

自修复材料研究进展

张兴才 容敏智 章明秋

(中山大学材料科学研究所聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广州 510275)

文 摘 着重从修复机理出发分别介绍了金属基、陶瓷基和聚合物基自修复材料的研究进展, 分析了达到良好自修复功能对材料结构、组成和性能等方面的要求, 综述了自修复材料的研究进展、存在的问题及其发展方向。

关键词 自修复, 智能材料, 机理

Progress in Self-Healing Materials

Zhang Xingcai Rong Minzhi Zhang Mingqiu

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education,
Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract This paper reviews recent research progress and problems in metal, ceramic and polymer based self-healing composites in terms of healing mechanisms. For obtaining balanced self-healing ability, the requirements on materials' structure, composition and performance are analyzed.

Key words Self-Healing, Intelligent materials, Mechanism

1 前言

智能材料是指模仿生命系统、感知环境变化,并实时改变自身一种或多种性能参数,作出所希望的、能与变化后的环境相适应的复合材料或材料的复合^[1],而自修复复合材料是智能材料的一个重要分支,在无外界作用条件下,材料本身能对内部缺陷进行自我恢复^[2]。

材料在使用过程中不可避免地会产生局部损伤和微裂纹,并由此引发宏观裂缝而发生断裂,影响材料正常使用和缩短使用寿命^[3]。裂纹的早期修复,特别是自修复是一个现实而重要的问题。自修复的核心是能量补给和物质补给、模仿生物体损伤愈合

的原理,使复合材料对内部或者外部损伤能够进行自修复自愈,从而消除隐患、增强材料的强度和延长使用寿命。修复过程的物质补给由流体(或流体与固体粉末)提供,能量补给由化学作用完成^[4]。

自修复材料按机理可分为两大类:一类主要是通过加热等方式向体系提供能量,使其发生结晶^[5~6]、在表面形成膜^[7~9]或产生交联^[10~11]等作用实现修复;另一类主要是通过材料内部分散或复合一些功能性物质来实现的,这些功能性物质主要是装有化学物质的纤维^[12~18]或胶囊^[19]。本文针对金属基、聚合物基及陶瓷混凝土基复合材料三大类自修复材料,分别简要介绍其相关方法及研究进展。

收稿日期: 2005 - 01 - 10; 修回日期: 2005 - 03 - 21

基金项目: 国家自然科学基金(50573093)

作者简介: 张兴才, 1984年出生, 硕士研究生, 主要从事高分子复合材料的研究工作

2 金属基复合材料

袁朝龙^[5-6]等借鉴人体组织损伤愈合规律,采用拟生方法研究了孔隙性缺陷的自修复过程,提出了孔隙性缺陷自修复再结晶机理,以及拟生方法研究裂纹修复现象及规律。他们指出孔隙性缺陷修复过程可分为三个阶段:第一阶段为再结晶逐渐消除裂纹孔隙;第二阶段为原子迁移扩散消除自由面;第三阶段为再结晶完全消除瘢痕。在缺陷修复初期,修复条件应有利于自由面上的组织进行再结晶,以快速消除孔隙。在修复后期,应有利于晶粒长大,以快速消除修复后遗留的缺陷。瘢痕现象是由修复过程中原孔隙处形成组织不同于基体的细晶粒引起的,孔隙性裂纹修复过程中形成硬度和强度均高于基体的瘢痕,瘢痕处组织和成分均和基体不同,但是瘢痕形成过程中晶格结构和基体基本相同,类似生物体中的遗传效应;另外,瘢痕的消除需要较长的时间,只有瘢痕消除才意味着组织和强度均匀,表征缺陷完全修复。应该指出的是,该自修复过程中所需要的物质是通过原子迁移扩散获得的。他们还认为可以采用一定的手段控制创伤愈合,如借鉴最新细胞堆积方法,通过设计修复条件,利用能量引导、控制缺陷自由面上细晶粒形核和生长,对缺陷修复速度、方向和质量进行控制。

