

微胶囊自修复聚合物材料

李海燕 王荣国 刘文博 胡宏林

(哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080)

文 摘 对微胶囊自修复聚合物材料的修复机理、修复剂、催化剂及聚合物基体的选择等进行了阐述, 并指出最新发展动态及未来发展趋势。

关键词 微胶囊, 自修复, 智能材料, 聚合物材料

Microcapsules Self-Healing Polymer Materials

Li Haiyan Wang Rongguo Liu Wenbo Hu Honglin

(Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080)

Abstract The mechanism of microencapsulated self-healing polymeric materials is discussed. Recent developments of self-heal systems with increased healing efficiency are introduced as well. The research trends in this area are also proposed.

Key words Microcapsules, Self-healing, Smart materials, Polymeric materials

1 引言

聚合物材料在航空、航天等领域中有着广泛的应用, 在使用过程中这些材料经常会产生微裂纹, 裂纹的扩展会导致材料的力学性能下降, 因此影响使用寿命。受人体损伤自愈机理的引发, S. R. White 等研究学者首次提出微胶囊自修复聚合物材料的概念^[1], 在材料中引入内含修复剂的微胶囊, 当材料产生裂纹时, 裂纹的扩展导致微胶囊破裂, 释放出的修复剂与事先埋入基体中的催化剂发生聚合反应, 键合裂纹面, 自此自修复聚合物材料的研究受到了人们越来越多的关注, 从微胶囊型自修复体系到具有循环自修复功能的微胶囊网络结构的自修复体系^[2~3], 国内外研究学者开始更多的关注最佳的修复体系的研究, 然而微胶囊型自修复体系仍然是该领域研究的重点。

美国 Illinois 大学研究学者以环氧树脂为基体材料、被胶囊化的双环戊二烯单体 (DCPD) 为修复剂, 金属钉基 Grubbs 卡宾为催化剂成功的制备出了微胶囊自修复聚合物材料, 并对微胶囊及催化剂的含量、微胶囊尺寸对基体材料性能和修复效率的影响等进行了大量的研究^[4~5]。随着研究的深入, 发现虽然 DCPD 是一种良好的修复剂, 具有价格低廉, 易于胶囊化, 从单体到聚合物体积收缩小, 流动性能好, 与 Grubbs 催化剂作用反应速度快, 自修复效率高等优点。但是,

DCPD 刺激性气味大、有毒, Grubbs 催化剂价格昂贵、在基体中分散易团聚, 另外 Grubbs 催化剂容易受环氧树脂中胺类固化剂的影响而失去部分催化功能^[16]。随着自修复研究的发展, 寻找理想的修复剂及催化剂, 从而提高材料的自修复功能成为目前研究的重点。

2 自修复体系的研究

2.1 修复剂的选择

为寻找最佳的修复剂, 国内外研究学者进行了大量的研究。Li Yuan^[17], Tao Yin^[18], B. J. Blaiszik 等人^[19]研究了以环氧树脂取代 DCPD 作为芯材 (修复剂), 并将其微胶囊化, 由于环氧树脂的黏度较大, 在其胶囊化过程中需加入稀释剂, 如 1-丁基缩水甘油醚 (BGE)、氯苯 (CB)、乙酸苯脂 (PA)、乙基乙酸苯脂 (EPA) 等。Tao Yin 还研究了以 $\text{CuB}_5(2-\text{MeIm})_4$ 作为自修复体系的催化剂, 制备了平面编织玻璃纤维/环氧树脂复合材料, 通过加入 10% (质量分数, 下同) 微胶囊和 2% 的催化剂, 体系自修复效率可达到 68%。Mary M. Canuso^[20]等人研究了单组分修复体系, 选择一种具有自修复功能的修复剂溶液, 裂纹扩展导致微胶囊破裂, 释放的修复剂溶液能将裂纹处修复, 其机理是修复剂溶液渗入到已固化的环氧树脂中, 引发其继续聚合, 同时此修复剂溶液可与环氧树脂之间形成氢键作用, 进一步实现自修复功能。具有此类功能的修

