

复合材料表面涂层多级微脉管修复剂输送系统研究

申儒林^{1,2} 龙明俊^{1,2} 任美建^{1,2} 龚艳玲¹

(1 中南大学机电工程学院, 长沙 410083)

(2 高性能复杂制造重点实验室, 长沙 410083)

文 摘 为了实现复合材料表面涂层划痕的多点自修复,研究多级管径的修复剂输送系统。在涂层中分别布置了主管道、次级管道以及末端微纳/多孔结构,构成多级微脉管修复剂输送系统。研究发现三级微脉管输送系统输送修复剂的效果最好,修复剂扩散更为均匀,扩散速度更快;主级管道水平布置更为合理,管道不易堵塞,修复剂输送更流畅,而且将主级管道嵌入基体中,可以减少其对涂层性能的影响。对末级管道结构的进一步研究表明,导流网结构比多孔泡沫镍的输送效果更好。因此,使用将主管道水平嵌入基体,末端微纳结构使用导流网的三级微脉管系统有望应用于复合材料表面涂层划痕的自修复。

关键词 涂层,自修复,多级微脉管,愈合剂,复合材料

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.XXXX.XX.001

Multi-diameter Microvascular Healing Agent Delivery System For Composite Material Surface Coating

SHEN Rulin^{1,2} LONG Mingjun^{1,2} REN Meijian^{1,2} GONG Yanling¹

(1 School of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(2 State key Laboratory of High-performance Complex Manufacturing, Changsha 410083)

Abstract Multi-diameter vascular system was studied to realize the multi-point self-healing of the scratch on the surface of composite material. The main pipeline, secondary pipeline and micro-nano porous structure were embedded in the superficial part of the coating to form the multi-diameter microvascular healing agent delivery system. The research indicated that three-diameter microvasculature system had the best effect of conveying repair agent, and the diffusion of repair agent was more uniform and faster. The horizontal layout of the main pipeline could prevent the pipeline from blocking, and the delivery of the repair agent was more smooth. The main pipeline was embedded in the substrate, which could reduce its impact on the coating performance. Further study on micro-nano porous structure showed that the diversion network was better than that of the porous nickel foam. Therefore, the three-diameter micropipette system, which was embedded the main pipe horizontally into the substrate and used the guide net structure micro-nano porous structure, was expected to be applied to the self-healing of the scratch on the surface of composite material.

Key words Coating, Self-healing, Multi-diameter microvascular, Healing agent, Composite materials

0 引言

材料自修复技术可以延长材料的使用寿命,避免突然失效造成损失、减少成本。自修复技术通常通过预埋微胶囊^[1-6]和微脉管^[7-12]两种修复剂供应方式进行修复。其中采用微脉管作为自修复通道,可以更好地向受损区域提供修复剂。采用一定工艺在

基体或涂层中预制微脉管,当微脉管受到外力破坏后,修复剂在毛细管效用或者外部压力作用下,流入破损区域,发生物理/化学反应,完成修复。

管道的设计与制备对修复效果的影响至关重要,MOTUKU等人^[13]研究了纤维增强聚合物(FRPs)玻璃管对修复效果的影响。BLEAY等人^[14]研究微尺

收稿日期:2020-03-04

基金项目:高性能复杂制造国家重点实验室开放课题项目资助(Kfk12016-01)

第一作者简介:申儒林,1968年出生,副教授,硕士生导师,主要从事复合材料自修复研究工作

通信作者:龚艳玲,1968年出生,副教授,硕士生导师,主要从事复合材料自修复研究工作。E-mail:gongyanling@csu.edu.cn

度丝状通道,采用15 μm直径的玻璃纤维创建单向预浸渍层。但是由于通道过细,树脂黏度高,阻碍了修复剂的释放。PANG和BOND^[15]使用60 μm直径中空玻璃纤维压制成薄试样,利用真空辅助渗透工艺使树脂填充纤维,采用双组分液体环氧树脂/固化剂体系研究了自愈能力,压痕后的四点弯曲试验表明,在一定条件下,树脂的弯曲强度恢复良好,但修复体系不能长时间保存。

