

# 中空纤维自修复材料研究进展

韩 珊 张小龙 郭岩东 王英园 苏峻峰\*

(天津工业大学,天津市先进纤维与储能技术重点实验室,天津 300387)

**摘 要** 中空纤维自修复材料通过中空纤维与基体材料复合,当材料出现损伤时,中空纤维内部的修复剂可及时被“释放出来”,对材料损伤部位进行修复。与微胶囊自修复材料相比,中空纤维可承载较多的修复剂;中空纤维通过编织技术形成网络结构后加入基体材料,还能大幅度增强材料的力学性能。上述特点使得中空纤维自修复材料在材料的损伤修复设计方面有着广阔的发展前景。综述了中空玻璃管、中空玻璃纤维、中空聚合物纤维等自修复中空纤维的研究进展,并对存在的问题进行了总结。

**关键词** 自修复,中空纤维,玻璃纤维,聚合物纤维,研究进展

## Research progress of self-healing material using hollow fiber

Han Shan Zhang Xiaolong Guo Yandong Wang Yingyuan Su Junfeng

(Tianjin Key Laboratory of Advanced Fibers and Energy Storage,  
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

**Abstract** Self-healing materials using hollow fibers can repair the damaged parts by releasing self-healing agent from hollow fibers. Comparing with self-healing materials using microcapsule, this method has advantages. One is that hollow fiber can contain more agent than microcapsules. The other is hollow fibers with weaving network structure can greatly enhance the mechanical properties of matrix materials. These features make the self-healing materials using hollow fibers with a good application future in terms of materials structure design. The hollow glass tube, hollow glass fiber, and polymer hollow fibers as healing agent container were briefly introduced. The existing problems were discussed, which will help to put forward the prospect of future research.

**Key words** self-healing, hollow fiber, glass fiber, polymer fiber, research progress

材料在使用过程中由于环境因素或应力作用的影响,会出现一些不可逆的老化和损伤,这些损伤往往隐藏于材料内部而难以被发现。研究发现,传统的“被动式”修复方法对于材料内部看不见的微裂纹修复并不是很有效,理想的修复方法要求“主动地”快速且有效修复受损部位。为此,20 世纪 80 年代学者提出了自修复材料的概念<sup>[1]</sup>,自修复材料的特点是材料损坏后可以恢复基本的机械性能,这种恢复为“自主”发生或者在特定的“刺激”下发生<sup>[2]</sup>。近年来的研究表明,自修复材料可以在没有外部干预的条件下自我修复,恢复自身的功能,自修复材料还可以大幅度提高材料的安全性和耐久性,该技术的发展为解决航空航天、电子科技、道路交通等领域相关材料损伤修复问题提供了一种新的途径。

## 1 自修复材料概况

根据自修复的方式,通常将自修复材料分为两种类型<sup>[3]</sup>:一种为本征型修复法,即利用聚合物内部分子本身在某种刺激作用下所发生的可逆反应、链段运动等实现材料内部微结构重组,达到对微裂纹修复的目的;另一种是外援型修复法,即将修复剂或愈合剂以某种方式埋植封存在聚合物基质中,当聚合物材料在外力作用下形成微裂纹时,微裂纹的扩展延伸必会引发修复剂的释放,被释放的修复剂沿着裂纹流动与催化剂接触并发生固化反应,进而形成新的聚合物将裂纹粘结,达到修复基体的目的。

外援型修复法又分为自修复微胶囊法和自修复中空纤维法;二者分别采用微胶囊或者中空纤维作为包裹修复剂的微容器置于材料中,当材料受损产

基金项目:国家自然科学基金项目(U1633201)