收稿日期: 2009-09-27

作者简介: 李海燕, 1980 年出生, 博士研究生, 主要从事自修复智能复合材料研究。E-mail: wrq@hit.edu.cn

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010 年 第 1 期

— 1 —

复剂溶液的修复功能与其本身的极性有关,溶液极性参数 E_T 在 0.32~0.45 之间即介电常数在 32~47 的溶液修复效果最好,在此范围内的 5 种溶液为硝基苯、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基乙酰胺 (DMA)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO),然而这几种溶液都难于微胶囊化。最终他们选择以氯苯溶液作为修复剂,氯苯也具有一定的自修复效果且其微胶囊化工艺已比较成熟。随后 Mary M. Caruso^[21] 又对这种单组分自修复的机理进行了详细的阐述,鉴于氯苯有毒,又研究了两种无毒且具有修复功能的溶液乙酸苯脂 (PA)、乙基乙酸苯脂 (EPA)。分别对其修复性能进行了研究,其修复效率均能达到 80% 以上。Jinglei Yang 等采用界面聚合法合成了聚氨酯包覆二异氰酸盐修复剂的微胶囊,该修复剂遇潮湿或水环境即可进行自催化,而对其自修复性能还没有深入的研究^[22]。

2.2 催化剂的选择

由于 Grubbs 催化剂的稳定性差、价格昂贵且在基体中易于团聚,人们开始研究对其进行改性或寻找新的催化剂。D. Joseph 等^[23] 报道了利用石蜡包裹 Grubbs 催化剂来提高其在聚合物材料中的均匀分布。催化剂经石蜡包裹后分散在基体中其团聚现象大大降低,此外也避免了 Grubbs 受环氧树脂中胺类固化剂的影响而失活。实验结果证明即使催化剂浓度只有 0.25%,其修复效率仍可达到 75%。当催化剂浓度为 0.75% 时,其修复效率可达到 93%。随后 Alan S. Jones 等^[24] 又研究了催化剂的形貌、尺寸对自修复性能及疲劳裂纹扩展的影响。大颗粒 (Sigma-Aldrich 公司生产) Grubbs 催化剂 (长度为 150 μm , 直径为 40~50 μm) 在空气中加热到 140 仍然有活性,而小颗粒 (Strem 公司生产) Grubbs 催化剂 (长度为 100 μm , 直径 2 μm) 在 90 时就开始分解。一般来说,催化剂粒径越小,在修复剂中溶解速率越快,在修复剂中的浓度越高,修复效率就越高。实验结果表明,含有 Strem 催化剂修复后的聚合物材料可以承受大约 46.5 N 的力,比含有 Sigma-Aldrich 催化剂的承受力大得多 (9.2 N)。但如果催化剂粒径太小 (小于微米级),暴露于基体中几率越大,受胺类固化剂的影响其催化剂活性降低的也越大。不同形态的催化剂拥有不同的颗粒形状、热稳定性、溶解动力学和抗钝化能力。根据这些不同的性质,可以应用到不同的聚合物材料中。A. S. Jones 等^[25] 又报道了催化剂存在形式及溶解动力学对疲劳裂纹扩展的影响,提高催化剂的溶解速率可加快修复剂的聚合速度,从而更加有效的控制疲劳裂纹的扩展,同时对催化剂进行石蜡保护增加了材料的疲劳寿命。

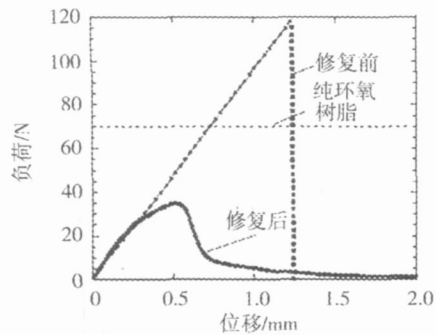
考虑 Grubbs 昂贵的价格,人们开始将视线转至 WCl_6 催化剂, WCl_6 作为 DCPD 的开环易位聚合催化剂已早有报道^[26~28], WCl_6 的熔点为 275,高于 Grubbs 催化剂的 153,只是该体系需要有助催化剂的配合才