为了解决一维管道存在的不足,WILLIAMS等人^[16]通过沿着中心平面铺设平行的聚氯乙烯管道,并沿着材料厚度方向钻出竖直微管,制备了毫米级的微脉网络,可用于材料内部和表面涂层的损伤修复。有研究通过静电纺丝技术^[17-19]制备二维纳米纤维网络通道,体积分数为6%~9%,管道直径为250~830 nm。引入纳米纤维管道,对基体强度有一定的影响^[18],但这种微纳米管道结构的修复效果比拥有相同愈合剂量的微胶囊要更好。

三维微脉管网络更接近人和动物血管结构,如图1所示^[20]。对于三维管道的构建,有机械加工和蚀刻,或者逃逸支架等方法^[21-24]。虽然微加工技术的发展使得在微尺度上构建通道与沟槽变得容易,在构建二维管道上,微加工技术可以通用,但是在创建三维互连网络时,由于需要叠加,因此需要对配准进行精细控制,加工难度变大,使得成本增加。

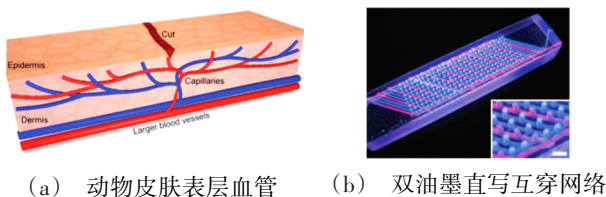


图1 三维微脉管网络

Fig. 1 3D microvascular network

针对修复剂不能长期保存的问题,有人提出了通过外部加压输送的方法。WHITE等^[25]研究了不同外部加压方式对双组分愈合剂按比例混合的影响。

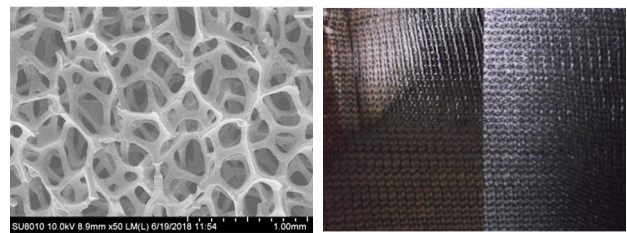
人和动物体的血管系统不仅是三维结构,而且血管管径有大小之分,既能保证血液的流量,又能保证血液与体表皮肤细胞结构的有效联通。表皮的毛细血管结构还能避免破损处失血过多。因此,本文立足三维结构,研究了多级管径微脉管修复剂输送系统,将微脉管与微纳结构相结合,构建用于表面涂层的多级输送系统,采用将涂层表面划伤后进行修复的方式,对输送系统进行优化。

1 实验

1.1 材料

选用环氧底漆和聚氨酯面漆组成实验试样的涂

层^[26],基体采用E-LTM600/225型双层玻璃纤维(550~1 250 g/m²,排列角度0°/90°,带有短切原丝层),根据工业标准,通过真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺制备基体试样。每个试样基体叠加四层玻璃纤维。选用聚氨酯底漆作为修复剂,为了降低黏度,选用通用性的稀释剂。图2(a)为泡沫镍的微观形状,多孔结构可以利于修复剂的输送。图2(b)为导流网结构,导流网是一种引流介质,广泛应用于真空灌注成型工艺。它可以使修复剂均匀快速渗透到制件的任何部位,因此也将其用作多级微脉管的末级结构。



(a) 泡沫镍

(b) 导流网

图2 末级管道结构图片

Fig. 2 Final pipeline structure picture

1.2 试样设计

为了取得良好的修复剂输送效果,对不同管道材料和管道放置方式进行了研究。如表1所示,分别设计了一级、二级、三级微脉管输送。

表1 多级微脉管输送系统的管道特征

Tab. 1 Features of samples with multi-diameter microvascular delivery system

试样类型	编号	主级微管道	内径/外径/mm	末端微纳/多孔结构	次级微管道	孔径/mm
一级输送结构	1#	脱蜡法制微管道	0.8	-	-	-
	2#	硼硅酸盐玻璃管	0.9/1.1	-	-	-
二级输送系统	3#	铜管(垂直布置)	0.8/1.2	导流网	-	-
	4#	硅胶管	0.9/1.8	导流网	-	-
	5#	硅胶管	0.9/1.8	泡沫镍	-	-
三级输送系统	6#	铜管	0.8/1.2	导流网	铜管开孔	0.5
	7#	硼硅酸盐玻璃管	0.9*1.1	导流网	竖直小孔	0.4

