

Overview of Self-healing Materials

Shiyi GUO

Shanghai Electric Power Plant Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Shanghai 201600

Abstract

This paper introduces the general situation of self-repairing material at home and abroad, and compares the existing technology.

Key Words

Self-repairing Material, Polymer

DOI:10.18686/xdhg.v1i2.409

自修复材料概述

郭士义

上海电气电站环保工程有限公司, 上海 201600

摘要

本文介绍了现在自修复材料的国内外研究概况, 对现有的技术进行了介绍比较。

关键词

自修复材料; 高分子

1. 引言

近年来, 随着复合材料技术的不断发展, 微胶囊技术逐渐用于自修复材料的合成。自修复微胶囊指的是把基体中的修复剂作为芯材包裹起来的微胶囊。自修复微胶囊的主要修复机理为: 在相关的外力作用下(变温, 加压等), 微胶囊破裂, 释放出修复剂到裂纹面上, 并且与预先嵌入基体里面的催化剂发生聚合反应, 将裂纹粘合在一起, 从而达到修复的目的。

自修复复合材料指的是当复合材料的完整性遭到破坏(包括出现裂痕, 断裂等), 可以自动或者通过相关的外力作用而引发修复^[1]。它是依据仿生学的原理提出的^[2], 模拟了生物组织受损后的再生修复机理, 利用了粘结材料可以和相关的基体相发生聚合反应的机理, 对材料的受损部位进行自修复, 恢复或者保持材料的原本性能。自修复材料能够对材料的内部或者外部受损部位进行自修复, 能够保证材料的稳定性和安全性, 从而消除了相关的安全隐患, 这使得材料的使用寿命延长。因此, 自修复材料广泛应用在电子, 仿生, 军事, 航空航天等领域^[3]。

自修复材料按照其机理可以分为两大类, 第一类主要是通过加热等方式提供能量, 从而使材料发生结晶^[4]、产生交联^[5]或在表面成膜^[6]等作用实现自修复; 另外一类主要是在材料或基体内部分散或者复合一些功能性物质来实现的。这些功能性物质主要是装有修复剂或者催化剂的微胶囊。目前, 自修复材料的研究主要集中在如下几个方面:

(1) 陶瓷混凝土基自修复材料

在混凝土材料中掺入内含粘结剂的微胶囊、空心玻璃纤维或液芯光纤等, 当混凝土材料受损时, 受损部位的微胶囊、空心玻璃纤维或液芯光纤等破裂, 释放出粘结剂, 修复混凝土的受损部位, 使得混凝土裂缝愈合, 该技术被广泛应用在地基, 桥墩, 公路等建筑物中。

(2) 金属基自修复材料

由于金属基体特有的属性, 金属基自修复材料一般采用能量补给的方式进行相关的修复。郭义等^[7]仿照生物体损伤自愈的原理, 对金属基自修复复合材料的内部纤维开裂、折断损伤和分离的愈合进行了初步研究。也有通过互穿网络高分子膜络合在金属表面, 来实现水蒸气滴状冷凝^[6]。由于存在位阻效应, 这类高分子比较

容易铺展成片状。涂覆在金属表面时, 形成大分子层, 可以得到附加热阻小的超薄涂层。

(3) 混合磨损自修复材料

混合磨损自修复材料又称之为金属磨损自修复材料, 该材料是一种由羟基硅酸镁等多种矿物成分、催化剂和添加剂等构成的一种复杂组分超细粉体组合材料。它常用的组分粒度为 0.1 到 10 μm , 能够添加到不同类型的润滑油或者润滑脂中使用。通过以润滑油或者润滑脂为载体, 将自修复材料的超细粉体组合材料送入到摩擦工作面上。该自修复材料的保护层不仅可以补偿间隙, 恢复零件的原始形状, 也能起到降低摩擦, 减少噪音等作用, 此外, 它不与油发生化学反应, 不会改变油品的粘度和性质, 并且无毒。金属磨损自修复材料可以应用在汽车内燃发动机、压缩机、汽车机械变速箱、纺织品等领域, 并且有着比较好的修复作用, 有着广泛的应用前景^[3]。

(4) 聚合物基自修复材料

在周围的环境作用下, 聚合物在使用过程中, 不可避免地会出现局部损伤、裂痕或者微裂纹等, 导致材料的性能下降或者使该材料的功能丧失等, 因此, 聚合物基自修复材料的研究尤为重要, 也是当前研究的热点。

聚合物基自修复材料主要是通过埋植技术, 把装有相关的修复剂的空心纤维或微胶囊埋植在聚合物材料中, 当材料受到外力产生裂痕时, 装有相关的修复剂的空心纤维或微胶囊会破裂, 释放出相关的修复剂来修补裂纹。

