002 / adma.201604973.
- [53] An S, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344:206-220.
- [54] Kong Fanhou, et al. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(18):12 850-12 859.
- [55] Kurt Ç G, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 121:190-200.