

# 智能自修复型 聚合物基复合材料

## Self-Healing Polymer Based Composites

江汉大学化学与环境工程学院 汪海平

中山大学聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 章明秋 容敏智

自修复聚合物基复合材料作为一种新颖的智能结构功能材料,通过实现微裂纹的自愈合,为预防潜在的危害提供了一种新方法,在一些重要工程和尖端技术领域孕育着巨大的发展前景和应用价值。通过研究自修复体系的结构与修复性能的关系,修复剂的修复机理,以及修复过程的动力学,从而研制出在使用环境下可长期储存,对裂纹能进行快速高效自修复的材料,无论在理论上还是实践上都具有重要意义。

聚合物及其复合材料具有轻质高强、耐腐蚀性和良好绝缘性能等特点,广泛地应用于各个领域。但是在其加工和使用过程中,因为光、热、机械作用容易导致材料产生损伤,在材料的内部生成微裂纹,任其发展会导致材料的失效。受生物体自愈合的启发,美国军方在二十世纪八十年代中期首先提出具有自诊断、自修复功能的智能复合材料概念<sup>[1]</sup>,并很快成为各国研究的重点之一。

自修复复合材料作为一种重要的仿生智能材料,在许多技术领域(如微电子封装、汽车涂料、髌关节置换术、飞机构件等)具有巨大的潜在应用前景<sup>[2]</sup>。利用自修复技术可及时自动感知并消除材料中的微裂纹

隐患,从而达到维持材料的性能、保障使用安全、延长其使用寿命的目的。

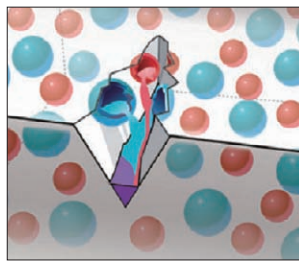
从自然界动植物的自修复以及前人对复合材料自修复体系的研究可知,自修复功能实现的核心是能量补给和物质补给,根据物质和能量补给方式的不同,可将自修复聚合物材料分为两大类:一类是外植型自修复,通过在材料内部预先分散或复合某些功能性物质实现自修复,这些功能性物质主要由微胶囊<sup>[4,5]</sup>或微流道<sup>[6-8]</sup>装载(图1(a)、(b));另一类是本征型自修复,即在某种刺激(多数是能量补偿)条件下,聚合物分子链段运动或发生可逆反应,从而实现材料的自愈合<sup>[9-13]</sup>(图1(c))。由

于本征自修复体系必须在特定的温度、光波波长或者气氛等外界条件才能发挥效用;同时,对树脂分子结构也有严格要求,目前尚无法应用于常用复合材料的自修复。据此,本文将主要针对微胶囊和微流道自修复复合材料,分别介绍其近年来的重要进展和突破性的工作。

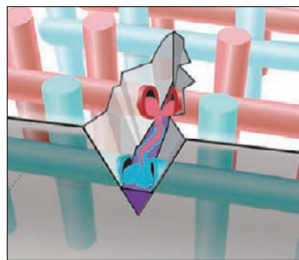
### 微胶囊自修复

#### 1 单胶囊型自修复

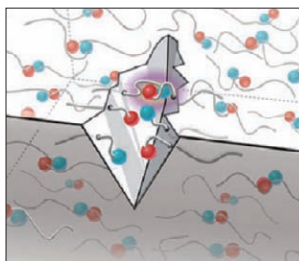
美国伊利诺大学 White 等<sup>[4]</sup>以环氧树脂为基体、脲醛树脂包裹双环戊二烯(DCPD)单体微胶囊为修复剂、苯基亚甲基双(三环己基磷)二氧化钨(Grubbs)为催化剂成功制备了一种单胶囊型自修复聚合物材



(a) 微胶囊自修复



(b) 微通道自修复



(c) 本征自修复

图1 仿生自修复机理示意图<sup>[3]</sup>

料。该体系中裂纹的修复是通过破裂微胶囊释放出的修复单体与基体中事先分布的催化剂发生聚合反应来实现,其修复效率可达到 75%。进一步研究表明<sup>[14]</sup>,微胶囊的粒径、壁厚和表面形态显著影响胶囊的破裂行为和修复剂在自修复过程中的释放、修复效率。同时催化剂的形貌、尺寸对自修复性能及疲劳裂纹扩展也有影响<sup>[15]</sup>。为解决 Grubbs 催化剂在胺类固化环境中容易失活、分散性差、效率低的问题,Rule 等<sup>[16]</sup>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。这样的改进一方面降低了催化剂的用量(从 2.5wt% 降到 0.25wt%);另一方面也可使催化剂与固化剂相隔离,提高催化效率,并使材料的修复效率提高到 80% 以上。考虑到 Grubbs 昂贵的价格,Kamphaus 等<sup>[17]</sup>将六氯化

