

自愈合聚合物复合材料的研究进展

蔡 雷 姜子晗 汪 涛

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 211106)

文 摘 介绍了模仿人体自愈合生理机能的聚合物复合材料的研究进程,探讨了自愈合聚合物复合材料应用比较多的微胶囊、液芯纤维、仿人体毛细血管丛的自愈合模型与原理,展望了自愈合聚合物材料的应用前景。

关键词 自愈合,聚合物复合材料,微胶囊,空芯纤维,毛细血管网络

Progress in Self-Healing Polymeric Composites

Cai Lei Jiang Zihan Wang Tao

(School of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106)

Abstract In this paper, the recent research progress in self-healing polymeric composites is introduced, as well as the self-healing mechanisms of microcapsule, hollow fibers and vascular networks self-healing models are discussed. Finally the research trends of polymeric self-healing composites are proposed.

Key words Self-healing, Polymeric composites, Microcapsule, Hollow fibers, Vascular networks

1 引言

微裂纹的产生导致了复合材料热机性能的降低,还会造成其他形式的损害,包括纤维和基体的脱离,分层,纤维的断裂,一旦这些裂纹形成还会给其他腐蚀性的液体提供一条侵蚀的通道^[1-3]。复合材料受损后难以侦测,与合成的材料相比,许多活着的生物系统能够对外应力以及损伤产生反应,生物体的损伤部位会自愈合。通常这些植物体或者动物体在体系受伤时会分泌出不同的液体在受伤部位结痂或者重建^[4]。例如,骨骼的层次结构^[5]使含有吞噬细胞、成纤维细胞的血液在受伤之后通过血管的网络结构迅速的运送到受伤的部位,随着时间的变化,纤维软骨使骨头钙化,随着密度的增大形成薄层状的骨头^[6-7]。

自愈合材料的概念由美国军方在 20 世纪 80 年代中期首先提出来的^[8],自愈合材料能对外界环境变化因素产生感知,自动做出适应、灵敏和恰当的响

应,并具有自我诊断、自我调节、自我修复等功能。1997 年美国国家自然科学基金会(NSF)提出将自修复和自愈合技术列为研究重点之一^[9]。2002 年美国把军用装备的自修复、自愈合材料研究列为提升装备性能的关键技术之一^[10]。美国 NASA 于 2002 年提出了开发基于生物有机体损伤愈合原理的生物机敏材料,旨在革新和发展新一代航空航天材料^[11]。

自愈合聚合物复合材料的主要修复方法有微胶囊法、空芯纤维法、仿人体毛细血管丛法。本文主要对这三种方法的自愈合机理以及其研究进展进行了探讨。

2 微胶囊法

2.1 微胶囊在聚合物材料中的应用

微胶囊是一种通过成膜物质将囊内空间与囊外空间隔离开来,形成特定几何结构的微型容器,直径一般为 $1 \sim 1\,000 \mu\text{m}$ ^[12]。

微胶囊自愈合的机理如图 1^[13] 示,自愈合功能

收稿日期:2009-07-06

基金项目:国家自然科学基金资助(50502019)

作者简介:蔡雷,1985 年出生,硕士研究生,主要从事仿生材料的制备与研究。E-mail:nuaa0702@163.com

通过埋在聚合物基体内部的微胶囊修复剂以及催化劑引发化学反应完成。外部损伤导致了微胶囊的破裂并释放出修复剂,当修复剂和催化劑接触时,聚合就开始了,损伤被修复。

自愈合聚合物材料最初的应用是由 White^[14] 报道的,在他的研究中,将包裹修复剂单体 DCPD(环戊二烯二聚体)的脲素甲醛微胶囊和 Grubbs 催化劑分散在环氧树脂基体中,DCPD 的低黏度使它能够轻易地流到裂纹处,在催化劑的作用下发生开环聚合 (ROMP) 反应,其后续断裂实验是在纯的环氧树脂基体中进行的,在 48 h 的内,材料愈合后的断裂韧性能够达到原始状态的 75%,采用同样的方法只不过调整了催化劑以及微胶囊的尺寸和浓度,生产出来的自愈合聚合物修复后的断裂韧性能够达到断裂前的 90%^[15]。