能起到良好的催化效果。比较优异的开环聚合助催化剂为 EtAlCl_2 ,这一催化体系已在 DCPD 的反应注射成型中得到广泛的应用^[29]。但由于催化剂 EtAlCl_2 的不稳定性 (遇水或氧气会发生剧烈反应),这就使得在自修复体系中的应用受到限制。Jason M. Kamphaus 等^[30] 研究了以 WCl_6 为主催化剂,苯乙炔为助催化剂,由于 WCl_6 不溶于 DCPD,因此在自修复体系中引入溶解促进剂对壬基苯酚,将溶解促进剂及助催化剂与 DCPD 一起胶囊化。 WCl_6 的三种存在形式即未改性的、再结晶处理、石蜡保护对自修复性能有很大的影响,经石蜡保护的催化剂修复性能下降,而未改性的和再结晶的均具有良好的修复性能。 WCl_6 在空气中的稳定性对自修复性能也有直接影响,由于 WCl_6 在空气中易与氧气作用生成 WOCl_4 ,此时仍具有催化功能,若进一步氧化则使 WCl_6 失去催化作用。采用 UV-vis 光谱对 WCl_6 环境稳定性进行研究,在空气中放置 2 h 未改性的 WCl_6 仍有一半保留,而再结晶形式的 WCl_6 已完全转换为 WOCl_4 和其他形式的混合物,24 h 后未改性的 WCl_6 仍具有催化活性的 WOCl_4 存在,而再结晶形式的 WCl_6 已不存在 WCl_6 、 WOCl_4 ,即已失去了催化功能。通过在环氧树脂基体中加入 12% 的未处理的 WCl_6 和 15% 的微胶囊,材料的自修复效率达到 20%。此类催化体系的自修复功能不如 Grubbs 体系,但价格便宜,将会逐渐引起人们更多的关注。

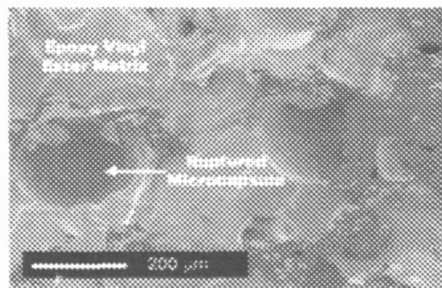
2.3 聚合物基体的选择

起初人们以环氧树脂为自修复材料基体进行研究,随后扩展到碳纤维或玻璃纤维/环氧树脂复合材料,目前自修复材料的研究领域开始扩展到更多的聚合物材料。Gerald O. Wilson 等^[31] 研究了环氧乙基脂基体的自修复材料,修复剂仍采用传统的可发生开环易位聚合的 DCPD,催化剂为石蜡保护的 Grubbs,研究了环氧乙基脂的自由基聚合过程中过氧化胺引发剂对 Grubbs 的影响。通过加入 15% 的微胶囊和 15% 催化剂,材料的修复效率为 30% (图 1),同时也讨论了催化剂的含量及尺寸等对基体材料性能的影响。

Keller 等^[32] 利用乙烯功能化的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 微胶囊修复 PDMS 弹性体。该自修复体系使用两种聚脲醛树脂的微胶囊,其中一种微胶囊包裹了高相对分子质量乙烯功能化的 PDMS 和铂催化剂,另外一种微胶囊包裹聚二甲基硅氧烷共聚体,共聚体中的活性位置可以通过铂催化与乙烯功能化的聚二甲基硅氧烷聚合 (图 2)^[32]。两种微胶囊混合埋植在 PDMS 弹性体中形成一种自修复材料。20% 的微胶囊使材料的剪切强度提高 25%,继续加入微胶囊,剪切强度不下降。在撕裂应力的作用下,材料基体被撕开,在裂缝平面上的催化剂微胶囊和树脂微胶囊同时被破坏,胶囊内的液体通过毛细管虹吸作用迅速渗入裂缝混合引发聚合反应,将裂缝两面粘合。



(a) 自修复前后的载荷位移曲线



(b) 断裂面的ESEM图

图 1 环氧乙烯基树脂自修复前后的载荷位移曲线和断裂面的 ESEM 图^[31]

Fig 1 Dislocation curve before and after self-healing and ESEM image of fracture surface

