

环氧树脂-脲醛树脂@2-甲基咪唑微胶囊/环氧树脂复合材料的制备及自修复性能

肖春平¹, 万里鹰^{*1}, 张崇印², 陈前川¹, 郝冬冬², 张伦亮¹

(1. 南昌航空大学 材料学院, 南昌 330063; 2. 上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

摘要: 以一步原位聚合法制备芯材为环氧树脂(E-51)、壁材为脲醛树脂(UF)的 E-51-UF 微胶囊。采用 FTIR、SEM、TG、粒度分析仪等分别对 E-51-UF 微胶囊结构、表面形貌、耐热性和粒径分布进行了表征。以 E-51-UF 微胶囊为核, 固化剂 2-甲基咪唑(2-MI)为壳通过共混复合, 得到 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊。将 E-51-UF@2-MI 微胶囊填充到 E-51 基体中, 制备了 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料拉伸试样、弯曲试样和梯形双悬臂梁(TDCB)修复试样, 并采用电子万能试验机测试其性能。分析了填充 E-51-UF@2-MI 微胶囊质量分数对 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料力学性能及自修复性能的影响。结果表明: 制备的 E-51-UF 微胶囊呈现规整球形结构, 平均粒径为 130 μm, 耐热温度达 364℃; E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数为 10wt% 时, E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料拉伸强度达到最大值, 为 31.17 MPa, 弯曲强度为 66.77 MPa, 最大修复率为 90.1%。

关键词: 一步原位聚合法; 环氧树脂; 复合微胶囊; 复合材料; 2-甲基咪唑; 梯形双悬臂梁; 修复率

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)09-2013-10

Preparation and self-healing properties of epoxy resin-urea formaldehyde resin@2-methylimidazole microcapsules/epoxy resin composites

XIAO Chunping¹, WAN Liying^{*1}, ZHANG Chongyin², CHEN Qianchuan¹,
HAO Dongdong², ZHANG Lunliang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. Shanghai Aerospace Equipment Manufacturing Co., Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: The epoxy resin-urea-formaldehyde (E-51-UF) microcapsules were synthesized by one-step in-situ polymerization with UF resin as the shell and E-51 as the core material. The structure, surface morphology, heat resistance and particle size distribution of E-51-UF microcapsules were characterized by FTIR, SEM, TG and particle size analyzer. The E-51-UF@2-methylimidazole (2-MI) composite microcapsules were prepared by blending E-51-UF microcapsules as the core and 2-MI as the shell. The E-51-UF@2-MI composite microcapsules were filled in the epoxy resin matrix and E-51-UF@2-MI microcapsules/E-51 composite samples were prepared for the tensile, bending and trapezoidal double cantilever beam (TDCB). The electronic universal testing machine was used to test the properties of the samples. The effects of the mass fraction of E-51-UF@2-MI composite microcapsules on the mechanical properties and self-healing properties of E-51-UF@2-MI microcapsules/E-51 composites were analyzed. The results show that the prepared E-51-UF microcapsules have a regular spherical structure with an average particle size of 130 μm and a heat resistant temperature of 364℃. When the mass fraction of E-51-UF@2-MI microcapsules is

收稿日期: 2018-08-30; 录用日期: 2018-11-22; 网络出版时间: 2018-12-12 13:57

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181210.003>

基金项目: 国家自然科学基金(51463016); 江西省重点研发计划项目(CK20161140); 上海航天科技创新基金(SAST2016053)

通讯作者: 万里鹰, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为自修复微胶囊/环氧树脂复合材料和功能材料 E-mail: wlygood@nchu.edu.cn

引用格式: 肖春平, 万里鹰, 张崇印, 等. 环氧树脂-脲醛树脂@2-甲基咪唑微胶囊/环氧树脂复合材料的制备及自修复性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(9): 2013-2022.

XIAO Chunping, WAN Liying, ZHANG Chongyin, et al. Preparation and self-healing properties of epoxy resin-urea formaldehyde resin@2-methylimidazole microcapsules/epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019. 36(9): 2013-2022 (in Chinese).

10wt%, the tensile strength of E-51-UF@2-MI composite microcapsules/E-51 composites reaches a maximum of 31.17 MPa, the bending strength is 66.77 MPa and the maximum self-healing ratio is 90.1%.

Keywords: one-step in-situ polymerization; epoxy resin; composite microcapsule; composites; 2-methylimidazole; trapezoidal double cantilever beam; self-healing ratio

自修复功能聚合物基复合材料是目前新型材料研究领域的热点,利用材料自修复功能,最大限度地提升了材料的安全性和使用寿命^[1]。环氧树脂基复合材料具有轻质高强、良好的物理性能及化学稳定性,是航空航天、电子科技及交通车辆领域使用最为普遍的材料之一^[2]。但由于环氧树脂基复合材料在受到外力作用时,材料内部容易出现微裂纹损伤,且裂纹不易被检测出,可能导致材料在使用过程中无法保障安全^[3]。White等^[4]首次提出微胶囊化技术,将修复剂进行包封形成双环戊二烯-脲醛树脂(DCPD-UF)微胶囊,并填充到聚合物基复合材料中。当材料内部出现微裂纹时,DCPD-UF微胶囊破裂,修复剂DCPD通过毛细管虹吸作用填充到微裂纹中,并与金属钉基(Grubbs)催化剂接触,在一定条件下使修复剂交联固化,修补裂纹,其自修复示意图如图1所示。

微胶囊是由固体壁材包封液态修复剂的微型容器,在自修复材料领域已经获得了充分的应用^[5]。微胶囊最常用的制备方法主要有原位聚合法^[6]、液相分离法^[7]、界面聚合法^[8]等;壁材主要成分为UF、聚氨酯(PU)、密胺树脂(MF)等;芯材主要为各类液态胶黏剂材料和液态固化剂,胶黏剂有环氧树脂、聚氨酯、不饱和树脂等,固化剂有乙二胺^[9]、改性胺^[10]、硫醇^[11-12]等。除了进行传统微裂纹修补的微胶囊外,还有将相变材料进行微胶囊化^[13]。该技术是解决相变材料在使用过程中出现体积变化大、易泄露的有效方式^[14-15]。在实现相变材料微胶囊化过程中,研究采用的芯材主要有正十二烷醇^[16](DA)、石蜡^[17]、溴代十六烷^[18]等。

