

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.024

DCPD 微胶囊的制备及 EP/微胶囊复合材料的力学性能^{*}

洪晓东¹, 秦昌强¹, 赵娜¹, 梁兵²

(1. 辽宁工程技术大学材料学院, 辽宁阜新 123000; 2. 沈阳化工大学材料学院, 沈阳 110142)

摘要:采用原位聚合法,以脲醛树脂和密胺树脂预聚体为壳材、双环戊二烯(DCPD)为芯材,制备了两种 DCPD 微胶囊。通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱(FTIR)对微胶囊进行了表征,并将其添加到环氧树脂(EP)中测试复合材料的力学性能。结果表明,脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊呈球形,粒径为 40~80 μm ,壁厚为 1~2 μm ;密胺树脂包覆 DCPD 微胶囊颗粒分布不规则,粒径为 15~20 μm ,壁厚为 2~5 μm 。两种微胶囊的 FTIR 谱图除了具有壳材料脲醛树脂和密胺树脂的特征峰外,在 1251, 3051 cm^{-1} 处均有芯材 DCPD 的特征峰,证明 DCPD 芯材已被两种壳材料成功包覆。随着微胶囊用量的增加,EP/微胶囊复合材料的拉伸强度和冲击强度均呈先增大后减小的趋势,拉伸强度和冲击强度分别在微胶囊质量分数分别为 15% 和 10% 时达到最大值,在相同条件下,加入密胺树脂包覆 DCPD 的复合材料的力学性能明显好于加入脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的复合材料。

关键词:自修复;微胶囊;环氧树脂;力学性能

中图分类号:TQ317 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)01-0112-04

Preparation of Dicyclopentadiene Microcapsules and Mechanical Properties of Epoxy/Microcapsules Composites

Hong Xiaodong¹, Qin Changqiang¹, Zhao Na¹, Liang Bing²

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. College of Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Two dicyclopentadiene(DCPD) microcapsules were prepared with the shell material of urea-formaldehyde resin or melamine resin and the core material of DCPD by in-situ polymerization. The microcapsules were characterized by scanning electron microscopy and fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), the microcapsules were adding into epoxy resin and the mechanical properties were tested. Results show that urea-formaldehyde resin cladding DCPD microcapsules are spherical, particle size is 40~80 μm , wall thickness is 1~2 μm . Melamine resin cladding DCPD microcapsules disperse irregularly, particle size is 15~20 μm , wall thickness is 2~5 μm . FTIR spectrum of two microcapsules show the characteristic peak of urea-formaldehyde resin and melamine resin are existed and the characteristic peaks in 1251 cm^{-1} , 3051 cm^{-1} are existed also, which prove the core DCPD cladding with two target shell materials successfully. With an increase of microcapsules content, the tensile strength and impact strength of epoxy resin/microcapsules composites increase firstly and then decrease, the maximum values of tensile strength and impact strength reach when the mass fraction of microcapsules is 15% and 10% respectively, under the same conditions, the mechanical properties of epoxy resin/melamine resin cladding DCPD microcapsules composite are better than epoxy resin/urea-formaldehyde resin cladding DCPD microcapsules composite evidently.

Keywords: self-healing; microcapsule; epoxy resin; mechanical property

聚合物基复合材料在加工及使用过程中,其内部会产生微小裂纹,由于技术的局限性,本体深处的裂纹难以及时发现,而且传统手工修复方法无法对本体深处的裂纹进行修复。近年来,微胶囊自修复技术成功解决了微裂纹的修复问题。自修复的方法是将制好的自修复微胶囊加到聚合物基复合材料中,当材料中产生裂纹时,微胶囊破裂使得囊芯修复液释放出来,由于毛细管的作用,修复液流到裂缝中,与包埋在聚合物基体中的催化剂相遇,二者发

生聚合使裂缝的两面紧密粘合,从而实现材料的自修复^[1-3]。与传统修复技术相比,自修复技术具有相对容易、成本低廉和不依靠外界操作等优势。由此可见,材料的自修复技术与自修复微胶囊的性能息息相关。微胶囊多采用双环戊二烯(DCPD)作为