Kessler^[16] 发现催化劑的浓度对自愈合动力学有着重要的影响,修复剂的自愈合动力学的增大不仅加速了自愈合的速度,而且降低了与聚合物基体配合的催化劑的量,如果聚合的速度过快,单体聚合或者黏度的增大会在修复剂填满裂纹之前发生。如果聚合的动力学比催化劑的分解动力学还要快,反应会在催化劑完全分解之前提前结束。

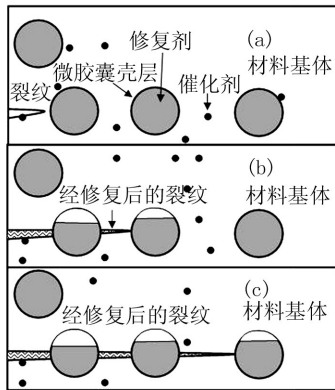


图 1 微胶囊自愈合机理

Fig. 1 Self-healing mechanism of microcapsule

降低催化劑的粒径也有利于促进自愈合动力学,这虽然有利于它和修复剂单体的反应,但同时也加大了它与预聚合物基体的反应活性。已报道的环氧树脂体系所用的主要是胺固化剂,在材料的生产过程中,胺固化剂会与 Grubbs 催化劑发生剧烈的破坏性反应,伴随着催化劑的尺寸的降低,其比表面积增大,使得这成了一个比较严重的问题。为此许多学者都采取将 Grubbs 催化劑与胺类固化剂隔离开来的方法。

Taber^[17] 发现 Grubbs 催化劑能够和固态的蜡很好地结合,并能保证催化劑在周围环境下的稳定性。

Rule 从 Taber 的工作那里受到启发,为了解决上述问题,利用蜡球包裹催化劑然后将蜡球和包裹了 DCPD 单体的微胶囊一同添加到材料基体内^[18]。催化劑外面的蜡能够保护其不受到胺固化剂的影响,当 DCPD 释放到裂纹面时能够将蜡溶解,同时蜡还能提高催化劑在基体内的分散性。Wilson 等人^[19] 将这一方法应用到环氧树脂乙烯酯基体中。

微胶囊自愈合体系将埋植技术、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,但是这个体系并非完美无缺:首先,催化劑是有一定寿命、稳定性等条件限制的;其次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。

2.2 微胶囊在纤维增强聚合物复合材料中的应用

微胶囊还被广泛应用到纤维增强聚合物复合材料中,纤维增强聚合物复合材料中纤维的存在增加了受损部位愈合的复杂性^[20],自愈合的进行要比单纯的聚合物修复困难的多,不过编织复合材料结构上含有的许多孔隙区域是微胶囊的天然储存场所,并且可存储大量的微胶囊而不影响复合材料本体的性能。

Kessler 等^[20] 为了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,以编织的 E-玻璃/环氧树脂复合材料为载体,采用 ROMP 反应,研究了层内损伤的修复情况、具体方法是手工注射修复单体到材料的分层处,在钌催化劑的作用下交联键合裂纹面。在 Kessler 等研究中^[21] 阐述了宽锥形双悬梁臂断裂样品中断平面分层的自愈合,能够恢复原始层间断裂韧度的 45%,当温度到达 80℃,恢复率达到 80%。

这种体系仍然存在有缺陷,催化劑和微胶囊的结合会导致原始层间韧性的降低,这是由于层间尺寸厚度和微胶囊浓度的增加以及催化劑很难分散和凝聚导致的。催化劑的凝聚同样会导致裂纹的不稳定扩展。

