

doi: 10.3969/j.issn.1671-7775.2017.04.015

自修复微胶囊型环氧树脂复合材料的制备及其性能

袁新华, 陈燕秋, 张倩, 刘永强

(江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 以脲醛树脂为壁材, E-51 环氧树脂为芯材, 利用原位聚合法制备了自修复环氧树脂微胶囊. 采用扫描电镜观察了微胶囊形貌, 金相显微镜测量了微胶囊的粒径大小及分布, 傅里叶变换红外光谱仪表征了微胶囊化学结构, 综合热分析仪分析了微胶囊热稳定性. 将 E-51 微胶囊与潜伏性固化剂邻苯二甲酸酐植入到 E-44 环氧树脂基体中, 制备了自修复微胶囊型环氧树脂复合材料, 利用简支梁冲击试验机测试了试样冲击强度和自修复效率. 结果表明: 制备的微胶囊呈规则球体, 囊芯质量分数高, 热稳定性好; 微胶囊的植入使得环氧树脂复合材料的冲击断面形貌从平整形态向针状斑纹形态转变. 当自修复环氧树脂复合材料中微胶囊和潜伏性固化剂的质量分数分别为 8.0% 和 3.0% 时, 自修复效率达到 81.5%.

关键词: 环氧树脂; 微胶囊; 复合材料; 自修复; 自修复效率

中图分类号: O63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-7775(2017)04-0461-05

引文格式: 袁新华, 陈燕秋, 张倩, 等. 自修复微胶囊型环氧树脂复合材料的制备及其性能[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2017, 38(4): 461-465, 471.

Preparation and performance of self-healing epoxy resin matrix composites using microcapsules

YUAN Xinhua, CHEN Yanqiu, ZHANG Qian, LIU Yongqiang

(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: The self-healing epoxy resin microcapsules were synthesized by in-situ polymerization with urea-formaldehyde resin as shell material and E-51 epoxy resin as core material. The morphology of microcapsules was observed by scanning electron microscope (SEM), and the size and distribution were measured by metallurgical microscopy. The chemical structure of microcapsules was characterized by Fourier transform infrared spectroscope (FTIR), and the thermal degradation characteristics were determined by thermogravimeter (TGA). Microencapsulated E-51 epoxy resin healing agent and phthalic anhydride latent curing agent were embedded into E-44 epoxy matrix to prepare self-healing epoxy composites. The impact strength and the self-healing efficiency of composites were measured by Charpy impact tester. The results show that the microcapsules are uniform sphere with high core content and good thermal stability. The fracture of pure epoxy shows brittle performance with mirror fracture surface, while the fracture of composites with microcapsules exhibits hackle marking. In the case of 8.0% microcapsules and 3.0% latent hardener, the optimum self-healing efficiency reaches 81.5%.

Key words: epoxy resin; microcapsule; composite material; self-healing; self-healing efficiency

收稿日期: 2016-10-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20704019, 35851402128); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(2011508)

作者简介: 袁新华(1975—), 男, 江苏如皋人, 教授(yuanxh@ujs.edu.cn), 主要从事高分子基复合材料和功能高分子材料的研究.
陈燕秋(1991—), 女, 江苏如皋人, 硕士研究生(956101597@qq.com), 主要从事功能高分子材料的研究.

自修复聚合物基复合材料是当今材料科学领域的研究热点^[1],利用自修复作用,可使材料结构和性能得到稳定,大大提高材料安全性和使用寿命.环氧树脂基复合材料具有优异的化学稳定性、耐热性、电气绝缘性和黏结性能^[2],是航空航天、电子科技及交通机车等领域不可或缺的材料,但长期使用过程中易受冲击、加载或高温等影响在基体深处产生微裂缝,导致材料结构失稳,缩短使用寿命^[3]. S. R. WHITE 等^[4]首次将微胶囊技术用于制备自修复环氧树脂基复合材料,将包覆有修复剂的微胶囊与催化剂植入到基体材料,当基体材料产生微裂纹时,微胶囊破裂,胶囊内的修复剂由于毛细管虹吸作用迅速渗入裂纹表面,与基体中催化剂接触发生聚合反应,生成高度交联聚合物,将微裂纹表面粘合,从而达到自修复目的.

