

外援型聚合物自修复复合材料研究进展

林 伟¹ 王 虎^{1*} 张海龙² 唐鋈磊² 王莹莹² 谢 娟¹

(1.西南石油大学新能源与材料学院,成都 610500;

2.西南石油大学化学化工学院,成都 610500)

摘 要 近年来,具有自修复功能的聚合物复合材料受到广泛关注。当聚合物材料使用过程中出现各种缺陷时,能够自发或在一定刺激作用下做出相应响应,通过一系列物理或化学变化实现破损材料的自我修复,这对保持材料的机械强度、安全性、延长使用寿命等具有重要意义。综述了外援型聚合物自修复复合材料修复类型、修复机理及研究现状,指出了现阶段聚合物自修复复合材料存在的问题,并对其发展前景进行了展望。

关键词 外援型自修复,聚合物复合材料,修复机理

Advance in extrinsic polymer self-healing composite

Lin Wei¹ Wang Hu¹ Zhang Hailong² Tang Junlei² Wang Yingying² Xie Juan¹

(1.School of New Energy and Materials,Southwest Petroleum University,Chengdu 610500;2.School of Chemical Engineering,Southwest Petroleum University,Chengdu 610500)

Abstract In recent years,polymer composites with self-healing functions have received widespread attention. When various defects occur in the use of polymer materials,they can respond correspondingly spontaneously or under a certain stimulus,and achieve self-healing of material damage through a series of physical or chemical changes.This is of great significance for maintaining the mechanical strength,safety,and extending the service life of the material.The repair types,repair mechanisms and research status of extrinsic polymer self-healing composites were reviewed.The existing problems of the materials were pointed out,and their development prospects were prospected.

Key words extrinsic self-healing,polymer composite,repair mechanism

聚合物复合材料具有力学性能优异、耐腐蚀、质量轻等特点,广泛应用于航空航天、管道防腐、医疗、建筑等领域。与金属材料相比,聚合物复合材料在使用过程中容易受到冲击而造成损伤出现裂纹,使材料的完整性受到破坏,从而缩短材料的使用寿命。受生物体损伤后自我愈合的启发,利用修复技术对损伤的材料进行修复,这对保持材料的机械强度、延长材料的使用寿命具有重要意义。将自修复技术应用于聚合物复合材料领域,由此产生了聚合物自修复复合材料,修复类型主要分为外援型和本征型。近年来随着材料科学的飞速发展,新型高分子复合材料不断涌现。在此形势下,聚合物自修复复合材料在理论研究和实际应用方面得以快速发展。

1 外援型聚合物自修复复合材料的类型

外援型聚合物自修复复合材料主要是通过向材料中加入“修复剂”实现材料自修复功能。外援型聚合物自修复复合材料可分为微胶囊型智能修复材料、中空纤维修复材料、微脉管修复材料、智能磁修复材料等。

1.1 微胶囊型智能修复材料

1.1.1 修复机理

当含有微胶囊的复合材料内部产生微裂纹时,在裂纹扩展力的作用下微胶囊破裂,释放出的修复剂与预埋的催化剂发生聚合反应,从而实现材料的自修复功能^[1]。White^[2]于2001年首次提出微胶囊

基金项目:四川省重点研发计划(2018GZ0429);四川省重点研发计划(2018GZ0520);四川省重大科技专项课题(2019YFG0384);四川省教育厅科研创新团队(18TD0012)

作者简介:林伟(1992-),男,硕士研究生,从事磁感应复合材料自修复研究工作。

联系人:王虎(1978-),男,博士,教授,主要从事复合材料、材料表面与界面研究工作。

对树脂基复合材料进行自修复的概念,当材料破裂时,微胶囊释放出愈合剂进入裂缝平面,与事先嵌入的催化剂发生反应粘结裂纹面,达到修复的目的。

1.1.2 微胶囊材料的选择

微胶囊膜的作用是隔离芯材和催化剂,避免芯材与催化剂发生反应,当微胶囊中的物质需要释放时,通过升高温度、加压等方法破坏膜材^[1]。膜材固化应使微胶囊具有一定强度,要考虑微胶囊产品的使用性能要求、玻璃化转变温度以及和芯材是否反应等^[3-4]。目前所报道的应用于自修复体系的微胶囊膜材主要是氨基树脂,绝大多数采用酚醛树脂作为膜材,因为这种材料可用于制备致密坚固的微胶囊,制备的微胶囊具有优异的韧性、抗渗透性和耐磨性^[5]。

