

· 专 论 ·

## 结构用自修复型高分子材料的制备\*

章明秋\*\* 容敏智

(中山大学 聚合物复合材料和功能材料教育部重点实验室 化学与化学工程学院 材料科学研究所 广州 510275)

**摘 要** 自修复型高分子材料属于智能材料的一类,仿照生物体损伤自愈合的功能,通过材料内部的自诊断和自响应机制,及时修复材料在成型加工或使用过程产生的微小裂纹,避免其进一步扩展.近年来本课题组对结构用自修复型高分子材料的强度恢复问题,综合利用高分子化学、高分子物理、材料力学等学科的理论和方法,设计、合成了一系列外植型和本征型自修复高分子材料,提出的自修复策略适用于典型热固性和热塑性高分子材料.此外,深入研究了相关的合成路线、配方优化、制备工艺、材料结构与性能、自修复的微观机制、使用稳定性等,为此类材料的实际应用提供依据.

**关键词** 自修复,微胶囊,热可逆性,光可逆性

高分子材料在其成型加工和使用过程中不可避免会产生局部损伤和微裂纹,进而引发宏观裂缝而发生破坏,影响相关产品的正常使用和缩短使用寿命,而往往这些微损伤在开始的时候难以发现,或者即使被发现也因产品形状等限制无法得到及时修复.因此,如果能够赋予高分子材料自修复功能,即可解决上述问题,显著提高产品的安全性,延长其使用寿命<sup>[1,2]</sup>.

事实上,自修复(或称自愈合)是生物体与生俱来的一种能力,动植物遭受微小损伤后,无需采取任何措施,即可自行愈合.断骨愈合和树木伤口愈合就是这种功能的典型例子.

自修复型高分子材料正是受到大自然的启发,模仿生物体损伤愈合,通过物质补给或能量补给机制,使材料的微损伤能够得以自动愈合<sup>[3,4]</sup>,从而消除隐患,现正成为材料科学与工程领域新兴前沿课题,近 5 年来发展迅速,在重要工程和尖端技术领域展现出巨大的发展前景和应用价值.自 2007 年起,每隔一年,已分别在荷兰、美国和英国举办过三届自修复材料学术国际会议,初步形成一个特色鲜明的研究方向.

至今为止面世的自修复型高分子材料种类繁多<sup>[5,6]</sup>,根据自修复机理和材料制备特点大致可分两大类:外植型和本征型自修复材料<sup>[7]</sup>.外植

型自修复高分子材料含有预先埋置的修复剂,通常修复剂装载在胶囊<sup>[8-10]</sup>、空心玻璃纤维等微容器中,当材料中产生微裂纹时,分布在裂纹扩展路径上的微容器也随之破裂,释放出液态修复剂,基于毛细原理迅速抵达裂纹处,通过化学或物理作用将断面重新接合起来.本征型自修复高分子材料不需要添加修复剂,在一定的外场刺激下,依靠大分子的断链-结合可逆反应能力,即可自行修复损伤;此外,这类材料由于不存在修复剂消耗的问题,因而较易进行损伤的多次修复.

本课题组这些年针对典型的结构用热固性和热塑性高分子材料,综合运用高分子材料科学的研究成果,系统探索了实现外植型自修复或本征型自修复的策略,制备了几种新型自修复高分子材料(图 1),综合性能良好,相关工作进展将在下面简要阐述.

### 1 基于双胶囊修复剂的外植型自修复材料

#### 1.1 环氧树脂/硫醇修复剂体系

环氧树脂是一种重要的热固性高分子材料,具有突出的机械和电学性能,优异的热稳定性和尺寸稳定性、耐腐蚀性,良好的成型性能等,广泛应用于表面涂装、结构胶黏剂、印刷电路板、电子

\* 高分子加工与流变学专题报道;2012-06-04 收稿,2012-07-04 修稿;国家自然科学基金(基金号 U0634001, 50903095, 20874117, 50573093 和 51073176)、教育部博士点基金(基金号 20090171110026)和广东省科技计划项目(项目号 2010B010800021)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: ceszmq@mail.sysu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12171

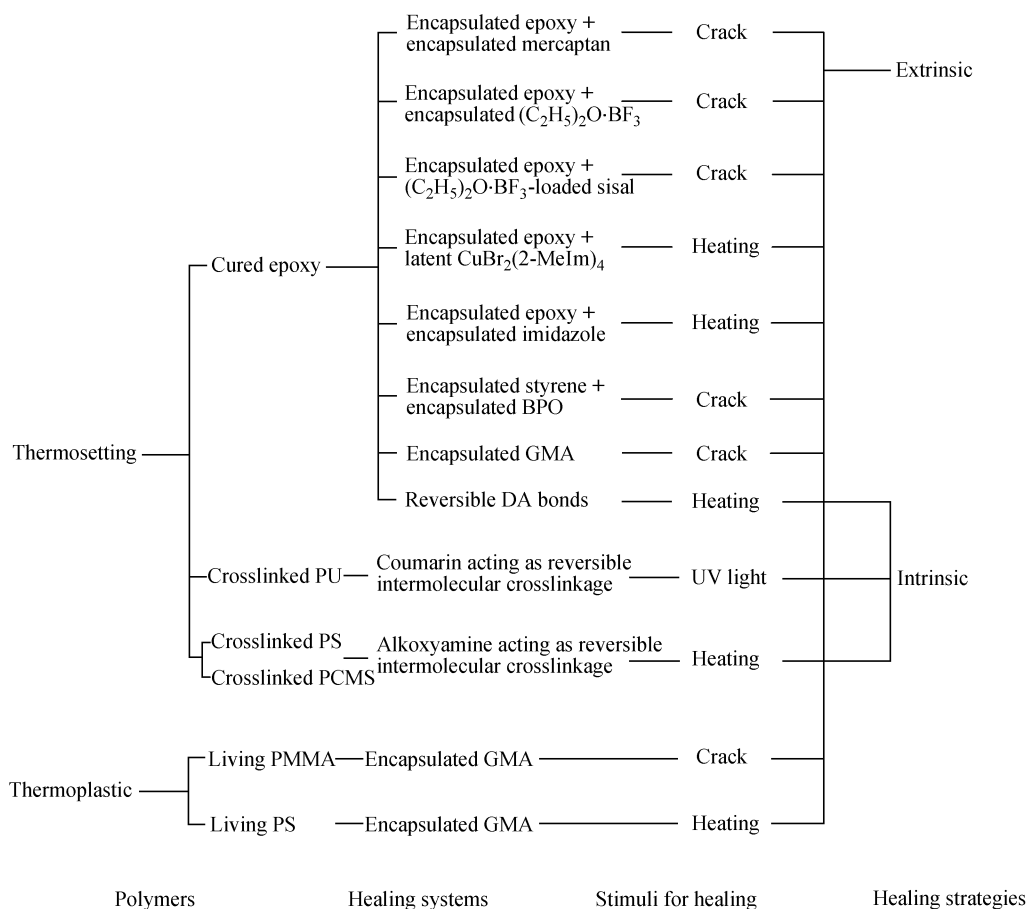


Fig. 1 Self-healing polymers developed by the authors' group ( $CuBr_2(2-MeIm)_4$ : complex of  $CuBr_2$  and 2-methylimidazole; BPO: benzoyl peroxide; GMA: glycidyl methacrylate; PU: polyurethane; PS: polystyrene; PCMS: poly(4-vinylbenzyl chloride); PMMA: poly(methyl methacrylate))

电气用绝缘器件、先进复合材料基体等领域。据此,我们首先选择环氧树脂作为目标自修复高分子材料进行研究,兼具学术和实际价值。

考虑到环氧树脂本身就是一种普适性黏合剂,采用环氧树脂预聚物作为可聚合型修复剂,分别与其固化剂经胶囊包裹,预埋入环氧树脂基体,应可制得修复效果良好的自修复材料<sup>[11]</sup>。一旦该材料因热、力疲劳或低速冲击而在内部产生微裂纹,附近的2种超细胶囊立刻破裂,囊内的修复剂和固化剂流入裂纹并混合,迅速发生交联反应而自动修补裂纹。

为了制备环氧树脂预聚物微胶囊,我们以三聚氰胺-甲醛树脂(PMF)代替传统的脲醛树脂,选取高活性、低黏度环氧树脂-四氢邻苯二甲酸缩水甘油酯(DTP)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,最终得到具有单囊结构的环氧树脂微胶囊<sup>[12]</sup>。胶囊粒径较小、囊壁较薄、芯含量较高,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,即使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,能承受与环氧树脂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。

与环氧树脂预聚物相比<sup>[13, 14]</sup>,其固化剂的微胶囊化十分困难<sup>[15]</sup>。一般的室温固化剂如胺类固化剂具有两亲性,即亲油亲水性,很难用普通的制备方法进行微胶囊化。由于我们希望裂纹自修复能在室温或低于室温进行,因此选择多硫醇作为与环氧树脂预聚物配对使用的固化剂。多硫醇属于高活性的加成聚合型环氧树脂固化剂,在叔胺等催化剂存在下,液态多硫醇可在常温或低温下快速固化环氧树脂。然而,正是由于多硫醇的高活性,它很容易与醛、酮、过氧化物、异氰酸酯、酸酐

