

中空纤维型自修复复合材料的修复效率及力学性能

顾海超^{1,2} 杨涛^{1,2} 杜宇^{1,2}

(1 天津市现代机电装备技术重点实验室, 天津 300387)

(2 天津工业大学机械工程学院, 天津 300387)

文 摘 以5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和 Grubbs 催化剂组成的修复系统为修复剂、以外径为 $\Phi 0.9$ mm 的中空玻璃管为载体,通过压力破坏实验和三点弯曲实验研究含有中空玻璃管复合材料的弯曲性能及自修复的效率。结果表明:压力破坏实验给试件带来的损伤程度最大可达到 14.67%;已受损的试件在修复系统的作用下,试件的强度能恢复到原强度的 99.15%。

关键词 中空纤维型自修复,复合材料,ENB,Grubbs 催化剂

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.04.017

Repair Efficiency and Mechanical Properties of Hollow Fiber Self-Healing Composite

GU Haichao^{1,2} YANG Tao^{1,2} DU Yu^{1,2}

(1 Advanced Mechatronics Equipment Technology Tianjin Area Major Laboratory, Tianjin 300387)

(2 School of Mechanical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Using the repair system that consists of 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) and Grubbs catalyst as repair agent, and the hollow glass tube with the outer diameter 0.9 mm as the carrier of the repair agent, the bending performance and self-healing efficiency of the composite material contains hollow glass tube were examined by indentation test and three point bending experiments. As a result, the indentation test brings damage to the specimens up to a maximum of 14.67%. Meanwhile, the strength of the damaged specimens under the effect of repair system can restore to the original strength 99.15%.

Key words Hollow fiber self-healing, Composites, ENB, Grubbs catalyst

0 引言

自修复复合材料是依据仿生学的原理研制出来的,针对材料出现的破损进行自修复,恢复材料本身的功能。按照自修复时是否需要从外界添加修复剂,自修复体系分为两大类:本征型和外援型^[1]。本征型修复方法包括可逆共价键自修复和可逆非共价键自修复^[2]。可逆共价键自修复是利用聚合物基复合材料本身的可逆化学反应而进行的自修复^[3-6];可逆非共价键自修复则是利用体系中的氢键作用,疏水作用,大分子扩散作用等机理来实现的自修复^[2]。外

援型修复方法主要包括中空纤维型、微胶囊型、微脉管型和热塑性修复型等修复方法。

中空纤维型自修复法首先是由 DRY 和 SOTTOS 基于修复混凝土结构提出的修复方法。现今,这种修复方法更多的被应用到复合材料领域。DRY 等^[7]将装有氰基丙烯酸酯修复剂或环氧树脂修复剂的中空玻璃纤维预先埋置在预成型的复合材料内部。试件成型之后,对试件进行破坏,使其产生裂纹,当裂纹扩展到中空玻璃纤维处时中空玻璃纤维破裂,修复剂得到释放,进而对裂纹进行粘合,恢复试件本身性能。

收稿日期:2016-10-28

基金项目:国家自然科学基金(11372220)

第一作者简介:顾海超,1991 年出生,硕士研究生,研究方向为复合材料成型技术与装备。E-mail:guhaichao00158@163.com

通信作者:杨涛,1970 年出生,教授。E-mail:yangtao1900@126.com

G. Williams 等^[8]将含有环氧树脂修复剂的中空玻璃纤维预先埋置在碳纤维复合材料层合板中,对没有破坏的,已经破坏的和破坏修复之后的试件分别进行四点弯曲实验,探究了不同分布间距的中空玻璃纤维在不同压力下的修复效率。之后, G. Williams 等^[9]继续对含有修复剂的碳纤维复合材料层合板进行冲击后压缩实验。实验表明,在冲击损伤之后进行自修复,层合板的强度能恢复到原始强度的 90% 以上。中空纤维型自修复方法能够实现复合材料的自修复,但国内外学者都采用中空纤维横置的放置方式。中空纤维横置会降低材料本身的力学性能以及材料的层间强度。本文采用中空纤维纵置的放置方式修复复合材料,并研究其修复效率和力学性能。

1 实验

1.1 样件的制备

样件由 SK 化工有限公司的 TR50 碳纤维预浸料制备,碳纤维的密度为 1.77 g/cm^3 。层合板的铺层数为 32 层,每层厚度为 0.125 mm 。修复剂为 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB),催化剂为 Grubbs 催化剂。修复剂的载体选用外径和内径分别为 $\Phi 0.9 \text{ mm}$ 和 $\Phi 0.63 \text{ mm}$ 的中空玻璃管。