1.1.3 微胶囊制备技术研究现状

Kim等^[6]研制了一种内装单向玻璃/环氧树脂预浸剂的微胶囊,用于制备夹层自愈聚合物基复合材料(PMC)。该复合材料应用范围广,但需要强化微胶囊在材料中的分散均匀度。Jones等^[7]将聚双酚A-表氯醇(PBAE)和环氧树脂混合作为增韧剂和修复剂,微胶囊被包裹在多巴胺(PDA)中,制备了具有自修复功能的热塑性增韧环氧树脂,提高了材料的热稳定性,并能在180℃的固化过程中保留关键溶剂。Celestine等^[8]研究了线性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的自愈性自我修复,结果表明含微胶囊的PMMA(微胶囊中添加质量分数5%的溶剂)经过3d修复后,其最大愈合率达到89%。该研究为其他材料的自愈修复提供了新的思路。

Yin等^[9]成功开发了一种环氧树脂双组分治疗剂自愈系统并对具有愈合系统的环氧树脂的力学性能进行了评价。结果表明,微胶囊被嵌入环氧树脂基体中,在微胶囊含量较低条件下可以获得较好的治疗效果。近年来,Yuan等^[10]针对结构用自修复型高分子材料强度的恢复问题进行了研究。在制备含微胶囊的环氧树脂复合材料时,采用具有较高热稳定性的环氧树脂预聚物(双酚A型环氧树脂)和叔胺催化剂分别取代环氧树脂-四氢邻苯二甲酸缩水甘油酯(DTP)和苄基二甲胺(BDMA),使含微胶囊结构的自修复型高分子材料耐热性显著提高,在温度低于200℃时其自修复性能保持不变^[11]。

Wang等^[12]研究了微胶囊含量、粒径和组成成分对水泥复合材料渗透性、耐碳化性、孔隙结构及自我修复效率的影响。结果表明增加微胶囊的含量和

粒径,提高了水泥复合材料的渗透性和自我修复效率。然而,微胶囊含量的增加可能会影响砂浆的孔隙结构,因此材料缺陷和加工性能会影响水泥复合材料的宏观性质。因此,在使用自修复微胶囊过程中,应考虑这些不利因素。Moore等^[13]设计了一种具有自修复功能的微胶囊,即动态聚合物微胶囊壳在破裂后可以密封,达到延长微胶囊使用寿命、增加修复次数的目的,并成功地制备了具有可预测强度恢复和自我修复能力的自愈微胶囊。Hia等^[14]通过实验证明了海藻酸盐自愈多核微胶囊能够为囊基自愈复合材料提供多个自愈周期,实现了微胶囊型自愈系统新的突破。多核微胶囊在环氧复合材料、自愈涂层、碳纤维复合材料以及自愈混凝土中具有巨大的应用潜力。

1.2 中空纤维修复材料

中空纤维修复是将空心玻璃纤维埋植于复合材料中,在空心玻璃纤维中封装修复剂,在材料破损时玻璃纤维发生断裂,从玻璃纤维中流出的修复剂可以粘接裂纹或与材料中的催化剂发生反应而修复裂纹。

Kling等^[15]研究了中空玻璃纤维增强的环氧基复合材料,并通过添加适当的添加剂填充纤维进行自我修复。Doan等^[16]利用含有液体愈合剂的电纺纤维,在催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTL)作用下,使聚二甲基硅氧烷(PDMS)与聚二乙氧硅氧烷(PDES)发生交联反应,当电纺纤维涂层破损后能够实现材料的自我修复,并重新密封金属基体。Neisiany等^[17]采用同轴电纺法制备了具有自愈功能的纳米纤维包封剂,并将其包封在碳纤维/环氧树脂复合材料中。结果表明,加入含有愈合剂的纳米纤维后复合材料的力学性能得到改善,碳纤维/环氧树脂复合材料经过修复后,其力学性能比原来提高了3倍。

中空纤维修复技术虽然能够实现对材料的自我修复,但修复效率不高,难以实现对材料的多次修复。此外,中空纤维的加入会降低材料的性能。因此,在今后的研究中需要不断对中空纤维进行改进,寻找更好的修复剂和性能优异的空心纤维(如碳纳米管)。

1.3 微脉管修复材料

中空纤维和微胶囊修复技术大多不能连续多次修复同一位置的裂纹,但原始裂纹面又容易再次出现裂纹,这是中空纤维和微胶囊修复技术的缺陷。微脉管自修复材料则能够做到修复剂的连续流动,