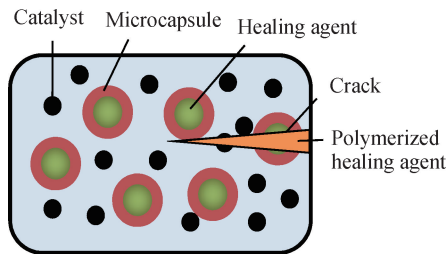


图1 双环戊二烯-脲醛树脂(DCPD-UF)微胶囊/环氧树脂复合材料自修复示意图

Fig. 1 Self-healing diagram of dicyclopentadiene-urea-formaldehyde (DCPD-UF) microcapsules/epoxy resin composites

微胶囊型自修复微胶囊/环氧树脂复合材料主要形式有两种:(1)大部分采用单组份微胶囊与潜伏性固化剂一起填充到基体材料中^[19];(2)采用双组份微胶囊(环氧树脂微胶囊和固化剂微胶囊)填充到基体材料中^[20-21]。传统的自修复微胶囊/环氧树脂复合材料体系中微胶囊和潜伏性固化剂分散在树脂基体中,当出现裂纹时,微胶囊破裂流出的修复剂可能无法与催化剂接触,使材料自修复效果较差^[22]。本文采用环氧树脂(E-51)-UF微胶囊与固化剂2-甲基咪唑(2-MI)进行复合,得到E-51-UF@2-MI复合微胶囊,E-51-UF@2-MI复合微胶囊可以确保微胶囊破裂时,环氧树脂修复剂能够与固化剂2-MI充分接触,进而提高复合材料自修复效果,E-51-UF@2-MI微胶囊/E-51复合材料自修复示意图如图2所示。

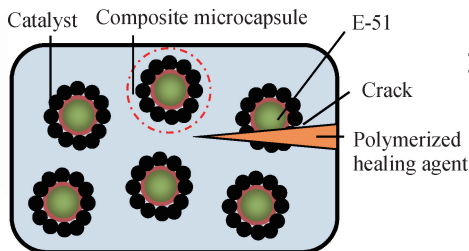


图2 环氧树脂(E-51)-UF@2-甲基咪唑(2-MI)微胶囊/E-51复合材料自修复示意图

Fig. 2 Self-healing diagram of epoxy resin (E-51)-UF@2-methylimidazole (2-MI) microcapsules/E-51 composites

1 实验材料及方法

1.1 原材料

尿素、甲醛(质量分数为37wt%)、氯化铵、间苯二酚、聚乙烯醇(PVA-124)、无水乙醇、苯甲醇,分析纯,西陇化工股份有限公司。去离子水,自制。双酚A型环氧树脂(E-51),蓝星新材料无锡树脂厂。2-甲基咪唑(2-MI),分析纯,安耐吉化学股份有限公司。二乙烯三胺,分析纯,阿拉丁股份有限公司。

1.2 材料制备

1.2.1 E-51-脲醛树脂(UF)微胶囊的制备

采用改良的原位聚合法制备E-51-UF微胶囊。在250 mL的三口烧瓶中加入5 g尿素、0.5 g氯化

胺、0.5 g 间苯二酚、0.1 g 聚乙烯醇乳化剂、10 g 甲醛、200 g 去离子水, 将反应体系温度升温到 60℃ 时, 将搅拌速率调到 1 200 r/min, 同时加入 15 g 的稀释环氧树脂(环氧树脂: 苯甲醇质量比为 4: 1)和 1 g 的一水合柠檬酸钠, 搅拌 20 min 之后, 将搅拌速率调至 500 r/min, 反应 3 h。得到白色沉淀后, 抽滤并使用乙醇清洗 2~3 次, 干燥产物得到 E-51-UF 微胶囊。

1.2.2 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的制备

采用共混方法, 先将制备好的 E-51-UF 微胶囊通过无水乙醇进行多次洗涤、抽滤并干燥, 同时将 2-MI 碾磨成粉末状(1~10 μm)。称取干燥的 E-51-UF 微胶囊与 2-MI, 按照质量比 10: 3 进行机械共混(低速)。2-MI 通过分子间作用力吸附在 E-51-UF 微胶囊表面, 且 E-51-UF 微胶囊表面凹槽使 2-MI 与 E-51-UF 微胶囊形成机械咬合, 使 2-MI 紧密吸附在 E-51-UF 微胶囊表面, 得到核为 E-51-UF 微胶囊、壳为 2-MI 的 E-51-UF@2-MI 复合型微胶囊。

1.3 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的制备

采用浇注成型法制备 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料, 按照不同质量分数(5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%) E-51-UF@2-MI 复合微胶囊与纯 E-51 基体进行混合, 在常温及 400 r/min 搅拌速率下搅拌 20 min, 加入一定质量固化剂(二乙烯三胺), 并在真空干燥箱中进行抽真空除气泡, 得到混合均匀的胶液, 将胶液倒入准备好的拉伸、弯曲、梯形双悬臂梁(TDCB)模具中, 常温固化成型, 得到不同 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料。其中拉伸试样和弯曲试样每种含量均制备 6 个试样, 将测试数据去掉最大值和最小值, 取 4 个试样数据计算平均值。TDCB 试样每种含量各制备 3 个试样, 取自修复效果最佳的一组数据。

1.4 结构及性能表征

1.4.1 E-51-UF 微胶囊的表征

采用日本岛津公司 IRPrestige-21 型 FTIR 测定 E-51-UF 微胶囊的特征官能团, 以干燥的 KBr 压片法进行测试。采用日立 S-4700 型 SEM 和科扬国际贸易(上海)有限公司 Digital Microscope 型光学显微镜观察 E-51-UF 微胶囊形貌。采用激光粒度分析仪(BT 9300H)测试 E-51-UF 微胶囊粒度分

