

三聚氰胺-甲醛树脂包裹环氧树脂微胶囊的制备及表征^{*}

袁彦超 容敏智 章明秋^{**}

(聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 中山大学材料科学研究所 广州 510275)

摘 要 针对环氧树脂基材料的自修复,选取四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯作为芯材,采用三聚氰胺-甲醛树脂为壁材,对其进行微胶囊化包裹.结果表明,制得的具有单囊结构的环氧树脂微胶囊,胶囊粒径较小(约6.7 μm)、囊壁较薄(约0.2 μm)、芯含量较高(83.2 wt%),囊壁内、外表面光滑致密,胶囊具有良好的密闭性和耐热性.在微胶囊化过程中,三聚氰胺-甲醛树脂的缩聚反应动力学起关键作用,芯材没有参与囊壁形成的交联反应.包裹后的芯材活性保持不变,胶囊被复合到材料过程中囊芯活性也保持不变.胶囊的强度较高,能承受与基体材料复合过程中的外力作用,且与基体材料间粘结良好,在裂纹形成过程中能够随基体同时开裂.

关键词 自修复, 环氧树脂, 三聚氰胺-甲醛, 微胶囊

近年来,微胶囊技术在复合材料自修复中的应用成为一个新的研究焦点^[1~5],其原理是把修复剂和(或)引发剂包裹于微胶囊内,然后将这些微胶囊作为储存修复剂(或)引发剂的载体复合到材料中;当基体材料中产生裂纹时,如胶囊壁材与基体材料的断裂特性相互匹配^[6]或胶囊的模量低于基体^[1],则裂纹能够穿过胶囊使之随基体同时裂开,释放出反应物质并在裂纹断面润湿、铺展,修复剂和引发剂接触后迅速聚合,从而阻止裂纹增长、修复裂纹.文献[1~4]报道了以金属钌配合物为催化剂在损伤区域引发双环戊二烯聚合形成高交联的聚合物网络,修复单体双环戊二烯存放于微胶囊中,催化剂固体颗粒直接分散于基体内,或用石蜡包裹、或接枝到胶囊表面后再分散到基体中.该方法存在的主要问题在于含双键单体不稳定、易自聚或流失,且其聚合后与环氧基体难以链接,以及所用催化剂易失活.另外,White等^[5]采用硅橡胶作为修复材料,通过相分离把聚二甲基硅氧烷分散到聚乙烯基酯基体内,引发剂二月桂酸二正丁基锡存于微胶囊内,促进剂加到基体中.这个方法的缺点在于硅橡胶修复效果差、基体的选材范围有限.

基于上面的分析,我们认为要提高自修复复合材料的修复能力,包裹修复剂的胶囊需满足以下基本要求.(1)芯材具有稳定的化学性能,在长期储存或较高温等苛刻条件下不会发生自聚反应;(2)芯材具有稳定的物理性能,凝固点较低,粘

度低、易流动,蒸汽压比较低,不易从胶囊内向外渗透和挥发;(3)芯材释放后表现出较高的反应活性,能够在常温下快速固化,用量相对比例范围较宽;(4)芯材聚合反应后与基体间存在化学作用或较强的物理作用,可以达到良好的粘接修复效果;(5)胶囊粒径可以根据不同需要来调节;(6)囊壁足够薄,保证胶囊即使在粒径很小时仍具有较高的芯含量;(7)囊壁具有良好的密闭性和耐热性;(8)机械强度足够高,能承受与基体材料复合过程中的外力作用;(9)囊壁材料和基体材料的力学性能相匹配,且胶囊与基体材料间粘结良好,保证裂纹形成过程中胶囊随基体同时开裂;(10)针对不同基体材料,采用不同的胶囊材料;(11)制备方法简单,能够批量生产.

根据上面分析,采用适当的环氧树脂作为修复剂胶囊芯材用于修复环氧树脂类材料,应可满足以上各种要求.环氧树脂微胶囊的制备已有文献报道^[7~13],近年国内梁国正课题组^[9,13]和我们课题组^[10,12]对此也进行了深入的研究.人们主要使用脲醛或其改性树脂作为壁材,通过原位聚合技术制备环氧树脂胶囊.采用三聚氰胺代替或部分代替尿素作为囊壁材料是制备微胶囊的常用办法,可以发挥其交联密度相对较大的优势,获得性能优于尿素-甲醛树脂的囊壁,但用此办法包裹环氧树脂的文献却鲜见报道.用脲醛树脂制备胶囊耗时长、过程较复杂,囊壁利用率不高.为使胶囊具有足够的机械强度和较高的芯含量,通常囊壁

^{*} 2007-08-27 收稿,2007-11-08 修稿.国家自然科学基金(基金号 50573093, U0634001)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail:

cesznq@mail.sysu.edu.cn

较厚(5 ~ 100 μm)、粒径较大(10 ~ 250 μm),且胶囊表面为多核结构、形状不规则。此外,脲醛树脂本身的耐热性有限。这些缺点往往会限制修复剂胶囊的使用范围(较大尺寸的胶囊不适宜在高纤维含量的复合材料中使用),或降低复合材料的性能(大尺寸的胶囊常导致复合材料本身的性能显著下降^[10,14])。为此,本文以三聚氰胺-甲醛树脂代替脲醛树脂,选取高活性、低粘度环氧树脂-四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯作为芯材进行微胶囊化,采用改进的原位聚合方法,简化合成条件,提高胶囊的性能,力图解决脲醛树脂作为壁材时存在的问题,并通过多种技术表征胶囊性能,考察上述设想的可行性。

