

微胶囊自修复聚合物材料的研究进展

李元杰 律微波 孟宪铎

(山东省科学院新材料研究所, 济南 250014)

摘要 论述了微胶囊自修复聚合物材料的自修复机理, 阐述了微胶囊制备技术, 特别是以脲醛树脂为囊材的原位聚合法制备技术, 分析了自修复聚合物材料对微胶囊结构和性能的要求, 概述了微胶囊自修复聚合物材料的研究成果, 指出其中的优缺点, 提出今后研究的方向和重点内容。

关键词 微胶囊 自修复 聚合物材料

随着科学技术的发展, 聚合物材料(包括聚合物基复合材料)的物理力学性能得到很大提高, 已经大量应用于宇宙探索飞行器、人造卫星、火箭发动机、房屋、桥梁建筑、汽车、飞机、水坝、高速公路、微电子等结构材料。在使用过程中, 聚合物容易受到宏观和微观的损坏。受到外力冲击造成的破坏是聚合物材料典型的宏观破坏; 裂纹和微裂纹为微观破坏的主要表现。微裂纹是材料外界环境中性能退化的起点, 微裂纹的发展导致裂纹的形成, 致使材料结构立即退化从而性能下降^[1]。微观破坏会造成材料强度、硬度、尺寸稳定性等力学性能的降低, 从而导致材料热、电、声等物理性能发生改变^[2], 因此对结构材料的损伤修复无疑是一个重要的问题, 而微裂纹的早期发现和修复也变得非常实际。较严重的分层或由冲击所导致的宏观开裂不难发现, 并能通过手工完成修复。超声波和射线照相技术等无损检测是常用来观察内部损伤的技术手段, 但由于这些技术的局限性, 加上聚合物的微裂纹往往产生在基体深处, 造成微观损伤很难发现。如果这些损伤部位不能及时修复, 不但会影响制件的性能进而缩短使用寿命, 而且可能由此引发宏观裂缝而发生断裂, 造成重大事故^[3]。因此, 研究聚合物材料的自修复——自愈合, 自动对损伤部位进行检测和修复, 对聚合物材料在结构材料和高技术领域的应用尤其重要。

自修复材料即智能材料, 是指能够模仿生命系统, 同时具有感知和激励双重功能的材料, 材料一旦产生缺陷, 在外界作用的条件下能够自我修复。自修复是生物体的重要特征之一, 自修复的核心是物质补给和能量补给, 其过程由生长活性因子来完成。模仿生物体损伤自修复的原理, 使聚合物材料对内部或者外部损伤能够进行自动修复, 从而消除隐患, 恢复和增强材料的力学强度, 延长使用寿命, 在军工、航天、电子、仿生等领域显得尤为重要。具有自诊断、自修复功能的智能复合材料这一概念是由美国军方在 20 世纪 80 年代中期首先提出的, 并很快成为各国研究的重点之一。但是目前只有美国、日本等少数国家处于实验室研究阶段, 尚未取得具有实用意义的成果^[4]。

自修复聚合物材料的设计主要有 4 种途径: ①利用小分子降低聚合物玻璃化转变温度, 然后热压焊接^[5~8]; ②利用液芯纤维技术^[9, 10]; ③采用高交联聚合物^[11]; ④采用微胶囊

技术^[12]。其中, 微胶囊技术研究发展迅速, 优势明显。

1 微胶囊自修复材料的修复机理

微胶囊自修复材料的修复机理如图 1 所示。材料产生裂纹时, 裂纹顶端应力集中引发微胶囊破裂, 修复剂利用毛细管虹吸现象迁移至破裂处, 填充裂纹。与添加到材料中的催化剂相遇, 芯材发生物理和化学变化, 形成良好的粘接, 从而完成修复。因此利用微胶囊包覆密封剂的自修复聚合物及其复合材料为结构材料的长寿命提供了极大的可能性。