^{*} 辽宁工程技术大学博士启动基金项目(11-118, 11-158)

联系人: 洪晓东, 博士, 副教授, 研究方向为高分子材料的无卤阻燃、自组装纳米材料

收稿日期: 2013-10-28

包覆的芯材,一般采用热固性树脂如酚醛树脂、脲醛树脂、密胺树脂等作为包覆壳材料^[4-5]。倪卓等^[6]采用原位聚合法合成了脲醛树脂为壳材、环氧树脂(EP)为芯材的微胶囊,并将不同含量的微胶囊添加到聚酯中,结果表明,随着微胶囊用量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度有所降低;微胶囊表面越粗糙,粒径越小,对复合材料的增韧效果越明显。笔者选择脲醛树脂和密胺树脂预聚体作为壳材料,采用原位聚合法包覆 DCPD 单体,制备了两种自修复微胶囊,并将自修复微胶囊添加到 EP 中,研究了不同含量的两种微胶囊对 EP 力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

密胺树脂预聚体、脲醛树脂预聚体:均为自制;

DCPD:工业级,濮阳市瑞科化工有限公司;

EP:E-51,工业级,星辰化工无锡树脂厂;

固化剂:2125B,工业级,无锡惠隆电子材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子万能试验机:WDH 型,承德精密试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-63802 型,日本电子株式会社;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:IRprestige-21 型,日本岛津公司。

1.3 实验方法

(1) 芯材乳液的制备。

称取 0.5 g 十二烷基苯磺酸钠和 30 g DCPD,将其混合后倒入置于 50℃ 水浴的 250 mL 烧杯中,搅拌速度为 1000 r/min,搅拌 20 min,滴加 40 mL 去离子水,搅拌 15 min,加入 2 滴(约 0.04 mL)消泡剂正辛醇,得到芯材 DCPD 乳液。

(2) 脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的制备。

将上述 DCPD 乳液倒入 250 mL 的三口烧瓶中,控制电动搅拌转速为 800 r/min,将 15 g 脲醛树脂预聚物缓慢滴入烧瓶中,用盐酸调节 pH 值为 3,待微胶囊形成后升温至 75℃,恒温固化 2 h,冷却,用 10% 的 NaOH 调 pH 值为 7。将产物用布氏漏斗抽滤,用去离子水洗三次,得到滤饼,于 40℃ 真空干燥 24 h,得到白色微胶囊粉末。

(3) 密胺树脂包覆 DCPD 微胶囊的制备。

将 15 g 密胺树脂预聚物倒入三口圆底烧瓶中与芯材乳液混合,控制电动搅拌转速为 800 r/min,

在室温下慢慢滴加 0.1 mol/L 盐酸调 pH 值为 4.5;将水浴锅升温至 75℃,保温搅拌 1.5 h,冷却,用 10% 的 NaOH 调 pH 值为 7,将制得的产物过滤,并用蒸馏水反复洗涤,室温干燥 24 h,得到白色微胶囊粉末。

(4) EP/微胶囊复合材料的制备。

首先称量好一定质量的微胶囊。将 EP 放入 60℃ 的烘箱中,保持 0.5 h,使其黏度降低,称取一定质量的 EP,将微胶囊倒入 EP 中,用玻璃棒将其搅拌均匀,加入 EP 质量一半的固化剂,再次搅拌均匀,静置 5 min;将混合好的微胶囊、EP 混合液倒入聚四氟乙烯模具中,室温固化制备试样。

1.4 性能测试

微观形貌观察:用导电胶把微胶囊粉末粘在样品台上,用洗耳球吹掉多余的粉末,用 SEM 观察颗粒的形貌;

FTIR 分析:将微胶囊粉末与溴化钾混合研磨压片,进行 FTIR 分析;