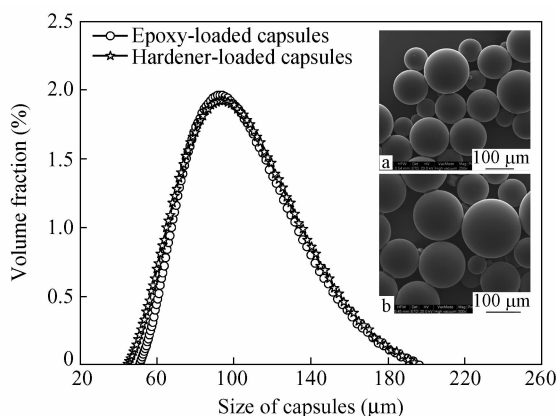


Fig. 2 Size distribution and SEM photos of (a) epoxy-loaded capsules and (b) hardener-loaded capsules

等反应,因此在微胶囊化过程中往往最终得到厚壁空心胶囊.我们通过优化类似于制备环氧树脂胶囊的原位聚合法制备液态多硫醇-季戊四醇四巯基丙酸酯(PETMP)胶囊<sup>[16]</sup>.结果表明,囊芯为反应性能保持良好的多硫醇液体,胶囊表面光滑、大小均匀、彼此间不发生粘结.最后,利用浸泡渗透法,使催化剂苄基二甲胺(BDMA)进入多硫醇胶囊,得到了固化剂胶囊<sup>[17]</sup>.

图2为上述2种胶囊的扫描电镜(SEM)照片和尺寸分布曲线,可见它们形貌和大小相近,加上其比重约为 $1.24 \sim 1.16 \text{ g/cm}^3$ ,这就保证了2种胶囊在环氧树脂基体中的均匀分散,亦即它们在材料中裂纹形成后容易同时破裂<sup>[18]</sup>,释放出环氧树脂预聚物和固化剂液体.

自修复型环氧树脂以双酚A型环氧树脂(EPON 828)为基材,二乙烯三胺(DETA)为固化剂,加入一定含量的环氧树脂胶囊和硫醇固化剂胶囊制得.根据锥形双悬臂梁(TDCB)方法,测试原来材料的断裂韧性 $K_{IC}^{\text{Virgin}}$ ,将断裂的试样合并,使断裂表面相互接触,在一定的温度下修复一段时间,继续测量修复后的断裂韧性 $K_{IC}^{\text{Healed}}$ ,即可计算得到修复效率 $\eta$ <sup>[19]</sup>:

$$\eta = \frac{K_{IC}^{\text{Healed}}}{K_{IC}^{\text{Virgin}}}$$

对第一次破坏后试样的断裂表面进行原位显微拉曼光谱分析(图3),可以清楚看到,在胺催化下环氧树脂预聚物确实能够如预想的那样与硫醇快速反应,大约50%的环氧基团在30 min内消耗完毕.这说明2种修复剂胶囊均及时释放出液态囊芯,而后者也能及时反应,这将有利于裂纹的修复.

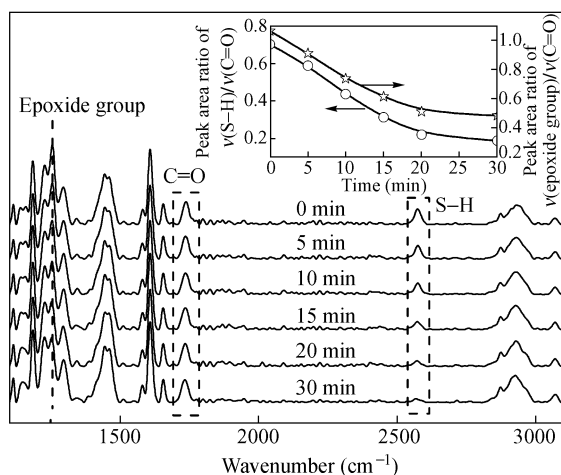


Fig. 3 *in situ* Confocal Raman microscopy observation of fractured surface of a self-healing epoxy specimen with 2.5 wt% epoxy-loaded capsules and 2.5 wt% hardener-loaded capsules, respectively

The inset summarizes time dependences of the characteristic Raman peak area ratios. Here three peaks are of interests: stretching modes of epoxide group at  $1256 \text{ cm}^{-1}$ , carbonyl group at  $1738 \text{ cm}^{-1}$  and hydrosulfide group at  $2573 \text{ cm}^{-1}$ . Since carbonyl originates from epoxy and mercaptan, and the reaction between epoxy and mercaptan cannot produce any carbonyl, the peak area of carbonyl group at  $1738 \text{ cm}^{-1}$  is able to serve as the reference for showing the variation in the peak areas of epoxide and hydrosulfide groups with time. This figure provides a live record of the curing reaction of the released healing agent in an authentic specimen.

图4展现了不同修复温度下得到的修复效率随时间变化的关系曲线,在 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 区间,修复速度较快,如当温度为 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ ,材料的修复效率在3 h内即达到 $82\% \sim 88\%$ ,并且在12 h后超过100%(注:DETA固化的EPON 828基体树脂断裂韧性为 $0.63 \text{ MPa m}^{1/2}$ ,而环氧树脂/硫醇修复剂固化物的断裂韧性为 $1.18 \text{ MPa m}^{1/2}$ ,因此在测试修复后TDCB试样的断裂韧性时,预制裂纹的扩展偏移修复部位,使测得的 $K_{IC}^{\text{Healed}}$ 高于 $K_{IC}^{\text{Virgin}}$ ,因而计算出来的修复效率大于100%).值得注意的是,虽然当温度降低时,自修复效率也有所下降,但即使在 $-10^\circ\text{C}$ ,经过36 h的修复,效率依然能保持在86%左右.这种低于室温的无需人工干预、高效自修复现象尚鲜见有文献报道.

高分子材料除了静态破坏外,当受到远低于材料强度极限的交变应力时也会发生疲劳破坏,这种破坏隐蔽性很强,带来的损失也更大,因此自修复体系必须能够抑制疲劳破坏的发生.为此,我

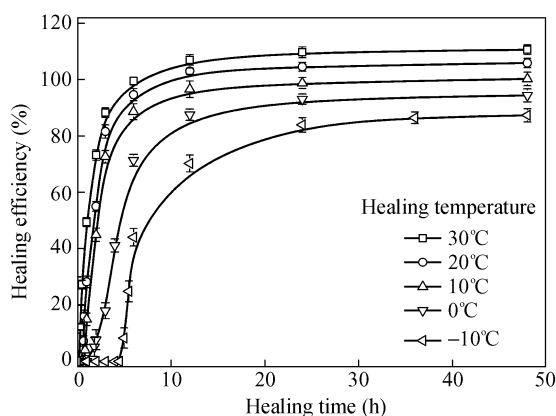


Fig. 4 Time dependence of healing efficiency at different temperatures

The self-healing epoxy composite contains 2.5 wt% epoxy-loaded capsules and 2.5 wt% hardener-loaded capsules, respectively.

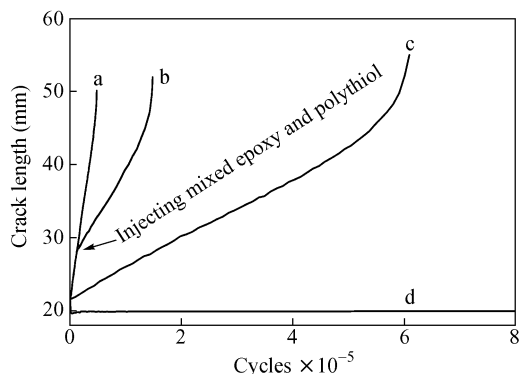


Fig. 5 Crack length versus fatigue cycle of (a) neat epoxy specimen, (b) manual infiltration specimen, (c) control specimen and (d) self-healing specimen<sup>[20]</sup>

The manual injection specimen was injected by the stoichiometric mixture of epoxy and polythiol excluding the amine catalyst in dynamic infiltration fashion<sup>[21]</sup>. The testing parameters are  $\Delta K_I = 0.504 \text{ MPa m}^{1/2}$ ,  $K_{\max} = 0.560 \text{ MPa m}^{1/2}$ ,  $K_{\min} = 0.056 \text{ MPa m}^{1/2}$ ,  $R = 0.1$  and  $f = 5 \text{ Hz}$ .

们对自修复型环氧树脂进行了相关表征<sup>[20, 21]</sup>.