如图3(a)所示,在一级微脉管系统中,管道放置在基体表面,然后敷涂层,待涂层发生破坏后,通过外部加压输送聚氨酯底漆至破损区域,二级微脉管输送是在一级主管道的基础上增加微纳/多孔结构,设计了水平与竖直放置的主管道,如图3(b)、(c)所示。为了使得修复剂能够均匀输送,在主级管道上

开孔,增加了次级微管道,设计成三级微脉管输送系统,将次级管道分别放置在涂层与基体中,如图3(d)、(e)。当涂层受损后,通过加压,修复剂进入主级微脉管,最后经末级微纳/多孔结构,流到受损位置。

采用玻璃管、铜管、硅胶管三种材料作为微脉管的材料,其中铜管的内径/外径:0.8/1.2 mm;玻璃管的内径/外径:0.9/1.1 mm;硅胶管的内径/外径:0.9/1.8 mm。末级微纳/多孔结构的材料为导流网和泡沫镍。

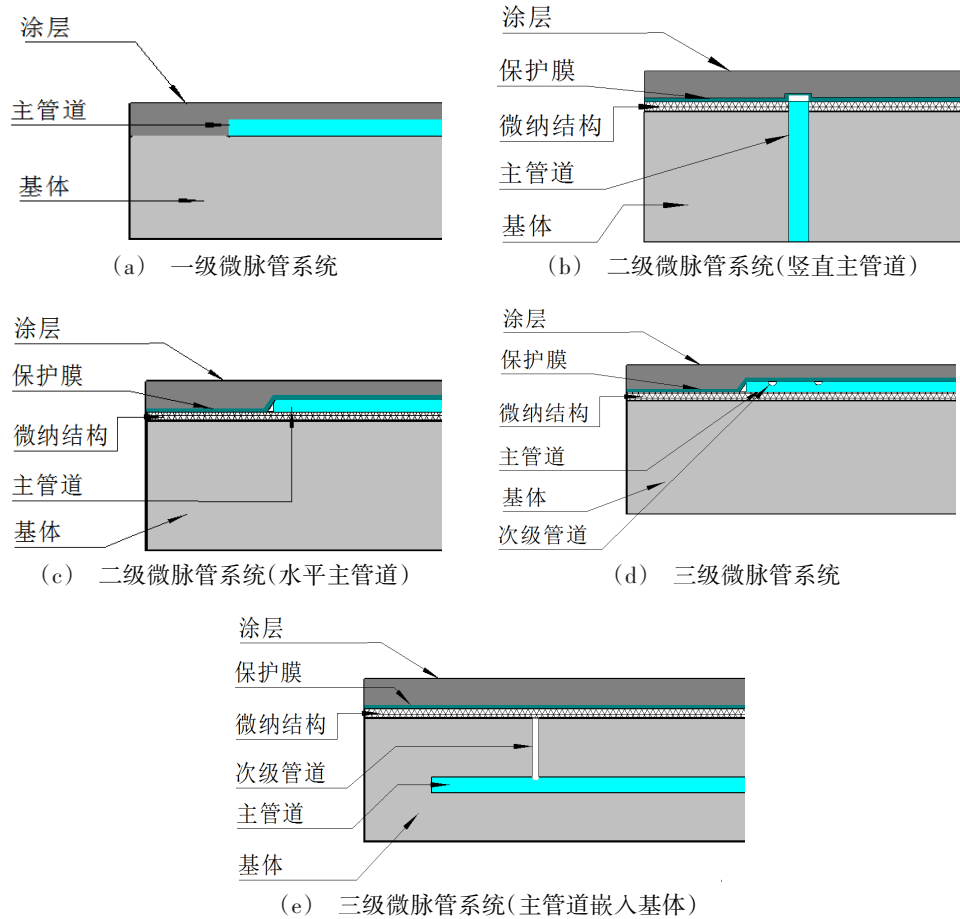


图3 多级微脉管系统结构示意图

Fig. 3 Sketch map of multi-diameter microvascular system,

1.3 自修复实验

确定了微脉管的材料后,制作三组7个试样。

第一组为一级管道修复系统,包含试样1[#]与试样2[#],主管道材料使用脱蜡法铜丝制作的管道和硼硅酸盐玻璃管,水平布置主管道。

第二组为二级微脉管修复系统。试样3[#]的主管道为垂直布置,先在基体厚度钻出四个直径为1.2 mm孔,用于放置铜管。在基体上铺上导流网,垂直放置的管道略高于导流网。然后敷上保护膜。试样4[#]则是先在基体表面铺设导流网,然后在导流网上放置硅胶管。为了避免涂层直接堵住修复剂的出口,在导流网和铜管的表面铺上油漆专用胶带作为保护膜。试样5[#]与试样4[#]结构一致,只是将末级结构换成了泡沫镍。

第三组为三级输送系统,主管道使用了铜管和玻璃管。试样6[#]将铜管切割出宽0.6 mm、深0.4 mm