1 实验部分

1.1 原材料

四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯(DTP),工业品,天津津东化工厂;双酚 A 型环氧树脂 EPON 828(壳牌),季戊四醇四(巯基丙酸酯)(PETMP),Fluka Chemie AG;甲醛(F),分析纯,含量 37 ~ 40%,广州化学试剂厂;三聚氰胺(M),分析纯,上海试剂一厂;三乙醇胺,分析纯,天津试剂一厂;柠檬酸,分析纯,广州化学试剂厂;正丁醇、碳酸钠,分析纯,广州化学试剂厂;二亚乙基三胺、苄基二甲胺(BDMA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;苯乙烯-马来酸酐交替共聚物,自制, $M_n = 8.9 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.3$ 。

1.2 微胶囊的制备

将 50 g 四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯加入到 250 mL 含 2% 苯乙烯-马来酸钠共聚物的中性水溶液中,混合物用均质机分散 10 min,滴入 2 滴正丁醇消除乳液中的气泡。把 12.5 g 三聚氰胺和 27.1 g 甲醛在 70 ~ 75℃、pH 值 9 ~ 10 条件下生成的预聚物倒入上述乳液中,调节体系的 pH 值至一定范围,然后 450 r/min 机械搅拌下、在选择温度反应一定时间。冷却后用 2% 的碳酸钠水溶液中和稀释,胶囊沉淀物经倾析、过滤、洗涤、真空干燥。

1.3 环氧树脂基复合材料的制备

称取 10 wt% (占复合材料总重)微胶囊在 40 ~ 50℃ 条件下均匀分散到 100 份 EPON 828 中,加入 12.5 份二亚乙基三胺快速混合、脱气后,倒入硅橡胶模具中常温下固化 24 h,40℃ 后固化 24 h。

1.4 微胶囊的表征

BRUKER EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法测定胶囊、囊壁(丙酮抽提)和氨基树脂,涂片法测定芯材,分辨率优于 0.2 cm^{-1} ,扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$;Malvern MasterSizer 2000 激光粒度仪测定胶囊的粒径及其分布;TA TG Q50 热重分析仪,升温速率 10 K/min,在氮气气氛测定,测试温度范围为 35 ~ 600℃;TA DSC Q10 示差扫描量热仪,以 5 K/min 测定胶囊和芯材的固-液转变,以 2 K/min 测定胶囊和芯材的固化反应历程,氮气气氛;FEI/OXFORD/HKL Quanta 400FEG 和 Philips XL30-FEG 扫描电子显微镜测定胶囊的形态和囊壁厚度;用 Orthoplan Pol (Leitz)光学显微镜观察胶囊的结构;Renishaw inVia (UK) 激光显微拉曼光谱仪测定囊芯活性,波长 785 nm,光谱分辨率 1 cm^{-1} 。

制备胶囊的产率是收集胶囊的质量与芯材、壁材原料总重的比值。

胶囊的长效性测定是将胶囊放在干燥器内,室温下,每间隔两个月测定其质量损失。

胶囊的热稳定性测定是将胶囊放在马福炉内测定其热稳定性(氮气保护),在一定温度下间隔一定时间测定其质量损失。

胶囊芯含量测定,胶囊经研磨后,用丙酮抽提 240 h。将囊壁干燥后与胶囊一起测定 N 元素含量(Vario EL CHNS 元素分析仪)。胶囊与囊壁 N 含量分别定义为 $W_{\text{N(G)}}$ 和 $W_{\text{N(I)}}$ 。由于 N 元素全部来自壁材三嗪环结构,且元素分析测试表明抽提不会改变囊壁结构,因此囊芯含量 W_{core} 为:

$$W_{\text{core}} = \left(1 - \frac{W_{\text{N(I)}}}{W_{\text{N(G)}}} \right) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 微胶囊制备的影响因素

研究表明,三聚氰胺与甲醛在 70℃ 左右、碱性条件下发生可逆亲核加成反应,生成 9 种类型水溶性羟甲基三聚氰胺预聚物(M-F 预聚物);预聚物在 50℃ 左右酸性条件下继续发生缩聚反应,通过—O—或—CH₂—桥键连接,分子量不断增大,经历预聚物—低聚物—高聚物的过程,水溶性也随之不断下降,最终形成不溶于水的 M-F 聚合物(PMF)交联结构^[15-17]。

当利用三聚氰胺与甲醛制备包裹环氧树脂的微胶囊时,反应过程与上述类似,不同之处在于反

应的场所主要位于环氧树脂液滴的表面.这是由于 M-F 预聚物与脲醛预聚物类似^[18],分子链上因含有亲油、亲水基团而具有一定的表面活性,倾向于聚集在油溶性芯材液滴表面^[19,20],导致油水相边界层 M-F 预聚物分子的浓度明显高于其在水相中的浓度,因此它们的缩聚反应速率较快,有利于形成凝胶结构,并进一步硬化成为胶囊壁.而留在水相中的少量 M-F 预聚物和低聚物分子会自发形成胶束,经过聚合形成纳米粒子副产物从水中析出(详见 2.2 节有关胶囊的形貌观察).由此可见,如何调节 M-F 树脂的缩聚反应动力学参数,如反应时间、反应温度、催化剂浓度和反应物浓度等,是控制胶囊性能的关键.

结果表明,反应时间太短(20 min),会造成 PMF 交联程度不足、囊壁强度较差,胶囊干燥后易发生变形、塌陷、芯材泄漏,从而互相粘连,失去使用价值(图 1a).反应时间达到 30 min 后,胶囊干燥后能够保持其球形规则结构、彼此间不粘接(图 1b).反应时间继续延长,胶囊的形态改变不大(图 1c,d),但会引起胶囊平均粒径、囊芯含量和产率的微小变化(表 1,样品 1-1、1-2),估计是因为较长的反应时间会增大 PMF 纳米粒子副产物的含量,从而在表观上使胶囊平均粒径减小、囊芯含量下降和产率增加.