作者简介:韩珊(1992-),女,硕士研究生,主要从事自修复功能复合材料的研究。

联系人:苏峻峰(1975-),男,教授,主要从事功能高分子材料及复合材料的研究。

生破损时,微容器破损导致修复剂流出到达受损位置,进而起到材料自修复的作用。

近年来,采用中空纤维实现材料的自修复功能引起学者广泛关注。相对于微胶囊自修复材料,采用中空纤维实现基体材料自修复功能的研究较少,这主要是因为含有修复剂的中空纤维制备难度较大<sup>[4]</sup>。研究认为,中空纤维提供了更大的空间储存更多修复剂,可实现材料的多次修复,因此中空纤维法是一种应用前景更为广阔的自修复方法<sup>[5]</sup>。

## 2 中空纤维自修复材料的特点及分类

自修复中空纤维在材料的损伤修复设计方面有广阔的发展前景,其自修复机理类似于动物体的“毛细血管”损伤自愈过程,损坏的器官和组织可以通过循环系统提供修复营养物质进行细胞修复。这种材料可以在没有外部干预的条件下自我修复,用嵌入的固有资源或局部环境提供的资源恢复基体本身的功能<sup>[6]</sup>。

与微胶囊相比,自修复中空纤维具有以下优势:首先,可以通过纺丝工艺得到高效的生产方法;其次,基体材料中加入纤维可以提高材料的强度;再次,最重要的是可以将修复剂更快速高效地输送到损坏位置<sup>[7]</sup>。

中空纤维分为中空玻璃管、中空玻璃纤维、中空聚合物纤维。它们按一定的矩阵排列,置于复合材料的织物层,使之嵌入复合材料中形成自修复层,在材料受到损坏时起到自修复作用。

### 2.1 中空玻璃管自修复材料

中空玻璃管是使用最早的中空纤维自修复材料。Dry 等<sup>[8-9]</sup>将中空玻璃管加入水泥混凝土中,用氰基丙烯酸酯、氰基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸甲酯等作为修复剂修复水泥混凝土裂缝。研究结果验证了使用中空玻璃管材料作为容器储存并释放化学修复剂的体系结构是可行的,随后中空玻璃管也被应用在环氧树脂样品中。将几根 4 英寸长的中空玻璃管置于环氧树脂样品中,其中一部分玻璃管中注入树脂修复剂,另一部分玻璃管中加入固化剂,在低速冲击作用下,环氧树脂样品被破坏,修复剂和固化剂从破裂的中空玻璃管流出混合在一起并快速到达损坏位置,树脂固化使样品得到了修复<sup>[10]</sup>。

Motuku 等<sup>[11]</sup>将中空玻璃管用于纤维增强复合材料,结果表明材料结构性能得到提高的同时,还实现了损伤自修复功能。这种用于自修复的中空玻璃管直径大多在 0.3~3mm,与大多数复合材料制

造技术相兼容,且玻璃管的内外表面都很光滑。但是玻璃管的直径很大,会直接降低样品的结构强度。

### 2.2 中空玻璃纤维自修复材料

针对中空玻璃管的缺陷,研究者设计制造出小直径玻璃纤维用于自修复材料。Bleay 等<sup>[12]</sup>制备了外径 15 $\mu\text{m}$  和内径 5 $\mu\text{m}$  的中空玻璃纤维,将其作为自修复材料实现了环氧树脂基体微裂纹的愈合。2004 年,英国布里斯托大学的一个研究小组成功制备出中空度为 50% 的硼硅酸盐中空玻璃纤维,并对纤维制备过程中的控制因素,如预制件尺寸、进料速率、纤维拉伸率和温度进行了优化。Jang 等<sup>[13]</sup>和 Trask 等<sup>[14]</sup>的研究证明,中空玻璃纤维自修复系统可以有效地修复 16% 的玻璃纤维增强聚合物复合材料及 8% 的碳纤维增强聚合物复合材料,且在热处理条件下,玻璃纤维增强聚合物复合材料的强度可以恢复 100%,碳纤维增强聚合物复合材料的强度可以恢复 97%。