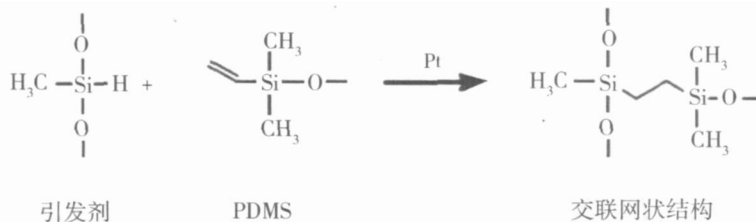


图 2 铂催化乙烯基功能化的聚二甲基硅氧烷的氢化硅烷化反应

Fig 2 Platinum catalyzed hydrosilylation of vinyl terminated PDMS

Cho等^[33]报道了一种新的微胶囊型自修复方法。该方法首次将锡催化剂包裹在聚脲醛树脂微胶囊中,并与修复剂[聚二甲基硅氧烷(HOPDMS)和聚二乙基硅氧烷(PDES)液滴一起分散在乙烯基酯基材中。由于聚硅氧烷和微胶囊均不能溶解在乙烯基酯预聚物基体中,修复剂液滴和催化剂微胶囊可以稳定地分散在基体中。当微胶囊没有破裂时,硅氧烷体系不发生反应;当基体产生裂缝时,微胶囊破裂,释放出催化剂,催化剂与修复剂接触,引发聚合反应(反应机理如图3所示)。

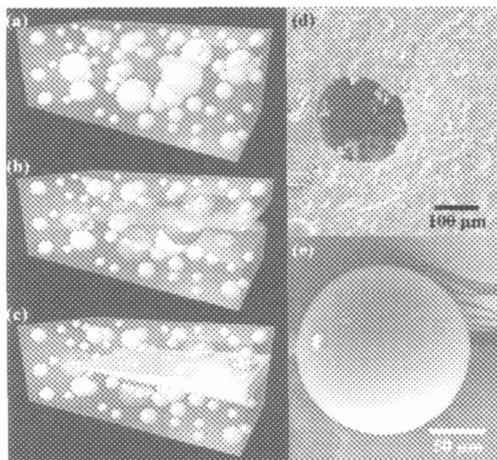


图 3 自修复过程示意图^[33]

Fig 3 Schematic of self-healing process

- (a) 自修复复合物包括微胶囊和基体及液滴;
- (b) 裂缝增长, 胶囊破裂释放出催化剂;
- (c) 裂缝被聚合的 PDMS 覆盖实现自修复;
- (d) 微胶囊 / 基体断裂面; (e) 微胶囊。

Cho还研究了该修复系统在水下自修复的情况。结果表明水下修复材料的断裂强度只有在空气中修复材料强度的约 25%。由于该修复体系对水和空气比较稳定,大大增加了其使用范围,例如涂料和薄胶片在恶劣环境下的使用。最近, D. Steven^[34]等研究出了一种新型的双微胶囊结构,即将小微胶囊包含在大微胶囊中,原理见图4,将聚尿甲醛(UF)包覆二丁基邻苯二甲酸(DBP)微胶囊(粒径约 1.4 μm)与 DCPD 修复剂单体一起包覆在聚氨酯(PU)微胶囊内,此种微胶囊的研究有望将来应用到自修复材料体系中。

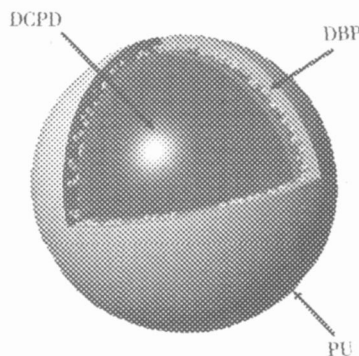


图 4 双微胶囊示意图^[34]

Fig 4 Schematic representation of binary microcapsule architecture

3 自修复材料的发展趋势

利用微胶囊进行聚合物材料的自修复涉及微胶囊技术、烯烃催化聚合、高分子多组分体系匹配等多技术领域,虽然有广泛应用前景,但仍然受到裂纹修复动力学、环境条件下催化剂的稳定性及材料多次自

修复能力的限制。因此在今后的研究重点应该是寻找一种可以长期稳定储存且具有高的自修复性能的催化剂和修复剂;探索出使体系能够多次循环修复的方法。此外,还应该研究自修复体系的反应机理、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,提高材料自修复效率和强度^[35~36]。

4 结语

自修复材料在航空航天、微电子等领域具有广泛的应用前景,目前除美国 Illinois 大学自修复研究小组对该研究投入较多以外,国内外其他研究单位对该领域研究都相对薄弱。材料的自修复功能对提高材料的可靠性及使用寿命具有积极的作用,希望能引起更多的研究学者对该领域的关注。