由于交变应力施加在 TDCB 试样上的时候,因挤压由破裂微胶囊释放出来的液态修复剂而形成的流体力学动压力,会阻碍疲劳裂纹前沿的扩展,这部分贡献与修复剂固化黏合裂纹的作用无关,必须在疲劳测试过程中,通过在纯环氧树脂 TDCB 试样裂纹扩展平面上人工注射修复剂等当量混合物(即环氧树脂预聚物/多硫醇 = 1.2:1, 该比例与自修复型环氧树脂中所含修复剂的比例一致),并测量其裂纹扩展行为加以区分.如图 5

所示,交变应力场下纯环氧树脂的裂纹扩展速度很快( $1.8 \times 10^{-3} \text{ mm/cycle}$ ),疲劳寿命短,当修复剂等当量混合物注入后,裂纹扩展速度降至  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mm/cycle}$ ,疲劳寿命提高约 207% (见图 5 中的曲线 a 和 b).由于该液态混合物中不含胺催化剂,环氧树脂预聚物的固化很难进行,因此上述结果完全由于液态修复剂的流体力学动压力效应所致.对于预埋有 10 wt% 环氧树脂预聚物胶囊和 10 wt% 多硫醇胶囊(内中不含叔胺催化剂)的参比环氧树脂,裂纹扩展速度进一步下降为  $1.3 \times 10^{-4} \text{ mm/cycle}$ ,疲劳寿命提高了 1161% (见图 5 中的曲线 c),说明微胶囊的增韧效应<sup>[22]</sup>和流体力学动压力屏蔽裂纹效应同时生效,前者的作用更为显著.对于自修复型环氧树脂材料,由于胶囊释放出的修复剂能够迅速固化,在裂纹扩展处形成楔形物并牢固粘结断裂面,疲劳裂纹扩展被迫终止,相应的疲劳寿命为无限长(见图 5 中的曲线 d).

为了进一步检验环氧树脂/硫醇修复剂体系能否适用于纤维增强复合材料的损伤自修复,我们制备了玻璃纤维布/环氧树脂复合材料层板,基体树脂中预先掺混了上述 2 种修复剂胶囊,分别用落锤冲击后压缩和超声 T-扫描实验监测自修复效果<sup>[23]</sup>.结果表明,当复合材料层板受到能量为 1.5 J 的冲击后,损伤面积逐渐减少至完全消失,在此过程中不需要施加任何压力和热处理,显然冲击损伤区域充满了修复剂,并且修复剂能够发生聚合.定量计算损伤面积减少率发现,冲击 30 min 后,损伤面积减少了 18%,6 h 后超过 85%,12 h 后基本痊愈.如在对比试样中仅预埋入环氧树脂胶囊(或仅预埋入硫醇胶囊),相同测试条件下,复合材料层板的损伤面积不随时间变小,由此证实了修复剂胶囊的作用.此外,冲击后压缩(CAI)强度的恢复也从另一个角度说明了复合材料层板的自修复功能奏效.

针对先进复合材料制备需要较高成型加工温度及其实际工作环境常处于较高温度的现实,自修复体系应具有较高的耐热性,即在较高温度下仍保持原有的反应活性.然而,含有上述 DTP/PETMP/BDMA 双微胶囊的环氧树脂复合材料热稳定性不高.例如,材料在 150℃ 放置 12 h 后,其室温自修复效率从 104% 降至 35%.

相对而言,PETMP 的热稳定性高于 DTP 和 BDMA,据此我们采用较高热稳定性的环氧树脂

预聚物(双酚 A 型环氧树脂, EPON 828)和叔胺催化剂(三(二甲氨基甲基)苯酚, DMP-30)分别取代 DTP 和 BDMA 应可解决这个问题. 静态断裂力学和动态疲劳测试分析发现, 含有新修复剂微胶囊的环氧树脂复合材料耐热性显著提高, 只要该复合材料固化温度或长期工作温度低于  $200^{\circ}\text{C}$ , 其室温自修复性能保持不变<sup>[24]</sup>. 即使环境温度高达  $250^{\circ}\text{C}$ , 修复效率仍有  $72\% \sim 86\%$ .

## 1.2 环氧树脂/三氟化硼乙醚络合物修复剂体系

1.1 节有关疲劳裂纹的讨论显示了修复剂聚合动力学的重要性, 高分子材料在疲劳应力或低速冲击的作用下, 亚微米量级的微裂纹 ( $0.009 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ) 快速形成并相互联结构成宏观尺度损伤, 因此要求自修复能够尽快进行, 抑制微裂纹的扩展.

对于能在室温或低于室温发挥效用的环氧树脂基修复剂体系, 可采用含硼化合物等低温快速固化剂进一步提高其固化速率, 在这当中, 我们选择三氟化硼乙醚络合物 ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ) 进行尝试. 在  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  催化下, 环氧树脂的固化反应速度很快, 放出大量的反应热<sup>[25]</sup>, 因而十分适合在低温环境工作. 此外, 这种固化反应机理属于阳离子链式聚合,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  起催化剂作用, 用量少 ( $1 \text{ wt}\% \sim 5 \text{ wt}\%$ ), 只要环氧树脂预聚物与  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  在某处接触, 固化反应就可自动扩散, 从而保证微裂纹自愈合时所需要的高扩散速率和聚合速率, 与上述环氧树脂/硫醇体系的加成聚合反应不同, 无需严格遵循环氧树脂/固化剂的等当量关系, 这给自修复材料的加工带来很大的便利, 即环氧树脂/修复剂胶囊和相应的固化剂胶囊不再要求一定均匀混合.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  极性大, 吸水性强, 活性高<sup>[25, 26]</sup>, 直接包裹比较困难, 因此我们设计先制备中空胶囊, 然后通过渗透方式对它进行间接包裹<sup>[27]</sup>. 在此基础上, 将环氧树脂预聚物胶囊<sup>[28]</sup>和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  胶囊混入环氧树脂基体制成自修复型材料, 通过 Jones 等建议的缺口悬臂梁冲击试验评价其自修复性能<sup>[29]</sup>, 即先在  $20^{\circ}\text{C}$  下冲断试样, 获得原始试样的冲击强度, 然后将断开的试样拼接起来, 在  $20^{\circ}\text{C}$  下修复一段时间, 修复后的试样经受第二次冲击试验, 得到修复式样的冲击强度, 前后 2 次冲击试验所得冲击强度之比为修复效率.

图 6 给出了修复效率与环氧树脂预聚物胶囊和  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  胶囊含量的关系, 从中可见该修

复剂体系确实能够提供自修复效应(参比试验表明材料中如果只含有一种胶囊, 无修复效果)<sup>[30]</sup>. 对于固定的  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  胶囊含量, 材料修复效率随着环氧树脂预聚物胶囊含量的增加而提高,  $5 \text{ wt}\%$  后趋于平衡, 达到最大修复效率  $88\%$  (图 6(a)). 环氧树脂预聚物胶囊含量较低时, 其释放出来的环氧树脂预聚物不足以覆盖整个断面, 故而修复效率不高. 同样, 当环氧树脂预聚物胶囊含量恒定时, 材料修复效率也随  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  胶囊含量的增加而提高, 并且只要环氧树脂预聚物胶囊含量高于  $5 \text{ wt}\%$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  胶囊含量高于  $1 \text{ wt}\%$ , 修复效率均为  $88\%$  (图 6(b)). 然而, 对于环氧树脂预聚物胶囊含量仅为  $2.5 \text{ wt}\%$  的试样, 在整个  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  胶囊含量区间, 修复效率最高仅达约  $30\%$ .

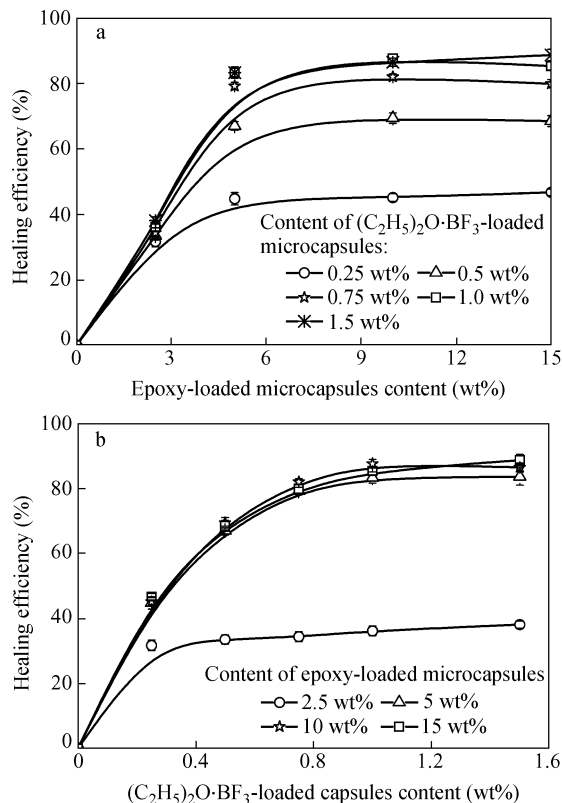


Fig. 6 Dependence of healing efficiency of the self-healing epoxy composites on content of the healing agent<sup>[30]</sup>  
Epoxy-loaded microcapsules: core content =  $70 \text{ wt}\%$ , average diameter =  $30 \mu\text{m}$ .  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ -loaded microcapsules: core content =  $20 \text{ wt}\%$ , average diameter =  $10 \mu\text{m}$ . Healing of the fractured specimens was conducted at  $20^{\circ}\text{C}$  for 2 h.