梁世强^[7]等用二异氰酸等合成了互穿网络高分子膜络合在铜表面,以实现水蒸气滴状冷凝,其示意图见图 1。

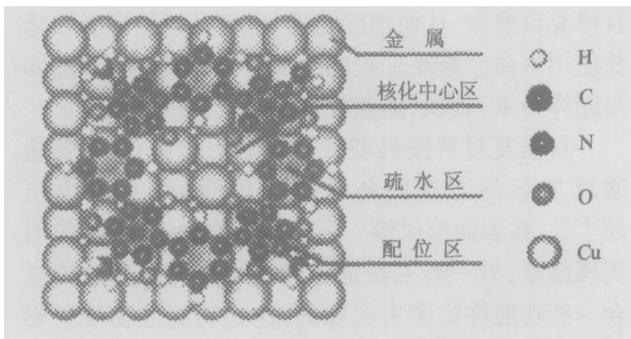


图 1 金属表面络合网格状高分子膜的滴状冷凝表面模型示意图

Fig 1 Schematic drawing of dropwise condensation on metal surface coated by monolayer polymer network

由于位阻效应,这类高分子容易铺展成片状。涂覆在金属表面上时,形成单分子层,从而得到附加

热阻小的超薄涂层。由于具有含孤对电子的原子,因而能够与金属离子或原子形成强度较高的配位键(如 $N-Cu^{2+}$ 和 $N-Cu^+$ 等)。大面积的配位键像图钉一样把高分子膜牢牢地钉在金属表面上。网格状高分子互相牵制的网状结构,能够使个别断裂的配位键有机会重新形成,这种自修复的特性可以防止涂层剥落。

其他一些研究主要集中在材料内部分散或复合一些功能性物质来实现。当材料受损伤时,这些物质发生某种变化(主要是在高温下使金属表面形成氧化膜,通过氧化膜对裂纹发展起抑制作用),实现自组装^[12]。

金属基复合材料由于金属基体特有的属性,一般都是采用能量补给的方式进行修复。比如高温保温的方法可以对基体内部的缺陷进行修复,严格地说这并不是自修复的过程,因为它需要外界因素的作用才可以进行修复。

3 陶瓷混凝土基复合材料

Dry 等^[13]将装有黏结剂的空心纤维埋植在混凝土中,当建筑物受到外界压力,材料内部应力改变,产生裂纹,黏结剂从空心纤维流向基质而固化,以修补瞬间产生的裂纹。这一技术被广泛地应用在公路、地基、桥墩等建筑物中。

在制造高温真空器件用的不锈钢中,加入 B 和 N 元素,在温度及压力控制下,B 和 N 会向表层扩散并相互结合形成一层致密的 BN 高温陶瓷保护层(图 2)。保护层是材料中“自生”出来的,成分和结构与基底之间逐渐过渡,所以结合非常牢固,解决了陶瓷涂层容易剥落的问题^[8]。

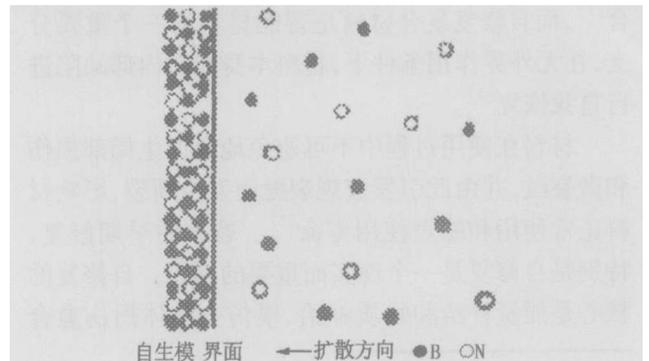


图 2 高温真空金属容器内壁自生陶瓷膜
Fig 2 Self-Generated ceramic film on innerwall of high temperature vacuum metallic vessel

宇航材料工艺 2006年 第 1期

在动态负载工作过程中,氮化硅陶瓷表面在高温氧化环境中形成的氧化阻挡层容易发生开裂或剥落,氧能通过表面形成的裂纹继续向内部扩散而深度氧化基体,氧化层开裂和深度氧化的交互作用使材料的性能迅速劣化而失效,从而一定程度地限制了氮化硅陶瓷的应用。李建保等在氮化硅陶瓷中添加一定量的 NbN,由于 Nb 元素在高温氧化环境中相对大的扩散能力和反应活性,能在表面形成有多种价态 Nb 氧化物的致密反应层,这种氧化层具有类似“掌茧”的功能,能有效阻止氧化层开裂和深度氧化,一定程度上表现为自适应抗氧化行为,这有利于提高氮化硅陶瓷的高温抗氧化性以及高温应用的可靠性^[9]。