布。采用美国 Perkin Elmer 公司 Diamond TG 型热重分析仪对材料进行热重分析, 30℃ 升温至 600℃, N₂ 气氛, 升温速率为 10℃/min。

1.4.2 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的自修复性能表征

按照 GB/T 1040.2—2006^[23] 标准, 模塑制备 75 mm 长的 I 型试样。弯曲试样尺寸参考 GB/T 9341—2008^[24] 标准, 模塑制备 80 mm×10 mm×4 mm 试样。采用深圳三思纵横科技股份有限公司 MDEL 型电子万能试验机对 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊/E-51 复合材料的拉伸强度和弯曲强度进行测试, 拉伸速率及弯曲速率为 2 mm/min。修复率测定采用 TDCB^[25] 试样, 其尺寸如图 3 所示。采用电子万能试验机进行拉伸测试, 其拉伸速率为 0.5 mm/min。修复率 η 定义为 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料自修复后应力强度因子 $K_{IC,1}$ 与自修复前应力强度因子 $K_{IC,0}$ 之比, 计算公式如下:

$$K_{IC} = 2P_C \sqrt{m/b_n b} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{K_{IC,1}}{K_{IC,0}} \times 100\% \tag{2}$$

$$m = \frac{3a^2}{h(a)^3} + \frac{1}{h(a)} \tag{3}$$

式中: P_C 为试样拉伸断裂载荷; b_n 为裂纹宽度; b 为试样厚度, 本实验 b_n 与 b 大小一致, 为 6.25 mm。由图 3 及式(1)~式(3)可知, 控制 TDCB 试样裂纹扩展长度 a 时, 可得到确定的变量 m 。本实验采用电子万能试验机测试 TDCB 试样时, 确定 $a = 30$ mm(裂纹长度为 10 mm), 得到 $m = 0.47$, $K_{IC} =$

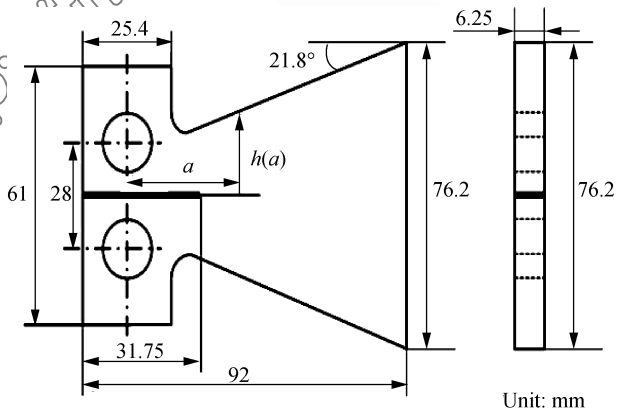


图 3 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的梯形双悬臂梁(TDCB)试样

Fig. 3 Trapezoid double cantilever beam (TDCB) specimen of E-51-UF@2-MI microcapsules/E-51 composites

0.0116 P_C 。由此得到修复率 η 为 TDCB 自修复后 E-51-UF@2-MI 微胶囊/环氧树脂复合材料拉伸断裂载荷(P_{C1})与初始 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料拉伸断裂载荷(P_{C0})的比值大小,即修复率 $\eta=P_{C1}/P_{C0}\times 100\%$ 。

通过电子万能拉力机测试得到 E-51-UF@2-MI 微胶囊/环氧树脂复合材料初始拉伸载荷为 P_{C0} ,将拉伸后的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/环氧树脂复合材料进行固定,使裂纹流出的修复剂能够更好地接触到裂纹两边,放入 120℃ 烘箱中保温 3 h 固化修补裂纹,取出试样,当温度降低到室温时,进行第二次拉伸测试,得到自修复后的拉伸载荷 P_{C1} 。

2 结果与讨论

2.1 E-51-UF 微胶囊的微观结构和形貌

图 4 为 UF 壁材、E-51-UF 微胶囊和纯环氧树脂的 FTIR 图谱。可以看到,3 356 cm^{-1} 、3 383 cm^{-1} 、3 479 cm^{-1} 处为 N—H 伸缩振动吸收峰,1 653 cm^{-1} 处是酰胺键中 C=O 的伸缩振动强吸收峰,1 546 cm^{-1} 处是酰胺键中 C=N 伸缩振动吸收峰,在 1 005 cm^{-1} 处为 O—H 特征吸收峰,且峰较宽,说明 UF 壁材中含有大量 O—H,这些特征峰可以证明 UF 壁材已成功合成。由 E-51-UF 微胶囊红外光图谱可知,在 3 356 cm^{-1} 、1 653 cm^{-1} 、1 546 cm^{-1} 处出现与 UF 壁材相同吸收峰,833 cm^{-1} 处为环氧基团特征吸收峰,该峰出现在 E-51-UF 微胶囊和纯 E-51 的红外光图谱中,而 UF 壁材红外光图谱中不存在该峰。由上述可知,E-51-UF 微胶囊中的 E-51 芯材被 UF 壁材成功包封。

图 5 为 E-51-UF 微胶囊的表面形貌图像。可

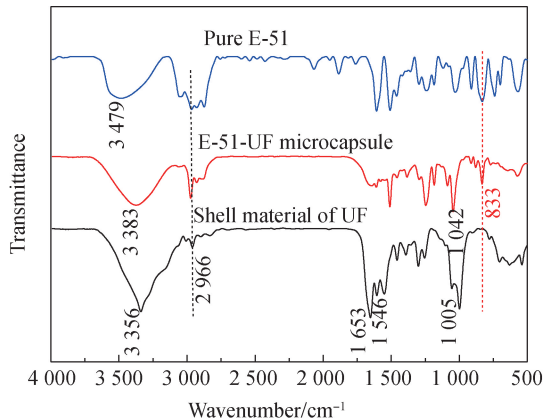


图 4 UF 壁材、E-51-UF 微胶囊和纯 E-51 的 FTIR 图谱
Fig. 4 FTIR spectra of shell material of UF, E-51-UF microcapsules and pure E-51

以看出,E-51-UF 微胶囊表面呈规整球形结构,粒径大小与粒度分析仪测试结果一致。E-51-UF 微胶囊表面出现大量沟壑结构,有利于 E-51-UF 微胶囊与基体材料之间形成机械咬合,提高两种材料之间的界面结合力。