钨和苯乙炔混合物代替传统 Grubbs 催化剂,通过在环氧树脂基体中加入 12wt% 的未处理的六氯化钨和 15wt% 的 DCPD 微胶囊,材料的自修复效率达到 20%。此类催化体系的自修复效率不如 Grubbs 体系,但价格便宜,将会逐渐引起人们更多的关注。

纤维增强聚合物复合材料中,由于织物和纤维的结构中含有许多的细孔,是储存微胶囊的天然场所,而且纤维增强复合材料的应用广泛,因此,基于纤维增强复合材料自修复的研究很有意义。Kessler 等<sup>[18]</sup>用玻璃纤维/环氧树脂复合材料作为载体,DCPD 作为修复剂,将 Grubbs 催化剂埋植在复合物材料基体中,研究了纤维材料层间剥离损伤的修复情况。通过人工注射修复剂,实现自激活催化愈合,得到的自修复效率大约为 19%。在这类自修复材料中,修复效率直接受原位聚合速率和聚合程度影响。Kessler 等<sup>[19]</sup>接着上面的工作研究了不需人工干涉、具有自修复能力的纤维增强聚合物基复合材料体系。该体系直接将 DCPD 微胶囊和催化剂分散在材料中,室温经历 48 小时修复,平均修复效率约为 38%,当修复温度为 80℃ 时,平均修复效率可提高到 66%。Patel 等<sup>[20]</sup>将两种粒径大小的 DCPD 微胶囊(35μm, 125μm)和石蜡包裹的 Grubbs 催化剂埋植在纤维增强环氧树脂复合材料中,低速冲击后压缩破坏试验结果表明,该复合材料对冲击损伤可以自动修复。最近,Blaiszik 等<sup>[21]</sup>将表面涂敷有 Grubbs 催化剂和 DCPD 微胶囊的 E-玻璃纤维浸渍于环氧树脂中,制备了一种自修复纤维增强环氧树脂复合材料,单纤维拔出试验结果表明,其界面剪切强度的平均恢复值可达到 44%。

虽然 DCPD 是一种良好的修复剂,具有价格低廉、易于胶囊化、与 Grubbs 催化剂作用反应速度快,自

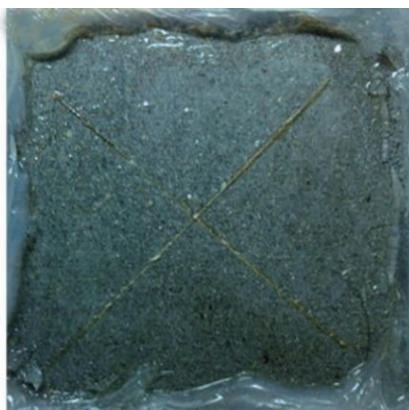
修复效率高等优点。然而,DCPD 同时也有刺激性气味大、有毒的问题。为寻找最佳的可替代修复剂,国内外研究学者做了大量的研究。殷陶等<sup>[5]</sup>将内装环氧树脂修复剂的脲醛树脂微胶囊与潜伏固化剂(2-甲基咪唑与溴化铜的配合物)一起均匀分散于环氧树脂基体中,当微胶囊和固化剂的质量含量分别为 10wt% 和 2wt% 时,130℃ 修复 1h,通过双悬臂梁试验(DCB)测得裂纹愈合效率达到 111%。殷陶等<sup>[22]</sup>还将上述环氧树脂微胶囊和潜伏固化剂加入到平面编织玻璃纤维/环氧树脂复合材料中,在 30wt% 微胶囊和 2wt% 的固化剂条件下,该自修复复合材料的裂纹愈合效率达 70%。在此基础上,殷陶等<sup>[23]</sup>通过动态机械分析仪对这种纤维增强环氧自修复复合材料在保存初期自修复能力下降的机理进行了探讨,发现环氧修复剂在材料保存的初期有部分参与了同基体残余固化剂的反应,降低了自修复性能。王荣国等<sup>[24]</sup>将潜伏性固化剂咪唑类衍生物 2MZ-Azine 与性能最优的环氧树脂(E-51)微胶囊共同加入到环氧树脂基体中,实现了环氧树脂材料体系的中高温(80-100℃)自修复,当微胶囊浓度为 15wt%,固化剂浓度为 2wt% 时,修复效率最大达到 86%。