图 6 反映了  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  胶囊含量的重要性, 试样修复效率在低  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  胶囊含量范围随之增加而增加, 而在  $1 \text{ wt}\%$  以上时就与

$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$  胶囊含量无关. 假定环氧树脂预聚物胶囊和  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$  胶囊均匀分布在环氧树脂基体中, 并且所有处于试样冲击断面上的微胶囊都能破裂, 我们可以估算出相应释放出来的  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$  / 环氧树脂重量比<sup>[30]</sup>. 结果表明, 对于低环氧树脂预聚物胶囊含量 (即 2.5 wt%) 的情形, 如  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$  胶囊含量为 0.25 wt% ~ 1.5 wt%, 释放出来的液态修复剂中  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$  / 环氧树脂重量比为 2.9 wt% ~ 17.1 wt%, 符合前述的 1 wt% ~ 5 wt% 的要求, 这说明图 6 (b) 中环氧树脂预聚物胶囊含量为 2.5 wt% 试样的低修复效率应源于环氧树脂预聚物不足. 另一方面, 0.25 wt% 的  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$  胶囊含量显然过低, 对于含有 10 wt% ~ 20 wt% 环氧树脂预聚物胶囊试样, 相应的  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$  / 环氧树脂重量比只有 0.4 wt% ~ 0.7 wt%, 低于 1 wt% 的最低要求, 不足以引发其中修复剂的固化, 所以试样的修复效率较低.

微胶囊化液态修复剂的引入可能会影响基体材料的力学性能, 为此图 7 给出了环氧树脂材料拉伸和弯曲性能随  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$  胶囊含量的变化关系, 其中环氧树脂预聚物胶囊含量固定为 5 wt% (选定该值的原因是图 6 的结果表明这是获得高修复效率的临界值). 与在环氧树脂中加入单一品种胶囊相似, 这 2 种胶囊并未显著导致材料静态力学性能的变化. 然而, 材料冲击性能会随着微胶囊的加入而下降, 这种脆化现象在含量不高时较为明显, 当如含有 5 wt% 环氧树脂预聚物胶囊和 1 wt%  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$  胶囊的环氧树脂材料, 其冲击强度约为未填充环氧树脂的 81%, 当胶囊含量进一步提高, 材料冲击强度的下降趋缓. 总的来说, 只要修复剂胶囊含量控制在较低范围内, 其对材料力学性能的综合影响不大.

除了上述体系之外, 我们还研发了含苯乙烯单体/过氧化苯甲酰双胶囊修复剂环氧树脂复合材料<sup>[31]</sup>, 将自由基聚合引入自修复, 有关工作正在深入进行中.

## 2 基于单胶囊修复剂的外植型自修复材料

### 2.1 环氧树脂/咪唑修复剂体系

如前所述, 为了充分发挥环氧树脂基体的优异性能, 先进复合材料应采用高温固化剂进行固化, 其中预埋的修复剂也相应需要具备较高的耐

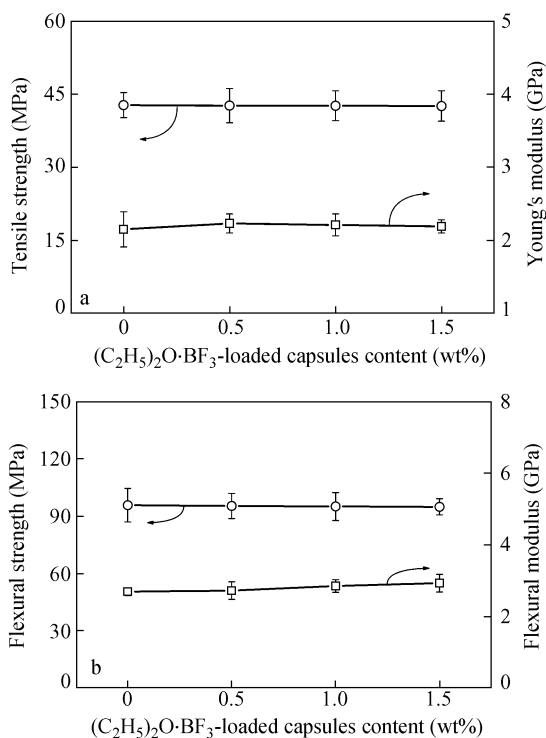


Fig. 7 Influence of content of  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ -loaded capsules on (a) tensile and (b) flexural properties of the self-healing epoxy composites containing 5 wt% epoxy-loaded capsules<sup>[28]</sup>

Epoxy-loaded microcapsules: core content = 70 wt%, average diameter = 30  $\mu\text{m}$ .  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ -loaded microcapsules: core content = 20 wt%, average diameter = 10  $\mu\text{m}$

热性. 除了发展耐热性双胶囊修复剂外, 我们还设计了一种双组分单胶囊型自修复体系. 该体系由胶囊化环氧树脂预聚物和咪唑类潜伏固化剂 (溴化铜与 2-甲基咪唑的络合物,  $CuBr_2(2-MeIm)_4$ ) 构成.  $CuBr_2(2-MeIm)_4$  室温长期存储稳定性高, 当温度升至 130 ~ 170 $^{\circ}\text{C}$  时即解离为溴化铜和 2-甲基咪唑, 后者可催化环氧树脂发生阴离子聚合<sup>[32]</sup>. 此外,  $CuBr_2(2-MeIm)_4$  与环氧树脂有很好的混溶性. 据此, 只要环氧树脂复合材料的固化温度控制低于  $CuBr_2(2-MeIm)_4$  的解离温度, 预先溶于环氧树脂基体的  $CuBr_2(2-MeIm)_4$  就可以作为潜伏固化剂存在, 等到裂纹形成需要修复时, 将材料加热到  $CuBr_2(2-MeIm)_4$  的解离温度, 其解离的 2-甲基咪唑催化释放环氧树脂预聚物固化, 迅速粘合裂纹. 由于  $CuBr_2(2-MeIm)_4$  以分子水平均匀分散, 它与环氧树脂预聚物的接触机会很高, 因此材料任一部位产生的损伤都可得到及时修复.

我们在早期预研时曾制备了胶囊化环氧树脂预聚物/咪唑颗粒修复剂体系<sup>[33]</sup>, 后者尺寸较小

( $\leq 10 \mu\text{m}$ ), 软化点较高 ( $95 \sim 115^\circ\text{C}$ ), 当温度高于其软化点时, 转变为流动相并催化环氧树脂预聚物固化. 虽然当修复温度为  $120 \sim 140^\circ\text{C}$  时, 环氧树脂材料的断裂韧性可得到全面恢复, 但咪唑固体颗粒不规则外形使之成为复合材料中的缺陷和应力集中点, 因此采用  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  既避免了咪唑颗粒的缺点, 又同时发挥了咪唑高温固化的优点.

图 8 展示了示差扫描量热仪 (DSC) 测量的  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ /环氧树脂的非等温固化过程<sup>[34]</sup>, 可见环氧树脂固化温度约为  $130^\circ\text{C}$  左右. 事实上, 固化放热峰出现在  $141 \sim 176^\circ\text{C}$ , 相应的转化率低于 50%, 表明  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  是一种较温和的固化剂. 当温度较低时 (如  $120^\circ\text{C}$ ), 固化反应速度极慢. 等温 DSC 扫描发现, 在  $120^\circ\text{C}$  恒定 90 min 期间内, 没有放热峰出现. 根据这些结果, 自修复型环氧树脂复合材料的制备工艺确定如下. 一定量的  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  先与 EPON 828 在  $60^\circ\text{C}$  均匀混合, 该混合物冷至  $40^\circ\text{C}$  后再与环氧树脂预聚物胶囊混合, 最后加入四乙烯五胺 (TEPA), 经  $60^\circ\text{C}$  2 h,  $80^\circ\text{C}$  2 h 和  $100^\circ\text{C}$  2 h 的程序固化得到最终材料用于进一步表征.