目前材料自修复的方法主要有四个方面^[8]: (1) 利用分子间相互作用的修复机理进行修复; (2) 利用内置胶囊仿生自修复机理进行修复; (3) 利用液芯纤维自修复机理进行修复; (4) 利用热可逆交联反应修复机理进行修复; 目前广泛应用的方法主要为液芯纤维自修复法和内置胶囊仿生自修复法。

2. 利用分子间相互作用的修复机理进行修复

该机理主要是用热板焊接来修复热塑性聚合物裂纹时提出来的, 在该机理中, 润湿和扩散为这一修复过程中重要的两个参数, 因此, 修复温度需要超过材料的玻璃化转换温度 T_g 。

之后, EP Wang 等^[9]通过利用小分子醇来降低玻璃化转换温度 T_g , 使修复可以在较低的温度下实现。JRaghavan 等^[10]研究了线型的聚苯乙烯和交联的乙烯基树脂复合材料的修复过程, 发现临界应变在裂纹的界面退火后有着 1.7% 的回复, 这是因为线型的聚苯乙烯链的贯穿作用所产生的。因此, 我们可以得知, 热板焊接修复的机理主要是通过界面分子之间的非共价键的相互作用力 (分子间氢键或链缠结) 来实现的。由于这种基于分子间氢键或链缠结等地修复没有产生新的共价键, 并且需要大量的手工劳动, 正面临这淘汰的趋势。

3. 利用内置胶囊仿生自修复机理进行修复

该机理认为: 把内含有粘结剂的空心微胶囊埋植在材料中, 当材料在外力的作用下发生断裂或者开裂, 断裂或者开裂部位的微胶囊会破裂, 释放出粘结剂, 粘结剂接着流出并深入到裂纹中, 修复材料的裂纹。或者, 空心微胶囊中含有一种催化剂或者促进剂, 当材料做外力的作用下发生断裂或者开裂, 部分微胶囊破裂, 催化剂或者促进剂流出, 和材料基体内的化学物质发生聚合反应而使材料自动愈合。

White 等^[11]将 DCPD 作为芯材包裹在脲醛树脂制成的微胶囊里, 并且与 Grubbs 催化剂混合在一起, 然后分散在二亚乙基三胺固化的环氧树脂低聚物中, 在外力的作用下, 材料产生裂痕或者微裂痕, 脲醛树脂制成的微胶囊破裂, 释放出 DCPD。DCPD 由于毛细管虹吸作用进入到裂痕或者微裂痕中, 和 Grubbs 催化剂接触, 发生活性开环聚合反应 (ROMP), 如图 1 所示, 迅速生成高度交联的网络结构, 从而达到修复的目的。

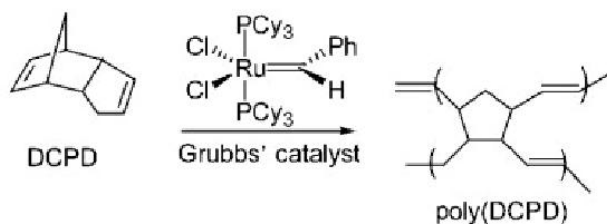


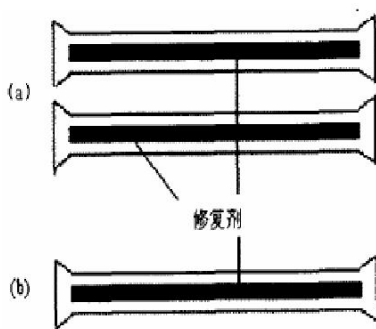
图 1 双环戊二烯的开环歧化聚合反应

这个体系是将微胶囊技术、埋植技术等结合在一起, 达到材料自修复的目的。该体系对微胶囊的要求比较高, 它需要满足如下条件^[12]: (1) 微胶囊的壁度应适中, 不仅要求能承受复合材料加工成型时带来的压力, 还要求能感受裂纹延伸时所带来的力; (2) 微胶囊硬度应适中, 能使裂纹穿过, 而不是绕着过去; (3) 体系中嵌入的微胶囊数量、体积、大小应合适, 这样才不会影响材料原有的性能。

4. 利用液芯纤维自修复机理进行修复

该机理主要是通过基体中埋置液芯纤维, 在外力的作用下, 出现了裂纹, 在裂纹扩散时释放出修复材料来修复裂纹。

Dry 等^[13]在环氧树脂复合材料中嵌入了空芯纤维, 修复剂可以为单组份或者是双组分的粘合剂。在动态载荷的作用下, 液芯纤维破裂, 释放出粘结剂于裂纹附近, 粘结剂发生固化, 从而修补了裂纹, 并且阻止了裂纹的进一步扩散。该机理图如图 2 所示。



(a) 双组分粘结剂 (b) 单组分粘结剂

图 2 空心玻璃纤维自愈合复合材料机理示意图

影响液芯纤维自修复的因数^[14]主要有以下几个方面: (1) 修复剂的粘结强度; (2) 纤维管的数目, 数目过少的话会导致修复不完全, 过多则会影响材料的一些性能; (3) 纤维管的性能和基体材料的性能是否相匹配。