参考文献

- 1 White S R, Sottos N R. Autonomic healing of polymer composite. *Nature*, 2001; 409: 794 ~ 797
- 2 Toohey K S, Sottos N R, Lewis J A et al. Self-healing materials with microvascular networks. DOI: 10.1038/nmat.1934
- 3 Aragon A M, Wayer J K, Geubelle P H et al. Design of microvascular flow networks using multi-objective genetic algorithms. *Computational Methods in Engineering*, 2008; 197: 4 399 ~ 4 410
- 4 李海燕, 王荣国, 刘文博等. 微胶囊自修复复合材料的研究进展. *玻璃钢/复合材料*, 2007; (4): 48 ~ 52
- 5 Brown E N, White S R, Sottos N R. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite. *Journal of Materials Science*, 2004; 39: 1 703 ~ 1 710
- 6 Brown E N, Sottos N R, White S R. Fracture testing of a self-healing polymer composite. *Exp. Mech.*, 2002; 42(4): 372 ~ 379
- 7 Kessler M R, White S R. Self-activated healing of delamination damage in woven composites. *Composites A*, 2001; 32(5): 683 ~ 699
- 8 Kessler M R, White S R, Sottos N R. Self healing of composites using embedded microcapsules: repair of delamination damage in woven composites. In: 10th European conference on composite materials (ECCM - 10). Bruges, Belgium, 2002: 3 ~ 7
- 9 Kessler M R, Sottos N R, White S R. Self-healing structural composite materials. *Composites Part A*, 2003; 34(8): 743 ~ 753
- 10 Brown E N, Kessler M R, Sottos N R et al. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *J. Microencapsul.*, 2003; 20(6): 719 ~ 730
- 11 Brown E N, White S R, Sottos N R. Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite-Part I: Manual infiltration. *Composites Science and Technology*, 2005; 65: 2 466 ~ 2 473
- 12 Brown E N, White S R, Sottos N R. Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite - Part II: In-situ self healing. *Composites Science and Technology*, 2005; 65: 2 474 ~ 2 480
- 13 Li Chongjun, Alan Crosky. An overview on self-healing smart composites. *Aerospace Materials & Technology*, 2006; (1): 5 ~ 16
- 14 Blaiszik B J, Sottos N R, White S R. Nanocapsules for self-healing materials. *Composite Science and Technology*, 2008; 68: 978 ~ 986
- 15 Rule J D, Sottos N R, White S R. Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers. *Polymer*, 2007; 48: 3 520 ~ 3 529
- 16 Jones A S, Rule J D, Moore J S et al. Catalyst morphology and dissolution kinetics of self-healing polymers. *Chem. Mater.*, 2006; 18: 1 312 ~ 1 317
- 17 Li Yuan, Guo Zhengliang. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Polymer*, 2006; 47: 5 338 ~ 5 349
- 18 Yin Tao, Rong Minzhi, Zhang Mingqiu et al. Self-healing epoxy composites-preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent. *Composites Science and Technology*, 2007; 67: 201 ~ 212
- 19 Blaiszik B J, Caruso M M, Mcibry M A et al. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials. DOI: 10.1016/j.Polymer, 2008. 12. 040
- 20 Caruso M M, Delafuente D A, Victor Ho et al. Solvent-promoted self-healing epoxy materials. *Macromolecules*, 2007; 40: 8 830 ~ 8 832
- 21 Caruso M M, Blaiszik B J, White S R et al. Full recovery of fracture toughness using a nontoxic solvent-based self-healing system. *Adv. Funct. Mater.*, 2008; 18: 1 898 ~ 1 904
- 22 Yang Jinglei, Keller M W, Moore J S et al. Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers. *Macromolecules*, 2008; 41: 9 650 ~ 9 655
- 23 Rule J D, Brown E N, Sottos N R et al. Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials. *Advanced Materials*, 2005; 17(2): 205 ~ 208
- 24 Jones A S, Joseph D. Catalyst morphology and dissolution kinetics of self-healing polymers. *Chem. Mater.*, 2006; 18(5): 1 312 ~ 1 317
- 25 Jones A S, Rule J D, Moore J S et al. Life extension of self-healing polymers with rapidly growing fatigue cracks. *J. R. Soc. Interface*, 2007; (4): 395 ~ 403
- 26 David Schaubroeck, Steven Broughmans, Carl Vercaemst et al. Qualitative FT-Raman investigation of the ring opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006; 254: 180 ~ 185
- 27 Li Hong, Wang Zheng, He Binglin. Ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene by tungsten catalysts supported on polystyrene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999; 147: 83 ~ 88
- 28 Li Hong, Wang Zheng, Wang Yuqin et al. Ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene catalyzed by a polymer-supported tungsten catalyst. *Reactive and Functional Polymers*, 1997; 33: 193 ~ 200
- 29 郭敬. 开环移位聚合合成聚双环戊二烯. 西北工业大学硕士学位论文, 2007