实现微裂纹破损的多次自修复。当微脉管破裂时,修复剂便释放到复合材料中,实现材料的自我修复。微脉管网络可以通过软平板印刷术一次性制备,然后在微脉管中加入修复剂。

Toohey 等^[18]在 2007 年首次提出了微脉管自修复材料的概念。利用 Grubbs 作为催化剂,二环戊二烯(DCPD)为修复剂,能够实现同一位置的多次修复。研究表明 DCPD 修复效率高达 70%,在催化剂质量分数为 10%时,最高可完成 7 次循环修复,催化剂的含量不影响修复效率,但限制了循环修复的次数。Toohey 等^[19]采用双脉管网络与双组分修复剂,将环氧树脂和氨基固化剂通过 2 套独立的脉管网络输送到裂纹平面,实现破损材料的自我修复。研究表明,含双组分修复剂的双脉管网络结构对裂纹的修复效率高达 60%,循环修复次数达到 16 次,与单脉管自修复相比效果更好。Patrick 等^[20]通过微血管向纤维复合材料输送反应性愈合剂,可以实现破损材料的原位自愈。微脉管网络在材料破损后的自我修复,证明了高性能聚合物复合材料具有使用寿命长、安全性高和耐用性好的潜力。

Hamilton 等^[21]通过对修复剂与微脉管系统的改善提高材料的抗疲劳强度,为今后的研究提供了新思路。Hart 等^[22]通过内部微脉管加压输送修复剂,在微脉管玻璃/环氧复合双悬臂梁上实现了分层损伤的愈合。该研究首次证明了对分层损伤的纤维增强复合材料进行重复愈合,可以通过加压修复结合清洗循环来维持通道间隙。Pety 等^[23]构建了一种新型的微脉管网络,在微脉管部分堵塞的情况下,该网络能提供足够的冷却能力。Dean 等^[24]引入分段气液流动(SGLF)来增强微血管自愈系统中试剂的混合。研究表明,与单相层流和动态加压等微血管输送方式相比,SGLF 改善了大规模损伤区域修复剂混合的均匀度,提升了修复效果。此外,SGLF 扩大了材料可修复的最大损伤范围,提高了材料的力学性能和聚合程度。基于上述研究可预测,SGLF 可以通过加入不同的材料、损伤模式和愈合化学反应来改善微血管自愈系统的性能。

微脉管修复技术虽然能够实现多次修复,但构建三维网络较复杂。在今后的研究中若能优化三维网络的构建方法,则可大幅度提升其应用价值。

1.4 智能磁修复材料

1.4.1 磁修复机理

具有铁磁或亚铁磁性的粒子是潜在的磁滞加热

敏感材料。磁滞生热过程中的磁损耗来源于涡流损耗、磁滞损耗和剩余损耗。在适宜的磁场环境中,通过磁敏感粒子可以实现温度的自动调控。当具有磁性能的热塑性复合材料产生裂纹时,对材料损伤处进行电磁感应加热,热塑性复合材料被加热到熔融状态便开始流动填补裂纹,从而修复破损裂纹。

1.4.2 磁响应修复复合材料的制备及研究现状

目前,将智能磁修复技术应用于聚合物自修复复合材料的研究较少,但有关其在复合磁性材料方面的研究已有报道。张春祥^[25]采用溶液浸渍法制备了磁性粒子/杂萘联苯聚醚砜酮(PPEsk)复合材料。将体积分数为 10%的镍锌尖晶石铁氧体/杂萘联苯聚醚砜酮($\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PPEsk}$)置于频率 1.5MHz 的交变磁场中,考察了磁场强度为 6368A/m、8756A/m 和 11940A/m 时 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PPEsk}$ 的感应发热行为。结果表明,在磁感应加热过程中,体系的最终温度分别升高到 349℃、375℃和 396℃,此温度完全满足对复合材料裂纹的智能修复。Ahmed 等^[26]开发了一种由居里温度控制的磁性纳米复合材料,将居里温度控制的纳米粒子嵌入到合适的热塑性基体中,通过高频感应产生热量,温度的升高促进了 2 个界面损伤区域之间的运动,实现了材料的愈合。Patti 等^[27]提出通过感应加热的方法提高铁矿颗粒(磁铁矿)-沥青复合材料的工程愈合能力。磁铁矿和沥青的正确配比以及感应线圈中特定的电流值,证明了可实现复合材料的感应修复。该方法有助于减少道路路面的维修,在未来具有广阔的应用前景。