的小孔,作为主管的微出口。基体表面铺设导流网,然后将铜管放置在导流网上,敷上保护膜。试样7[#]则是通过VARTM工艺将硼硅酸盐玻璃管直接嵌入基体中,然后在基体表面钻出与主管道相通的垂直小孔,基体表面铺设导流网,粘贴保护膜。

修复剂输送管道布置完成后,涂上聚氨酯底漆,放置12 h,待底漆完全固化后,涂上聚氨酯面漆。为了使得漆面分布均匀,聚氨酯面漆分三次涂上。每次涂完,放入干燥箱中85℃加热30 min,待漆面完全干燥,再进行下一步涂刷。到此试样制备完成。

将制备好的试样,参照D. M. Kim等^[27]人对于微胶囊自修复涂层的实验方法,在涂层表面的横向与纵向分别用刀片划出4条长12 mm、宽0.5 mm的划痕,划痕穿透涂层。然后依次从每个微脉管加压输送修复剂。

2 结果分析

2.1 一级微脉管系统

一级微脉管输送系统的试样在涂层下方只存在主级微管道。主级微管道尺寸较大,为了减少对涂层的影响,主级管道布置比较稀疏。如图4所示,当涂层损坏区域下方不存在主级管道或者主级管道未被破坏,则无法输送修复剂。为了能够破坏主管道,在涂层表面刮出许多刮痕,破坏形式与后面的二级三级微脉管输送系统不同。

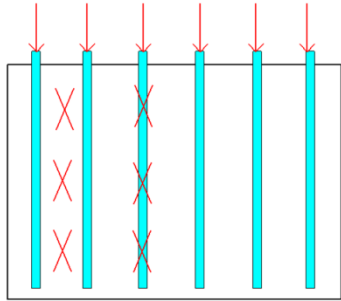
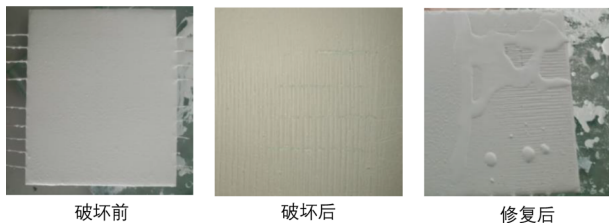


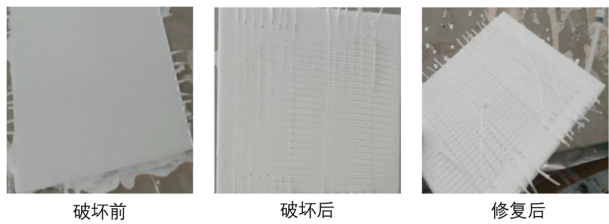
图4 一级微脉管扩散原理图

Fig. 4 Schematic diagram of primary microvasculature diffusion

实验结果如图5(a)、(b)所示,试样1#、2#被破坏表面涂层后,外部加压输送修复剂,修复剂从主级微管道缺口流至涂层表面。当主级管道上存在多个划痕,由于每个区域存在的流体阻力不同,修复剂不能均匀的流出,靠近修复剂输入口的破损区域修复剂流量比远离输入口的区域大。试样1#与试样2#修复效果一样,修复液由点状扩散成面状。