Pang 等<sup>[15-16]</sup>将中空纤维的直径增加到 60 $\mu\text{m}$  来提高内部修复剂的流动性。研究小组把含有环氧树脂修复剂和紫外荧光染料混合物的空心纤维及装有固化剂的空心纤维垂直交叉,埋入树脂基复合材料中。四点弯曲实验结果表明,自修复后材料的强度可恢复到原始值的 97%,同时可通过紫外荧光染料光成像技术观测裂纹破裂处及修复过程。Tan 等<sup>[17]</sup>通过三点弯曲实验测试了未注入修复剂和固化剂的中空玻璃纤维复合材料初始强度,以及注入红色环氧树脂和绿色固化剂的中空玻璃纤维复合材料初始强度。彩色图像显示,外力破坏后环氧树脂和固化剂分别从中空玻璃纤维中流出,二者在受损区域相遇后停止流动,说明破损处已被修复。随后通过三点弯曲实验测得自修复后复合材料的强度。3 次三点弯曲实验测得的结果无明显差别,说明影响复合材料整体强度的是中空纤维本身,而不是自修复前后的变化。中空玻璃纤维的直径大约 5~60 $\mu\text{m}$ ,小直径对材料的力学性能影响较小,与大多数复合材料制造技术相兼容且自修复效果良好。

### 2.3 中空聚合物纤维自修复材料

中空玻璃纤维受自身力学性能的限制,其应用场合(基体)有很大的局限性,因此中空聚合物纤维越来越受到关注。如图 1 所示,按照自修复网络的维度可以把中空纤维自修复体系分为 3 种。中空玻璃管和中空玻璃纤维大多数是一维平行排列[见图 1(a)]。二维自修复网络是三维自修复网络的中间

体[见图 1(b)],双向交错埋入基体材料,既避免了机械性能的降低又提高了网络互联程度<sup>[18]</sup>。三维自修复网络结构中有很多的节点[见图 1(c)],这使整个系统不容易被堵塞且有更大的空间来储存修复剂。

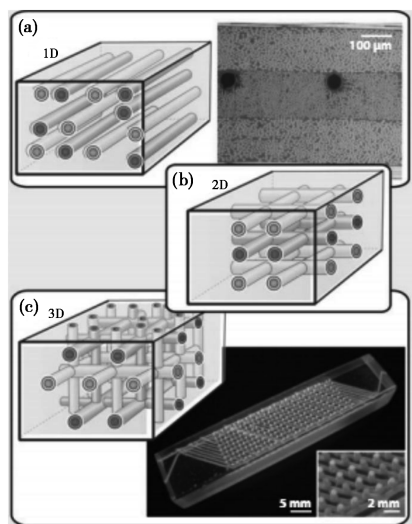


图 1 中空纤维网络的连通性排列方法<sup>[18]</sup>

[(a)一维排列填充修复剂的中空纤维;插图为碳纤维复合环氧树脂压片中加入包含双组分环氧树脂修复剂的中空玻璃纤维;  
(b)二维排列的中空纤维网络;(c)三维排列的中空纤维网络;  
插图为包含双组分环氧树脂修复剂的三维互穿网络]

有关自愈中空纤维的研究结果表明,通道直径、通道排列对流体流动有很大的影响,同时总结出可能出现的故障模式,如通道堵塞使修复剂不能到达裂缝或通道损坏使修复剂大范围泄漏。自修复体系设计策略模拟生命体循环网络、控制通道尺寸、液体分流。针对上述问题,Williams 等<sup>[19-20]</sup>提出使用中空聚合物纤维来改善自修复效果。具体过程如下:首先制备直径约 1.5mm 的聚氯乙烯(PVC)管,然后在两片 5mm 厚的泡沫材料中间刻上凹槽并加上中空 PVC 管形成二维修复网络,最后在两侧加上 0.5mm 的环氧树脂薄片。这种两层的夹层结构对面板的静态力学性能影响最小,同时可以起到自修复作用。