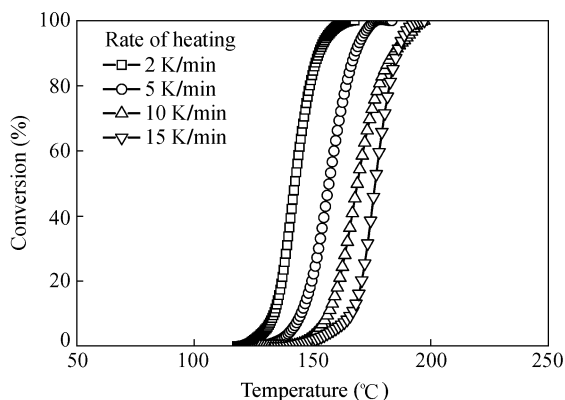


Fig. 8 Temperature dependence of conversion of curing reaction of epoxy activated by  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  (1 wt%) at different heating rates<sup>[34]</sup>

图 9(a) 给出了不同环氧树脂预聚物胶囊含量下自修复试样修复后的断裂韧性  $K_{\text{IC}}^{\text{Healed}}$  与咪唑潜伏固化剂含量的关系曲线. 当环氧树脂预聚物胶囊含量为 5 wt% 时, 无论咪唑潜伏固化剂含量如何变化,  $K_{\text{IC}}^{\text{Healed}}$  值均比较低, 这是由于胶囊释放出来的环氧树脂预聚物不能完全覆盖试样断面, 部分试样断面无法得到修复的缘故. 当环氧树脂预聚物胶囊含量为 10 wt%,  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  含量

为 2 wt% 时,  $K_{\text{IC}}^{\text{Healed}}$  和修复效率  $\eta$  达到最大值. 继续增加  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  含量不能保证最佳交联密度, 修复效果相应变差. 对于环氧树脂预聚物胶囊含量为 15 wt% 和 20 wt% 的复合材料, 复合材料可修复断面减少, 释放出来的环氧树脂预聚物能够接触到的  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  含量不足, 修复效率低于最大值. 至于修复效率最高可达 111% 的原因同 1.1 节的分析 (图 4), 即修复剂固化物断裂韧性高于基体 (此处为 1.23 倍).

图 9(b) 研究了不同  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  含量下自修复试样修复后的断裂韧性  $K_{\text{IC}}^{\text{Healed}}$  与环氧树脂预聚物胶囊含量的关系曲线. 随着环氧树脂预聚物胶囊含量的增加,  $K_{\text{IC}}^{\text{Healed}}$  首先增加, 然后下降, 并且对应于  $K_{\text{IC}}^{\text{Healed}}$  最大值的环氧树脂预聚物胶囊含量随  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  含量的增加而增加, 这与图 9(a) 一致, 说明最大修复效率仅在一定的优化环氧胶囊/固化剂比值下才能获得.

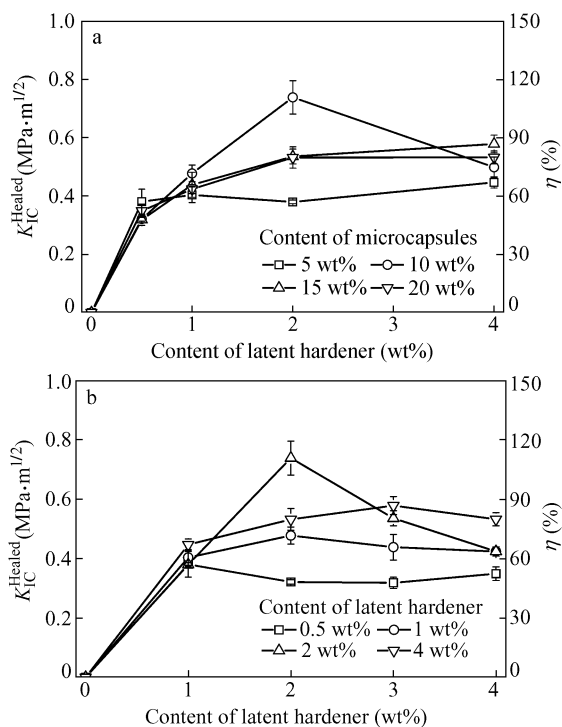


Fig. 9 Influence of (a) latent hardener's content and (b) epoxy-loaded microcapsules' content on self-healing ability of epoxy measured by single-edge notched bending (SENB) tests<sup>[34]</sup>

Average diameter of the epoxy-loaded microcapsules:  $37 \sim 42 \mu\text{m}$ ; content of the epoxy monomer inside the microcapsules: 63%  $\sim$  68%. Healing was conducted at  $130^\circ\text{C}$  for 1 h.

在此基础上, 我们将环氧树脂预聚物胶囊和  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  潜伏固化剂构成的自修复体系

应用于纤维复合材料层间损伤的修复<sup>[35]</sup>. 实验用的玻璃纤维布增强环氧树脂层状复合材料含有 12 层平织玻璃纤维布, 制样时首先用不含环氧微胶囊的环氧混合物浸润铺层前 4 层玻璃纤维布, 然后用含有环氧微胶囊的环氧混合物浸润铺层中间 4 层玻璃纤维布, 最后再用不含环氧微胶囊的环氧混合物浸润铺层后 4 层玻璃纤维布. 同时将 13  $\mu\text{m}$  厚的聚四氟乙烯薄膜放置在层状材料的中央末端, 以制造最初的层间裂纹. 层状材料在设定的条件下通过使用平板硫化机模压成型. 借助双悬臂梁(DCB)拉伸试验, 研究该自修复纤维增强树脂基复合材料的自修复效果及其对复合材料力学性能的影响. 结果表明, 当环氧树脂预聚物胶囊含量为 30 wt%,  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$  含量为 2 wt% 时, 复合材料层间断裂韧性的恢复率为 70%. 由于环氧树脂预聚物很难完全浸润纤维富集区, 加上断开的纤维无法重新接合, 因此 100% 的修复仍有待其它方法的使用.

从实际应用的角度来看, 复合材料的自修复能力应该长期有效, 但这种自修复型复合材料层板在室温存储一段时间后, 修复效率逐渐下降, 2 个月后才接近某一平衡值. 借助动态力学分析(DMA)手段, 我们发现复合材料成型时产生的体积收缩造成环氧树脂预聚物渗漏是引致修复效率

变差的主要原因<sup>[36]</sup>, 随着时间的延长, 基体残留的胺固化剂使得囊壁渗漏处的环氧逐渐固化, 因而复合材料的修复效率不再变化. 为了提高复合材料自修复性能的稳定性, 必须设法增加胶囊的密实度.

作为上面工作的延续, 我们利用冲击后压缩(CAI)试验, 研究了含环氧树脂/咪唑修复剂体系的玻璃纤维布增强环氧树脂层板修复冲击损伤的能力<sup>[37]</sup>. 实验数据表明, 损伤修复对 CAI 试样的破坏模式影响很大. 如图 10(a) 所示, 冲击试样的压缩破坏主要由原有损伤处裂纹扩展所致, 断裂平面几乎垂直于压缩方向(图 10(b)), 但当试样经过损伤修复, 然后再进行压缩试验, 可观察到类似于普通层板的剪切屈曲现象, 断裂平面与加载方向成  $45^\circ$ , 并且破坏的两部分不在一个平面上(见图 10(c) 和 10(d)), 说明在压缩应力作用下, 复合材料层板首先形成弯折区, 并随之扩展而破坏. 这些意味着原有的冲击损伤必须在很大程度上得以修复, 才能够以这种方式破坏. 此外, 图 10(c) 所示修复试样的压缩破坏处不落在原有的冲击损伤点(即中部), 这与图 10(a) 不同, 相关机理尚不清晰, 也许这与修复剂固化物的断裂韧性比基体树脂高有关, 使得压缩破坏只能在未经修复的地方发生.

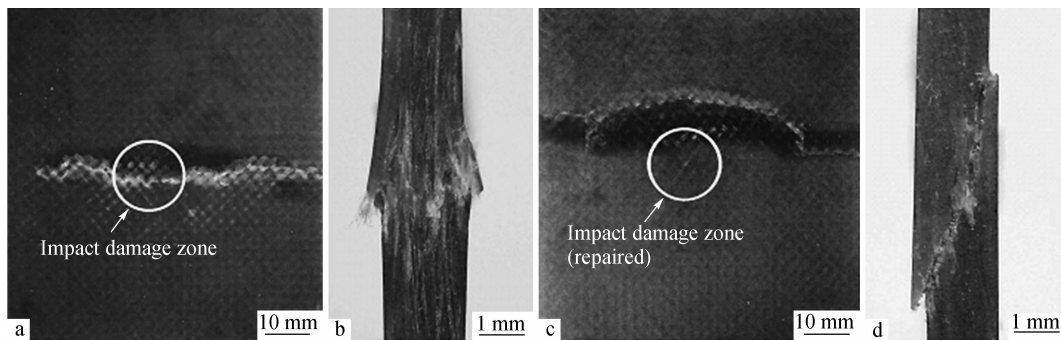


Fig. 10 Photographs of (a, b) composite laminates impacted at 2.0 J and then compressed to failure, and (c, d) composite laminates impacted at 2.0 J, repaired in a hot press under 60 kPa at  $140^\circ\text{C}$  for 0.5 h and then compressed to failure<sup>[37]</sup>; (a, c): front views and (b, d): side views  
Content and size of the microencapsulated epoxy: 10 wt% and 40  $\mu\text{m}$ ; Content of  $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ : 2 wt%

我们研发的含单胶囊修复剂环氧树脂复合材料还包括: 环氧树脂预聚物胶囊/剑麻负载( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>/环氧树脂体系<sup>[38]</sup>、甲基丙烯酸缩水甘油酯胶囊/环氧树脂体系<sup>[39]</sup>等, 因篇幅所限, 在此不再赘述.

## 2.2 活性聚合体系

前面所述的修复剂体系均是基于修复环氧树

脂材料损伤发展起来的, 它们对于热塑性高分子材料不起作用. 事实上, 热塑性高分子材料的用量极大, 发展适用的自修复技术意义重大.