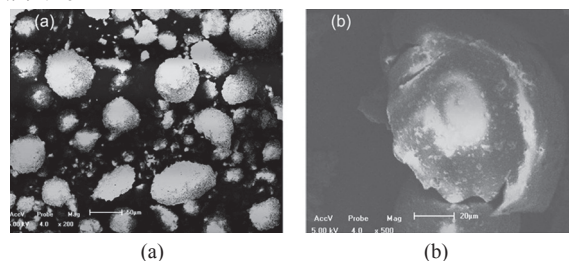
拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试,试样厚度为 3.0 mm,拉伸速率为 50 mm/min,测试 5 个试样,取其平均值;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试,测试 5 个试样,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊的微观形貌

脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的 SEM 照片如图 1 所示。

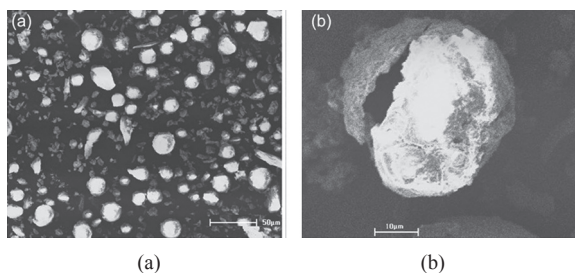


a—微胶囊表面形貌;b—微胶囊壳体形貌

图1 脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的 SEM 照片

由图 1a 可见,脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊大体上呈球形,表面致密,粒径分布不均一,微胶囊粒径为 40~80 μm。由图 1b 可明显观察到破损的微胶囊壳体表面致密,微胶囊壳材料的壁厚为 1~2 μm。壳材料是脲醛树脂在 DCPD 表面固化沉积而形成的。

图 2 是密胺树脂包覆 DCPD 微胶囊的 SEM 照片。



a—微胶囊表面形貌; b—微胶囊壳体形貌

图2 密胺树脂包覆 DCPD 微胶囊的 SEM 照片

由图 2a 可见,密胺树脂包覆的 DCPD 微胶囊颗粒分布不规则,球形颗粒的直径为 $15 \sim 20 \mu\text{m}$ 。与脲醛树脂包覆的微胶囊相比,密胺树脂包覆物的颗粒较小,形状不太规整。图 2b 为微胶囊壳体的表面形貌,可明显观察到微胶囊表面的壳材料比较粗糙,这是由于密胺树脂在 DCPD 表面固化沉积而形成的,壳材料的壁厚为 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

2.2 微胶囊的 FTIR 表征

图 3 是脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的 FTIR 谱图。

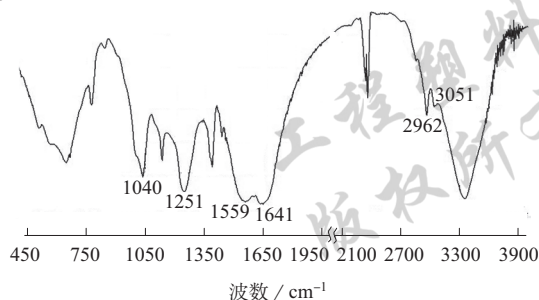


图3 脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的 FTIR 谱图

由图 3 可以看出,脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的 FTIR 谱图与文献 [7] 中一致,在 3353 cm^{-1} 处是 N—H 和 O—H 重叠伸缩振动所产生的吸收峰,其峰形状非常尖锐, 3353 cm^{-1} 处也是 N—H 的伸缩振动的吸收峰, 2962 cm^{-1} 处是饱和 C—H 伸缩振动吸收峰, 1641 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动的吸收峰, 1559 cm^{-1} 处为酰胺键中 C—N 伸缩振动的吸收峰。谱图中 $3353, 2962, 1641, 1559 \text{ cm}^{-1}$ 处的 4 个峰可以判断有脲醛树脂存在。另外,谱图中 1060 cm^{-1} 处没有很强的吸收峰,表明产物中没有醚键存在,说明脲醛树脂预聚体已经完全固化;芯材 DCPD 的两个明显的特征峰在 $1251, 3051 \text{ cm}^{-1}$ 处均存在。由此可以说明 DCPD 芯材已被脲醛树脂成功地包覆。