(a) 试样1#



(b) 试样2#

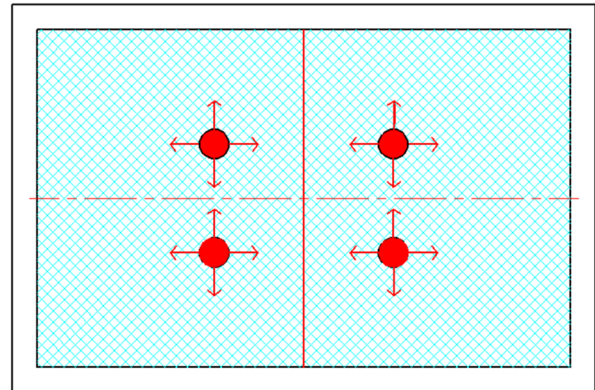
图5 一级微脉管试样自修复结果

Fig. 5 Self-healing results of samples with primary diameter microvascular

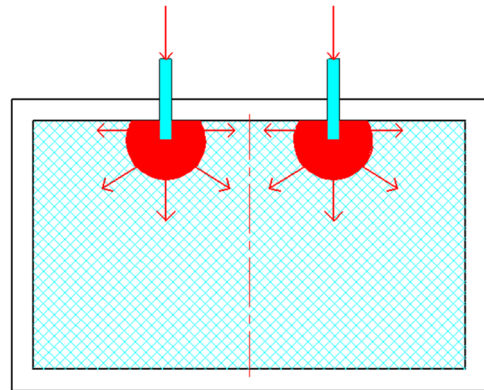
2.2 二级微脉管系统

二级微脉管输送系统包括主级微管道与末级微纳/多孔结构。由于末级微纳/多孔结构的存在,修复剂从主级管道流入后,经末级管道流至损伤区域。

导流网可以覆盖整个试样,修复原理如图6所示,修复液以铜管为中心向四周传递。如图7(a)所示,试样3#使用铜管为主级管道,导流网作为末级管道。修复剂通过末级管道可以流经涂层表面的任意破损位置。但在加压输送的过程中,试样3#在120 s内未见有修复剂流至受损涂层表面。将涂层完全破坏后,发现导流网上只有少量修复剂。主要原因是由于铜管内径小,且为竖直放置,涂层有可能会堵住主管道的出口,修复剂加压输送时阻力大,不能顺利流到涂层受损区域。



(a) 竖直主管道



(b) 水平主管道

图6 二级微脉管系统修复剂输送原理图

Fig. 6 Schematic diagram of repair agent delivery of two-diameter microvasculature system

试样4#的主级管道为硅胶管,末级微纳结构使用导流网,如图6(b)所示,修复剂从硅胶管输送进入,然后在末级管道扩散。如图7(b)所示,外部加压输送修复剂,在90 s时,划痕底部已经被修复剂填满,在120 s时,修复剂充满划痕,并流至涂层表面。相对于试样3#,试样4#主管道内径比稍大,水平放置,因此修复剂在通过主管时受到的阻力小,能够顺利流至涂层受损区。试样5#的末端结构使用泡沫镍,如图7(c)所示,90 s时未观测到修复剂的出现,到120 s时,修复剂从距离输送入口最近的划痕流出,其