在较低的反应温度下(40℃),缩聚反应较慢,同样导致胶囊出现变形、塌陷、芯材泄漏、粘连的现象(图 1e).反应温度在 50~70℃时,所得胶囊规整(图 1f~h).升高温度,会使胶囊平均粒径减小、囊芯含量下降和产率增加(表 1,样品 1-1、2-2、2-3),原因在于较高温度下,环氧树脂的粘度降低使其更易分散,乳液液滴变小,而且囊壁的聚合速率加快所致.

催化剂 H^+ 浓度太低(体系 pH 值高于 3.5),囊壁反应速度太慢,致使胶囊出现变形、泄漏出芯材而粘结的现象(图 1i).增加催化剂浓度(即降低体系 pH 值),有助于加快胶囊的形成,得到规整的胶囊(图 1j~l),同时使胶囊粒径减小、囊芯含量下降(表 1,样品 1-1、3-2、3-3).但另一方面,随 pH 值的降低,体系中空心(透明)胶囊数量越多.这些空心胶囊来源于体系中的微胶囊化气泡,pH 值越低、M-F 树脂的缩聚反应速率越快,越有利于空心胶囊的生成.由于空心胶囊在反应结束后会被除去,故产率有所降低(表 1,样品 1-1、3-2、3-3).

胶囊制备过程中,分布在芯材液滴表面上 M-F 预聚物的浓度(含量)随芯材含量、分散速率(乳液液滴大小)、乳化剂用量、乳化剂种类、芯材粘度等而变化.本文主要考察前三种因素对胶囊性能的影响.体系内不含芯材时,只得到 PMF 纳米粒子及其聚集体的混合物(大小约为 100 nm~2 μm ,见图 1m,表 1 样品 4-1),产率较低(36.9%).若芯材/壁材投料质量比较大,会致使囊壁太薄,出现胶囊变形、芯材泄漏、粘连的现象(图 1p).在一定范围内增加芯材用量(图 1n,o,表 1 样品 4-2、1-1),会使胶囊平均粒径增大、囊芯含量升高、产率增加.若提高分散速率、增加乳化剂含量,则会减小芯材液滴粒径、增加其表面积(图 1q~t,表 1 样品 5-1、5-2、1-1),导致胶囊粒径降低、囊芯含量下降,相应的产率增加可能是因为增大芯材液滴表面积提高了壁材树脂的利用率而造成.

综上所述,制备包裹环氧树脂微胶囊的最佳合成条件为反应时间 30~60 min、体系 pH 值~3.2、反应温度 50~70℃、芯材与壁材投料质量比 2:1~3:1,可通过改变分散速率、乳化剂含量来调节胶囊平均粒径.与以往采用脲醛树脂制备环氧树脂微胶囊的方法相比,本方法表现出明显的优势,即反应时间短、囊芯含量和反应收率较高.

2.2 微胶囊的性质、形态与反应活性

图 2 曲线 a 为 PMF 树脂的红外光谱,3390 cm^{-1} 处的吸收属于 N—H 和 O—H 伸缩振动峰,1565 cm^{-1} 处的吸收则属于 C=N 伸缩振动峰,814 cm^{-1} 处为三嗪环特征伸缩振动峰.DTP 的光谱(曲线 d)显示了 1737 cm^{-1} 处 C=O 伸缩振动峰和 905 cm^{-1} 处环氧环的特征振动峰.在微胶囊的光谱图(曲线 c)中,出现了 PMF 树脂和 DTP 的所有特征峰,证明 DTP 已被 PMF 树脂包裹.此外,经丙酮抽提后的囊壁的谱图(曲线 b)几乎与 PMF 树脂的谱图相同,没有发现芯材的特征峰,这表明在微胶囊化过程中,芯材没有参与囊壁形成的交联反应而构成囊壁的一部分.

由激光粒度仪分析给出本工作制得的微胶囊(样品 1-1)粒径分布在 2~20 μm 之间,平均粒径 6.7 μm (图 3).从图 4(a)的微胶囊扫描电镜照片可见,胶囊外观为规则球形结构,直径 5~10 μm ,表面光滑致密,有少许 PMF 纳米粒子及其聚集体粘在胶囊表面.实验表明这些纳米粒子直径介于 150~350 nm,且与反应条件无关(图 4b).图 4(c)是一个代表性胶囊的光学显微照片,通过调节焦