近年来,微胶囊自修复方法发展迅速,先后研究出了多种修复剂芯材,如环戊二烯二聚体(DCPD)自修复体系^[5-6],聚二甲基硅氧烷(PDMS)自修复体系^[7],环氧树脂自修复体系^[8-10]等.

目前,在自修复聚合物基复合材料中,环戊二烯二聚体和聚二甲基硅氧烷自修复体系都得到广泛研究,而将环氧树脂微胶囊植入到基体材料中研究材料的自修复性能的报道并不多.本研究采用原位聚合法合成聚脲甲醛包覆 E-51 环氧树脂微胶囊,并将微胶囊与潜伏性固化剂邻苯二甲酸酐植入到 E-44 环氧树脂基体中,制备自修复环氧树脂复合材料.用冲击试验测定自修复试样的冲击强度和自修复效率,并且采用扫描电镜观察自修复试样的断面形貌.

1 试验部分

1.1 主要原料

环氧树脂(E-51, E-44), WSR706 固化剂,工业纯,蓝星新材料无锡树脂厂;甲醛溶液(质量分数为37%)、三乙醇胺和盐酸,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;十二烷基苯磺酸钠(DBS)、邻苯二甲酸酐(PA)、正辛醇和尿素,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;碳酸钠和丙酮,分析纯,扬州沪宝化学试剂有限公司.

1.2 仪器与设备

Leica DM 2500M 全手动型正置金相显微镜,德国莱卡公司;JSM-7001F 热场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社;Nexus 470 傅里叶变换红外光谱

仪,美国热电尼高力公司;STA449C 综合热分析仪,德国 NETZSCH 仪器公司;TH-6050 简支梁冲击试验机,江苏天惠实验机械有限公司.

1.3 环氧树脂微胶囊的制备与表征

称取摩尔比为 2 : 1 的甲醛溶液和尿素加入烧杯中,搅拌,待尿素全部溶解后,用三乙醇胺调节溶液 pH = 8 ~ 9,然后倒入装有搅拌器和回流冷凝管的三口烧瓶中,70 °C 下水浴恒温反应 1 h,得到透明黏稠的脲醛树脂预聚体.加入 2 倍体积的去离子水,冷却至室温,备用.称取一定量环氧树脂、去离子水、十二烷基苯磺酸钠(DBS),加入三口烧瓶中,滴加 1 ~ 2 滴消泡剂正辛醇,高速搅拌乳化 1 h,得到水包油型(O/W)乳液,然后加到聚脲甲醛预聚体中,搅拌均匀后,缓慢加入催化剂稀盐酸,调节溶液 pH,直至 pH = 3,同时缓慢升温至 65 °C,反应 3 h,最后用碳酸钠溶液调节 pH = 7,将所得悬浮液用去离子水、丙酮洗涤,抽滤和干燥后得到微胶囊产品.用 JSM-7001F 扫描电子显微镜观察微胶囊表面形貌,Leica DM 2500M 正置金相显微镜测量微胶囊粒径,得到粒径分布图,计算平均粒径.用 Nexus 470 傅里叶变换红外光谱仪分析微胶囊化学结构,STA449C 综合热分析仪测试脲醛树脂、E-51 环氧树脂和微胶囊热稳定性能.精确称量一定量微胶囊产品,在玛瑙研钵里充分研磨后,用丙酮浸泡 72 h,充分溶出囊芯后,抽滤干燥称重,计算囊芯质量分数.