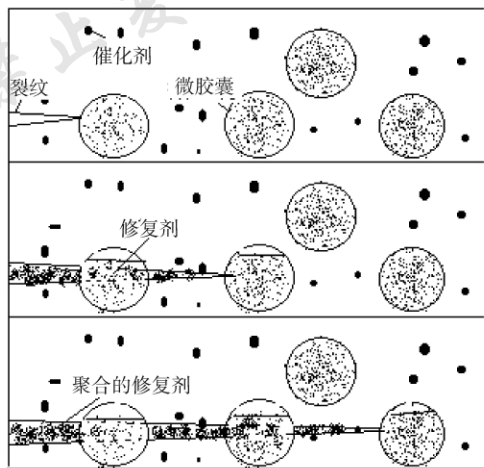


图 1 微胶囊自修复材料的修复机理

根据材料修复机理可以知道, 用于自修复聚合物的微胶囊不仅要在存放过程中储存修复剂, 而且当基体材料发生破坏时, 能为修复过程提供一个力学诱发剂。微胶囊必须拥有足够的强度, 在聚合物加工过程中保持完整无缺; 并且拥有足够的外力灵敏性, 在聚合物发生破坏时能够迅速破裂。这样, 就要求包覆修复剂的囊壁与基体聚合物有高粘接强度, 并且有适当的强度; 同时, 修复剂的粘度要小, 有很好的流动性, 在环境温度和压力下可以长期储存, 发生聚合时体积收缩率低。为了保证有长时间的存放寿命, 囊的密封性要好, 保证修复剂不能渗透和扩散到囊壁外^[13]。

2 微胶囊技术

微胶囊技术是一种采用成膜材料将固体、液体或者气体

包覆形成微小粒子的技术,所形成的胶囊直径在 1 ~ 5 000 μm 之间。该技术日趋成熟,已经广泛应用于无碳复写纸、医药、农药、化妆品、食品等领域。通过材料的微胶囊化,可以改善被包覆材料的物理性质,提高物质的稳定性,屏蔽气味,降低物质毒性,控制释放,减少有毒物质对环境的污染和隔离不相容化合物等。

制备微胶囊的过程称为材料微囊化。目前,微囊化制备方法主要有相分离法、物理机械法和聚合反应法 3 大类,其中聚合反应法包括界面聚合法、原位聚合法和悬浮交联法。制备密封性好的微胶囊一般选用原位聚合法,采用脲醛树脂作为囊壁材料。常用的制备工艺如图 2 所示。

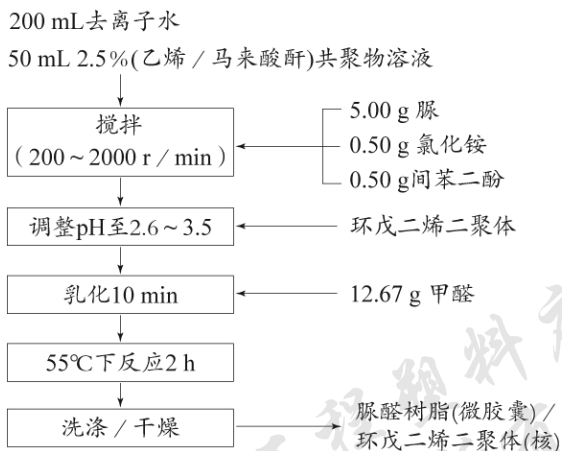


图 2 微胶囊制备流程示意图

微胶囊是采用原位聚合法在水包油的体系中制备的。室温下,将去离子水 200 mL 和 2.5% 的(乙烯/马来酸酐)共聚合物水溶液 50 mL 倒入 1 000 mL 烧瓶中,烧瓶用水浴加热。往烧瓶中加入脲 5.00 g、氯化铵 0.50 g、间苯二酚 0.50 g,搅拌直至溶解。用氢氧化钠和盐酸溶液调整 pH 值至 2.60 ~ 3.50。慢慢加入芯材环戊二烯二聚体,乳化 10 min。体系稳定后,加 37% 的甲醛水溶液 12.67 g,甲醛与脲的摩尔比达到 1.9 1。体系加热速度 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,至 55 $^{\circ}\text{C}$ 为止。反应 2 h,然后过滤,真空干燥,即得产品。

应用于自修复的微胶囊有其特殊的结构和性能要求,因此研究胶囊的结构与性能的关系至关重要。研究表明^[14],脲醛树脂微胶囊的粒径、壁厚和表面形态显著影响囊的破裂行为和修复剂在自修复过程中的释放、修复效率。

微胶囊的平均粒径受搅拌剪切速率的控制,速率越大,粒径越小,二者呈双对数关系^[15,16]。同时囊的产率也受搅拌剪切速率的影响,速率增大,产率逐步降低。囊壁壁厚主要由囊壁与囊芯材料比例控制,同时受胶囊粒径的影响。材料比例一定,粒径越大,囊壁越厚。微胶囊的表面形态对体系 pH 值的变动非常敏感,pH 值下降,囊表面粗糙度增大,同时体系粘度迅速增加^[17];反之则囊表面较为光滑。粘度的快速增加影响着粒子的形成和悬浮机理。S. P. Sanghvi 等^[18]的研究表明,界面张力是控制乳化型微胶囊表面形态的主要因素。S. Alexandridou 等^[19]也报道了表面形态依赖