Caruso 等<sup>[25]</sup>通过将溶剂(如氯苯、硝基苯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷等)包裹后埋入环氧基体中,胶囊破裂释放出的溶剂渗入到已固化的环氧树脂中,引发其继续聚合,同时溶剂与环氧树脂之间形成氢键作用,实现了裂纹面的修复。研究表明,含有 20wt% 氯苯微胶囊的环氧复合材料的修复效率达 82%,关于溶剂极性与修复效率之间的关系有待进一步研究。随后,Caruso 等<sup>[26]</sup>发现修复剂微胶囊中同时含有环氧单体和溶剂时的修复效果要优于仅含有溶剂的微胶囊,当包裹有环氧单体与氯苯

混合物的微胶囊浓度为 20wt% 时, 其修复效率达 110%, 并且发现了一种比氯苯毒性低得多的替代溶剂—芳香酯(如乙酸苯脂、乙基乙酸苯脂等)。



(a) 纯环氧涂层



(b) 自修复环氧涂层

图2 纯环氧涂层与自修复环氧涂层抗腐蚀性比较<sup>[30]</sup>

方征平<sup>[27]</sup>等人结合硅氢化反应及其催化剂的特点, 提出了一种新的自修复体系。该体系由分散于基体中的包覆有  $\alpha, \omega$ -二氢聚甲基乙烯基硅氧烷的微胶囊和负载有 Karstedt 型铂催化剂的增强粒子或纤维填料构成。研究表明修复单体在催化剂下能顺利聚合, 修复反应发生后对界面结合有利。

Cho 等<sup>[28,29]</sup>报道了一种新的单胶囊型自修复方法。该方法首先将二丁基二月桂酸锡催化剂包裹在脲醛树脂微胶囊中, 并与修复剂(端羟基聚二甲基硅氧烷和聚二乙氧基硅氧烷)液滴一起分散在乙烯基酯基体中。当基体产生裂缝时, 破裂微胶囊释放出的催化剂与修复剂接触, 引发聚合反应。虽然, 该体系目前达到的修复效率不高(24%), 但是该修复系统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。

Samadzadeh 等<sup>[30]</sup>通过在环氧树脂中加入包裹有桐油的脲醛树脂微胶囊, 制备了一种自修复环氧涂层。电化学阻抗谱和浸泡试验表明, 其修

复区域的抗腐蚀性与纯环氧涂层相比有明显提高(如图 2 所示)。

孟令明等<sup>[31]</sup>通过将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)微胶囊修复剂埋置在含有等当量或过量固化剂二

乙烯三胺(DETA)的环氧树脂基体中得到了一种含有反应性官能团修复剂单胶囊的环氧树脂基自修复材料。结果表明, 当环氧树脂中含有 10wt% 的微胶囊时, 对于以环氧树脂/DETA=100/20 (w/w, 过量) 和环氧树脂/DETA=100/12 (w/w, 等当量) 配比的环氧树脂的自修复试样, 可分别获得 92.8% 和 74.2% 的修复效率。环氧树脂中残余的 DETA 或胺基对自修复体系的修复性能起着重要的作用。

目前, 聚合物材料自修复的研究对象主要集中于环氧等热固性树脂, 而热塑性材料自修复的研究则相对较匮乏。据此, 本课题组将微胶囊技术与活性聚合技术结合制备单胶囊型自修复热塑性复合材料。汪海平等<sup>[32]</sup>利用 GMA 微胶囊填充到通过原子转移自由基本体聚合制备的“活性”聚甲基丙烯酸甲酯基体中, 制备了室温下具有自修复功能的聚甲基丙烯酸甲酯复合材料, 当 GMA 微胶囊的含量和平均粒径分别为 15wt% 和 283 $\mu\text{m}$  时, 室温下修复 24h 后, 其修复效率约为 100%。姚丽等<sup>[33]</sup>