1.4 自修复复合材料的制备

烧杯中称取一定质量 E-44 环氧树脂,加入质量分数 4% 的 WSR 706 固化剂,加入一定质量分数的自制环氧树脂微胶囊和潜伏性固化剂邻苯二甲酸酐(PA),然后将烧杯置于 50 °C 的恒温水浴锅中,加热使混合物的黏度降低,磁力搅拌 5 min,充分搅拌均匀,然后倒入模具中,在真空干燥箱中脱气,直至模具内液体中无气泡,然后在 50 °C 下固化 2 h,80 °C 下固化 3 h,得到自修复微胶囊型环氧树脂复合材料试样.

1.5 复合材料冲击性能测试

冲击测试选用 TH-6050 型摆锤式冲击试验机,按 GB/T 1043《塑料简支梁冲击性能的测定》进行,使用简支梁式冲击,无缺口试样.冲击速度为 3.8 m · s⁻¹,冲击能量为 7.5 J.试样规格:长 $a = (50.0 \pm 1.0)$ mm,宽 $b = (6.0 \pm 0.2)$ mm,厚 $d = (4.0 \pm 0.2)$ mm.为减小误差,每组试验进行 3 次,取其平均值.冲击断裂后的样品用 G 型夹具在断裂位置轻轻夹住,置于 120 °C 真空烘箱中 5 h.修复后的试样重复

以上测试过程,在冲击试验机上测试冲击性能.

1.6 自修复复合材料自修复效率

本研究通过测量自修复试样的冲击强度来表征自修复试样的自修复性能,冲击强度是衡量材料韧性的强度指标,表征材料抵抗冲击载荷破坏的能力.修复效率表示为

$$\eta = \frac{I_{\text{healed}}}{I_{\text{virgin}}} \times 100\%$$

式中: I_{healed} 为修复后试样冲击强度, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$; I_{virgin} 为试样初始冲击强度, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

2 结果与讨论

2.1 微胶囊的形貌

采用扫描电镜(SEM)观察微胶囊的表面形貌,图1为壁材与芯材质量配比为0.8:1.0时制备的微胶囊SEM图.由图1可知:合成的微胶囊呈规则球形,结构致密,基本上没有粘连,表面有些粗糙,这种表面结构是由于尿素与甲醛生成的聚脲甲醛纳米粒子不断在油滴表面吸附形成的,粗糙的外壁可以让基体材料渗入其中,从而促进微胶囊与基体的粘合,有利于微胶囊的破裂与修复剂的传递.计算结果得到微胶囊的囊芯质量分数,最高可达到86.8%.

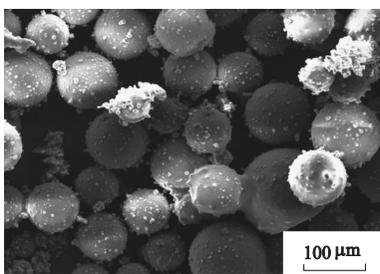


图1 微胶囊的SEM图

2.2 微胶囊的粒径分布

图2为用金相显微镜拍摄的乳化转速为 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时制备的微胶囊图片.

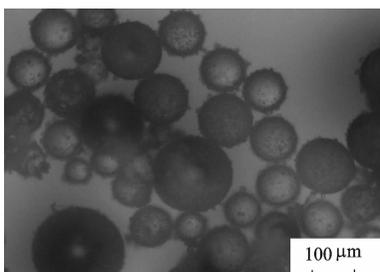


图2 金相显微镜测量微胶囊的尺寸

用金相显微镜测量约300个微胶囊的粒径,得到粒径分布曲线如图3所示.由图3可知:微胶囊的粒径呈标准正态分布,但粒径分布较宽,粒径范围为 $20 \sim 200 \mu\text{m}$,这是由于在乳化过程中,靠近搅拌桨区域和远离搅拌桨区域的芯材受力不同所致,微胶囊平均粒径为 $102 \mu\text{m}$.