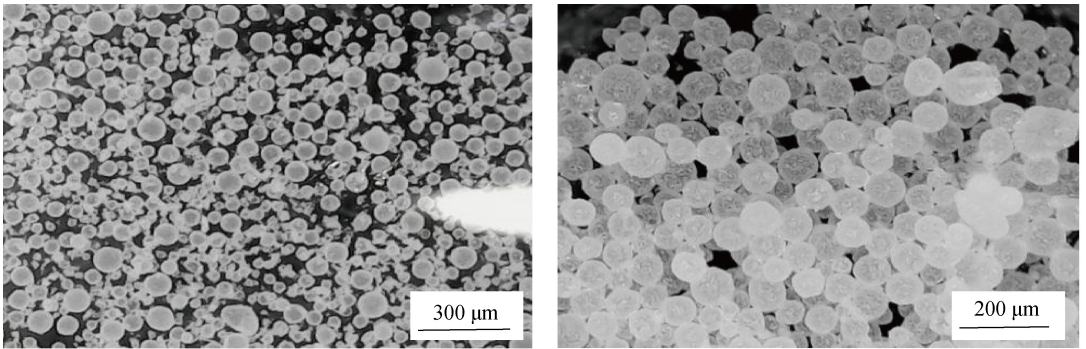
2.2 E-51-UF 微胶囊的粒径分布及耐热性

图 6 为 E-51-UF 微胶囊的粒径分布。可知,E-51-UF 微胶囊呈正态分布曲线,E-51-UF 微胶囊粒径大部分分布在 100~160 μm 之间,说明 E-51-UF 微胶囊粒径大小分布比较集中,通过计算得到 E-51-UF 微胶囊的平均粒径为 130 μm 。

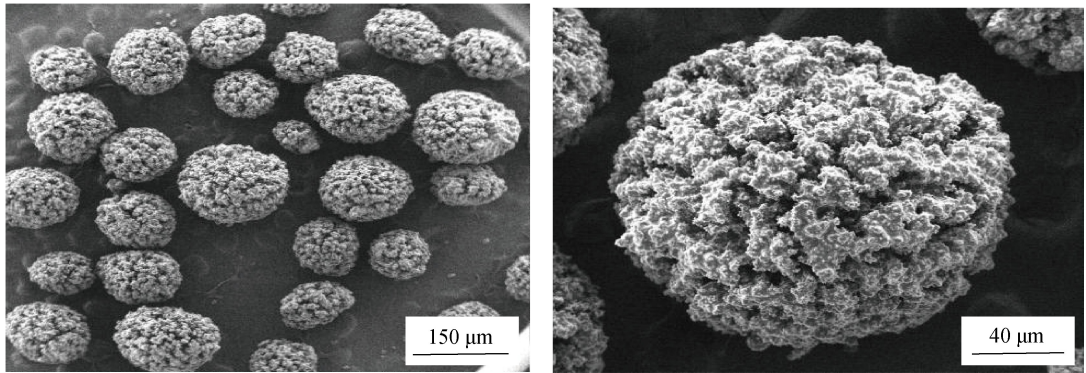
图 7 为 UF 壁材、E-51-UF 微胶囊和纯 E-51 的 TG 曲线。可知,随着温度的升高,UF 壁材热失重有两个阶段,d 点温度之前失重是由于 UF 壁材中残余的甲醛和水分挥发所致,d 点温度之后材料开始分解,说明 UF 壁材热分解温度为 259℃。纯 E-51 在 c 点温度处开始失重,说明纯 E-51 热分解温度为 298℃。E-51-UF 微胶囊热失重出现两个明显的转折点,在 a 点(238℃)温度之前失重是由于材料中的水分挥发所致;由于 a 点温度 238℃与 d 点温度 259℃相近,因此在 a 点温度与 b 点(364℃)温度之间的热失重是由于 E-51-UF 微胶囊表面 UF 壁材开始分解所致;在 b 点温度之后的失重是由于芯材 E-51 开始分解所致,而 b 点温度 364℃比 c 点温度 298℃高,可能是 UF 壁材分解时吸收部分热量,使 E-51-UF 微胶囊内部的 E-51 分解温度比纯 E-51 分解温度提高。通过对 E-51-UF 微胶囊的 TG 分析,可侧面证明 E-51-UF 微胶囊具有核-壳结构。

2.3 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 拉伸及弯曲性能

表 1 为填充不同质量分数 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料拉伸强度的 4 组测试数据并计算其平均值。表 2 为 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料弯曲强度的 4 组测试数据并计算其平均值。图 8 为填充不同质量分数 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料拉伸强度和弯曲强度。可知,随着 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数的提高,E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料拉伸强度和弯曲强度先增加后减小。当 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数为 10wt% 时,E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的拉伸强度达



(a) Microscope images of E-51-UF microcapsules



(b) SEM images of E-51-UF microcapsules

图 5 E-51-UF 微胶囊的表面形貌图像
Fig. 5 Surface images of E-51-UF microcapsules

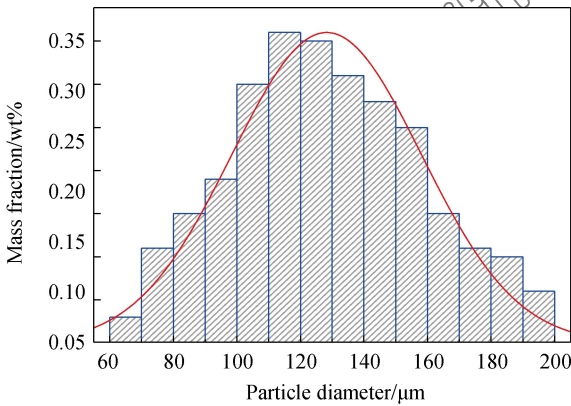


图 6 E-51-UF 微胶囊粒径分布

Fig. 6 Particle diameter distribution of E-51-UF microcapsules

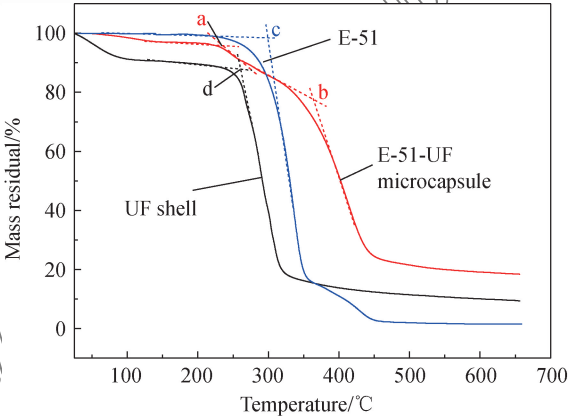


图 7 UF 壁材、E-51-UF 微胶囊和纯 E-51 的 TG 曲线
Fig. 7 TG curves of UF shell, E-51-UF microcapsules and pure E-51