<sup>[34]</sup>以包覆 GMA 的微胶囊为修复剂载体, 将其分别填充到通过可逆加成-断裂转移自由基聚合制备的活性聚苯乙烯基体和活性聚甲基丙烯酸甲酯基体中。当微胶囊随材料开裂而破坏时, 释放出的单体流至裂缝处, 重新引发基体的聚合反应, 从而修复裂缝。对于聚苯乙烯自修复复合材料, 当 GMA 微胶囊的粒径和含量分别为 158.6 $\mu\text{m}$  和 20% 时, 修复效率达到最大(112.15%); 对于聚甲基丙烯酸甲酯自修复复合材料, 粒径为 133.4 $\mu\text{m}$  的 GMA 微胶囊含量达到 20% 时, 修复效率达到最大值(119.88%)。

## 2 双胶囊型自修复

除了以上介绍的单胶囊型自修复复合材料外, 国内外研究学者也对双胶囊型自修复材料进行了研究。肖定书等<sup>[35]</sup>将环氧微胶囊与固化剂(三氟化硼乙醚络合物)微胶囊相配伍, 填充到环氧树脂中, 制备了具有自愈功能的环氧基复合材料, 研究表明, 当环氧微胶囊浓度为 5wt%, 固化剂微胶囊浓度为 1wt% 时, 室温修复半小时后, 冲击试验测得修复效率约为 80%。袁彦超等<sup>[36]</sup>制备了一种硫醇固化剂微胶囊, 并与环氧微胶囊一起分散于环氧基体中, 成功制备了室温快速自修复环氧树脂复合材料, 结果表明, 在 20 $^{\circ}\text{C}$  下修复 24h, 在填充 5wt% 微胶囊时复合材料的修复效率为 104.5%。另外, 袁彦超等<sup>[38]</sup>利用锥形双悬臂梁实验, 详细考察了胶囊含量、胶囊匹配性、催化剂、修复体系种类、加工工艺和裂纹宽度等因素对上述环氧树脂复合材料自修复效果的影响, 并运用胶粘剂粘接原理分析了复合材料的自修复原理和破坏机理。随后袁彦超等<sup>[39]</sup>通过进一步研究发现, 上述双组分环氧与固化剂微胶囊可以增加材料的疲劳寿命。在前面工作基础上, 袁彦超等<sup>[40]</sup>将环氧微胶囊与硫醇固化剂微胶囊的两组分自修

复体系填入到玻璃纤维增强的环氧复合材料中,低速冲击后压缩试验表明,该两组分自修复体系同样能给材料带来自修复功能。图3含环氧微胶囊与硫醇微胶囊玻纤织物/环氧复合材料层板室温冲击损伤自修复

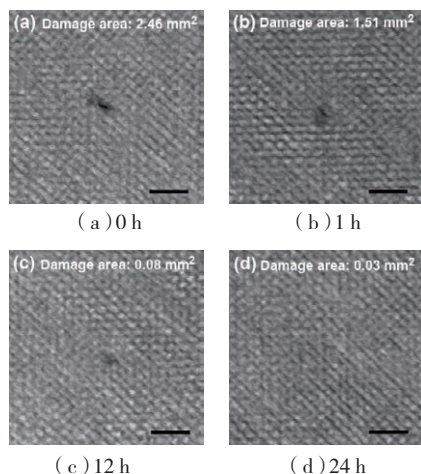


图3 含环氧微胶囊与硫醇微胶囊玻纤织物/环氧复合材料层板室温冲击损伤自修复过程的超声扫描图像<sup>[40]</sup>

过程的超声扫描图像如图3所示。

Keller等<sup>[41, 42]</sup>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脲醛树脂微胶囊,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,共聚体中的活性点可以在铂催化剂作用下与乙烯功能化的聚二甲基硅氧烷聚合。两种微胶囊混合埋植

在PDMS弹性体中形成一种自修复复合材料。撕裂测试表明,该自修复弹性体可以恢复至少70%的原始撕裂强度,而且同时具有100%或者更大的修复效率的能力。

Beiermann等<sup>[43]</sup>制备了一种含双组分微胶囊自修复膜,该膜为三明治夹心式结构,中间层是含双组分微胶囊自愈体系的聚二甲基硅氧烷弹性体复合材料,上下两层是表面涂有聚氨酯的尼龙阻隔材料,其中,双组分微胶囊自愈体系中修复剂为羟端基聚二甲基硅氧烷和聚二乙基硅氧烷混合物,催化剂为聚氨酯微胶囊包裹的二丁基二月桂酸锡。修复性能测试表明,当中间自修复层厚度为1mm,微胶囊平均粒径为220 $\mu\text{m}$ ,穿孔直径为0.49mm时,修复效果最好。