3 液芯纤维

微胶囊对聚合物复合材料的自愈合已经起到了一定的作用,但是微胶囊包裹的修复剂有限,只能进行单次修复,材料在二次裂纹产生的时候,微胶囊显然不是最佳选择。为了能够尽可能多的装载修复剂,许多学者提出了用修复剂填充空芯纤维的方法, Dry^[22] 在玻璃微珠填充的环氧树脂基复合材料中嵌入长约 10 cm、容积 100 μL 的空芯纤维,修复剂为单组分或双组分的黏合剂(图 2^[23])。

在动态载荷作用下液芯纤维破裂,释放黏合剂到裂纹处固化,堵满基体裂纹,阻止裂纹进一步扩展。

Bleay 等^[24] 在真空技术帮助下将树脂填充到较小的空芯玻璃纤维中。Bond 发现了生产空芯纤维的

最优化的方法^[25],并且已经利用这些纤维(填充液体修复剂或者染料),埋在PMC中能起到损伤探测以及修复的作用^[26-28],包含着空芯纤维的复合层板,其中空芯纤维中灌输的是两组分的环氧树脂,通过模拟冲击破坏实验。自愈合修复后的破损区域,能够恢复到未受损时挠曲强度的87%^[26]。Pang得到的愈合后材料的挠曲强度为初始强度的97%,而在同样的破坏下,不进行愈合其残留强度为88%^[27]。

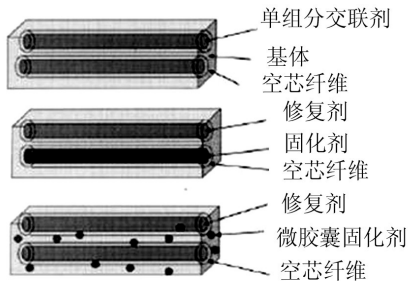


图2 空芯纤维管自愈合结构

Fig. 2 Self-healing structure of hollow fiber system

杨红等^[29-31]开展了在机敏结构中利用空心光纤灌注胶液的方法进行复合材料损伤、断裂的自诊断、自修复网络系统的研究。空心光纤由纤芯、包层和涂敷层组成,是一多层介质结构的对称圆柱体。他们认为该体系可一方面利用空心光纤组成自诊断传感器网络对复合材料的性能进行实时监测,另一方面利用光纤的空心处灌注胶液对机敏结构中的损伤、断裂进行自修复。

液芯纤维的修复效率很高,但其自愈合效率也要受到以下因素的影响:其一,液芯纤维管与基材的性能匹配情况;其二,修复剂的多少直接决定了修复效率,液芯纤维数量过少会导致修复不彻底,多了又可能影响材料的宏观力学性能。

4 毛细管网络法

发展空芯纤维管自愈合材料的另外一种方法就是设计一种相互连接串联网结构材料。这是最接近于仿生结构的方法,他复制了许多植物和动物的体内的毛细管网络结构。

White等人^[32]他们发现模仿人体皮肤内血管的三维网络结构,将含修复剂的三维毛细管网络埋在基体内部,基体裂纹能够重复的自愈合,这为持续提供修复剂自愈合提供了一个很好的方法。

Toohey等人^[33]根据人的皮肤的构造设计了自愈合体系,在包含有三维普遍深入的网络结构的基体表面沉积一层环氧树脂涂层,Grubbs催化剂颗粒均匀的分散在表面的树脂内,涂层下的网络结构内充满着DCPD修复剂,将其放在四点弯曲测试机上进行自愈合的测试,当裂纹产生时,基体内的微通道会将修复