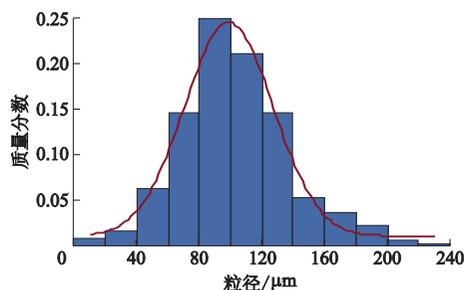


图3 微胶囊的粒径分布

2.3 微胶囊的化学结构分析

图4为微胶囊红外光谱图.图4中聚脲甲醛预聚体红外谱图中 3349 cm^{-1} 是 $-\text{NH}$ 和 $-\text{OH}$ 伸缩振动的吸收峰,该峰较宽,是 $-\text{OH}$ 之间氢键的作用, 1005 cm^{-1} 强吸收峰是羟甲基化时产生的伯醇 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 伸缩振动,说明预聚体中羟甲基较多, 2959 cm^{-1} 是 $-\text{CH}$ 伸缩振动峰, 1667 cm^{-1} 是酰胺键中 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动强吸收峰, 1552 cm^{-1} 是 $-\text{CN}-$ 伸缩振动吸收峰,这些特征峰表明生成了聚脲甲醛预聚体.图4中脲醛树脂红外谱图中 3352 cm^{-1} 峰是 $-\text{NH}$ 和 $-\text{OH}$ 伸缩振动的吸收峰,该峰与预聚体的相比明显变弱, 1028 cm^{-1} 处 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰明显减弱,说明与预聚体相比,脲醛树脂中 $\text{O}-\text{H}$ 减少, 2971 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}$ 伸缩振动吸收峰, 1648 cm^{-1} 是酰胺键中 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的强吸收峰, 1546 cm^{-1} 处是酰胺键中 $-\text{CN}-$ 伸缩振动吸收峰.图4中聚脲甲醛包覆环氧树脂微胶囊红外谱图中, $2967, 1650, 1555 \text{ cm}^{-1}$ 分别是 $-\text{CH}, -\text{C}=\text{O}, -\text{CN}-$ 伸缩振动吸收峰, 3354 cm^{-1} 处是 $-\text{NH}$ 和 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰,但 $-\text{OH}$ 在 1037 cm^{-1} 处的特征峰较弱,树脂中 $-\text{OH}$ 较少,因而 3354 cm^{-1} 主要是 $-\text{NH}$ 吸收峰,根据 $2967, 1650, 1555$ 和 3354 cm^{-1} 等4个特征吸收峰,可确定制备得到了聚脲甲醛囊壁. 1363 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 处有2个强度大致相等吸收峰,是双甲基 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 对称弯曲振动吸收峰, 1607 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} 是苯环骨架振动吸收峰, 830 cm^{-1} 和 915 cm^{-1} 是环氧基吸收峰,可确定 E-51 环氧树脂芯材的存在.

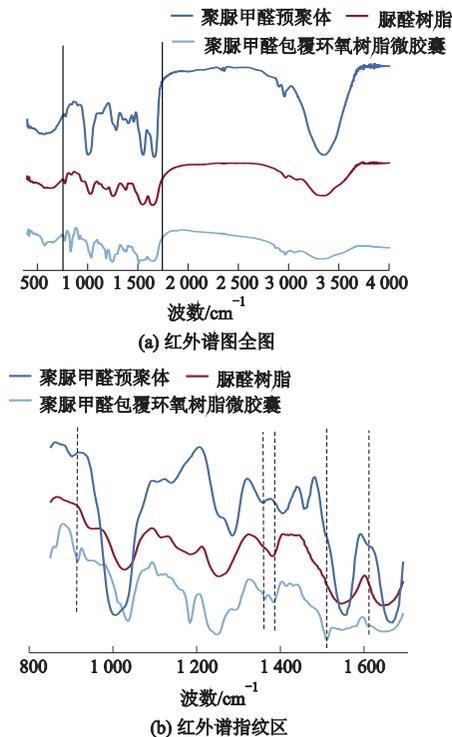


图4 微胶囊红外光谱图

2.4 微胶囊的热稳定性分析

微胶囊的热稳定性决定着微胶囊的应用范围. 图5分别是脲醛树脂、E-51环氧树脂和环氧树脂微胶囊的TG曲线.