碳纤维预浸料层合板铺层顺序为 $[0^\circ/90^\circ]_{75}$, 中

空玻璃管垂直埋入碳纤维层合板,最后在层合板的上下各铺设 $[0^\circ/90^\circ]$ 的预浸料。在层合板的铺设过程中,将 Grubbs 催化剂均匀的分散在预浸料的基体上。通过毛细作用将 ENB 存贮在中空玻璃管中,用密封胶对中空玻璃管的两端进行封口,防止 ENB 挥发。实验共铺设了三种铺层方式相同的试件。现将三种试件进行分组,分组结果详见表 1。

表 1 试件分类表

Tab.1 Classification of specimen

组号	试件类型
A	不含中空玻璃管的试件
B	含中空玻璃管但不含修复剂的试件
C	含中空玻璃管且含有修复剂的试件

铺设好的层合板放入预先准备好的真空装置中,真空装置放入烘箱中加热 80°C 保温 1 h,再加热到 100°C 保温 3 h,冷却至室温固化。按照 ASTM D790-03 的实验标准切割已固化的层合板,得到三点弯曲试件。其中,在层合板加热固化的过程中要进行抽真空的操作,以保证成型所需的压力。内含中空玻璃管层合板的三点弯曲试件尺寸表征见图 1。试件尺寸为 $80 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。

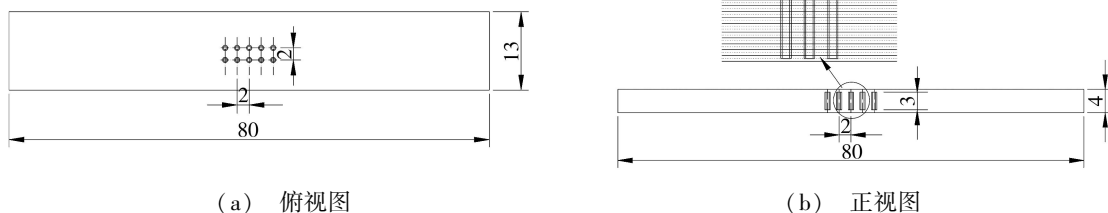


图 1 内含中空玻璃管层合板的三点弯曲试件示意图

Fig.1 Schematic diagram of three point bending specimen with a hollow glass fiber laminate

1.2 实验过程

为了研究压力破坏实验对试件的破坏程度以及修复剂的修复效果,分别对试件 A、B 的部分试件以及试件 C 的全部试件先进行压力破坏实验。压力破坏实验结束后,再对 A、B、C 的所有试件进行三点弯曲实验。压力破坏实验与三点弯曲实验都是在日本岛津(SHIMADZU)的 AGS-X-50KN 型万能试验机上进行的。压力破坏实验以 2 mm/min 的速度进行加载,加载力为 8 kN 。

含中空玻璃管与不含中空玻璃管试件的加载过程的载荷-位移曲线如图 2 所示。含中空玻璃管的试件在加载过程中,由于中空玻璃管的存在,在加载的过程中载荷值总是先降低再升高,导致曲线出现多次波动,但两种曲线的总体趋势一致。

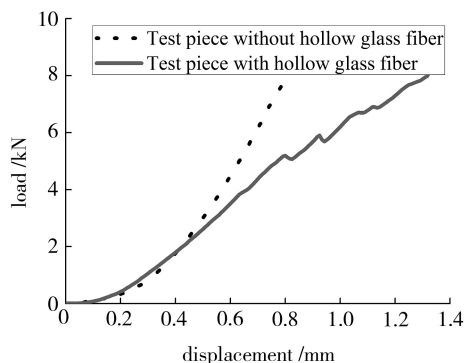


图 2 压力破坏实验的载荷-位移曲线

Fig.2 Load-displacement curves of pressure failure test

压力破坏实验结束后,将含修复剂的试件放入烘箱中,在 80°C 的环境下加热 1 h,加热结束后取出试件,在室温下静置 24 h。在压力破坏实验过程中,由

于试件受到外加载荷的破坏,含有修复剂(ENB)的中空玻璃管破裂,ENB得到释放,在毛细现象下 ENB 流动,填充到裂纹处,与预先存在的 Grubbs 催化剂发生反应,修复裂纹,粘合裂纹。

试件中的修复剂得到完全反应,粘合裂纹后,进行三点弯曲实验。实验加载速度为 2 mm/min,跨厚比选用 16:1。对试件 A、B、C 再次进行详细的分组,分组结果见表 2。

表 2 试件分类表

Tab.2 Classification of specimen

组号	试件及实验类型
A1	不含中空玻璃管的试件,先进行压力破坏 实验后进行三点弯曲实验
A2	不含中空玻璃管的试件,直接进行三点弯曲实验
B1	中空玻璃管中不含修复剂的试件,先进行压力 破坏实验后进行三点弯曲实验
B2	中空玻璃管中不含修复剂的试件,直接进行三点弯曲实验
C	中空玻璃管中含有修复剂的试件,先进行压力 破坏实验,修复后进行三点弯曲实验