2 结语

聚合物自修复复合材料作为一种新型智能材料,无论是功能特点还是其产品设计,都是材料领域一个新的发展方向。经过 10 多年的发展,已经有聚合物自修复复合材料应用的成功案例,但复合材料设计体系复杂,技术理论体系还不够完善,大部分工作还停留在实验研究阶段。聚合物自修复复合材料在建筑工程、船舶、石油开采、管道防腐等领域具有广阔的应用前景。多数自修复复合材料虽然满足了修复要求,但降低了产品的使用性能,达不到实际应用要求,距离产业化还有一定差距,需要不断改进完善。因此,在今后的研究中还需要通过填料、接枝改性等方法提升聚合物自修复复合材料的性能。

参考文献

- [1] 党旭丹,张恒,贺跃进.胶囊型自修复智能复合材料研究[J].材料导报,2005,19(1):30-32.
- [2] White S R. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(2): 794-797.
- [3] 宋健,刘东志,张天永.微胶囊及微胶囊化技术的研究进展[J].化工进展,1999(1):42-44.
- [4] Brown E N, White S R, Sottos N R. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(5): 1703-1710.
- [5] 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[J].玻璃钢/复合材料,2007(4):48-52.
- [6] Kim S Y, Jones A R, Sottos N R, et al. Manufacturing of unidirectional glass/epoxy prepreg with microencapsulated liquid healing agents[J]. Composites Science and Technology, 2017, 153: 190-197.
- [7] Jones A R, Watkins C A, White S R, et al. Self-healing thermoplastic-toughened epoxy[J]. Polymer, 2015, 74(9): 254-261.
- [8] Celestine A D N, Sottos N R, White S R. Autonomic healing of PMMA via microencapsulated solvent[J]. Polymer, 2015, 69(9): 241-248.
- [9] 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[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 201-212.
- [10] Yuan Yanchao, Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, et al. Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant[J]. Macromolecules, 2008, 41: 5197-5202.
- [11] 章明秋,容敏智.结构用自修复型高分子材料的制备[J].高分子学报,2012,11(11):1183-1199.
- [12] Wang X F, Zhang J H, Zhao W, et al. Permeability and pore structure of microcapsule-based self-healing cementitious composite[J]. Construction and Building Materials, 2018, 165: 149-162.
- [13] Moore D G, Moser T A, Rühls P A, et al. Microcompartments with strong and dynamic self-repairing shells[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(18): 1800813.
- [14] Hia I L, Chan E S, Chai S P, et al. A novel repeated self-healing epoxy composite with alginate multicore microcapsules[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(18): 8470-8478.
- [15] Kling S, Czirány T. Damage detection and self-repair in hollow glass fiber fabric-reinforced epoxy composites via fiber filling[J]. Composites Science & Technology, 2014, 99(4): 82-88.
- [16] Doan T Q, Leslie L S, Kim S Y, et al. Characterization of core-shell microstructure and self-healing performance of electrospun fiber coatings[J]. Polymer, 2016, 107(12): 263-272.
- [17] Neisiany R E, Lee J K Y, Khorasani S N, et al. Facile strategy toward fabrication of highly responsive self-healing carbon/epoxy composites via incorporation of healing agents encapsulated in poly(methylmethacrylate) nanofiber shell[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 59: 456-466.
- [18] Toohey K S, Sottos N R, Lewis J A, et al. Self-healing materials with microvascular networks[J]. Nature Materials, 2007, 6(8): 581-585.
- [19] 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, 2010, 19(9): 1399-1405.
- [20] 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.
- [21] Hamilton A R, Sottos N R, White S R. Mitigation of fatigue damage in self-healing vascular materials[J]. Polymer, 2012, 53(24): 5575-5581.
- [22] Hart K R, Lankford S M, Freund I A, et al. Repeated healing of delamination damage in vascular composites by pressurized delivery of reactive agents[J]. Composites Science and Technology, 2017, 151: 1-9.
- [23] Pety S J, Tan M H Y, Najafi A R, et al. Design of redundant microvascular cooling networks for blockage tolerance[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 131: 965-976.
- [24] Dean L M, Krull B P, Li K R, et al. Enhanced mixing of microvascular self-healing reagents using segmented gas-liquid flow[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(38): 32659-32667.
- [25] 张春祥.磁性粒子的制备、表征及在热塑性高分子材料感应加热中的应用[D].南京:南京理工大学,2010.
- [26] Ahmed A S, Ramanujan R V. Curie temperature controlled self-healing magnet-polymer composites[J]. Journal of Materials Research, 2015, 30(7): 946-958.
- [27] Patti F, Mansour K, Pannirselvam M, et al. Mining materials to generate magnetically-triggered induction healing of bitumen on smart road pavements[J]. Construction and Building Materials, 2018, 171: 577-587.

收稿日期:2018-12-17

修稿日期:2020-01-14