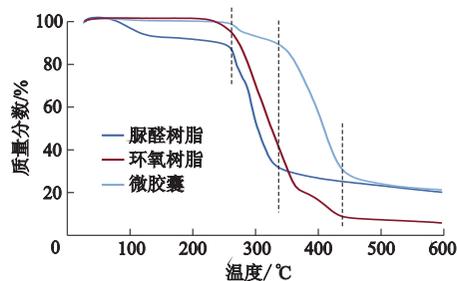


图5 TG曲线

图5中,由曲线可看出脲醛树脂的热失重有2个阶段,80~120℃的失重是由于脲醛树脂样品中游离甲醛和水分挥发所致,脲醛树脂在260℃附近开始分解,至340℃附近结束.由图5曲线可看出E-51环氧树脂分解温度在230℃附近,440℃左右结束.对比3条曲线可看出,微胶囊热失重主要分为3个阶段,230℃时没有明显失重,说明微胶囊比较坚固,无明显破裂和泄漏,260℃之前只有极少量的失重,可能是微胶囊中少量的水分挥发;260~335℃时样品有明显的失重,是由于聚脲甲醛囊壁开始分解,335℃时,热失重小于10%,说明囊芯质量分数较高,335~440℃的热失重是芯材继续分解引起的.

环氧树脂芯材被包覆在脲醛树脂壁材内,囊芯质量分数较高,热稳定性能良好,热稳定温度在260℃左右.

2.5 自修复效率

图6为微胶囊用量对复合材料修复后的冲击强度的影响.图7为微胶囊用量对自修复效率的影响.修复后的冲击强度为8~10 kJ·m⁻²时,表现出较好的修复效果.自修复试样的自修复效率随着微胶囊质量分数的增加呈上升的趋势,当微胶囊质量分数为8.0%时,自修复效率达到最高,继续增加微胶囊质量分数,自修复效率开始下降.微胶囊用量较少时,冲击断裂中微胶囊破裂释放出的芯材较少,自修复效率较低.随着微胶囊用量增加,微胶囊释放出的芯材增加,与基体材料中潜伏性固化剂的聚合程度增加,使自修复效率增加.当微胶囊用量过多时,对复合材料的冲击强度影响较大,导致自修复效率降低.由图7可知,随着潜伏性固化剂邻苯二甲酸酐质量分数的增加,自修复效率增加,当质量分数从3.0%增加到4.0%时,自修复效率相差不多,分别为81.5%和82.3%.过多的潜伏性固化剂会导致复合材料力学性能下降,因此最佳微胶囊和潜伏性固化剂质量分数分别为8.0%和3.0%,此时,自修复效率为81.5%.