Toohey 等<sup>[21]</sup>设计出一种聚合物涂层并对裂纹损伤的自愈合进行了评估。这种仿生涂层含有自修复中空纤维的三维网络,使用双环戊二烯(DCPD)单体作为裂纹修复剂。DCPD 单体可通过毛细管作用从网络通道流动到裂纹平面,由嵌入涂层的催化剂催化聚合使裂纹得到修复。采用四点弯曲实验评估了涂层断裂韧性的自修复效率。结果表明,一个脆性环氧涂层的裂纹在中空纤维自修复系统中可以

愈合 7 次,而在微胶囊自愈合系统中仅能愈合 1 次。这是因为三维中空纤维自修复网络系统的持续愈合能力受限于涂层中催化剂的可用性。此外,脆性聚合物中单个裂纹的多次愈合还可通过双组分自修复中空纤维网络输送修复剂来实现<sup>[22]</sup>。环氧树脂和氨基固化剂通过 2 个独立的嵌入涂层基底的中空纤维网络被输送到裂纹平面。这 2 个独立的中空纤维网络在反应过程中保持稳定,直到涂层在机械负载下生成裂纹。这种双组分结构的仿生涂层愈合效率高达 60%,可以实现 16 次自修复,比单一愈合剂系统有着巨大的进步<sup>[22]</sup>。

基于同轴静电纺丝法,2010 年 Jeong-Ho 等<sup>[23]</sup>制备出以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为壳材包覆聚二甲基硅氧烷的中空纤维,液体愈合剂被完全封装在沿着聚合物纳米纤维随机分布的珠粒中。实验证明,这种材料能有效地使聚合物涂层进行自主修复。同轴静电纺丝的一个优点就是完全利用物理因素形成核壳结构,另一个优点是产品尺寸的控制具有灵活性,制备效率高,纤维品质均一。Wu 等<sup>[24]</sup>以聚丙烯腈(PAN)为壳材,DCPD 为芯材制备出纳米中空纤维,DCPD/PAN 纳米中空纤维的外径大约  $1.97\mu\text{m}$ 、内径大约  $0.71\mu\text{m}$ ,通过静电纺丝形成了连续交错的网络结构。这些中空纤维被嵌入在碳纤维织物和树脂基体的界面附近,形成超薄的自修复层。采用三点弯曲实验评估中空纤维对复合材料抗弯强度的修复作用。结果表明,这种新型自修复中空纤维夹层能够有效地愈合复合材料界面的裂纹并恢复其抗弯强度。用扫描电子显微镜进行断口分析,能清晰地观察到愈合剂在界面层的释放和中空纤维的自修复机制。Min 等<sup>[25]</sup>将环氧树脂和固化剂作为芯材,分别包裹在直径  $0.2\sim 2.6\mu\text{m}$  的聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维中,在材料受损后,环氧树脂和固化剂分别泄漏出来,快速地固化愈合了受损部分。

尚枝等<sup>[26]</sup>以环氧树脂和固化剂作为芯层材料,聚苯乙烯为壳层材料,通过同轴静电纺丝技术制备了聚苯乙烯/愈合剂皮芯复合纤维,并将该纤维嵌入基体树脂中,制备的复合材料可以实现裂纹的修复,从而改善了材料的力学性能。

### 3 存在的问题

与微胶囊自修复材料相比,有关自修复中空纤维的报道较少。原因有以下几点:(1)受修复剂种类的限制,修复剂所对应的基体也非常有限;(2)有关中空聚合物纤维的制备方法 & 纤维性能的控制,有

待深入的研究;(3)应把研究重点放在解决纤维和基体材料的界面结构等方面;(4)对于中空聚合物纤维的断裂行为与微裂纹的尖端应力匹配方面的力学问题,还有待解决。除了要对自修复纤维进行研究外,对于自修复的过程也应开展相关的工作。如自修复纤维自修复激发机制方面的问题亟待解决,以建立相应的沥青毛细管流动理论、纤维破裂理论和再生剂扩散理论。