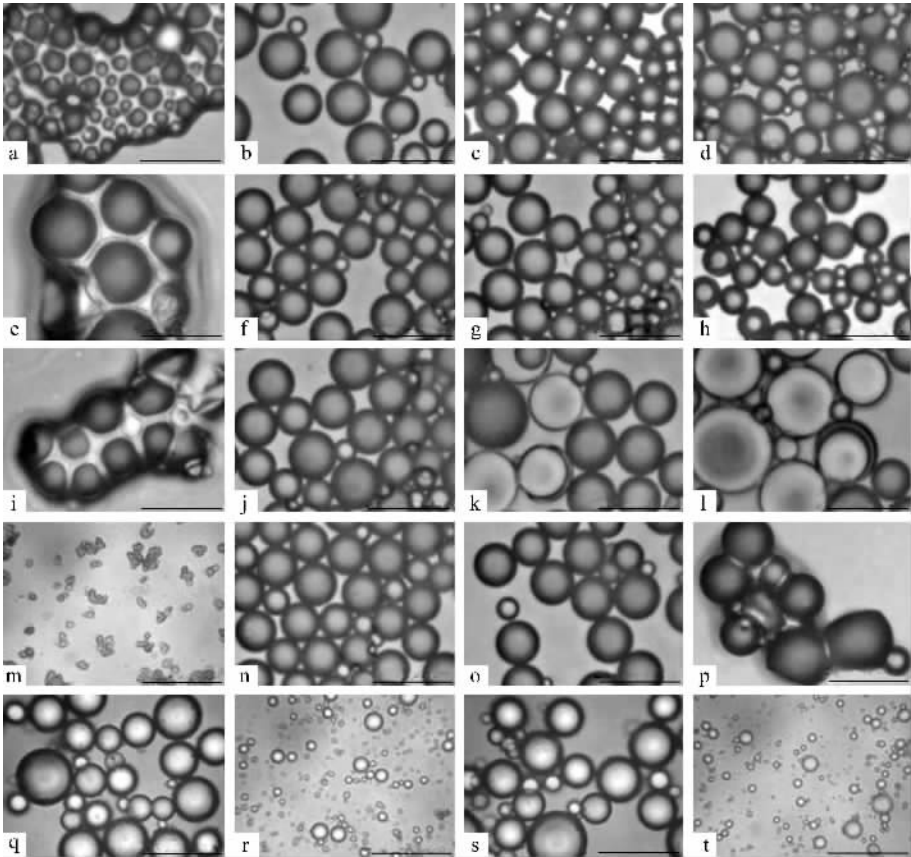
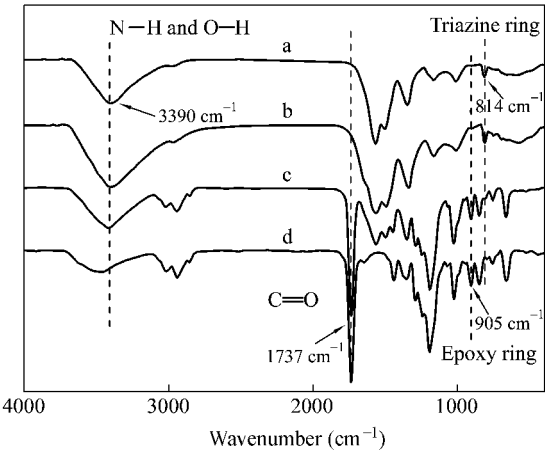


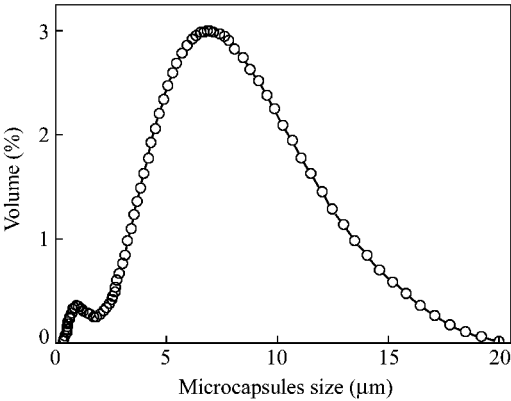
Fig. 1 Effect of reaction conditions on the appearance of the PMF walled microcapsules containing epoxy
(a ~ d) Effect of reaction time (other conditions are identical to those applied to sample 1-2) ; (a) 20 min ; (b) 30 min ; (c) 40 min and (d) 80 min ;
(e ~ h) Effect of reaction temperature ; (e) 40℃ for sample 2-1 ; (f) 50℃ for sample 1-1 ; (g) 60℃ for sample 2-2 and (h) 70℃ for sample 2-3.
(i ~ l) Effect of pH value ; (i) pH = 2.5 for sample 3-1, (j) pH = 2.9 for sample 3-2, (k) pH = 3.2 for sample 1-1 and (l) pH = 3.5 for sample 3-3.
(m ~ p) Effect of core/shell mass ratio ; (m) core/shell = 0 : 1 for sample 4-1 ; (n) core/shell = 2 : 1 for sample 4-2 ; (o) core/shell = 2.5 : 1 for sample 1-1 and (p) core/shell = 3 : 1 for sample 4-3 ; (q, r) Effect of emulsifier content. (q) emulsifier content = 2% for sample 1-1 and (r) emulsifier content = 5% for sample 5-1 ; (s, t) Effect of dispersion rate ; (s) dispersion rate = 18×10^3 r/min for sample 1-1 and (t) dispersion rate = 23×10^3 r/min for sample 5-2. The attached scale bars represent 10 μm in length.

Table 1 Typical PMF walled microcapsules containing epoxy prepared using different processing parameters

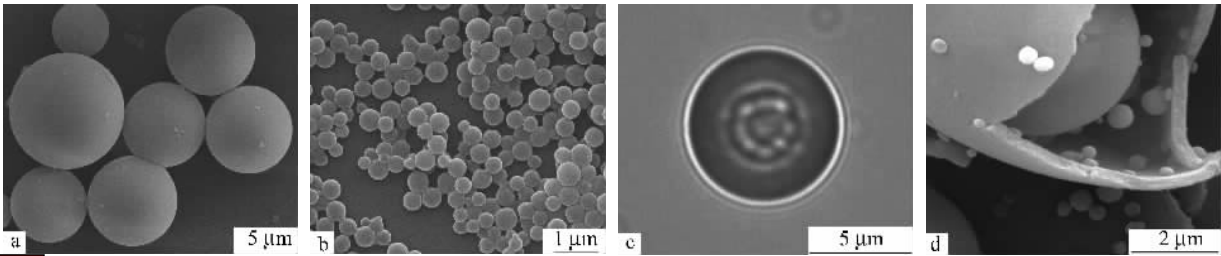
Sample ID	Reaction time (min)	Reaction temperature (℃)	System (pH)	Core/shell (mass ratio)	Emulsifier content (%)	Dispersion rate $\times 10^3$ (r/min)	Average diameter (μm)	Core content (%)	Yield (%)
1-1	40	50	3.2	3	2	18	6.7	83.2	88.3
1-2	80	50	3.2	3	2	18	6.5	82.1	91.5
2-1	40	40	3.2	3	2	18	—	—	—
2-2	40	60	3.2	3	2	18	5.6	81.4	92.0
2-3	40	70	3.2	3	2	18	4.5	76.1	94.8
3-1	40	50	3.5	3	2	18	—	—	—
3-2	40	50	2.9	3	2	18	5.3	80.6	85.7
3-3	40	50	2.5	3	2	18	4.7	78.5	82.4
4-1	40	50	3.2	0	2	18	1.1	0	36.9
4-2	40	50	3.2	2	2	18	6.4	76.6	82.3
4-3	40	50	3.2	4	2	—	—	—	—
5-1	40	50	3.2	3	5	18	2.3	63.5	90.6
5-2	40	50	3.2	3	2	23	2.5	67.6	89.5