1.3 实验整体方案

(1)研究压力破坏实验对试件的破坏作用:三点弯曲实验结束后,通过计算对比试件 A1 与试件 A2,试件 B1 与试件 B2 的弯曲性能,得到压力破坏实验对试件的破坏作用。

(2)研究修复剂的修复效果:三点弯曲实验结束后,通过计算对比试件 B1、试件 B2 与试件 C 的弯曲性能,得到修复剂的修复效率。

实验流程如图 3 所示。

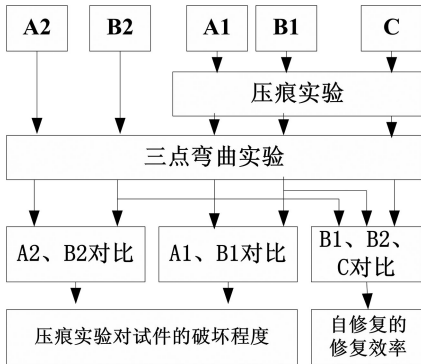


图 3 实验流程图

Fig.3 Experimental flow chart

2 结果分析

2.1 压力破坏作用的实验结果分析

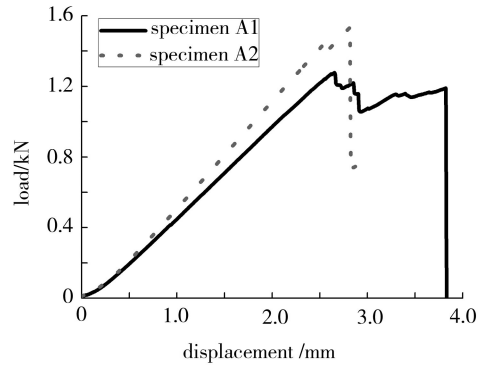
图 4 为三点弯曲实验得到的载荷-位移曲线。可以看出如下特点。

(1)两组曲线中各试件在加载的初始阶段,载荷值均呈线性增加。随载荷值的增大,因为(b)图中的宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 4 期

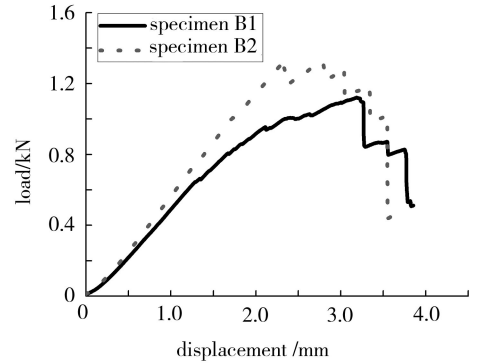
两种试件内部含有中空玻璃管,所以当中空管纤维破裂时,最大载荷值有轻微的下降,只有当更多的中空玻璃管进入受载状态时,最大载荷值才会再次升高,最终导致曲线的峰值出现波动。

(2)两组曲线的数据均能表明,在同一加载位移下,直接进行三点弯曲实验的试件比先进行压力破坏再进行三点弯曲实验的试件的弯曲性能要好。

(3)两组曲线中,试件 A1 的最大载荷值为 1.28 kN,试件 A2 的最大载荷值为 1.53 kN;试件 B1 的最大载荷值为 1.12 kN,试件 B2 的最大载荷值为 1.31 kN。



(a) 试件 A1 和 A2



(b) 试件 B1 和 B2

图 4 三点弯曲实验的载荷-位移曲线

Fig.4 Load-displacement curves of three point bending test

图 5 为试件 A1、A2 以及试件 B1、B2 在三点弯曲实验下的最大载荷值的统计柱状图。此处的最大载荷值为每组试件的平均值。取试件 A1 以及试件 A2 的最大载荷值的平均值进行对比,8 kN 的压力对试件的损坏程度达到了 14.67%;取试件 B1 以及试件 B2 的最大载荷值的平均值进行对比,8 kN 的压力对试件的损坏程度达到了 8.77%。压力破坏实验能够给层合板带来损伤,实验的损伤程度最大可达到 14.67%。同时将两组试件的压力破坏程度进行对比,发现相差近一倍,说明纵置中空玻璃管能够增加层合板的层间强度。