(下转第 13 页)

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010年 第1期

and Engineering B, 2007; 142 (1) : 28 ~ 30

10 Zhou L, Audurier V, Pirouz P. Chemo-mechanical polishing of silicon carbide. Electrochem. Soc., 1997; 144 (6) : 161 ~ 163

11 Jiang M, NO Wood, Komanduri R. On chemo-mechanical polishing (CMP) of silicon nitride (Si_3N_4) workmaterial with various abrasives. Wear, 1998; 220 (1) : 59 ~ 71

12 Trogob J A, Rajan K. Near surface modification of silica structure induced by chemical-mechanical polishing. J. Mater. Sci., 1994; 29 (17) : 4 554 ~ 4 558

13 Neslen C L, Mitchell W C, Hengehold R L. Effects of process parameters variations on the removal rate in chemical mechanical polishing of 4H - SiC. Journal of Electronic Materials, 2001

14 Pietsch G J, Higashi G S, Chabal Y J. Appl Phys Lett, 1994; 64: 3 115

15 Trogob J A, Rajan K, Mater J. Sci., 1994; 29: 4 554

16 Pietsch G J, Chabal Y J, Higashi G S. J. Appl Phys, 1995; 78: 1 650

17 Tseng W T, Wang Y L. J. Electrochem. Soc., 1997; 144: L15

18 Tseng W T, Chinn J H, Kang L C. J. Electrochem. Soc., 1999; 146: 1 952

19 李娟, 陈秀芳, 马德营等. SiC单晶片的超精密加工. 功能材料, 2006; 37 (1) : 71 ~ 72

20 Kenji K, Kazutoshi H. Polishing composition and polishing method: United States, 20070021040 A1. 2006 - 01 - 25

21 Gold S, Thesis Ph D. Chemical effects during silicon dioxide chemical planarization. Arizona State University, 2002

22 李响, 杨洪星, 于妍等. SiC化学机械抛光技术的研究进展. 半导体技术, 2000; 33 (6) : 470 ~ 472

23 Eryu O, Abe K, Takemoto N. Nanostructure formation of SiC using ion implantation and CMP. Nucl Instr and Meth in Phys Res, 2006; B 242 : 237 ~ 239

24 雷红, 雒建斌, 张朝辉. 化学机械抛光技术的研究进展. 上海大学学报 (自然科学版), 2003; 9 (6) : 494 ~ 500

25 Forsberg M. Effect of process parameters on material removal rate in chemical mechanical polishing of Si (10). Microelectron Eng, 2005; 77 (3 ~ 4) : 319 ~ 326

(编辑 任涛)

(上接第 4页)

30 Kamphaus J M, Rulke J D, Moore J S et al. A new self-healing epoxy with tungsten (VI) chloride catalyst. J. R. Soc. Interface, DOI 10. 1098/rsif. 2007. 1071

31 Wilson G O, Moore J S, White S R et al. Autonomic healing of epoxy vinyl esters via ring opening metathesis polymerization. Adv. Funct. Mater., 2008; 18: 44 ~ 52

32 Keller M W, White S R, Sottos N R. A self-healing poly (dimethyl siloxane) elastomer. Adv. Funct. Mater., 2007; 17: 2 399 ~ 2 404

33 Cho S H, Andersson H M, White S R et al. Polydimethylsiloxane-based self-healing materials. Advanced Materials,

2006; 18: 997 ~ 1 000

34 Mookhoek S D, Blaiszik B J, Fischer H R. Peripherally decorated binary microcapsules containing two liquids. Journal of Materials Chemistry, DOI 10. 1039/b810542a

35 Nancy Sottos, Soc J R, Scott White et al. Introduction: self-healing polymers and composites. Interface, 2007; (4) : 347 ~ 348

36 陈珍珍, 赵杰, 唐泽伟等. 微胶囊型自修复聚合物材料的研究进展. 化学世界, 2008; (11) : 692 ~ 696

(编辑 李洪泉)