2 FTIR spectra of (a) PMF, (b) wall shell of the microcapsules extracted with acetone, (c) PMF walled microcapsules (sample 1-1) and (d) DTP



3 Size and size distribution of PMF walled microcapsules containing DTP (sample 1-1)



4 SEM and optical microscopic images of (a) PMF walled microcapsules containing DTP (sample 1-1), (b) PMF nanoparticles (sample 4-1), (c) a typical PMF microcapsule and (d) wall shell section of broken microcapsules (that had been extracted with acetone)

有放热峰出现(曲线 c, 峰温 51.5℃, 反应热 124.7 J/g). 上述结果表明, 这些微胶囊能够承受较高的热过程, 囊芯经高温处理后仍保留活性, 这一优点是双环戊二烯微胶囊所不具备的. 至于用研磨碎的胶囊代替原料芯材 DTP 后, 峰温有所变化、反应热减少, 主要原因为(1)研磨时并非所有胶囊都能破裂, 释放出来的囊芯不能保证达到与固化剂的计量比; (2)囊壁和未被研磨破的胶囊对固化剂

距可以看到一条衍射环环绕胶囊. 根据光学理论, 只有在不同介质界面因折光指数不同才会出现衍射环, 由此可以断定芯材已被包裹, 且胶囊为单囊结构. 图 4(d) 为胶囊断面形貌, 由此可知壁厚约 230 nm, 囊壁内表面同样是光滑而致密, 与外表面形态相似. 囊壁厚度受反应条件的影响不大, 在 150 ~ 300 nm 范围内变化. 胶囊的囊壁较薄能够提供充足的内部空间用来储存芯材, 只有足够的芯材才能保证复合材料具有较高的修复效率. 囊壁光滑而致密的表面结构表明其形成速率快、交联度高, 以至于从水相析出的纳米粒子在与囊壁接触过程中来不及与囊壁进一步反应而形成类似脲醛树脂胶囊的多核结构^[9~11]. 以上分析说明, 因反应机理的差异使本方法在反应速度、囊壁利用率、减少纳米粒子的析出等方面均优于脲醛树脂胶囊.

为了解环氧树脂被包裹在 PMF 微胶囊中后是否保留反应活性, 我们进行了 DSC 测试. 从图 5 可见, 固化剂 PETMP 与促进剂 BDMA 的混合物(曲线 d)或原料芯材 DTP 与 PETMP 的混合物(曲线 e)在升温过程中没有反应发生, 而对于 DTP、PETMP、BDMA 的混合物, 却可检测到明显的放热反应(曲线 a, 峰温 56.4℃, 反应热 466.3 J/g). 当用研磨碎的微胶囊代替 DTP 时, 出现了相似的放热峰(曲线 b, 峰温 51.6℃, 反应热 177.4 J/g). 此外, 当将研磨碎的微胶囊在 200℃ 预热 10 h 后, 再来代替 DTP 与 PETMP 和 BDMA 混合, 混合物同样

保持惰性, 不参与固化反应.

2.3 微胶囊在环氧树脂基体中的破坏表征

产物微胶囊经历与环氧树脂共混制备复合材料加工过程(加热、机械搅拌、超声、真空脱气), 再经丙酮稀释后, 外观完整、规则(图 6a), 表明它们具有足够的机械强度承受复合材料的成型. 此外, 在环氧树脂基体固化之后(图 6b), 胶囊仍保持其形态的规则和完整性, 且破裂胶囊的囊壁与基体

之间具有良好的粘接,说明在裂纹穿过时胶囊能够随基体同时开裂.

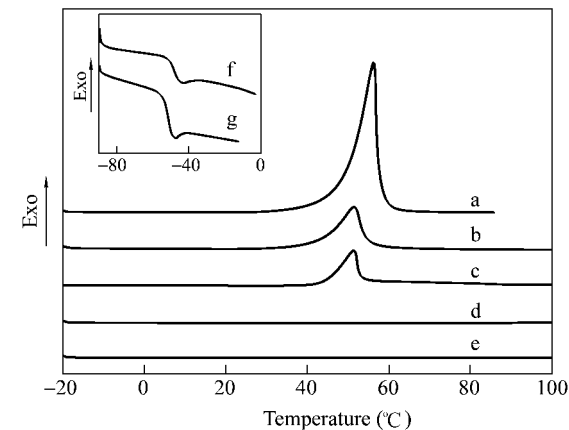


Fig. 5 DSC heating traces of (a) DTP/PETMP/BDMA = 10.9/8.7/1, (b) ground PMF walled microcapsules (sample 1-1)/PETMP/BDMA = 20/8.7/1, (c) ground PMF walled microcapsules (heated at 200°C for 10 h in advance)/PETMP/BDMA = 20/8.7/1, (d) PETMP/BDMA = 8.7/1, (e) DTP/PETMP = 10.9/8.7, (f) PMF walled microcapsules, and (g) DTP

The compositions are expressed in terms of mass ratios.