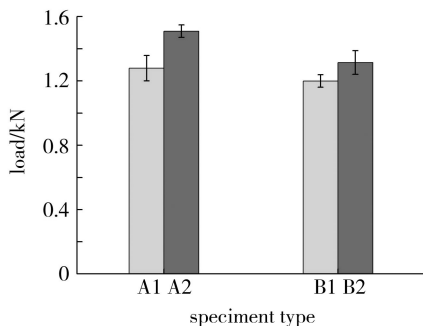


图5 四组试件最大载荷的平均值

Fig.5 Average value of maximum load of four groups of specimens

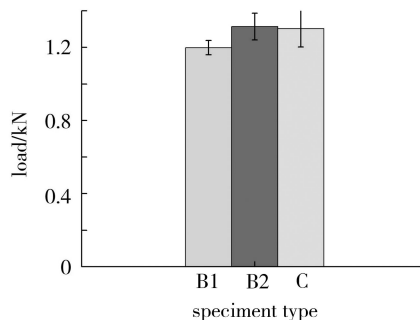


图7 三组试件最大载荷的平均值

Fig.7 Average value of maximum load of three groups of specimens

2.2 自修复的实验结果分析

图6为试件进行三点弯曲实验得到的载荷-位移曲线,可以看出以下特点。

(1)在加载的初始阶段,因为试件B1在三点弯曲实验之前先进行了压力破坏实验,且试件B1内部不含有修复剂,对压力破坏实验产生的损伤无法进行修复,进而降低了试件本身的性能,所以试件B2与试件C较试件B1的刚度要好。

(2)在同一加载位移下,试件B2与试件C的载荷值较试件B1的载荷值大,弯曲性能要好。

(3)层合板中的中空玻璃管经过压力破坏实验的破坏,管中的修复剂能够快速流到层合板受损部位,修复裂纹,粘合裂纹,起到修复的目的。

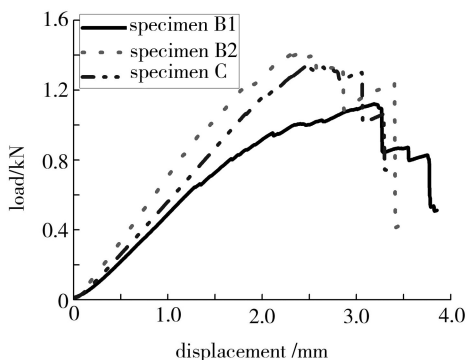


图6 三点弯实验的载荷-位移曲线

Fig.6 Load-displacement curves of three point bending test

图7为试件B1、B2、C在三点弯曲实验下的最大载荷值的统计柱状图。此处的最大载荷值为每组试件的平均值。取三组实验数据最大载荷值的平均值进行对比,试件C的最大载荷值的平均值虽然比试件B2的要低,但比试件B1的要高。通过对比最大载荷值,说明ENB和Grubbs催化剂组成的修复系统能够实现层合板的自修复,经计算得到已受损的试件在修复系统的作用下,试件的强度能恢复到原始强度的99.15%。

3 结论

(1)中空纤维型自修复方法能够实现复合材料的自修复,采用中空玻璃管纵置的放置方式不会降低材料的层间强度,且能实现材料的自修复。

(2)通过试件A1与试件A2,试件B1与试件B2的三点弯曲实验的载荷-位移曲线以及四种试件最大载荷值的平均值进行对比。对比结果表明,8 kN的压力能够给试件带来损伤,且损伤程度最大可达到14.67%。

(3)通过试件B1、试件B2以及试件C的三点弯曲实验的载荷-位移曲线和三种试件最大载荷值的平均值进行对比。对比结果表明,由ENB和Grubbs催化剂组成的修复系统能够修复层合板中的任一层裂纹,粘合裂纹,使受损试件的强度恢复到原强度的99.15%。

参考文献

- [1] 汪海平,容敏智,章明秋. 微胶囊填充型自修复聚合物及其复合材料[J]. 化学进展, 2010, 22(12): 2397-2407.
- [2] 李海燕,张丽冰,王俊. 本征型自修复聚合物材料研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(7): 1549-1554.
- [3] WU D Y, MEURE S, SOLOMON D. Self-healing polymeric materials: a review of recent developments [J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(5): 479-522.
- [4] MURPHG E B, WUDL F. The world of smart mendable materials [J]. Prog. Polym. Sci., 2010, 35: 223-251.
- [5] WOJTECKI R J, MEADOR M A, ROWAN S J. Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers [J]. Nature Materials, 2011, 10(1): 14-27.
- [6] SYRETT J A, BECER C R, HADDLETON D M. Self-healing and self-mendable polymers [J]. Polymer Chemistry, 2010, 1(7): 978-987.
- [7] DRY C. The study of self-healing ability for glass micro-bead filling epoxy resin composites [J]. Computer Structure, 1996, 35: 263.
- [8] WILLIAMS G, TRASK R, BOND I. A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications [J]. Composites: Part A, 2007, 38: 1525-1532.
- [9] WILLIAMS G, BOND I P, TRASK R. Compression after impact assessment of self-healing CFRP [J]. Composites: Part A, 2009, 40: 1399-1406.