他区域无修复剂。因此泡沫镍的末端扩散作用比导流网差。

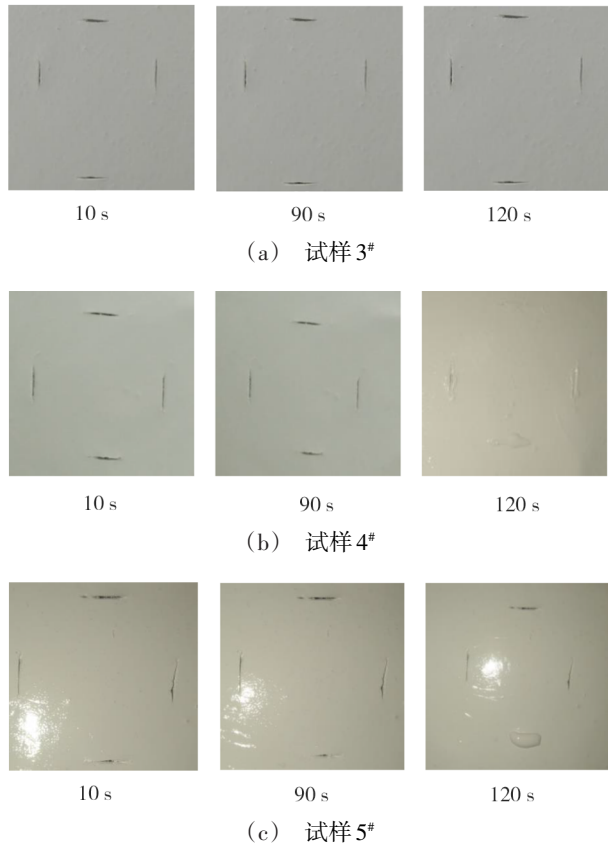


图7 二级微脉管试样自修复结果

Fig. 7 Self-healing results of samples with two-diameter microvascular

2.3 三级微脉管系统

三级微脉管输送系统包括主级管道,次级微管道和末级微纳结构。基于二级脉管输送系统的实验结果,末级微纳结构使用导流网的扩散效果更好。试样6#主级管道使用铜管,在铜管上等距开出小孔作为次级微管道,修复剂通过外部加压进入主级微管道,由于次级微管道的存在,修复剂从主级微管道有多个出口能流至末级结构,因此修复剂扩散更为均匀,速度更快。如图8(a)所示,在加压输送修复剂后60s,划痕底部充满了修复剂,在100s时,修复剂充满划痕,并溢出。四个划痕上修复剂的体积基本上均匀。试样7#与其他试样结构不同,为了减少主级管道对涂层的影响,将主级微管道嵌入基体中。然后从基体表面垂直钻出小孔作为次级微管道。末级结构铺设在基体的表面,通过垂直的次级管道与基体中的主级管道相连。

如图8(b)所示,在加压输送后60s左右,修复剂出现在裂缝底部,100s时修复剂充满了整个划痕,溢出试样表面。试样7#与试样6#相比,修复结果类似,都能加快修复剂的流动速率,但试样7#将主级管道嵌

入了基体中,降低了管道系统对涂层的影响。三级微脉管系统修复剂输送原理图9所示,修复剂从主管道进入后,在流经二维管道后经末级结构,由点成面再扩散至破损区域,三级微脉管系统的主管道相对于二级微脉管系统,大部分都在试样上,因此在末级结构上有多点扩散,速度更快一些。