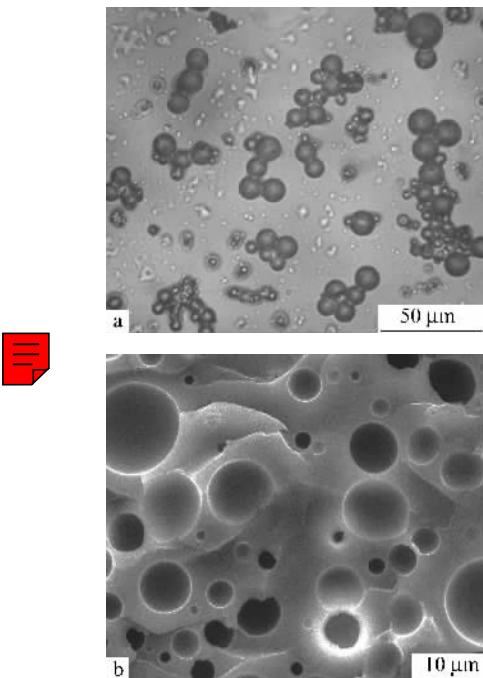


Fig. 6 Optical microscopic and SEM photos of (a) PMF walled microcapsules dispersed in epoxy diluted by acetone and (b) fracture surface of cured epoxy filled with PMF walled microcapsules, in which the DTP core was rinsed away by acetone prior to the observation.

图 7 为含有 10 wt% 胶囊的环氧树脂基复合材料断面的显微拉曼光谱测量结果. 曲线 a 为基体的拉曼谱, 1610 cm^{-1} 处为苯环 C=C 伸缩振动

峰, 915 cm^{-1} 处为环氧环的特征振动峰. 曲线 b 为原料芯材(以基体为背景)的拉曼谱, 1736 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动峰, 1656 cm^{-1} 处为 C=C 伸缩振动峰, 906 cm^{-1} 处为环氧环的特征振动峰. 以 1610 cm^{-1} 处苯环 C=C 振动峰为参比, 可以扣除掉基体环氧环(基体未完全固化)的干扰, 再以 1736 cm^{-1} 处 C=O 峰面积为内标, 芯材分子链上可能参加反应的活性基团 C=C 和环氧环与 C=O 的面积比为 $A_{\text{环氧环}}/A_{\text{C=C}}/A_{\text{C=O}} = 1.16/1.33/1.00$. 曲线 c 为从破裂胶囊中流出囊芯的拉曼谱, 与原料芯材的相似, 但由于液滴相对较小导致峰强度较低. 同样以 C=O 峰面积为参比, 分别对 C=C 和环氧环的峰进行积分, 得 $A_{\text{环氧环}}/A_{\text{C=C}}/A_{\text{C=O}} = 1.22/1.29/1.00$. 比值与原料芯材的十分接近, 说明(1)芯材被微胶囊化后活性保持不变;(2)微胶囊被复合到材料过程中囊芯活性保持不变. 从所附的显微镜照片中可以发现, 埋植在基体中的胶囊能够随基体同时开裂并释放出囊芯, 且囊芯能

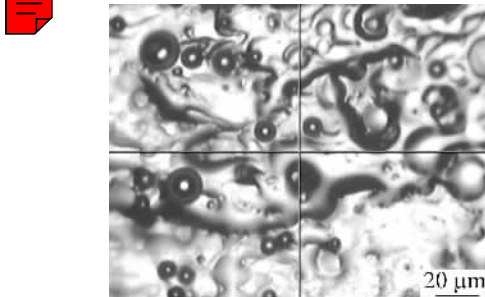
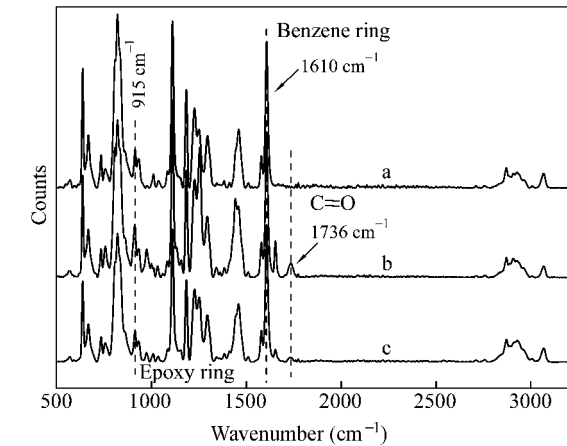


Fig. 7 Micro-Raman spectra of (a) cured epoxy; (b) a raw DTP drop on cured epoxy resin substrate and (c) the DTP flowing out from the broken PMF walled microcapsules embedded in cured epoxy. The accompanying microphoto shows the fractured surface of cured epoxy filled with PMF microcapsules. The center of the cross indicates the position where the spectrum (c) was collected.

够在材料断面上润湿、铺展,这有利于对复合材料裂纹的粘接和修复.