到最大值, 为 31.17 MPa, 弯曲强度达到最大值, 为 66.77 MPa。这是由于 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数小于 10wt% 时, 少量的 E-51-UF@2-MI 微胶囊可以填补 E-51 基体中存在的较大空隙, 具有一定补强作用, 使 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊/E-51 复合材料的力学性能有所提高。当 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数高于 10wt% 时, 过多的 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊在 E-51 基体中分

散困难, 容易形成应力集中区域, 使 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料力学性能有所下降。

2.4 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 自修复性能

图 9 为纯环氧树脂材料和 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数为 10wt% 的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的断面形貌。由图 9(a) 可知, E-51-UF@2-MI 复合微胶囊在 E-51 基体中分布较

表 1 不同质量分数 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的拉伸强度测试数据

Table 1 Tensile strength test data of E-51-UF@2-MI microcapsules/E-51 composites filled with different mass fractions of E-51-UF@2-MI composite microcapsules

Mass fraction of microcapsules/wt%	Tensile strength/MPa				Mean strength/MPa	Standard deviation/MPa
5	26.93	28.94	28.85	28.65	28.34	0.95
10	28.36	31.02	33.99	31.30	31.17	2.30
15	25.59	24.26	25.35	25.01	25.05	0.58
20	24.73	23.54	24.24	24.27	24.20	0.49
25	22.09	22.70	24.58	23.44	23.20	1.07

表 2 不同质量分数 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的弯曲强度测试数据

Table 2 Bending strength test data of E-51-UF@2-MI microcapsules/E-51 composites filled with different mass fractions of E-51-UF@2-MI composite microcapsules

Mass fraction of microcapsules/wt%	Bending strength/MPa				Mean strength/MPa	Standard deviation/MPa
5	65.82	69.19	62.22	63.46	65.17	3.07
10	70.19	72.53	64.14	60.22	66.77	5.62
15	65.78	62.66	61.09	65.53	63.27	1.87
20	60.35	53.18	57.90	60.01	57.86	3.30
25	54.76	50.93	58.51	52.57	54.94	3.12

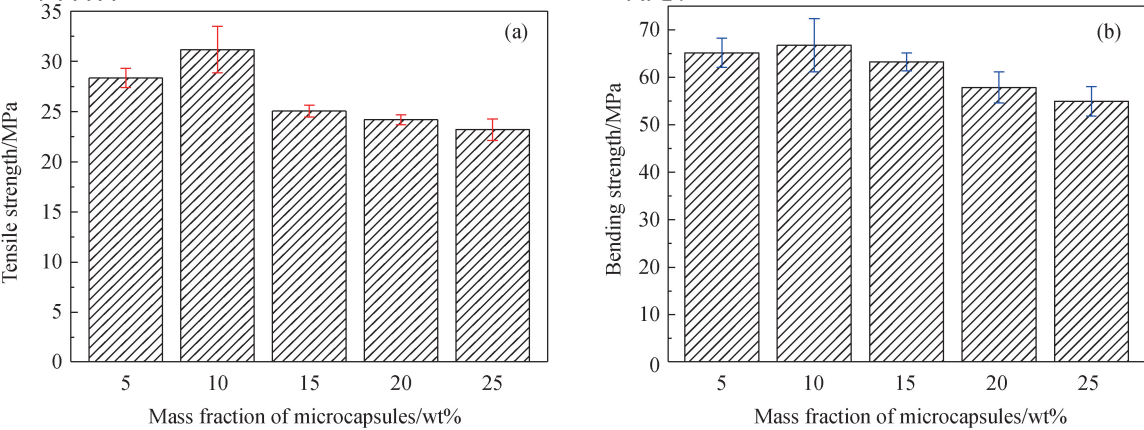


图 8 填充不同质量分数 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料拉伸强度和弯曲强度的柱形方差分析

Fig. 8 Column variance analysis of tensile strength and bending strength of E-51-UF@2-MI microcapsules/E-51 composites filled with different mass fractions of E-51-UF@2-MI composite microcapsules

均匀,同时证明 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料内部存在 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊。由图 9(b)可见,纯 E-51 材料的断裂面比较光滑平整,为典型的脆性材料断裂形貌。由图 9(c)可见,当裂纹修补后,在微胶囊附近出现“膜型”修复面,且 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊内部呈粗糙结构面,通过与纯 E-51 断面对比可知,E-51-UF@2-MI 微胶囊已经破裂且对裂纹处实现了修补。

图 10(a)为 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的 TDCB 自修复试样实物,其中,A 为初始试

样裂纹断口处,但并没有出现裂纹,B 为拉伸测试初始拉伸载荷时出现的裂纹,说明在该处断口已经形成裂纹,C 为试样断口裂纹被修补后,说明该断口处的裂纹已经完成修补。图 10(b)为 E-51-UF@2-MI 微胶囊质量分数为 10wt% 的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料实际修复的简易证明。可以看到,通过在修复后的条形修复试样末端悬挂砝码,说明试样经过自修复后能够承受载荷,间接证明 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的填充能够使 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料得到自修复。