剂输送到基体和涂层的界面,当裂纹产生时,修复剂通过毛细管力到达裂纹区域,并在催化剂的作用下发生聚合反应,修复的机理如图3所示^[33]。

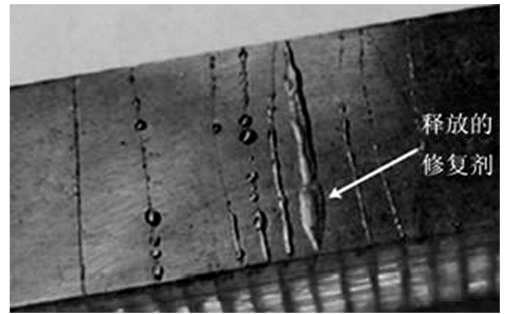


图3 毛细管网络结构自愈合机理

Fig. 3 Self-healing mechanism of microvascular networks

毛细管网络结构在聚合物复合材料中的应用虽然处于起步阶段,但是表现出了强大的应用潜力,和微胶囊以及液芯纤维比起来具有较大的优势,基体内的三维网络结构能够对材料本身起到强韧的作用,并且毛细管内源源不断的修复剂能够起到对材料多次修复的作用,这将使毛细管网络结构成为自愈合聚合物复合材料的首选,并将成为该领域的研究热点,但是这种材料体系要达到较高的修复效率必须满足几个要求:首先,修复剂要有较低的黏度,使其能够容易地流到裂纹面;其次,这种固相的催化剂在涂层加工过程以及以后还具有反应活性;最后,催化剂的颗粒能够较快的与裂纹处的单体进行反应,并且使DCPD聚合,形成具有一定强度的交联聚合物。

5 展望

自愈合聚合物复合材料由零维的微胶囊,到一维的液芯纤维,再发展到三维的毛细管网络结构,体现出自愈合材料由简单向复杂,修复能力由低到高的的发展趋势。伴随着自愈合材料的发展,许多工程领域中的材料在已经投入使用就不可能对其修复或修复不现实的情况下,这种方法能够表现出其特殊的优势。更有望解决传统方法无法解决的技术难题,在一些重要工程和尖端技术领域具有巨大的发展前景和应用价值。特别是毛细管网络结构,虽然还处于起步阶段,但是能够强韧基体并能多次重复对裂纹进行修复,这将是聚合物自愈合复合材料的发展趋势,必将成为该领域的研究热点。

我国在自愈合聚合物材料的研究尚处于起步阶段,因此有必要加大投资和科研力度,相信随着自愈合聚合物材料的技术的进一步发展完善,其应用也将进一步扩大,特别是在航空航天材料领域有着广阔的应用前景,一旦这些技术应用成功,不仅能够降低修复的昂贵的费用,降低维修的难度,并且有望从本

质上提高基体抵抗裂纹产生剥落的性能,有望像信息技术那样引起人们的重视,推动诸多方面的技术进步,并引起材料与结构设计思想的重大变革。

参考文献

[1] Nairn J A. Matrix microcracking in composites [J]. *Comprehensive Composite Materials*, 2000 (2): 403

[2] Talreja R. Damage development in composites: mechanisms and modeling [J]. *Strain Analysis*, 1989, 24: 215

[3] Gamstedt E K, Talrega R. Fatigue damage mechanisms in unidirectional carbon-fibre-reinforced plastics [J]. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34: 2535

[4] Zhou B L. Some progress in the biomimetic study of composite materials [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1996, 45(2): 114

[5] Weiner S, Wagner H D. The material bone: structure-mechanical function relations [J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1998, 28: 271

[6] Brown E N, Sottos N R, White S R. Fracture testing of a self-healing polymer composite [J]. *Expl. Mech.*, 2002, 42(4): 372

[7] Maes C, Coenegrachts L, Stockmans I D, et al. Placental growth factor mediates mesenchymal cell development, cartilage turnover, and bone remodeling during fracture repair [J]. *J. Clin. Invest.*, 2006, 116(5): 1230

[8] Hastings G W, Mahmud E A. Intelligent orthopaedic materials [J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 1993, 4(3): 452

[9] Next Generation Manufacturing (NGM) Project [G]. Supported by National Science Foundation (NSF), 1997