赵晓鹏等^[4]以水泥为基体,加钢丝短纤维组成复合材料,同时嵌入玻璃空心纤维,其内注入缩醛高分子溶液,分层浇注,固化后浇水养护,并进行弯曲试验,当基体出现裂纹即停止加载,发现有部分纤维管破裂,修复剂流出,经一段时间后,裂口处可形成重新粘合。他们发现,影响混凝土材料修复过程及效果的主要因素包括:(1)纤维管与基体材料的性能匹配性,通常在基体出现裂纹时纤维管也要适时破裂;(2)纤维管的数量,太少不能形成完全修复,太多则可能对材料本身的宏观性能带来不良影响;(3)修复剂的粘结强度,它与修复后的强度与原始强度的比值有很大关系。此外,粘结质量、黏结剂的渗透效果、管内压力等对自修复效果也产生重大影响。

4 聚合物基复合材料

聚合物基自修复复合材料是当前的研究热点^[20],人们已经提出了三种很有价值的研究方法:液芯纤维法、微胶囊法及热可逆交联反应法。

4.1 液芯纤维法

Dry 等^[3]在玻璃微珠填充的环氧树脂基复合材料中嵌入装有修复剂的空心纤维,该修复剂为单组分或双组分的黏合剂。当材料出现裂纹时液芯纤维破裂,适时释放黏合剂到裂纹处固化,愈合基体,阻止裂纹的进一步扩展。

赵小鹏等^[4]采用环氧树脂与低分子聚酰胺按 1:0.6 配成基体,用内装填白乳胶的玻璃细管为修复纤维,逐层浇注成形,进行三点弯曲实验,加力至出现裂纹后即刻停止,发现由于玻璃细管的破裂,管内

修复剂自动流出,经一段时间后基体裂口被粘合,实验测得修复后环氧树脂的平均强度已达到原有强度的 84%。

杨红^[14-18]等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,此时可利用外部加压系统促使胶液尽快地流入空心光纤中,以利于胶液在材料内的流动,加快复合材料断裂修复的进程。

由液芯纤维赋予自修复能力的聚合物材料的研究一般包含以下几个部分:(1)导致材料内部损伤的因素,如动力载荷;(2)修复(黏合)剂释放的驱动力,如纤维的破裂;(3)空芯纤维;(4)封入纤维内的化学试剂,包括单体或预聚物;(5)修复剂的加工处理及固化方法等。

影响这类材料自修复效率的因素有:(1)液芯纤维管与基材的性能匹配情况,纤维管过韧和过脆都不利于自修复功能的实现;(2)修复后的强度与原始强度的比值是评价修复效果的重要依据,直接决定于修复(黏合)剂自身的粘结强度或固化样品的强度;(3)液芯纤维管的数量,太少不能形成完全修复,多了又可能影响材料的宏观力学性能。此外,管内的压力和修复剂的流动性等因素也要认真考虑。

4.2 微胶囊法

White^[19]将环戊二烯二聚体(DCPD)包裹在脲醛树脂制成的微胶囊里,与 Grubbs 催化剂一起分散在二亚乙基三胺固化的环氧树脂低聚物中,当材料产生裂纹时,微胶囊破裂,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,接触到 Grubbs 催化剂而发生活性开环聚合反应(ROMP),迅速生成高度交联的聚合物网络,可达到修复的目的。实验测试表明这种材料能恢复 75% 的韧性。该体系对微胶囊的要求是比较高的,它必须满足以下条件:(1)胶囊壁的厚度应适中,既能承受聚合物基复合材料成型加工时带来的压力,又能感受到裂纹延伸带来的力;(2)胶囊的硬度不能太大,能使裂

纹穿过,而不是绕着过去;(3)所埋植的胶囊的数量和体积要合适,不至于影响到材料原有的性能。

这个体系将埋植技术、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,其优点在于所用的是低黏度、低挥发性和室温下即可快速反应单体,体系具有寿命长、在聚合过程中收缩率低,修复后的聚合物端基仍有活性,重新注入单体会继续聚合,适时添加单体即

能对再产生的裂纹进行多次修复等特点,并且该方法有望用于其他脆性材料。但仍然有一些实际限制,如裂纹愈合动力学、环境条件下催化剂的稳定性、材料多次自修复的能力。这一领域的自愈合研究还处于初级阶段,我们期望它能在现有技术的基础上,发展成为体系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愈水平。