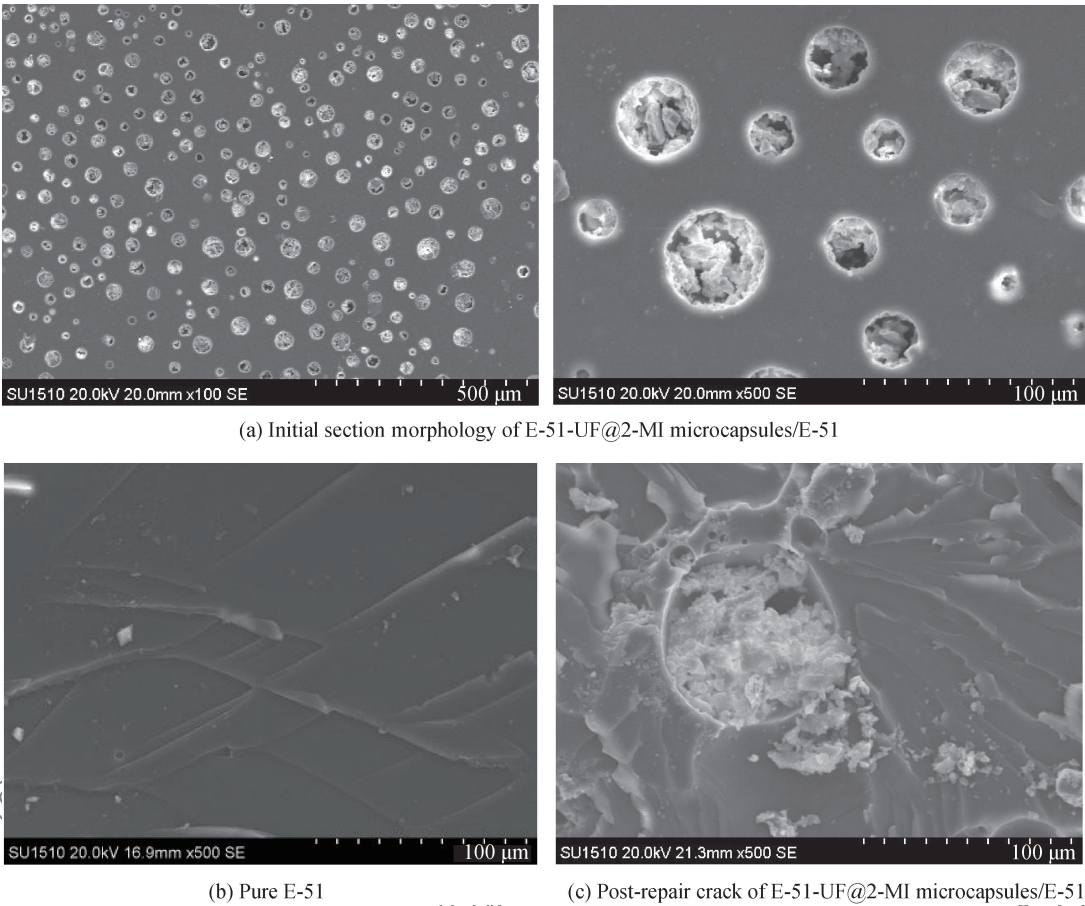


图 9 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料(E-51-UF@2-MI 微胶囊质量分数为 10wt%)的初始和修复后的断面形貌、纯 E-51 断面形貌
Fig.9 Initial sample section and post-repair crack morphologies of E-51-UF@2-MI microcapsules/E-51 composites (mass fraction of E-51-UF@2-MI microcapsules is 10wt%) and fracture surface morphology of pure E-51

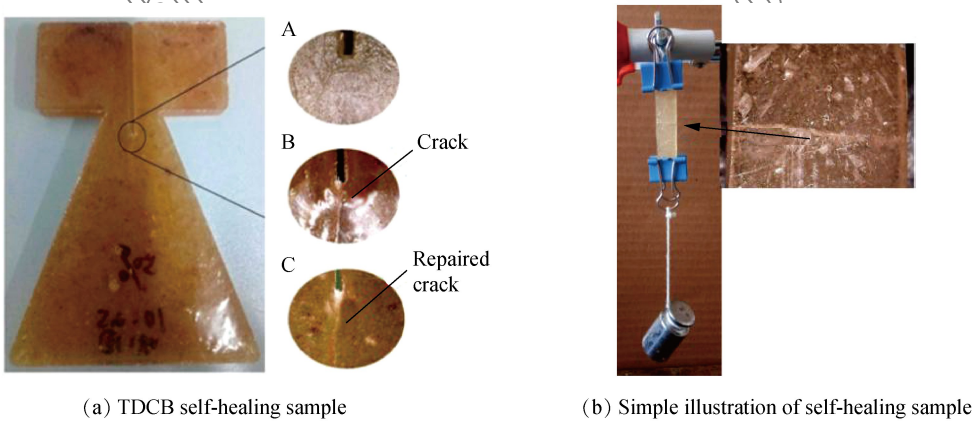


图 10 E-51-UF@2-MI 微胶/E-51 复合材料自修复试样实物
Fig. 10 Self-healing samples of E-51-UF@2-MI microcapsules/E-51 composites

图 11 为不同质量分数 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料 TDCB 试样两次测试的载荷-位移曲线。可知, 当自修复试样拉伸出现裂纹时, 其拉伸载荷直线下降,

因此, E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料为脆性材料。通过对比可知, E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料自修复前和自修复后曲线形状相似, 但拉伸位移相同时, 自修复后拉伸载荷相比自修复