密胺树脂包覆 DCPD 的微胶囊的 FTIR 谱图如图 4 所示。

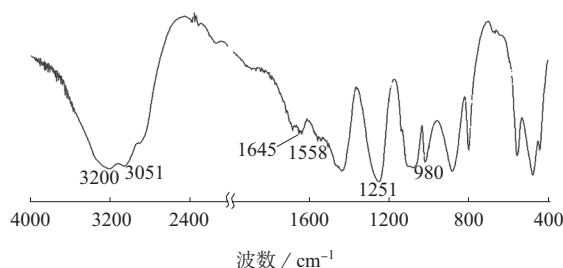
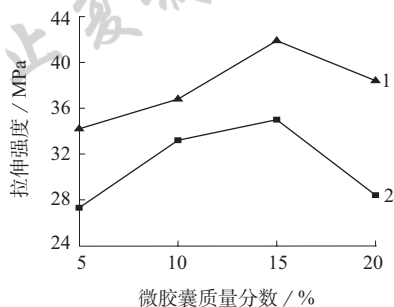


图4 密胺树脂包覆 DCPD 微胶囊的 FTIR 谱图

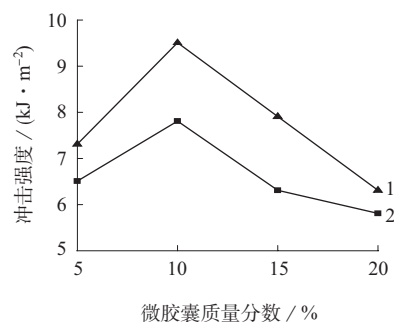
由图 4 可以看出, 3200 cm^{-1} 附近是—NH 和—OH 的伸缩振动吸收峰;在 $1000, 1500 \text{ cm}^{-1}$ 附近有与密胺树脂预聚体谱图相同的强吸收峰,说明有密胺树脂存在,最重要的是,谱图中芯材 DCPD 的两个明显的特征峰在 $1251, 3051 \text{ cm}^{-1}$ 处均存在,可以说明 DCPD 芯材已被密胺树脂成功包覆。

2.3 EP/微胶囊复合材料的力学性能

微胶囊用量对 EP/微胶囊复合材料力学性能的影响如图 5 所示。



(a)



(b)

1—密胺树脂包覆 DCPD; 2—脲醛树脂包覆 DCPD

a—拉伸强度; b—冲击强度

图5 微胶囊用量对 EP/微胶囊复合材料力学性能的影响

由图 5a 可看出,随着微胶囊用量的增加,EP/微胶囊复合材料的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势。在相同用量下,加入密胺树脂包覆 DCPD 微胶囊的复合材料的拉伸强度明显好于加入脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的复合材料;当加入微胶囊的质量

分数为 15% 时,两种复合材料的拉伸强度均达到最大值,分别为 41.9 MPa 和 35.0 MPa。

由图 5b 可看出,随着微胶囊用量的增加,EP/微胶囊复合材料的冲击强度同样呈现先增大后减小的趋势,在相同用量下,加入密胺包覆 DCPD 微胶囊的复合材料的冲击强度明显好于脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的复合材料;当微胶囊的质量分数为 10% 时,冲击强度均达到最大值,分别为 9.5 kJ/m^2 和 7.8 kJ/m^2 。

分析复合材料的力学性能随微胶囊用量增加先增加后减小的原因,主要是少量的微胶囊可以起到增强和增韧作用,当添加到一定程度后,微胶囊在 EP 中的分散性变差,复合材料内部容易出现应力集中,且微胶囊囊壁的强度小于基体的强度,从而降低了复合材料的力学性能。

对于制备的两种 EP/微胶囊复合材料,在微胶囊用量不大于 20% 条件下,加入密胺树脂包覆 DCPD 微胶囊的复合材料的力学性能明显好于脲醛树脂包覆 DCPD 的复合材料,其主要原因是密胺树脂包覆 DCPD 微胶囊比脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的尺寸小,在 EP 基体中的分散效果相对较好,对复合材料的增强和增韧效果相对较好;微胶囊粒径越大,在外力作用下越容易破裂,因此,粒径大的微胶囊制备的复合材料的力学强度较低。