于反应体系的 pH 值和反应试剂的官能度。剪切速率降低,囊表面粗糙度增大;另外,减少囊芯材料的用量,可使囊表面粗糙度增大。表面粗糙度是由于纳米粒子在囊表面沉降,形成多孔结构造成的,因此,只要工艺因素有利于脲醛树脂纳米粒子形成和在微胶囊表面的沉降,都会导致囊表面粗糙度的增大。囊表面粗糙度增大,植入聚合物时接触面积增大,微胶囊的粘接强度增强,材料的修复效率得到提高。研究表明,直径 10 ~ 1 000 μm 、壁厚 160 ~ 220 nm、芯材含量 83% ~ 92% 的密封微胶囊可以长期存放,基本满足自修复聚合物的要求。

3 自修复材料的结构性能

S. R. White 等用脲醛树脂包覆环戊二烯二聚体,制成微胶囊。微胶囊和 Grubbs 催化剂共同均匀分散在环氧树脂中,当材料产生裂缝时,囊壁破裂,环戊二烯二聚体由于裂缝产生的毛细管虹吸作用迅速渗入裂纹,与 Grubbs 催化剂相遇,发生聚合反应达到修复的目的。这种反应机理为活性开环聚合,修复后的聚合物端基活性仍然存在,当微胶囊再次破裂且有环戊二烯二聚体流出时,可以继续反应,材料的破坏得到重新修复,因此这种体系可以对材料进行多次修复。

纤维增强聚合物基复合材料中纤维的存在增加了损坏的模式和修复过程的复杂性,自修复的发展规律和自修复过程的影响因素要比单纯的聚合物体系复杂得多。编织复合材料含有许多微孔隙,是微胶囊的天然储存场所,可大量存储而不影响复合材料的性能。M. R. Kessler 等^[20]以编织的 E-玻璃纤维/环氧树脂复合材料为载体,微胶囊体系仍然采用环戊二烯二聚体,研究了层间剥离损伤的修复情况,用来评估有增强纤维存在的聚合物基复合材料自修复的可行性。具体方法是手工注射修复单体到材料的分层处,在 Grubbs 催化剂的作用下交联聚合。这种方法得到的自修复效率约为 20% (上限为 51% ~ 67%,把已催化的修复单体直接注入到分裂层内愈合后测得)。修复剂和增强纤维间的界面键合强度是选择修复剂/纤维体系的一个重要因素。环戊二烯二聚体的修复强度介于环氧树脂 (12%) 和氨基丙烯酸酯 (122%) 作修复剂的修复强度之间。用偶联剂处理纤维或选择更加匹配的修复剂/纤维体系都能提高修复效率。另外,修复效率还直接受原位聚合速率和聚合程度影响。对于自修复样品,修复剂原位聚合速率必须足够快以阻止单体向内部扩散,速率较慢可能导致聚合的修复剂对初始破坏面不能够完全覆盖,由此造成修复效率较低。研究结果表明,这种复合材料的修复率达到 75%。

材料的韧性通常具有很大的使用价值,有时韧性要比刚性更重要,至今只有少数研究人员尝试通过控制形态来提高韧性^[21,22]。

自修复聚合物材料在完成材料性能修复功能的同时,微胶囊在复合材料中也起到了增韧作用。原始的和断裂修复后的韧性值均强烈依赖于微胶囊的尺寸和浓度^[23]。随着微胶囊浓度的增加,断裂韧性增加,直到达到一极大值。与未

添加微胶囊的环氧树脂材料相比, 最大韧性平均提高 127%。韧性达到最大值所需微胶囊的浓度随着微胶囊直径的变化而变化。添加粒径小的微胶囊, 材料韧性达到最大所需囊的浓度较低。另外, 含有这种微胶囊的环氧树脂的韧性比掺入相近浓度的固态云母微球或脲醛聚合物粒子要大得多。对于囊的破裂和增韧作用来说, 微胶囊和环氧树脂之间必须有较强的粘接强度。微胶囊与树脂的键合较差时, 其断裂行为同含相近浓度的气孔时是一致的。

考察断裂面时发现, 纯环氧树脂的断裂是脆性的, 显示一个光洁的断裂面; 微胶囊的添加使得断裂面从平面形态向针状斑纹转变。添加包覆修复剂的微胶囊, 增韧效果提高, 这主要归因于针状斑纹和表面微裂纹的增加, 而填充固态粒子观测不到这种现象。

断裂修复后的韧性随着囊浓度的增加稳步上升, 直到浓度达到总体积的 20%。直径 180 μm 的微胶囊填充体积为 5% 左右时, 材料达到最大修复效率, 刚好在纯环氧树脂断裂韧性峰的前面。仔细选择微胶囊的尺寸和浓度, 材料的断裂韧性可以回复为原来的 70% 以上。