#### 4 结语

综上所述,自修复中空纤维材料结构的科学设计方法、自修复性能的评价体系、自修复时机的诊断方法等均有待深入研究,在此基础上建立相应的理论和方法,才能为中空纤维自修复材料的应用提供科学依据和技术支持。

#### 参考文献

- [1] Jud K, Kausch H H, Williams J G. Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers[J]. *Journal of Materials Science*, 1981, 16(1): 204-210.
- [2] 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.
- [3] Gas I I, Dioxide O C. Self-repairing, reinforced matrix materials[J]. *Smart Materials Bulletin*, 2002, 2002(4): 14-18.
- [4] Hager M D, Peter G, Christoph L, et al. Self-healing materials[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(47): 5424-5430.
- [5] Diesendruck C E, Sottos N R, Moore J S, et al. Biomimetic self-healing[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(36): 10428-10447.
- [6] Murphy E B, Wudl F. The world of smart healable materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(1/2): 223-251.
- [7] Tabakovic A, Post W, Garcia S, et al. Use of compartmented Sodium-Alginate fibers as a healing agent delivery system for asphalt pavements[C]//European Materials Research Society, Poland, 2015.
- [8] Dry C M. Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices[J]. *Smart Materials & Structures*, 1999, 8(3): 118-124.
- [9] Dry C M, Mcmillan W. Three-part methylmethacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete[J]. *Smart Materials & Structures*, 1996, 5(3): 297-300.
- [10] Dry C M. Self-repairing, reinforced matrix materials: US, 5561173 A[P], 1997-01-01.
- [11] 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 Materials & Structures*, 1999, 8(8): 623-638.
- [12] Bleay S M, Loader C B, Hawyes V J, et al. A smart repair system for polymer matrix composites[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2001, 32(12): 1767-1776.
- [13] Jang B Z, Lieu Y K. Fracture behavior of short fiber reinforced thermoplastics I. Crack propagation mode and fracture toughness[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 30(9): 3925-3942.
- [14] Trask R S, Bond I P. Biomimetic self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibers[J]. *Smart Materials & Structures*, 2006, 15(15): 704-710.
- [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(11/12): 1791-1799.
- [16] Pang J W C, Bond I P. 'Bleeding composites'-damage detection and self-repair using a biomimetic approach[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2005, 36(2): 183-188.
- [17] Tan P S, Zhang M Q, Bhattacharyya D. Processing and performance of self-healing materials[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. New Zealand, 2009: 012017.
- [18] Mauldin T C, Kessler M R. Self-healing polymers and composites[J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(6): 317-346.
- [19] Williams H R, Trask R S, Bond I P. Self-healing composite sandwich structures[J]. *Smart Materials & Structures*, 2007, 16(4): 1198-1207.
- [20] Williams H R, Trask R S, Bond I P. Self-healing sandwich panels: restoration of compressive strength after impact[J]. *Composites Science & Technology*, 2008, 68(15/16): 3171-3177.
- [21] Toohey K, Sottos N, White S. Characterization of microvascular-based self-healing coatings[J]. *Experimental Mechanics*, 2008, 49(5): 707-717.
- [22] Toohey K S, Hansen C J, Lewis J A, et al. Delivery of two-part self-healing chemistry via microvascular networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(9): 1399-1405.
- [23] Jeong-Ho P, Braun P V. Coaxial electro spinning of self-healing coatings[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(4): 496-499.
- [24] Wu X F, Rahman A, Zhou Z, et al. Electrospinning core-shell nanofibers for interfacial toughening and self-healing of carbon-fiber/epoxy composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129: 1383-1393.
- [25] Min W L, Sam S Y, Alexander L Y. Solution-blown core-shell self-healing nano- and microfibers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 4955-4962.
- [26] 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.

收稿日期: 2017-05-04

修稿日期: 2018-06-02