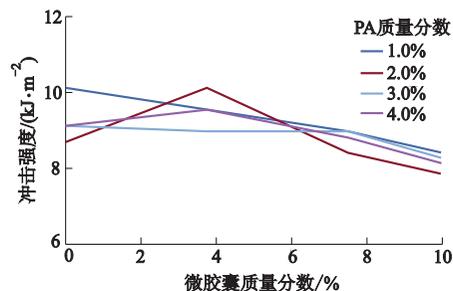


图6 微胶囊质量分数对修复后冲击强度的影响

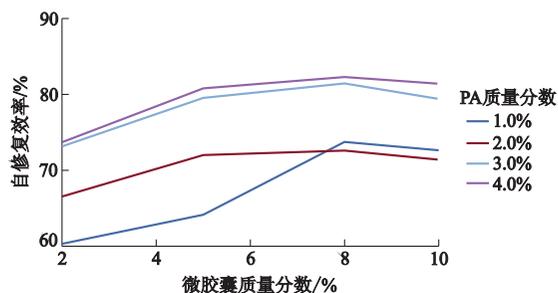


图7 微胶囊质量分数对自修复效率的影响

2.6 断面形貌表征

图8为自修复环氧树脂试样的断面形貌.图8a中环氧树脂样品呈现出脆性断面形貌,断裂面较平整,断裂产生的应力条纹很少,方向单一,未出现明

显的应力分散现象.对比图 8a 和 b 可以发现,微胶囊的植入使得环氧树脂复合材料的冲击断面形貌从平整形态向针状斑纹形态转变,在植入微胶囊后的环氧树脂复合材料断面上,部分微胶囊随着基体材料破坏而破裂,有的微胶囊使裂纹出现终止,微胶囊的植入可以起到吸引裂纹,使裂纹终止的作用.图 8c 为植有微胶囊和潜伏性固化剂邻苯二甲酸酐(PA)的自修复环氧树脂复合材料试样的冲击断面

形貌,微胶囊与基体材料之间表现出较好的相容性,在裂纹作用下,微胶囊破裂后,E-51 环氧树脂囊芯已经流出.图 8d 为冲击断裂后的自修复试样修复后再一次冲击断裂后的断面形貌,与图 8c 相比,修复后试样冲击断面明显出现一层聚合物薄膜或聚合物颗粒,这是由于微胶囊破裂后,释放出的修复剂 E-51 环氧树脂与分散在基体中的潜伏性固化剂邻苯二甲酸酐接触发生固化反应,生成固化产物.

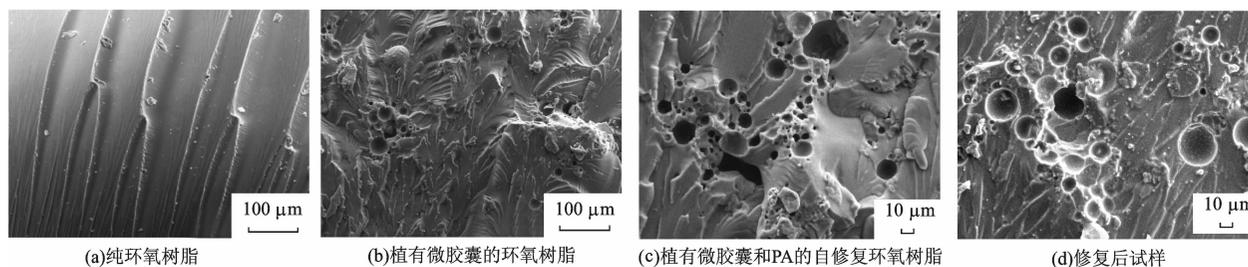


图 8 自修复环氧树脂试样的断面形貌

3 结 论

1) 采用原位聚合法合成了聚脲甲醛包覆 E-51 环氧树脂微胶囊,微胶囊呈规则球形,平均粒径为 102 μm ,囊芯质量分数为 86.8%,热稳定性良好.

2) 将微胶囊与潜伏性固化剂植入到 E-44 环氧树脂基体中,制备了自修复环氧树脂复合材料,利用简支梁冲击试验机测试自修复试样的冲击强度和自修复效率.微胶囊的植入使环氧树脂复合材料的冲击强度显著降低,而冲击强度随着邻苯二甲酸酐的质量分数的增加先增大后减小.

3) 纯环氧树脂样品呈现出脆性的断面形貌,断裂面较平整,微胶囊的植入使得环氧树脂复合材料的冲击断面形貌从平整形态向针状斑纹形态转变.修复后的试样冲击断面上明显出现一层聚合物薄膜或聚合物颗粒,说明修复剂与分散在基体中的潜伏性固化剂接触发生了固化反应.