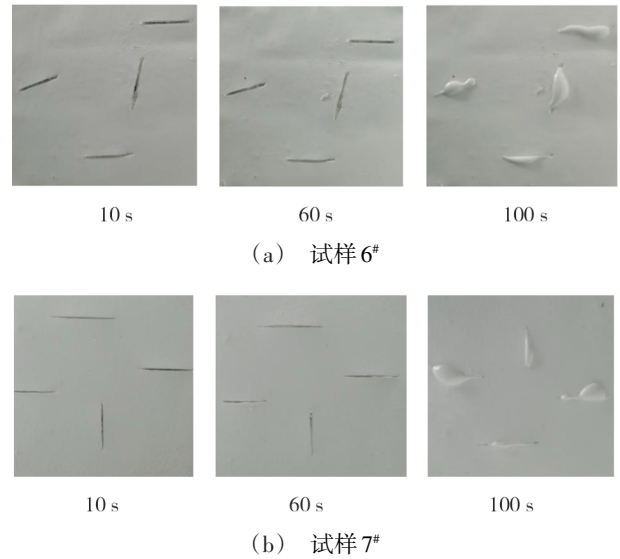


图8 三级微脉管试样自修复结果

Fig. 8 Self-healing results of samples with three-diameter microvascular

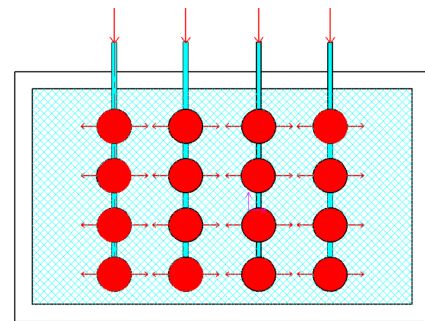


图9 三级微脉管系统修复剂输送原理图

Fig. 9 Schematic diagram of healing agent delivery in three-diameter microvasculature system

3 结论

针对复合材料表面涂层自修复问题,研究多级管径微脉管的修复剂输送系统,根据修复剂在涂层表面缝隙的渗透与铺展行为,对管道结构、管道布置、管道材料等开展了研究。对单级管径管道系统、二级管径管道系统以及三级管径管道系统的研究表明:

(1)三级微脉管输送系统输送修复剂的效果最好,修复剂从主管道通过次级微管道流向导流结构的末级结构,修复剂扩散更为均匀,扩散速度更快;

(2)主级管道水平布置比垂直布置效果更好,修复剂输送更顺畅,管道不易堵塞,主级微管道嵌入基

体与铺放在涂层中相比,修复效果无明显差别,但是将主级微管道潜入基体,可以减少其对涂层性能的影响;

(3)对末级管道结构的研究表明,导流网结构比多孔泡沫镍的输送效果更好,可以取得更好的修复效果。次级管道可以根据连接主管道与末级管道结构的需要,采取在主管道上开槽或者向预埋在试样基体中的管道钻孔的方式,形成不同长度/深度的次级管道。

参考文献

[1] 李海燕,王荣国,刘文博,等. 微胶囊自修复聚合物材料[J]. 宇航材料工艺,2010,40(1):1-4.

LI Haiyan, WANG Rongguo, LIU Wenbo, et al. Microcapsules self-healing polymer materials [J]. Aerospace Materials & Technology, 2010, 40(1):1-4.

[2] 蔡雷,姜子晗,汪涛. 自愈合聚合物复合材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺,2010,40(3):1-4.

CAI Lei, JIANG Zihan, WANG Tao. Progress in self-healing polymer composites [J]. Aerospace Materials & Technology, 2010, 40(3):1-4.

[3] 王晴,李海燕,崔业翔,等. 自修复聚合物材料用微胶囊的研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2015(3):87-91.

WANG Qing, LI Haiyan, CUI Yexiang, et al. Research progress of microcapsules used in self-healing polymer materials [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2015(3):87-91.

[4] ULLAH H M, AZIZLI K A, 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): 1429-485.

[5] ZHUO N, YUHAO L. Research progress of extrinsic microcapsule self-healing materials [J]. Journal of Shenzhen University, 2017, 34(5):441.

[6] 贺子腾,张伟,马万鹏,等. 微胶囊埋植型自修复涂层研究进展[J]. 材料导报,2018,32(z1):305-311.

HE Ziten, ZHANG Wei, MA Wanpeng, et al. Research advances in microcapsuled self-healing coatings [J]. Materials Review, 2018, 32(z1):305-311.

[7] 顾海超,杨涛,杜宇. 中空纤维型自修复复合材料的修复效率及力学性能[J]. 宇航材料工艺,2017,47(4):75-78.

GU Haichao, YANG Tao, DU Yu. Repair efficiency and mechanical properties of hollow fiber self-healing composite [J]. Aerospace Materials & Technology, 2017, 47(4):.

[8] PATRICK J F, HART K R, KRULL B P, et al. Continuous self-healing life cycle in vascularized structural composites. [J]. Advanced Materials, 2014, 26(25): 4302-4308.

[9] 申艳娇,杨涛,牛雪娟,等. 外援型聚合物基自修复复合材料研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2015(1):92-96.

SHEN Yanjiao, YANG Tao, NIU Xuejuan, et al. Research progress in extrinsic self-healing polymer composites [J]. Fiber

Reinforced Plastics/Composites, 2015(1):92-96.