活性聚合是一种无链转移、无链终止的聚合反应, 在制备具有精细结构高分子方面很有用处. 由于活性聚合得到的聚合链仍然具有活性, 只要有新的单体加入, 聚合链就将不断增长. 基于这种

原理,人们合成制备了一系列嵌段共聚物.受此启发,我们提出利用活性聚合制备自修复型热塑性高分子材料的概念<sup>[40]</sup>,即将微胶囊化的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与活性聚合制得的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合,前者充当修复剂,由于基体大分子链本身的活性总是存在,只要胶囊中的GMA随材料破坏释放出来,即可引发室温聚合,相应得到的大分子链与断面以共价键相连,紧密地粘结损伤处,阻止裂纹进一步扩展,实现材料的自修复.在这种情况下,原来被动修复的基体树脂变成修复剂体系的一个主动组分(相当于引发剂),并且整个反应过程无需任何催化剂的加入,因而也就无需考虑催化剂失效的问题了.此外,当单体供应能够得到保证时,还有可能进行多次修复.

从上面的构思出发,我们采用一种典型的活性自由基聚合方法-原子转移自由基聚合(ATRP)合成目标材料.由于我们希望微胶囊化液态修复剂(乙烯基单体)被释放出来后能够与“活性”材料表面聚合、修复裂纹,因此在制备自修复型PMMA复合材料之前,需要验证合成的“活性”PMMA是否具备这种能力.首先以反应所得PMMA( $M_n = 2.3 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.15$ )作为大分子引发剂引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)新单体按ATRP机理进行扩链反应,具体步骤如下:依次称

取PMMA(27.7 g, 1.2 mmol)、四丁基溴化铵(TBAB, 3.093 g, 9.6 mmol)、MMA(6.0 g, 0.06 mol)和丙酮(300 mL)置于500 mL的两口烧瓶中,室温下搅拌至TBAB和PMMA完全溶解,通高纯氩气30 min,在氩气保护下迅速加入CuBr(0.171 g, 1.2 mmol),搅拌10 min,再用注射器注入五甲基二乙烯三胺(PMDTA, 0.207 g, 1.2 mmol),通高纯氩气1 h后用封口膜将烧瓶口密封,室温下反应12 h后用注射器取出一定量的聚合物溶液,溶于四氢呋喃中,在搅拌下将稀释液倒入过量甲醇中沉淀,于50℃真空烘箱中干燥至恒重,得到扩链后的聚合物.凝胶渗透色谱(GPC)测得扩链产物的数均分子量从 $2.3 \times 10^4$ 增加到 $2.8 \times 10^4$ ,分子量分布从1.15变为1.10(图11(a)),证明了链的活性.其次,我们在试管中通过室温ATRP本体聚合制备PMMA,然后在其上方加入甲基丙烯酸乙酯(EMA),在25℃下聚合一段时间,直到加入的EMA由液体变为固体层.同样,在固化的聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)上表面注入少量的MMA,在25℃下放置一段时间后形成PMMA固体层.采用不同单体重复上述步骤多次,最后形成了具有多层三明治结构的棒状材料,如图11(b)所示(上述反应均在氩气气氛中进行).上述实验结果表明,所合成的PMMA大分子具有活性末端,在固态下有再引发液态单体聚合的能力.

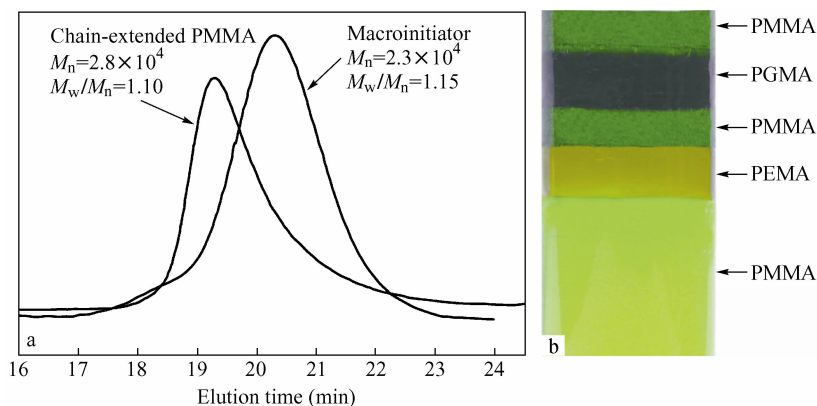


Fig. 11 (a) GPC curves of PMMA before and after chain extension reaction via ATRP process (Reaction conditions:  $[MMA]_0/[macroinitiator]_0/[CuBr]_0/[PMDTA]_0/[Bu_4NBr] = 50/1/1/1/8$  (molar ratio), 25℃, 12 h); (b) Multilayer sandwich structure formed by successively adding acrylate monomers onto living PMMA<sup>[40]</sup> (Carbon black and yellow dye were respectively incorporated into the layers of PGMA and PEMA for coloring.)

自修复型PMMA复合材料由GMA胶囊与活性聚合得到的PMMA混合浇铸制成,同样采用冲击试验表征其修复能力<sup>[29]</sup>.冲击破坏后,试样断

口重新接合并放置于25℃的氩气气氛中修复.图12(a)的曲线证明我们的思路正确,随修复时间增加,材料修复效率迅速增加,12 h后达到89%,

21 h 趋近平衡值 100%, 因此室温修复时间如设定为 24 h, 即能保证完全修复. 为深入了解这种自修复体系, 我们制备了 4 组自修复型 PMMA 材料 (其中 GMA 胶囊含量变化范围为 5 wt% ~ 20 wt%), 选用的 GMA 胶囊粒径较大 (283  $\mu\text{m}$ ) 以利

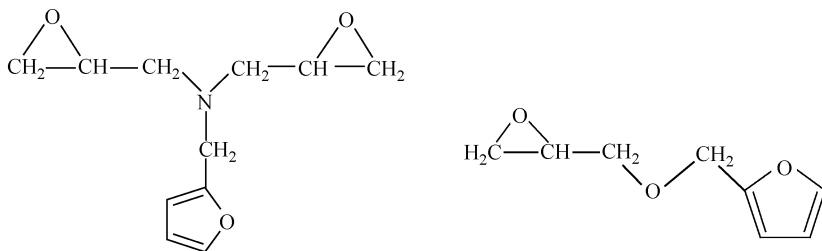


Fig. 12 Chemical structures of DGFA and FGE

尽管上述自修复体系的效果理想, 但应注意到 ATRP 需要使用的催化剂量较大, 这些有毒的催化剂遗留在聚合物中往往难以清除, 其中的主要成分-过渡金属离子在空气中极不稳定, 容易加速高分子材料的热氧老化<sup>[41]</sup>. 此外, ATRP 产物如短时间接触空气, 催化剂中较低氧化态的 Cu( I ) 会氧化为 Cu( II ), 聚合因而不能继续引发. 这些均构成了基于 ATRP 活性聚合自修复材料的不足之处.

有鉴于此, 我们采用可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT)<sup>[42, 43]</sup> 取代 ATRP, 由于使用硫脂链转移剂, 产物的耐老化性不受影响, 并且氧只起阻聚剂的作用, 不会破坏所得高分子材料的活性, 一旦环境中的氧气被彻底驱除, 链聚合就可重新开始. 对于由此技术制得的自修复型高分子材料, 内部的微裂纹修复同样不会受到影响. 事实上, 与其它活性聚合方法相比, RAFT 聚合更为实用, 大量单体可以在较宽松的反应条件下进行 RAFT 聚合. 在实验中, 我们使用苯乙基二硫代乙酸异丙苯酯 (CPDA) 作为 RAFT 试剂, 同样合成 GMA 胶囊填充的“活性” PMMA 复合材料<sup>[43]</sup>. 研究表明, 试样破坏时诱发胶囊释放的 GMA 单体也能够 在断面引发聚合, 无需人工干预, 室温修复效率达到 100%. 更为重要的是, 当冲击断面接触空气一段时间后, 再重新拼合放入氩气气氛中于 25 $^{\circ}\text{C}$  修复, 修复效率并无明显下降, 即使空气中的暴露时间长达 5 天, 修复效率下降仅为 7% 左右, 估计主要是由于试样断面吸收水分所致. 这些结果说明, 基于 RAFT 聚合的活性自修复体系比 ATRP 体系实际应用的可行性更高.

活性自修复不仅适用于热塑性高分子材料微

于提供尽可能多的单体. 如图 12 (b) 所示, 当 GMA 含量从 0 增至 10 wt% 时, 材料的修复效率迅速上升, 但随后的增幅变缓, 这说明材料断面释放的修复剂量对于修复效率起决定性作用.

观裂纹的修复, 而且对于辐照等引起的大分子断链也能有效地恢复链接, 因此具备多尺度自修复特性<sup>[44]</sup>.