4) 当自修复环氧树脂复合材料中微胶囊和潜伏性固化剂质量分数分别为 8.0% 和 3.0% 时,最佳自修复效率达到 81.5%,具有良好的自修复效果.

参考文献 (References)

- [1] SCHEINER M, DICKENS T J, OKOLI O. Progress towards self-healing polymers for composite structural applications [J]. *Polymer*, 2016, 83: 260 - 282.
- [2] HONG J, RADOJCIC D, IONESCU M, et al. Advanced materials from corn: isosorbide-based epoxy re-
- sins [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5 (18): 5360 - 5368.
- [3] HUYNH T P, HAICK H. Self-healing, fully functional, and multiparametric flexible sensing platform [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28 (1): 138 - 143.
- [4] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composite [J]. *Nature*, 2001, 409 (6822): 794 - 797.
- [5] THAKUR V K, KESSLER M R. Self-healing polymer nanocomposite materials; a review [J]. *Polymer*, 2015, 69: 369 - 383.
- [6] ZHANG Y, ROCCO C, KARASU F, et al. UV-cured self-replenishing hydrophobic polymer films [J]. *Polymer*, 2015, 69: 384 - 393.
- [7] YUAN L, LIANG G Z, XIE J Q, et al. Preparation and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins [J]. *Polymer*, 2006, 47 (15): 5338 - 5349.
- [8] KELLER M W, WHITE S R, SOTTOS N R. A self-healing poly (dimethyl siloxane) elastomer [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17 (14): 2399 - 2404.
- [9] ZHANG P F, LI G Q. Advances in healing-on-demand polymers and polymer composites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 57: 32 - 63.
- [10] 袁新华,刘永强,韩志锐,等. 熔融改性修复剂制备自修复环氧树脂复合材料及其性能 [J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2013, 34 (2): 217 - 221.

(下转第 471 页)

- hierarchy process in performance evaluation of existing concrete cable-stayed bridge [C] // International Conference on Transportation Engineering, 2009: 3700 - 3705.
- [5] LIANG M T, WU J H, LIANG C H. Multiple layer fuzzy evaluation for existing reinforced concrete bridges [J]. Journal of Infrastructure Systems, 2001, 7(4): 144 - 159.
- [6] 刘均利, 方志. 基于灰色关联度的在役双曲拱桥耐久性综合评估[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2010, 37(9): 1 - 6.
LIU J L, FANG Z. Durability evaluation of existing two-way curved arch bridges using grey relation analysis[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2010, 37(9): 1 - 6. (in Chinese)
- [7] SAITO M, SINHA K C. Delphi study on bridge condition rating and effects of improvements [J]. Journal of Transportation Engineering, 1991, 117(3): 320 - 334.
- [8] 茆诗松, 王静龙, 濮晓龙. 高等数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [9] U. S. Department of Transportation. 2008 Status of the Nation's Highways, Bridges, and Transit: Conditions & Performance (Report to Congress) [R]. Washington, DC: US Department of Transportation, 2010.
- [10] 周开利, 康耀红. 神经网络模型及其 MATLAB 仿真程序设计[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- [11] 蔡浩, 朱焜秋, 吴熙. 一种基于人工神经网络算法的分布式电源快速配置方法[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2016, 37(3): 309 - 314.
CAI H, ZHU H Q, WU X. A fast determination method of DG locating and sizing based on artificial neural network algorithm [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2016, 37(3): 309 - 314. (in Chinese)
- [12] 焦李成. 神经网络的应用与实现[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1993.
- [13] GAO S C, WANG J H, TODO Y, et al. Financial time series prediction using a dendritic neuron model [J]. Knowledge-Based Systems, 2016, 105(C): 214 - 224.

(责任编辑 赵 鸥)

(上接第 465 页)

YUAN X H, LIU Y Q, HAN Z R, et al. Preparation and performance of self-healing epoxy resin composite with healing agent modified by melt reaction[J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2013,

34(2): 217 - 221. (in Chinese)

(责任编辑 赵 鸥)