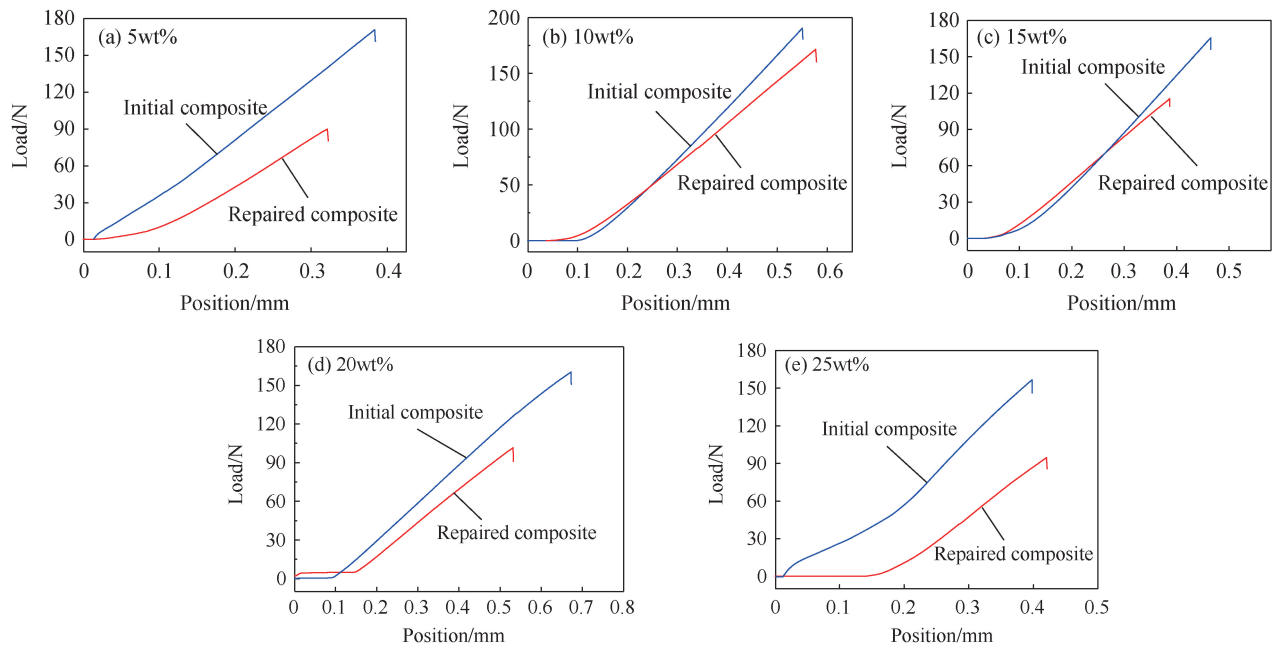


图 11 填充不同质量分数 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的载荷-位移曲线
Fig. 11 Load-displacement curves of E-51-UF@2-MI microcapsules/E-51 composites filled with different mass fractions of E-51-UF@2-MI composite microcapsules

前拉伸载荷仅下降较小数值,说明环氧树脂修复剂已经渗透到该裂纹处,并与固化剂 2-MI 发生交联固化,达到自修补裂纹的目的。

表 3 为不同质量分数 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的两次拉伸载荷变化及修复率,修复率 η 为自修复后的拉伸载荷 P_{C1} 与初始拉伸载荷 P_{C0} 之比。

表 3 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊/E-51 复合材料
修复率测试数据

Table 3 Self-healing ratios test datas of E-51-UF@2-MI composite microcapsules/E-51 composites

Mass fraction of microcapsule/wt%	P_{C0}/N	P_{C1}/N	$\eta/\%$
5	170.9	89.9	52.6
10	190.7	171.8	90.1
15	165.8	115.4	69.6
20	160.5	101.6	63.2
25	156.6	94.6	60.4

Notes: P_{C0} —Initial tensile load; P_{C1} —Tensile load; η —Repair rate.

图 12 为不同质量分数 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的修复率。可知,随着 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数的增加, E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料修复率先增大后减小。当 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数为 10wt% 时, E-51-UF@2-MI

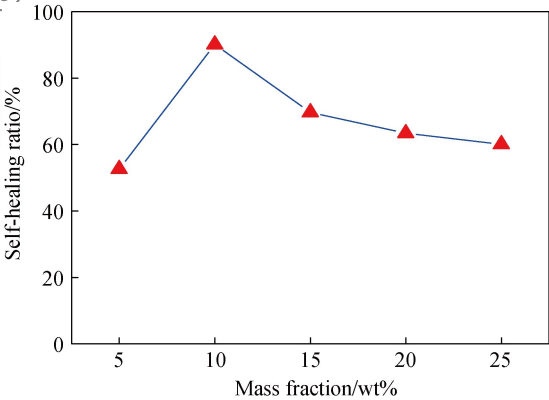


图 12 不同质量分数 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料的自修复率
Fig. 12 Self-healing ratios of E-51-UF@2-MI microcapsules/E-51 composites filled with different mass fractions of E-51-UF@2-MI composite microcapsules

复合微胶囊在 E-51 基体中分布均匀,修复剂固化完善度较高,使 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料修复率达到最大值,为 90.1%。当 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数为 5wt% 时, E-51-UF@2-MI 复合微胶囊中修复剂不足以填满整个断裂面,使 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料修复率减小。当 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数超过 10wt% 时,随着 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数进一步增加,起修补作用的 E-51-UF@2-MI

复合微胶囊数量达到稳定值,同时 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料修复率趋向稳定,为 60% 以上。

3 结 论

(1) 采用一步原位聚合法成功制备出脲醛树脂 (UF) 包覆环氧树脂 (E-51) 的微胶囊, E-51-UF 微胶囊具有完整的球形结构,平均粒径为 130 μm ;微胶囊化使环氧树脂修复剂耐热性能提高到 364 $^{\circ}\text{C}$,比纯 E-51 的 298 $^{\circ}\text{C}$ 提高了 66 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 将制备的 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊填充到 E-51 基体中,制备了具有自修复功能的 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料。通过拉伸强度和弯曲强度测试可知, E-51-UF@2-MI 复合微胶囊的填充可使 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料拉伸强度和弯曲强度先增大后减小。当 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数为 10wt% 时, E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料拉伸强度达到最大值,为 31.17 MPa,弯曲强度达到最大值,为 66.77 MPa。

(3) 将 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊填充到 E-51 基体中,使 E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料具有一定的自修复效果。当 E-51-UF@2-MI 复合微胶囊质量分数为 10wt% 以上时, E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料修复率稳定在 60% 以上,其中 E-51-UF@2-MI 微胶囊质量分数为 10wt% 时, E-51-UF@2-MI 微胶囊/E-51 复合材料修复率达到最佳,自修复率为 90.1%。

参考文献:

[1] 方征平,羊海棠,徐立华,等. 聚合物基复合材料自修复体系的构成与修复机制分析[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 335-336.
FANG Z P, YANG H T, XU L H, et al. Analysis on structure and healing mechanism of self-healing polymer composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3): 335-336 (in Chinese).