[10] SAEED M U, CHEN Z F, LI B B. Manufacturing strategies for microvascular polymeric composites: A review [J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2015, 78: 327-340.

[11] 马场浩,杜晓渊,胡仁伟,等. 微脉管型自修复复合材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1): 166-172.

MA Yihao, DU Xiaoyuan, HU Renwei, et al. Development of self-healing composite materials with microvascular networks [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(1): 166-172.

[12] 顾海超,杨涛,申艳娇. 聚合物基复合材料自修复的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(S2):374-377.

GU Haichao, YANG Tao, SHEN Yanjiao. Research progress in self-healing of polymer matrix composite [J]. Materials Review, 2016, 30(S2):374-377.

[13] MOTUKU M, VAIDYA U K, JANOWSKI G M. Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact [J]. Smart Material Structures, 1999, 8(8):623.

[14] LOADER C B, HAWYES V J. A smart repair system for polymer matrix composites [J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2001, 32(12):1767-1776.

[15] PANG J W C, BOND I P. A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility [J]. Composites Science & Technology, 2005, 65(11):1791-1799.

[16] WILLIAMS H R, TRASK R S, BOND I P. Self-healing composite sandwich structures [J]. Smart Materials & Structures, 2007, 16(4):1198.

[17] 杨豆,张卫波,刘锰钰. 静电纺丝制备纳米纤维的影响因素研究进展[J]. 合成技术及应用, 2017, 32(1): 25-29.

YANG Dou, ZHANG Weibo, LIU Mengyu. Research progress on the influence factors of preparing nanofibers by electrospinning [J]. Synthetic Technology and Application, 2017, 32(1):25-29.

[18] 刘力菲,李伟,黄潇楠,等. 静电纺丝纳米纤维的制备与应用[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2017, 38(1):58-63.

LIU Lifei, LI Wei, HUANG Xiaonan. Preparation and application of the electrospinning nanofibers [J]. Journal of Capital Normal University (Natural Sciences Edition), 2017, 38(1):58-63.

[19] 尚枝,汪东,郭靖,等. 静电纺丝制备自修复功能纤维及其自愈合性能表征[J]. 高分子学报, 2015(6):727-732.

SHANG Zhi, WANG Dong, GUO Jing, et al. Preparation of micrometer-scale self-repaired fibers made by electrospinning and their self-healing characterization [J]. Acta Polymerica, 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> XXXX年 第XX期

2015(6):727-732.

[20] HANSEN C J, WU W, TOOHEY K S, et al. Self-healing materials with interpenetrating microvascular networks [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21:4143-4147.

[21] PENG X F, WANG B X. Forced convection and flow boiling heat transfer for liquid flowing through microchannels [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 1993, 36(14):3421-3427.

[22] LEWIS J A. Cover picture: direct ink writing of 3d functional materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 16(17):NA-NA.

[23] THERRIAULT D, WHITE S R, LEWIS J A. Chaotic mixing in three-dimensional microvascular networks fabricated by direct-write assembly. [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(4):265-71

[24] 辛晨, 杨亮, 胡治江, 等. 飞秒贝塞尔光用于可磁驱动微管道的高效加工 [J]. *光电工程*, 2017, 44(12):1180-1186.

XIN Chen, YANG Liang, HU Zhijiang, et al. Microtube fabrication based on femtosecond Bessel beam and its flexible driving with external magnetic field [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(12):1180-1186.

[25] HAMILTON A R, SOTTOS N R, WHITE S R. Pressurized vascular systems for self-healing materials [J]. *Journal of The Royal Society Interface*, 2012, 9(70):1020-1028.

[26] 王晓, 王华进, 赵薇, 等. 风电叶片涂料用树脂研究进展 [J]. *表面技术*, 2016, 45(6):28-35.

WANG Xiao, WANG Huajin, ZHAO Wei, et al. Research progress in resins for wind turbine blades coatings [J]. *Surface Technology*, 2016, 45(6):28-35.

[27] KIM D M, CHO Y J, CHOI J Y, et al. Low-temperature self-healing of a microcapsule-type protective coating [J]. *Materials*, 2017, 10(9):1079.