3 结论

(1) 脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊呈球形,表面致密,粒径为 $40 \sim 80 \mu\text{m}$,壳材料壁厚为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$;密胺树脂包覆的 DCPD 微胶囊颗粒分布不规则,粒径为 $15 \sim 20 \mu\text{m}$,壳材料壁厚为 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

(2) 两种 DCPD 微胶囊的 FTIR 谱图除了具有脲醛树脂和密胺树脂壳材料的特征峰外,在 $1251, 3051 \text{ cm}^{-1}$ 处都有 DCPD 的特征峰。DCPD 芯材已被树脂壳材料成功包覆。

(3) EP/微胶囊复合材料的拉伸、冲击强度随着微胶囊用量的增加呈现先增大后减小的趋势。拉

伸强度和冲击强度分别在微胶囊质量分数分别为 15% 和 10% 时达到最大值,在相同条件下,加入密胺树脂包覆 DCPD 微胶囊的复合材料的力学性能明显好于加入脲醛树脂包覆 DCPD 微胶囊的复合材料。

参考文献

- [1] Yuan Li, Liang Guozheng, Xie Jianqiang, et al. Synthesis and characterization of microencapsulated dicyclopentadiene with melamine-formaldehyde resins[J]. Colloid Polym Sci, 2007, 285(7):781-791.
- [2] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6822):794-797.
- [3] 李海燕,王荣国,刘文博,等. 微胶囊自修复复合材料的研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2007(4):48-52.
Li Haiyan, Wang Rongguo, Liu Wenbo, et al. Progress in microcapsules embeded self-healing composites[J]. Fiber Reinforced Polymer/Composites, 2007(4):48-52.
- [4] 王瑞,刘星,李婷婷. 自修复微胶囊分散对复合材料拉伸性能的影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(3):90-97.
Wang Rui, Liu Xing, Li Tingting. Effect of the dispersion of self-healing microcapsules on tensile properties of microcapsules filled composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3):90-97.
- [5] 方雷,石光,李国明,等. 环氧树脂微胶囊的制备研究[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(11):9-13.
Fang Lei, Shi Guang, Li Guoming, et al. Preparation and research of epoxy resin microcapsules[J]. China Adhesives, 2005, 14(11):9-13.
- [6] 倪卓,杜学晓,王帅,等. 微胶囊对微胶囊/环氧树脂复合材料增韧作用[J]. 复合材料学报, 2011, 28(4):63-69.
Ni Zhuo, Du Xuexiao, Wang Shuai, et al. Effects of microcapsules on toughening properties for microcapsule/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(4):63-69.
- [7] 郝焕英. 复合材料自修复用微胶囊的制备及性能表征[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007.
Hao Huanying. Synthetic and characterization of microcapsules for self-healing polymer composite[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2007.

福建改性塑料项目基地主体工程竣工

不久前,项目总投资 7600 万元的福建省仙游县改性塑料项目基地主体工程全面竣工。总用地面积 2 万 m^2 ,目前正进行厂区绿化、硬化等配套工程建设,并进行机械设备安装调试,预计 2014 年年初正式投产运营。

该项目基地将引进国内先进的 PET 清洗生产线和改性塑料颗粒生产线,年回收处理废塑料近 20 万 t。从各地收集来的塑料垃圾,通过“收集-分拣-破碎-清洗-甩干-磨粉-

搅拌-挤出”等工序,即可变成家居装修使用的木塑材料,以及工农业生产直接使用的优质管材,如电力线路护套管、排水管、灌溉水管等。

改性塑料项目基地是仙游循环经济示范园区的一部分,落于于郊尾镇。园区规划用地 150 万 m^2 ,立足塑料回收再利用、改性材料、塑料制品三大领域,推行清洁生产,把产业基地建成集废料收购、分拣、初加工、深加工、成品交易和技术研发等为一体的现代化循环经济示范园区。(色母粒网)