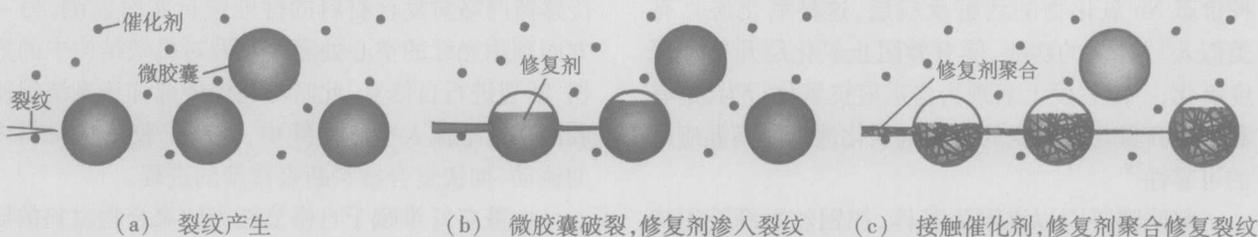


图3 微胶囊法修复机理示意图

Fig. 3 Principle of self-healing with microcapsules

4.3 热可逆交联反应法

Chen^[10]等以呋喃多聚体和马来酰亚胺多聚体进行 Diels - Alder (DA) 热可逆共聚,形成具有由可逆交联共价键连接而成的大分子网络,通过 DA 逆反应实现热的可逆性。这种材料的优点在于只要施以简单的热处理而无需额外的催化剂、单体分子或其他特殊的表面处理就可要在要修补的地方形成共价键,并能多次对裂纹进行修复。Chen^[11]等还通过分子设计,做到聚合过程无需溶剂,室温下无色透明,而且其中的 2ME4F (由图 4 的单体经 Diels - Alder 热可逆聚合合成)的 T_g 约为 30 ~ 40 °C。这种方法为探索材料的自修复提供了一条很好的思路。

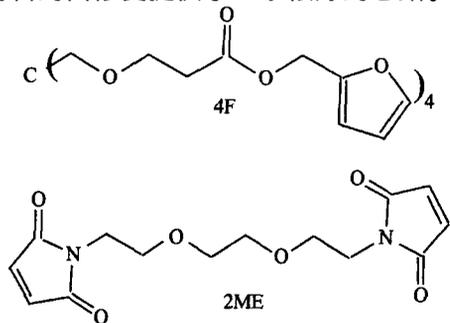


图4 经 DA 热可逆聚合合成 2ME4F 的单体

Fig 4 Monomers used for synthesizing 2ME4F through Diels-Alder thermally reversible polymerization

5 结语

智能材料,特别是自修复材料作为重要的新材料,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。深入研究修复体系的结构与修复性能的关系,修复剂的修复机理、修复剂填充裂纹、实现粘接的动力学及热力学的全过程,从而研制出在使用环境下可以长期稳定储存,而裂纹一旦形成后即能进行快速高效自修复的材料,不论在理论上还是实践上都有重要意义,应成为材料科学与工程领域下一步研究的重点。

参考文献

- 1 魏中国,杨大智. 智能材料及自适应结构. 高技术通讯, 1993; 3(6): 37 ~ 39
- 2 Hastings G W, Mahmud E A. Intelligent orthopaedic materials. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1993; 4(3): 452 ~ 457
- 3 Dry C. Procedures developed for self-repair of polymeric matrix composite materials. Composites Structures, 1996; 35: 263 ~ 269
- 4 赵晓鹏,罗春荣,罗春荣,王景华,刘建伟. 具有自修复行为的智能材料模型. 材料研究学报, 1996; 10(1): 101 ~ 104

(下转第 63 页)

孔体积的电极才能获得较好的电极极化性能。

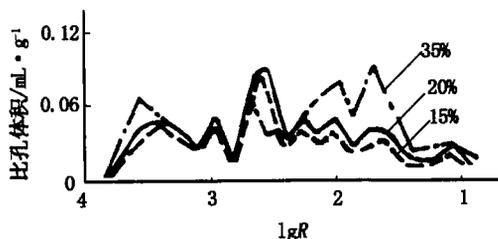


图3 乙炔黑含量对电极微孔结构的影响

Fig 3 Effect of acetylene black content on aperture distribution of air electrode