[10] Materials Research to Meet 21st Century Defense Needs. National Research Council's Report [G]. The Department of Defense (DOD), 2003

[11] Siochi E J, Anders J B, Jegley D C, et al. Biomimetics for NASA Langley Research Center; Year 2000 Report of Findings from a Six-Month Survey [G]. NASA Langley Research Center. Hampton. Virginia, 2002

[12] Kröber H, Teipel U. Microencapsulation of particles using supercritical carbon dioxide [J]. *Chem. Eng. Process*, 2005, 44(2): 215

[13] 张兴才,容敏智,章明秋. 自修复材料研究进展 [J]. *宇航材料工艺*, 2006, 36(1): 1

[14] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites [J]. *Nature*, 2001, 409: 794

[15] Brown E N, Sottos N R, White S R. Fracture testing of a self-healing polymer composite [J]. *Expl. Mech.*, 2002, 42(4): 372

[16] Larin G E, Kessler M R, Bernklau N, et al. Rheokinetics of ring-opening metathesis polymerization of norbornene based monomers intended for self-healing applications [J].

Polym. Eng. Sci., 2006, 46(12): 1804

[17] Taber D F, Frankowski K J. Grubbs' catalyst in paraffin: an air-stable preparation for alkene metathesis [J]. *J. Org. Chem.*, 2003, 68: 6047

[18] Rule J D, Brown E N, Sottos N R, et al. Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials [J]. *Ad. Mater.*, 2005, 17: 205

[19] Wilson G O, Moore J S, White S R, et al. Autonomic healing of epoxy vinyl esters via ring opening metathesis polymerization [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18: 44

[20] Kessler M R, White S R. Self-activated healing of delamination damage in woven composites [J]. *Compos. A, Appl. Sci. Manuf.*, 2001, 32: 683.

[21] Kessler M R, Sottos N R, White S R. Self-healing structural composite materials [J]. *Compos. A, Appl. Sci. Manuf.*, 2003, 34: 743

[22] Dry C. Procedures developed for self-repair of polymeric matrix composite materials [J]. *Composites Structures*, 1996, 35: 263

[23] Trask R S, Williams G J, Bond I P. Bioinspired self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres [J]. *J. R. Soc. Interface*, 2007(4): 363

[24] Bleay S M, Loader C B, Hawyes V J, et al. A smart repair system for polymer matrix composites [J]. *Compos. A, Appl. Sci. Manuf.*, 2001, 32: 1767

[25] Hucker M, Bond I, Foreman A, et al. Optimisation of hollow glass fibres and their composites [J]. *Adv. Compos. Lett.*, 1999, 8(4): 181

[26] Trask R S, Bond I P. Biomimetic self healing of advanced composite structures using hollow glass fibres [J]. *Smart Mater. Struct.*, 2006, 15: 704

[27] Pang J W C, Bond I P. 'Bleeding composites' - damage detection and self-repair using a biomimetic approach [J]. *Compos. A, Appl. Sci. Manuf.*, 2005, 36: 183

[28] Pang J W C, Bond I P. A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2005, 65: 1791

[29] 杨红,陶宝棋,梁大开,等. 空心光纤用于机敏结构自诊断、自修复的研究 [J]. *材料导报*, 2000, 14(11): 25

[30] 杨红,梁大开,陶宝棋,等. 光纤智能结构自诊断、自修复的研究 [J]. *功能材料*, 2001, 32(4): 419

[31] 杨红,陶宝棋,梁大开,等. 光纤应用于结构自修复的研究 [J]. *材料保护*, 2001, 34(1): 40

[32] Therriault D, White S R, Lewis J A. Chaotic mixing in three-dimensional microvascular networks fabricated by direct-write assembly [J]. *Nature Mater.*, 2003(2): 265

[33] Kathleen S, Toohey N R, Sottos J A, et al. Self-healing materials with microvascular networks [J]. *Nature Mater.*, 2007(6): 581

(编辑 任涛)