4 存在的问题及其对策

微胶囊填充聚合物体系将埋植技术、微胶囊技术、烯烃聚合、高分子多组分体系等有机地结合在一起, 达到材料深层自修复的目的。尽管利用微胶囊进行聚合物材料的自修复很有潜力, 但裂纹修复动力学和环境条件下催化剂的稳定性及材料多次自修复的能力仍有所限制, 主要有: ① Grubbs 催化剂有一定寿命、稳定性等条件限制; ② 交联聚合反应带有一定的体积收缩, 且烯烃聚合后的聚合物和基体不存在化学键的结合, 界面粘结力弱, 修复后强度比较低。因此在今后的研究中, 应详细研究微胶囊填充体系的结构与性能的关系, 目前仅获得初步的较为粗略的结果。重点寻找材料使用环境下可以长期稳定储存的催化剂和修复剂, 研究它们的反应机理、反应动力学, 修复剂填充裂纹、粘接两破裂面的动力学、热力学的全过程, 从而找到合适的修复剂体系, 提高修复

效率和强度。

自修复这一领域的研究还处于初级阶段, 应该继续发展现有技术, 直至体系真正和生物体一样能连续地向损坏处传输必要的化学药品和结构材料, 以达到真正的生物自修复水平。

参考文献

- 1 Carolyn D. Composite Structure, 1996, 35(3): 263
- 2 Rothschilds R J, et al. J Eng Mater Technol, 1988, 110(2): 158
- 3 Dry C M, et al. Conference of Adaptive Materials. New Mexico: The International Society for Optical Engineering, 1993.
- 4 Carolyn D, et al. Smart Materials and Structures, 1996, 5(3): 297
- 5 Lin C B, et al. Polym Eng Sci, 1990, 30(21): 1399
- 6 Wang E P, et al. J Polym Sci: Part B, 1994, 32(7): 1217
- 7 Kausch H H, et al. J Mater Sci, 1981, 16(1): 204
- 8 Raghavan J, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 71(5): 775
- 9 赵晓鹏, 等. 材料研究学报, 1996, 10(1): 101
- 10 Dry C. International SAMPE Technical Conference Series, 1997, 42: 208
- 11 Chen X X, et al. Science, 2002, 295: 1698
- 12 White S R, et al. Nature, 2001, 409: 794
- 13 Brownt E N, et al. Journal of Microencapsulation, 2003, 20(6): 719
- 14 Brown E N, et al. Experimental Mechanics, 2002, 42(4): 372
- 15 Dobbetti L, et al. Journal of Microencapsulation, 2002, 19(2): 139
- 16 Taylor G L. Proceeding of the Royal Society, 1932, A138: 41
- 17 Mehdiabadi S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(4): 631
- 18 Sanghvi S P, et al. Journal of Microencapsulation, 1992, 9(2): 215
- 19 Alexandridou S, et al. Journal of Microencapsulation, 2001, 18(6): 767
- 20 Kessler M R, et al. Composites: Part A, 2003, 34(8): 743
- 21 李元杰. [博士学位论文]. 成都: 四川大学, 2003.
- 22 托马斯 E L, 等. 材料科学与技术丛书(第 12 卷): 聚合物结构与性能. 北京: 科学出版社, 1999.
- 23 Brown E N, et al. Journal of Materials Science, 2004, 39(5): 1703

RESEARCH PROGRESS IN SELF-REPAIR POLYMER MATERIALS WITH MICROCAPSULE

Li Yuanjie, Lü Weibo, Meng Xianduo

(Institute of New Materials, Shandong Academy of Science, Jinan 250014, China)

ABSTRACT The self-repair mechanism of self-repair polymer materials with microcapsule was discussed. The methods of manufacturing microcapsules, especially preparation of microcapsules with urea/formaldehyde resins by in situ polymerization, were explained. The structures and properties of microcapsule at the request of self-repair polymer materials were analyzed and the achievements in this field were reviewed. Advantages and disadvantages as well as important work to be done were pointed out.

KEYWORDS microcapsule, self-repair, polymer material

TPE 汽车安全气囊外壳

荷兰 DSM 工程塑料公司的共聚酯热塑性弹性体 Amitel 已用于 Rolls Royce 公司 2003 Phantom 型轿车的边门安全气囊外壳, 这是该树脂首次工业化应用于汽车, DSM 公司为此进行了专项研究, 开发出特别适用于该用途的牌号。

Amitel 气囊外壳在高达 85℃ 的环境下仍保持完好组合, 并具有良好的低温(−35℃) 韧性, 可防止气囊在低温下发生意外破裂。Phantom 车安全气囊外壳表面质量高, 外观和装饰层符合 Rolls Royce 公司要求的风格的质量。这种外壳能在几毫秒内沿着成型边迅速开裂。(唐伟家)