[2] 沈小军,孟令轩,付绍云. 石墨烯-多壁碳纳米管协同增强环氧树脂复合材料的低温力学性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 21-26.
SHEN X J, MENG L X, FU S Y. Cryogenic mechanical properties of epoxy composites synergistically reinforced by graphenemultiwalled carbon nanotubes [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 21-26 (in Chinese).

[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 composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794-797.

[5] 倪卓,杜学晓,王帅,等. 微胶囊对微胶囊/环氧树脂复合材料增韧作用[J]. 复合材料学报, 2011, 28(4): 63-69.
NI Z, DU X X, WANG S, et al. Effects of microcapsules on toughening properties for microcapsule/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(4): 63-69 (in Chinese).

[6] 蔡欣,潘明珠. 原位聚合法制备聚磷酸铵微胶囊及其应用的研究进展[J]. 高分子通报, 2016(1): 47-53.
CAI X, PAN M Z. Progress on preparation and application of microencapsulated ammonium polyphosphate by in-situ polymerization[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2016(1): 47-53 (in Chinese).

[7] 张冰清,王懿,万贤,等. 相分离法制备相变材料微胶囊[J]. 塑料, 2010, 39(1): 1-3.
ZHANG B Q, WANG Y, WAN X, et al. Preparation of microcapsules containing phase change material by phase separation process[J]. Plastics, 2010, 39(1): 1-3 (in Chinese).

[8] USUI T, OHYAMA Y. Capsule type curing agent and composition: Japan, 132931[P]. 2009.

[9] 袁立业. 乙二胺微胶囊的制备与表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
YUAN L Y. Preparation and characterization of microencapsulated ethylene diamine [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011 (in Chinese).

[10] 蔡秀兰,曲爱兰,符大天. 改性胺微胶囊固化剂制备工艺的优化与性能[J]. 功能高分子学报, 2014, 27(1): 41-46.
CAI X L, QU A L, FU D T. Optimization of preparation conditions and properties of microcapsule mold-curing agent of modified amine[J]. Journal of Functional Polymers, 2014, 27(1): 41-46 (in Chinese).

[11] YUAN Y C, RONG M Z, ZHANG M Q, et al. Self-healing of fatigue crack in epoxy materials with epoxy/mercaptan system[J]. Express Polymer Letters, 2010, 4(10): 47-59.

[12] YUAN Y C, RONG M Z, ZHANG M Q, et al. Study of factors related to performance improvement of self-healing epoxy based on dual encapsulated healant[J]. Polymer, 2009, 50(24): 5771-5781.

[13] 倪卓,曾茵茵,周方宇,等. 碳纳米管对有机相变储能材料的影响[J]. 深圳大学学报(理工版), 2016, 33(3): 241-247.
NI Z, ZENG Y Y, ZHOU F Y, et al. Effect of carbon nanotubes on organic phase change materials [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2016, 33(3): 241-247 (in Chinese).

[14] 郭玺,曹金珍,陈玉. 聚乙二醇改性相变微胶囊制备 MicroPCMs-WF/HDPE 复合材料物理力学性能[J]. 复合材料

- 学报, 2016, 33(12): 2725-2731.
- GUO X, CAO J Z, CHEN Y. Physical and mechanical properties of WF/HDPE composites filled with microencapsulated phase change materials (MicroPCMs) modified by polyethylene glycol[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(12): 2725-2731 (in Chinese).
- [15] CHEN F, MICHAEL W. Polyethylene/paraffin binary composites for phase change material energy storage in building: A morphology, thermal properties, and paraffin leakage study[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 137: 79-85.
- [16] 郭玺, 曹金珍, 王佳敏. 聚乙二醇改性相变微胶囊-木粉/高密度聚乙烯复合材料的制备与热性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(6): 1185-1190.
- GUO X, CAO J Z, WANG J M. Preparation and thermal properties of WF/HDPE composites filled with microcapsules modified by polyethylene glycol[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(6): 1185-1190 (in Chinese).
- [17] 詹建, 邹得球, 李承园, 等. 高温相变石蜡-脲醛树脂微胶囊的制备及表征[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(2): 284-290.
- ZHAN J, ZOU D Q, LI L Y, et al. Preparation and characterization of high temperature phase change paraffin microcapsules with urea-formaldehyde resin shell materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(2): 284-290 (in Chinese).
- [18] 任欢欢. 纳米 TiO₂ 复合相变微胶囊的热性能研究[D]. 西安: 西安工程大学, 2014.
- REN H H. A study on the thermal properties of nano composite phase change material microcapsules[D]. Xi'an: Xi'an Engineering University, 2014 (in Chinese).
- [19] 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.
- YUAN X H, CHEN Y Q, ZHANG Q, et al. Preparation and performance of self-healing epoxy resin matrix composites using microcapsules[J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 2017, 38(4): 461-465 (in Chinese).
- [20] 胡宏林. 环氧树脂微胶囊及其二元自修复材料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- HU H L. Preparation and performance of binary self-healing polymeric materials with epoxy containing microcapsules[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012 (in Chinese).
- [21] 倪卓, 张萍, 林燕玲, 等. 不饱和聚酯/微胶囊复合材料自修复性能[J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2010, 27(3): 260-266.
- NI Z, ZHANG P, LIN Y L, et al. Self-repairing behaviours of unsaturated polyester/microcapsule composites[J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2010, 27(3): 260-266 (in Chinese).
- [22] YIN T, RONG M Z, ZHANG M Q, 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(2): 201-212.
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第2部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040.2—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of tensile properties Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040.2—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2007 (in Chinese).
- [24] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 弯曲性能的测定: GB/T 9341—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of flexural properties: GB/T 9341—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [25] BROWNE N, SOTTO N R, WHITE S R. Fracture testing of a self-healing polymer composite[J]. *Experimental Mechanics*, 2002, 42(4): 372-379.