### 3 基于大分子 Diels-Alder 热可逆反应的本征型自修复材料

Diels-Alder (DA) 环加成反应是最重要的有机化学反应之一, 利用 DA 反应的可逆特性<sup>[45]</sup>, 可将高分子材料转化成聚合前的状态然后重新成环而实现修复. 这种可逆 DA 反应可以发生在大分子的侧基之间, 也可以在主链上进行.

Wudl 等首先将 DA 热可逆反应用于制备本征型热固性自修复高分子材料<sup>[46]</sup>, 他们利用呋喃多聚体和马来酰亚胺多聚体单体间的 DA 加成反应共聚, 形成大分子网络. 由于这种热固性材料中含有大量热可逆共价键, 而一般来说, 此类共价键的强度低于不可逆共价键. 因此, 材料在损伤或产生微裂纹时, 将首先破坏热可逆共价键. Wudl 等的工作表明, 通过热处理 (120 $^{\circ}\text{C}$  以上) 可使上述材料中发生逆 DA 反应 (使 DA 键断裂-裂纹修复关键的第一步), 缓慢冷却过程中则发生正 DA 反应 (DA 键重新形成-裂纹修复的第二步), 正是通过这种断键-重新键合, 从而达到修复裂纹的目的 (修复效率约为 80%). 该过程具有完全可逆特性, 可反复多次进行修复, 并且不需要额外的催化剂和修复剂. 然而, 由于这种热固性材料是完全利用 DA 键交联而成, 其耐热性较差, 使用极限温度仅为 80 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ . 特别值得注意的是, 上述方法所合成的热固性树脂固化物的玻璃化转变温度约为 100 $^{\circ}\text{C}$ , 而逆 DA 反应的温度是 120 $^{\circ}\text{C}$  以上, 这就意味着对材料进行热处理修复时, 材料已软化变形,

不具备承载能力,因而此类材料不具有实际使用价值。

据此,我们提出合成含有双环氧官能团和咪喃基团的单体(即新型环氧树脂单体)<sup>[47, 48]</sup>,其中的环氧官能团可以与常规固化剂(如酸酐)反应,而咪喃基团则与酰亚胺基团反应,最终形成包含有热可逆 DA 键的环氧树脂网络,从而达到既保持环氧树脂材料的优异性能,又赋予其热可逆自愈合特性的目的。通过选择不同的固化剂,可以调节整个固化网络的玻璃化温度,而选用并合成不同分子结构的双马来酰亚胺,则可以调节 DA 键的逆反应温度。这样可从根本上解决热可逆自愈合材料所面临的难题,使得整体固化网络的玻璃化转变温度高于逆 DA 反应温度,实现在热可逆修复过程中,始终保持环氧树脂材料不发生软化和形变。

我们以环氧氯丙烷和糠胺为原料,合成了糠基缩水甘油胺(*N*-(2-咪喃甲基)-*N,N*-双(环氧-2-甲基)胺)(DGFA),该单体含有 2 个环氧基团和 1 个咪喃基团<sup>[47]</sup>;以环氧氯丙烷和糠醇原料,采用四元铵(四丁基硫酸氢铵)做催化剂,合成了糠基缩水甘油醚(FGE),该单体含有 1 个环氧基团和 1 个咪喃基团(图 12)<sup>[48]</sup>。上述合成反应与传统的环氧树脂合成方法相似,工艺简单,收率较高(80%~90%),具有进一步开发和规模化生产的潜力。

采用红外光谱和核磁共振法对 DGFA 和 FGE 与二苯甲烷二胺双马来酰亚胺单体(DPMBMI)间的 DA 反应进行了动力学研究。咪喃环氧树脂与 DPMBMI 在 70℃ 左右可以形成 DA 加成产物。采用二级反应模型, DGFA 与 DPMBMI 的 DA 反应动力学常数在 70℃ 时为  $3.04 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 60℃ 时为  $1.97 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 反应动力学常数随着温度升高而增大, DA 反应活化能为 42.9 kJ/mol。对于 FGE 与 DPMBMI 体系,由于 FGE 比 DGFA 分子量小,同时咪喃环与马来酰亚胺反应的位阻小,所以相同温度下其 DA 反应动力学常数比 DGFA 与 DPMBMI 体系大,而活化能则比 DGFA 与 DPMBMI 体系小。在 70℃ 时, FGE 与 DPMBMI 体系的 DA 动力学常数为  $1.95 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 60℃ 时动力学常数为  $1.35 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , DA 反应的活化能为 35.7 kJ/mol。

我们还利用核磁共振谱仪对糠基环氧树脂和双马来酰亚胺单体加成产物的 retro-DA 反应进行

了研究,结果表明其加成产物经过 110℃ 下 20 min 的热处理后,完全发生了 retro-DA 反应,加成产物转变成糠基环氧树脂和双马来酰亚胺单体。

此外,在 DSC 升温过程中,对于 DGFA 与 DPMBMI 体系,在 27~86℃ 间有一个较大的放热峰,为 DA 反应放热;在 110℃ 出现了 retro-DA 反应的吸热峰;峰值温度为 160℃ 的放热峰对应环氧的开环反应,而峰值温度为 214℃ 的更大放热峰则代表了双马来酰亚胺的自聚反应。对于 FGE 和双马来酰亚胺单体,在 27~88℃ 间有一个较大的放热峰,为 DA 反应放热;在 107℃ 出现了 retro-DA 反应的吸热峰;137℃ 的放热峰则代表部分环氧有反应;而当温度继续升高到 170℃ 后,可以看到有明显的物质发生挥发的吸热峰,与低分子的缩水甘油醚环氧的失重有关。

为了评价新型环氧树脂的热可逆自修复性能, DGFA 和 FGE 及其共混物分别与 DPMBMI 和甲基六氢苯酐(MHHPA)反应,得到同时含有热可逆键和不可逆键的交联物,通过双劈裂钻孔压缩(DCDC)方法测量修复前后的断裂韧性,进而计算出修复效率<sup>[49]</sup>。裂纹修复时,试样先在低于其  $T_g$  数度的温度处理 20 min(进行 retro-DA 反应),然后降至 80℃ 停留 72 h(进行 DA 反应)。结果表明,对于不同 DGFA 和 FGE 含量的共混体系,修复效率在 96.0%~65.9% 之间变化。此外,共混物的常规力学性能也相应连续可调。

DGFA 和 FGE 为液体,与环氧树脂固化剂和双马来酰亚胺固体互相混溶,因此具有良好的加工性能,可直接替代传统的环氧树脂进行应用,而不需对原有加工工艺做大的变动。所合成的热可逆环氧树脂固化物,表现出与传统环氧树脂类似的物理和力学性能,同时具有良好的热可逆特性。该材料具有明显的应用前景,特别是对于处于冷热循环中的材料,随环境温度的升高和降低,材料可以自动、反复多次修复内部损伤。

## 4 基于氮氧自由基的热可逆反应的本征型自修复材料

上述含 DA 热可逆键自修复体系存在着不足之处,即其自修复效率不可能达到 100%,因为体系中存在不可逆键-环氧基的交联键,它的断裂是不可能被修复的。虽然通过 DGFA 和 FGE 共混可增加树脂中 DA 键的含量,在一定程度上提高自修复性能,但 DA 键的键能低于体系中其它共

价键,增加 DA 键的数目不利于保持材料的力学和耐热性能,因此 DA 键的含量只能控制在一定范围内.此外,DA 键的断裂发生在  $110 \sim 120^\circ\text{C}$  之间,而其重新键合需要在  $60 \sim 80^\circ\text{C}$  处理一段时间,即材料的热可逆修复需要在两个温度区间分别处理,相对繁琐.

为了解决提高修复效率与材料性能保持之间的矛盾,需要引入新的热可逆键.我们初步探索了将基于氮氧自由基的碳氧氮(C—ON)热可逆键应用于热可逆自修复高分子材料中的可行性.氮氧自由基的可逆特性由 Solomon 等<sup>[50]</sup>首先在 20 世纪 80 年代提出,主要用作调控介质来实现可控自由基聚合. TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)是氮氧稳定自由基的代表,它能与增长链自由基发生偶合而生成活性休眠种,该活性休眠种在高温下可以重新均裂成增长链自由基和 TEMPO 稳定自由基,并形成可逆平衡,平衡偏向

于活性休眠种,降低了自由基的浓度,减弱了终止反应,从而实现活性聚合.近年来,氮氧自由基的热可逆特性被越来越多地应用于合成多种结构形态的聚合物分子上,但至今尚鲜见有人将其应用于制备自修复型高分子材料.

我们设计合成了一种含 C—ON 键的双烯类交联剂(4-甲基丙烯酰氧基-1-(1'-甲基丙烯酰氧基)苯乙基-TEMPO),然后以苯乙烯单体和该交联剂,通过本体聚合制备了一种交联聚苯乙烯(图 13)<sup>[51]</sup>.由于 C—ON 热可逆键的断开与结合之间存在快速平衡过程,因而这种交联聚苯乙烯的损伤修复只需要在单一温度下简单加热,不需要像含 DA 键体系那样,要在两个不同温度下分别处理,过程简单;同时体系中始终存在较高比例的交联键,发生动态解交联-交联反应的过程中,交联网络的骨架不会完全被破坏,这样即使加热到  $T_g$  附近,材料的力学强度仍然有保证.