2.4 微胶囊的耐热性与储存稳定性

图 8 为 PMF 树脂、芯材和微胶囊的 TG 和 DTG 曲线. PMF 树脂的热裂解曲线(a、d)上有 3 个质量损失区间,(1)35~100℃,质量损失约 2%,最大失重速率峰位于 78.6℃,主要源自吸附水的蒸发;(2)100~270℃,质量损失约 10%,最大失重速率峰位于 169.3℃,主要由于树脂脱甲醛化反应所引起;(3)270~600℃,质量损失约 61%,最大失重速率峰位于 427.2℃,主要由树脂热降解引起^[21,22]. 相比之下,脲醛树脂在 240~350℃ 范围内已经严重降解^[10],说明 PMF 树脂的耐热性明显优于脲醛树脂,这与文献^[23]报道的结果一致. DTP (b、e)在低于 150℃ 时比较稳定,在高于 150℃ 时主要有两个裂解区间 150~300℃ 和 300~430℃,对应的最大失重速率峰分别位于 248.5 和 384.9℃,主要由 DTP 蒸发和(或)分解引起,详细的机理有待进一步深入研究. 微胶囊的热降解曲线(c、f)结合并体现了 PMF 树脂和芯材 DTP 的失重行为,约 100℃,少量失水;约 200℃,壁材脱甲醛化;约 250℃,囊芯蒸发和(或)分解,但明显高于原料芯材的失重温度,说明囊壁具有良好的密闭性,对囊芯起到一定保护作用;约 350℃,在 430℃ 附近没有发现囊壁的失重峰,因此可能是由于囊芯与囊壁间的热诱导反应,促进囊壁降解所引起. 从胶囊的耐热性角度考虑,PMF 树脂的耐热性优于脲醛树脂,因此更适合作为胶囊壁材.

图 9 考察了存放时间和温度对微胶囊稳定性的影响. 微胶囊在室温下于干燥器内放置两个月失重仅 0.53%,一年 0.68%. 通过显微镜观察,没有发现囊芯泄漏及胶囊形态有任何变化. 由于胶囊保存在干燥器内,且 DTP 的饱和蒸汽压又非常低,所以胶囊少量的质量损失主要由物理吸附水的蒸发引起. 升高环境温度,胶囊的质量损失增加. 温度越高、时间越长,质量损失也越大. 将胶囊在 200℃ 下受热 10 h,质量损失达 9.54%. 这说明胶囊不能长时间在高温下储存. 此外,图 5 曲线 g 显示 DTP 的固-液转变温度为 -50.9℃,而微胶囊的转变温度为 -47.8℃(图 5 曲线 f). 胶囊比芯材的转变温度高 ~3℃,说明囊壁延缓了囊芯的受热过程,间接体现了囊壁对囊芯的阻隔和保护作用.

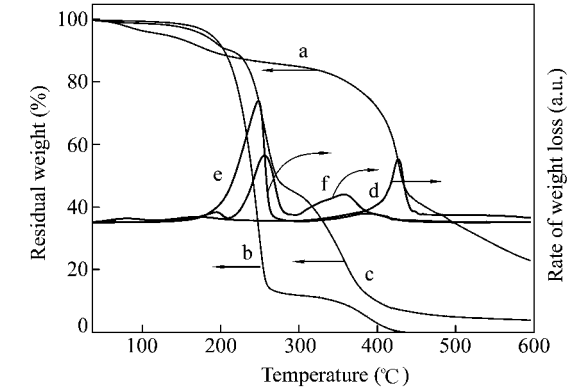


图 8 TG 和 DTG 曲线 of (a,d) PMF, (b,e) DTP, and (c, f) PMF walled microcapsules

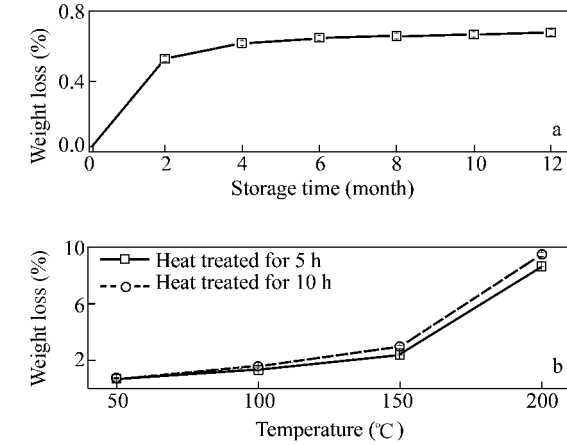


图 9 Effects of storage time and temperature on stability of PMF walled microcapsules

a) Mass loss of the microcapsules as a function of time at room temperature; b) Mass loss of the microcapsules as a function of temperatures at constant storage times

根据胶囊芯材的固-液转变温度、胶囊的热稳定性和复合材料的加工过程可以确定,本工作制备的微胶囊的适用温度范围是 -50~200℃. 通过改变芯材环氧树脂的种类和成份,将相应扩大胶囊的使用温度范围、提高自修复复合材料的功能性.

综上所述,采用三聚氰胺-甲醛树脂为壁材的环氧树脂微胶囊粒径较小、囊壁较薄、芯含量较高,具有良好的稳定性和使用性能,优于现有脲醛等树脂包裹环氧树脂微胶囊,有利于制备高效自修复型聚合物复合材料. 本工作提出的制备方法简便,适宜批量生产.

REFERENCES

1 White S R,Sottos N R,Geubelle P H,Moore J S,Kessler M R,Sriram S R,Brown E N,Viswanathan S. Nature,2001,409 794 ~ 797

2 White S R,Sottos N R,Geubelle P H,Moore J S,Sriram S R,Kessler M R,Brown E N. US patent,C08K,6858659 B2. 2005-02-22

3 Andrew S,Steve S,Bill O. US patent,C08K,7108914B2. 2006-09-19

4 Rule J D,Brown E N,Sottos N R,White S R,Moore J S. Adv Mater,2005,17 205 ~ 208

5 Cho S H,Andersson H M,White S R,Sottos N R,Braun P V. Adv Mater,2006,18 997 ~ 1000

6 Yang Lijuan(杨艳娟),Zhang Heng(张恒),Zhang Jun(张军),Wang Shuanghua(王双华),Duan Chengjin(段成金),He Yuejin(贺跃进) Materials Review(材料导报),2007,21 143 ~ 147