Gragert等<sup>[44]</sup>以高分子量聚异丁烯为基材,被胶囊化的端叠氮基遥爪聚异丁烯和炔烃化合物为修复剂,溴化亚铜三苯基膦络合物( $\text{CuIBr}(\text{PPh}_3)_3$ )为催化剂成功制备出了含双微胶囊自修复聚异丁烯基复合材料(见图4),室温下放置5天后,该材料的拉伸储存模量有明显提高。

### 微流道型自修复

#### 1 利用液芯纤维修复

液芯纤维自修复的概念是埋入基体的液芯纤维,在裂纹扩展时以释放修复物质而愈合裂纹时提出的。

Dry<sup>[45]</sup>运用埋植技术把装有单组分氰基丙烯酸酯或双组分的交联环氧黏合剂的空心玻璃纤维埋植于聚合物基体中,当微裂纹发生时,空心纤维破裂释放出修复剂,进而对材料微裂纹实施修复。Motuku等<sup>[46]</sup>将内装乙烯基树脂或环氧树脂的修复纤维埋入玻纤增强的环氧复合材料中,考察了纤维的数量、类型和分布,以及试样厚度、基材和冲击能量对修复性能的影响。

用于修复剂容器的中空玻璃纤维,由于其直径(毫米级)比增强纤维大,在一定程度上影响复合材料的性能。同时,当纤维内径很小时,修复剂甚至不能注入。Bleay等<sup>[47]</sup>采用了一种直径较小(外径15 $\mu\text{m}$ 、内径5 $\mu\text{m}$ )的中空玻璃纤维作为修复剂容器,试验发现中空玻璃纤维的存在并没有明显降低复合材料的冲击性能。另外,他们通过添加丙酮对修复剂进行稀释并借助真空辅助手段增加填充量。

近年来,基于液芯纤维自修复的研究主要由英国布里斯托大学的Bond IP课题组进行<sup>[6, 7, 48]</sup>。他们提出将分别装有环氧树脂修复剂和相应固化剂的中空纤维作为结构增强材料和修复剂容器,同时混入含UV染料的中空纤维作原位损伤监测的手段(图5)。四点弯曲实验结果表明,修复后材料的弯曲强度能恢复到未受压力破坏前的97%左右。另外,

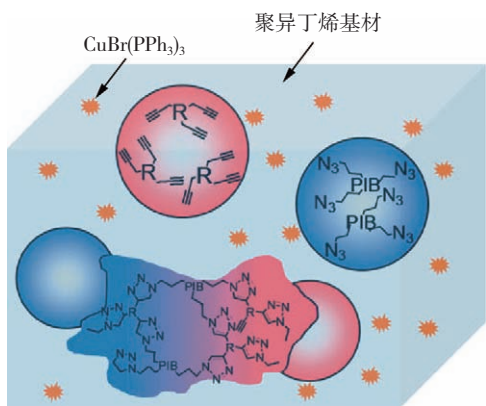


图4 基于铜催化叠氮炔环加成反应的自修复材料<sup>[44]</sup>

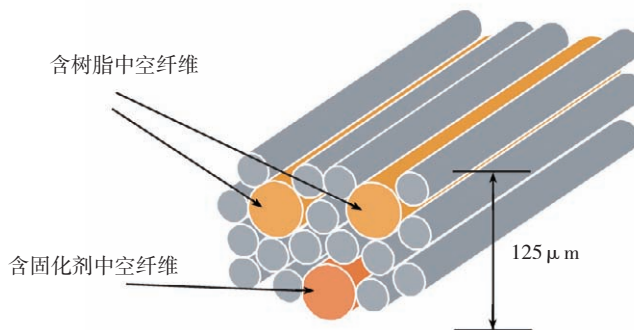


图5 液芯纤维自修复复合材料示意图<sup>[50]</sup>

Bond 等<sup>[49, 50]</sup>将含有双组分环氧修复剂的中空玻璃纤维组成的自修复片层置于碳纤维增强的复合层压材料中,弯曲试验表明,修复后冲击强度恢复到原始层压板没有受到破坏时的 87%。