5 结论

分析认为,在不考虑电解液对隔膜的影响的前提下,就 50% (质量分数)的 C_2CO_3 电解液中, Pt/C 空气电极上的 O_2/CO_2 反应而言,随着 PTFE 和乙炔黑含量的变化,电极孔径分布中主要是半径 300 ~ 500 nm 范围内的孔的变化趋势与电极极化性能相关联,半径 300 ~ 500 nm 范围内的孔的体积越大,则空气电极的极化性能越好。

参考文献

- 1 宋爽,周定,张全生. 电化学 CO_2 去除方法的可行性研究. 高技术通讯, 1997; 7(10): 48 ~ 51 (E1)
- 2 Boehm A M. Development status of regenerable solid amine concentrator for space station SAE 820847, 1982
- 3 Lin C H, Cusick R J. Performance and endurance testing of a prototype carbon dioxide and humidity control system for space shuttle extended mission capability SAE 851374, 1985
- 4 Heppner D B, Hallick T M, Schubert F H. Advanced air revitalization system testing NASA CR - 210961, 1981
- 5 Quattrone P D, Schubert F H, Heppner D B. Air revitalization system integration SAE 840959, 1984
- 6 Lin c h, Winnick j. An electrochemical device for carbon dioxide concentration-system design Performance and Steady State Analysis SAE - 74 - 932, 1974
- 7 Song Shuang, Wang Dahui. Elementary investigation of increasing polarization performance of air electrode for CO_2 transfer High Technology Letters, 2000; 6(3): 44 ~ 48

(编辑 任涛)

(上接第 4 页)

- 5 袁朝龙,钟约先,马庆贤,曹起骧. 孔隙性缺陷拟生自修复机制研究. 中国科学 (E辑), 2002; 32(6): 747 ~ 753
- 6 钟约先,袁朝龙,马庆贤. 材料内部裂纹自修复中组织生长机制. 清华大学学报 (自然科学版), 2002; 42(4): 512 ~ 515
- 7 梁世强,徐靖中. 在金属表面络合网格状高分子膜实现滴状冷凝的 MD 模拟研究. 中国科学院研究生院学报, 2004; 21(1): 26 ~ 32
- 8 李建保. 跨世纪的智能新材料——现状与未来. 自然辩证法研究, 1995; 11(10): 1 ~ 7
- 9 孔向阳,李建保,黄勇. 添加 NbN 的氮化硅陶瓷高温氧化自适应性. 科学通报, 1998; 43(11): 570 ~ 572
- 10 Chen X X, Dan M A, Kono et al. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material Science, 2002; 295: 1 698 ~ 1 702
- 11 Chen X X, Fred Wudl, Ajit Mal et al. New thermally re-mendable highly cross-linked polymeric material Macromolecules, 2003; 36: 1 802 ~ 1 807
- 12 姚康德,成国祥. 智能材料. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1
- 13 Dry C, Corsaw M. A comparison of bending strength between adhesive and steel reinforced concrete with steel only reinforced concrete Cement and Concrete Research, 2003; 33: 1 723 ~ 1 727

- 14 杨红,陶宝祺,梁大开等. 空心光纤用于机敏结构自诊断、自修复的研究. 材料导报, 2000; 14(11): 25 ~ 27
- 15 杨红,梁大开,陶宝祺等. 光纤智能结构自诊断、自修复的研究. 功能材料, 2001; 32(4): 419 ~ 424
- 16 杨红,陶宝祺,梁大开等. 树脂基复合材料中埋入大直径光纤性能的研究. 玻璃钢复合材料, 2000; (5): 10 ~ 13
- 17 杨红,陶宝祺,梁大开等. 光纤应用于结构自修复的研究. 材料保护, 2001; 34(1): 40 ~ 42
- 18 Yang Hong, Liang Dakai et al. Application and influence of hollow optical fiber embedded in fiber glass/epoxy composite materials Transactions of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2000; 17(2): 178 ~ 183
- 19 White S R, Sottos N R, Geubelle P H et al. Autonomic healing of polymer composites Nature, 2001; 409: 794 ~ 797
- 20 陈大柱,何平笙,杨海洋. 具有自修复能力的聚合物材料. 化学通报, 2004; (2): 138 ~ 142

(编辑 李洪泉)