7 Ronald L H,Dale E W,Colin E D. US patent,C09J,4536524. 1985-08-20

8 Satosdhi M,Ikuzo U,Makoto K,Kunihiko N. EU patent,0543675. 1993-05-26

9 Yuan L,Liang G Z,Xie J Q,Li L,Guo J. Polymer,2006,47 5338 ~ 5349

10 Yin T,Rong M Z,Zhang M Q,Yang G C. Compos Sci Technol,2007,67 201 ~ 212

11 Cosco S,Ambroggi V,Musto P,Carfagna C. J Appl Polym Sci,2007,105 1400 ~ 1411

12 Xiao D S,Rong M Z,Zhang M Q. Polymer,2007,48 4765 ~ 4776

13 Xie Jianqiang(谢建强),Liang Guozheng(梁国正),Yuan Li(袁莉),Zhang Zengping(张增平). China Plastics Industry(塑料工业),2007,35 64 ~ 67

14 Rule J D,Sottos N R,White S R. Polymer,2007,48 3520 ~ 3529

15 Baucer D R. Prog Org Coat,1986,14 193 ~ 207

16 Kumar A,Katiyer V. Macromolecules,1990,23 3729 ~ 3736

17 Jones F N,Chu G B,Samaraweera U. Prog Org Coat,1994,24 189 ~ 205

18 Wang Yuntao(王允韬),Guo Huilin(郭慧林),Wang Jianping(王建平),Zhao Xiaopeng(赵晓鹏). Acta Polymer Sinica(高分子学报),2004,(2) : 268 ~ 272

19 Seitz M E. US patent,B01J,5204185. 1993-04-20

20 Dietrich K,Bonatz E,Nastke R,Herna H,Walter M,Teige W. Acta Polym,1990,41 91 ~ 95

21 Costa L,Gamino G. J Therm Anal,1988,34 423 ~ 431

22 Devallencourt C,Saiter J M,Fafet A,Ubrich E. Thermochim Acta,1995,259 143 ~ 151

23 Yuan L,Liang G Z,Xie J Q,He S B. Colloid Polym Sci,2007,285 781 ~ 791

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(MELAMINE-FORMALDEHYDE) WALLED MICROCAPSULES CONTAINING EPOXY

YUAN Yanchao, RONG Minzhi, ZHANG Mingqiu

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education,

Institute of Optical and Functional Composite Materials Institute,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Microcracks are easily generated inside polymers and polymer composites during their service in structural applications. Development and coalescence of microcracks would bring about catastrophic failure of the materials and then reduce their lifetimes. Therefore, early sensing, diagnosis and repair of microcracks become necessary for removing the latent perils. In this context, the materials possessing self-healing function are ideal for long-term operation. Attempts have been made to develop solutions in this filed, among which the route based on microcapsulation seems to be promising. Self-repairing polymer composites containing microencapsulated healing agent have attracted more and more research interests. The present article analyzed the existing problems and proposed the criteria for manufacturing qualified microencapsulated healing agent. Accordingly, microcapsules containing epoxy resin were successfully fabricated by *in situ* polymerization in an oil-in-water emulsion with poly-(melamine-formaldehyde) (PMF) as the shell material and high-activity low-viscosity diglycidyl tetrahydro-*o*-phthalate (DTP) as the core substance. The typical synthesis procedures are described below. About 50 g DTP was

added into 250 mL aqueous solution of 2% styrene-maleic sodium (SMS). The mixture was vigorously agitated by a homogenizer for 10 min at a selected rate and then two drops of 1-octanol were added to eliminate surface bubbles of the emulsion. The pre-condensate of 12.5 g melamine and 27.1 g formaldehyde was prepared at 70 ~ 75°C for 30 min, and the pH value of the solution was kept at about 9 ~ 10 by adding triethanolamine. Subsequently, the pre-condensate solution was added to the above emulsion with 450 r/min continuous mechanical stirring by a two-bladed stirring paddle while the pH value of the solution was adjusted by adding citric acid. Eventually, the reaction mixture was cooled down to room temperature. The resultant slurry was neutralized by 2% sodium carbonate solution, and then diluted with deionized water. The deposit of microcapsules was separated through a Buchner funnel and rinsed with deionized water and then vacuum dried. The synthesis method was improved by optimizing the processing parameters. The appropriate reaction time was about 30 ~ 60 min. Further extension of time had little influence on the products. The reaction temperature should be set at about 50 ~ 70°C. The pH value of about 3.2 was appropriate and had complex effect on the properties of the products. The appropriate core/shell mass ratio was about 2:1 ~ 3:1. The size and size distribution of microcapsules were mainly determined by the dispersion rate and the emulsifier content. Having been encapsulated, the core material DTP kept the same activity as its raw version. The microcapsules' shell wall was relatively thin (*ca.* 0.2 μm), which assured sufficient core content (83.2 wt%) even if the microcapsules were very small (*ca.* 6.7 μm). Moreover, the microcapsules were proved to be strong enough to survive handling during manufacturing self-healing composites. Having been pre-embedded in cured epoxy, the microcapsules had satisfied affinity to the matrix. They can be readily ruptured releasing DTP fluid as expected upon damaging of the composite, and activity of the released core material was the same as the raw material. Besides, the microcapsules had good sealing ability and high stability. They can be stored at room temperature for long time and could bear moderate or high temperatures applied for curing composites. The present work provided a new simple approach for mass-production of epoxy loaded microcapsules, which can be used to manufacture self-healing composites or other self-curing stuffs like single constituent epoxy adhesive and self-locking threaded fasteners.

Keywords Self-repairing, Epoxy resin, Poly(melamine-formaldehyde), Microcapsule