对于含有液芯纤维的自修复复合材料而言,纤维的直径、纤维在基体中的排列状况及纤维间距在很大

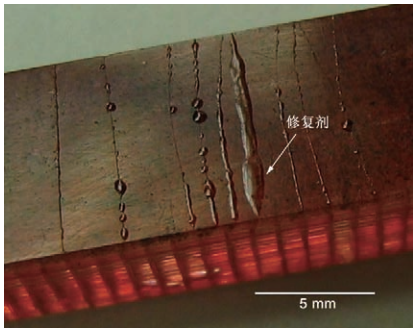


图6 具有三维毛细管网络结构的自修复材料<sup>[8]</sup>程度上影响着材料的修复性能<sup>[7, 48]</sup>。如果纤维直径过大,对微裂纹无法察觉和修复,还会导致材料使用性能明显下降;纤维直径太小,则不利于修

复剂的注入,达不到材料所需修复剂含量的要求。对于纤维的排列,一般采用某一方向的有序排列,这样可以起到一定的增强作用,同时也便于材料的后加工。纤维间排列距离适当,如果纤维间距过密,会影响材料的宏观性能,产生裂纹时还可能会使裂纹沿纤维产生滑移,导致裂纹扩展;若纤维间距过大则修复剂含量相对减小,不能产生很好的修复效果。

## 2 利用仿生脉管修复

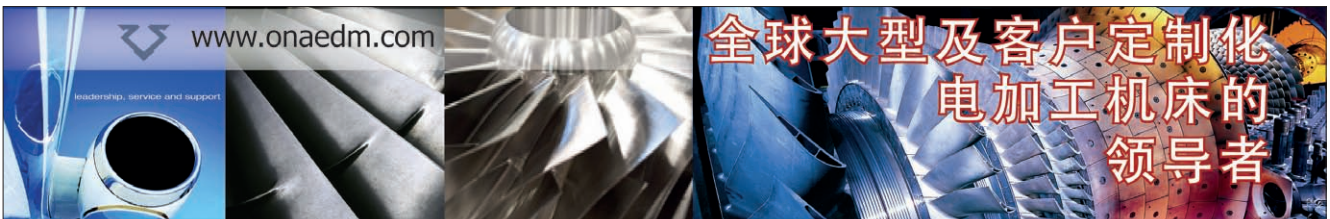
为使聚合物材料对同一损伤部位具有多次修复能力,Toohey 等<sup>[8]</sup>在内置微胶囊仿生自修复的基础上,借助于液芯纤维修复的方法,将修复剂 DCPD 装填在埋植入环氧树脂基体中的三维毛细管网络中(图 6), Grubbs 催化剂分散于环氧涂层中,其毛细管通道直径约 200 $\mu\text{m}$ ,四点弯曲试验结果表明:在 Grubbs 催化剂浓度为 10wt% 时,所制得的环氧复合材料在室温下修复 12h 后,其修

复效率约 70%,对同一部位的小破损自行修复多达 7 次。随后 Toohey<sup>[51]</sup>、Hamilton 等<sup>[52]</sup>将双组分环氧与胺固化体系应用于三维毛细管网络中,使重复修复次数增加到 16 次。

## 结束语

自修复聚合物基复合材料作为一种新颖的智能结构功能材料,通过实现微裂纹的自愈合,为预防潜在的危害提供了一种新方法,在一些重要工程和尖端技术领域孕育着巨大的发展前景和应用价值。通过研究自修复体系的结构与修复性能的关系,修复剂的修复机理,以及修复过程的动力学,从而研制出在使用环境下可长期储存,对裂纹能进行快速高效自修复的材料,无论在理论上还是实践上都具有重要意义。

本文有参考文献 52 篇,因篇幅所限,未能一一列出,读者如有需要,请向本刊编辑部索取。(责编 晓立)



- 世界领先的火花机
- 世界领先的电加工机床用NC控制器
- 世界领先的模块化设计的火花机及线切割机床
- 世界领先的免维护过滤系统
- 世界领先的反电解加工
- 定位精度0.001mm
- 表面粗糙度Ra 0.1  $\mu\text{m}$
- 加工速度达600mm/min



### 西班牙欧纳机床股份公司

总部: 埃古斯基察区1. 48.200, 杜兰戈, 西班牙巴斯克自治区. Tel: +34 (94) 6200 800  
 中国代表处: 深南大道财富广场A座10楼A-B-C. 中国深圳. Tel: +86 (755) 8287 0500  
 总代理: 北京林毅中大机械设备有限公司. 昌平区. 中国北京. Tel: +86 (10) 8074 2338



广告索引号 11-111