5. 利用热可逆交联反应修复机理进行修复

近年来, 出现了一种只需要简单地热处理就能在材料需要的地方进行修补形成共价键的透明聚合物材料

^[15], 此外, 该材料能够多次对裂纹进行修补并且在修补过程中, 不需要添加额外的单体。

Chen 等^[16]通过马来酰亚胺多聚体和呋喃多聚体进行 Diels-Alder 环加成反应而形成一种大分子相连的网状结构。通过加热这种材料到 120℃ 到 150℃ 之间, 材料发生自修复, 修复裂纹后的材料强度和原材料强度一样。修复机理图如图 3 所示。

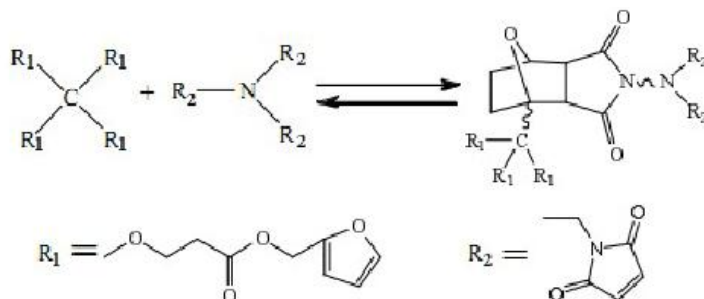


图 3 热可逆自修复法原理示意图

目前, 高分子自修复材料正在向智能材料迈进。最近, 美国研究人员研制出一种新材料, 它不仅能“感知”组织

材料中的损伤, 而且能修复它。研究人员构建了一种“自适应结构”, 通过模拟生物系统的能力, 用“形状-记忆”

高分子材料,并结合嵌入式光导纤维网络,研制出了这种新奇的自修复材料。该材料具备损伤探测传感和热刺激传递功能。它通过模拟人类骨骼的高等感知能力和增强修复功能,利用一束红外激光经光导纤维系统传播而使材料局部变热,从而激发和增强其修复机制。该材料系统可将样本的强韧度恢复到原来的 96%,这样的恢复比率是前所未有的。随着自修复技术的快速发展,各式各样的自修复材料必将在建筑、机械、电子、汽车、航天等领域广泛应用。我们在惊叹于自修复材料神奇的自修复功能的同时也应看到,这种提高材料的利用率、延长材料使用寿命的技术对于节约资源,实现可持续发展具有重大意义。

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] Jud K, Kausch H H, Williams J G. Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers〔J〕. Mater Sci, 1981, 16: 204.
- [3] 张丽,王瑞,王庆珠.智能自修复材料的应用综述〔J〕.山东纺织科技,2006(6):45-48.
- [4] 钟约先,袁朝龙,马庆贤.材料内部裂纹自修复中组织生长机制〔J〕.清华大学学报(自然科学版),2002,42(4):512-515.
- [5] Chen X.X., Dam M.A., Ono K., et al. A thermally remendable cross-linked polymeric material〔J〕. Science, 2002, 295(5560): 1698-1702.
- [6] 梁世强,徐靖中.在金属表面络合网格状高分子膜实现滴状冷凝的 MD 模拟研究〔J〕.中国科学院研究生院学报,2004,21(1):26-32.
- [7] Guo Y, Zhou B L. The study of and in metal matrix by the bionics self-repairing function of biology〔J〕. Material Science and Technology, 1997, 7(8): 353-358.
- [8] 晁小练,杨祖培,杜宗罡.自修复技术及自修复复合材料〔J〕.塑料科技,2006,34(1):55-62.
- [9] EP Wang, S Lee, J Harmon. A method of accomplishing low temperature self-healing of a kind of polymer〔J〕. Poly-mer Science: Part B, 1994, 32: 1217~1227.
- [10] J Raghavan, R P Wool. The molecular base self-healing of PS and its matrix resin〔J〕. Applied Polymer Science, 1999, 71: 775~785.
- [11] White S.R., Scottos N.R., Geubelle P.H., et al. Autonomic healing of polymer composites〔J〕. Nature, 2001, 409(6822): 794-797.
- [12] 杨艳娟.微胶囊自修复复合材料的断裂力学研究〔D〕.郑州:郑州大学,2007.
- [13] C Dry. The study of self-healing ability for glass micro-bead filling Epoxy resin composites〔J〕. Computer Structure, 1996, 35: 263~269.
- [14] 张兴才,容敏智,章明秋.自修复材料研究进展〔J〕.宇航材料工艺,2006,1:1-5.
- [15] X X Chen, M A Dam, K Ono et al. A kind of new composites be of self-healing ability〔J〕. Science, 2002, 295: 1698~1702.
- [16] Dry, Carolyn M. US Patent, 5803963〔P〕. 1998.