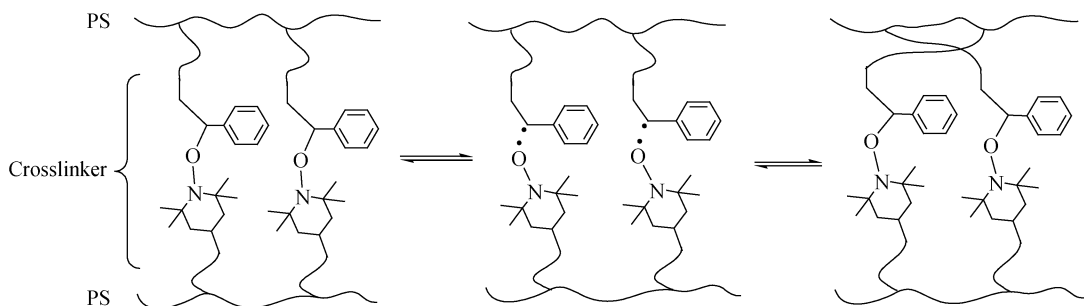


Fig. 13 Dynamic de-crosslinking, crossover crosslinking or exchange reactions of PS

图 14(a) 给出我们合成的交联聚苯乙烯在  $20 \sim 130^\circ\text{C}$  区间的循环归一化电子自旋能谱(ESR), 每条谱线面积代表的自由基相对浓度也相应地在图 14(b) 显示出来. 从中可见, 随着温度的变化, 自由基数目也因 TEMPO 的解离和结合而高低起伏, 整个过程完全可逆. 由于少量 TEMPO 解离后产生的亚甲基自由基相互结合, 无法再次解离, 余下了氮氧自由基, 使得图 14(b) 中的曲线随循环次数的增加而向上漂移. 以上分析可从图 14(a) 中  $3247 \text{ G}$  峰的温度依赖性得到证实, 这个峰在  $130^\circ\text{C}$  较为尖锐, 但在  $20^\circ\text{C}$  变为较宽的肩峰, 说明高温时材料中含有 2 种自由基(亚甲基自由基和氮氧自由基), 室温下只留下残余的氮氧自由基.

根据上面的分子机制讨论可知, 含 C—ON 键的交联聚苯乙烯应具有多次重复裂纹修复能力. 为了证实这一点, 我们利用 DCDC 方法进行测试.

图 15 给出了苯乙烯/交联剂投料摩尔比为 7.5/1 的起始试样和修复试样中应力随裂纹长度的变化曲线, 显然该材料能进行多次自修复, 且第一次修复的效率达到 75.9%, 修复效率随修复次数增加而下降可能与断面上 TEMPO 动态重新结合的不均匀性以及 TEMPO 可逆性衰减有关. 图 15 展示的修复性能是在固定修复时间为 2.5 h 获得的, 延长修复时间至 6 和 9 h, 修复效率分别为 75.3% 和 75.7%, 表明  $130^\circ\text{C}$  下修复 2.5 h 已足够, 此时 TEMPO 的解离和结合达到了平衡. 关于这类基于固相氮氧自由基反应自修复型高分子材料的热可逆性及相关机理, 在我们近期另一篇论文中有详细的讨论<sup>[52]</sup>.

## 5 基于大分子光可逆反应的本征型自修复材料

将可逆光致反应的原理引入自修复高分子材

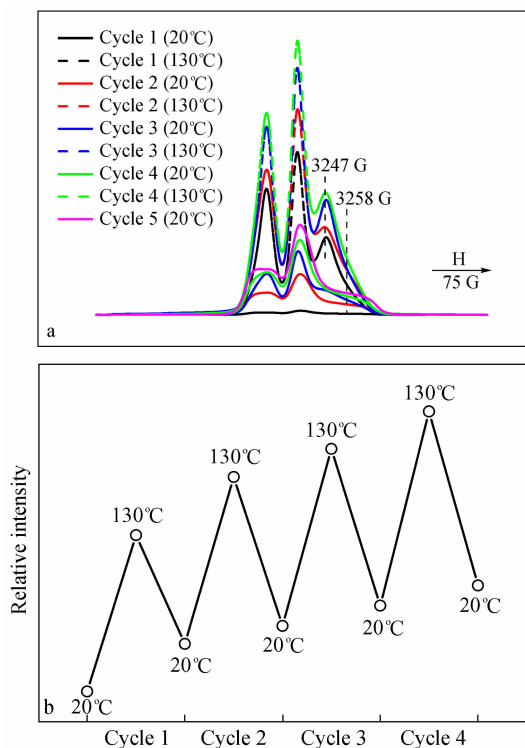


Fig. 14 (a) Normalized absorption lines obtained from ESR data of reversibly crosslinked molar PS (with molar feeding ratio of styrene over cross-linker dimethacrylic ester of 7.5/1) measured during heating-cooling cycles between 20°C and 130°C, (b) relative ESR signal intensities calculated from integral area of the normalized absorption lines

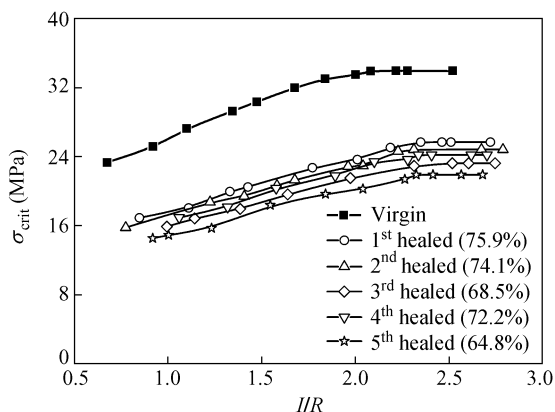


Fig. 15 Typical critical stress,  $\sigma_{crit}$ , versus crack length,  $l/R$ , of reversibly crosslinked PS specimen with molar feeding ratio of styrene over cross-linker dimethacrylic ester of 7.5/1. The numerals in parentheses represent healing efficiency; Crack healing temperature and time: 130°C, 2.5 h

料的制备很有吸引力,特别是如果能够使高分子材料中产生的微损伤在太阳光照下不知不觉地消除,前景则更加诱人.这方面的研究刚刚起步,虽

然已有汽车制造企业推出自修复型面漆,但其工作机制是利用太阳辐照加热诱导高分子的粘弹性形变恢复而非光化学反应,因此只能去除因塑性形变造成的细小划痕,对于大分子断链引起的微裂纹尚无良策.

最近我们发现当将香豆素引入聚氨酯侧基后,即可制得能进行光致可逆反应的聚氨酯材料,通过利用这种光敏特性以及具有一定运动能力的香豆素交联键,聚氨酯材料上的损伤可以在紫外光照射下或者甚至太阳光照下进行多次修复<sup>[53, 54]</sup>.

香豆素是一种重要的化工产品,具有无毒,原料来源广等优点,更可贵的是香豆素官能团的光学活性高,香豆素及其衍生物溶液在受到波长大于 300 nm 紫外光辐射时,发生二聚反应形成四元环结构,当改用波长低于 300 nm 紫外光辐射时,这些二聚体四元环迅速均裂并还原为原来的香豆素基团(图 16(a)),整个光可逆过程无需添加任何催化剂.

图 16(b) 显示了我们合成的光响应聚氨酯(THHPEG400)的化学结构,它的主链由六亚甲苯二异氰酸酯(tri-HDI)与聚乙二醇(PEG400,  $M_w = 400$ )反应得到,侧链则是 7-(2-羟乙氧基)-4-甲基香豆素(HEOMC).与大部分香豆素衍生物不同,HEOMC 能在固态发生光二聚反应,因此在波长为 350 nm 的紫外光照下,HEOMC 中的香豆素基团在线型 THHPEG400 分子链间构筑光可逆交联键,生成四元环.由于四元环的键能比其它共价键低,当材料中微裂纹扩展时,四元环将首先开裂还原为香豆素基团,此时若再施以 350 nm 波长的紫外光,上述光二聚反应再次发生,从而修复裂纹.如果这种应力诱导四元环开裂效率不够高,可以利用波长为 254 nm 的紫外光照引发材料断面上的四元环光解聚,从而增加香豆素的含量,最终提高修复效率.

本工作使用的 HEOMC 由 7-羟基-4-甲基香豆素(HMC)与 2-溴乙醇经 Williamson 醚化反应制得,HMC 的酚羟基转为醇羟基,大大改善了羟基的反应活性,并且 HEOMC 与主链通过醚键相连,有利于提高侧链的运动能力,亦有利于聚氨酯材料中香豆素间的光二聚反应(修复反应).

利用反射红外光谱可研究交联聚氨酯薄膜断面上的香豆素基团含量及其光化学反应可逆性,为此 THHPEG400 薄膜(约 200  $\mu\text{m}$  厚)首先用

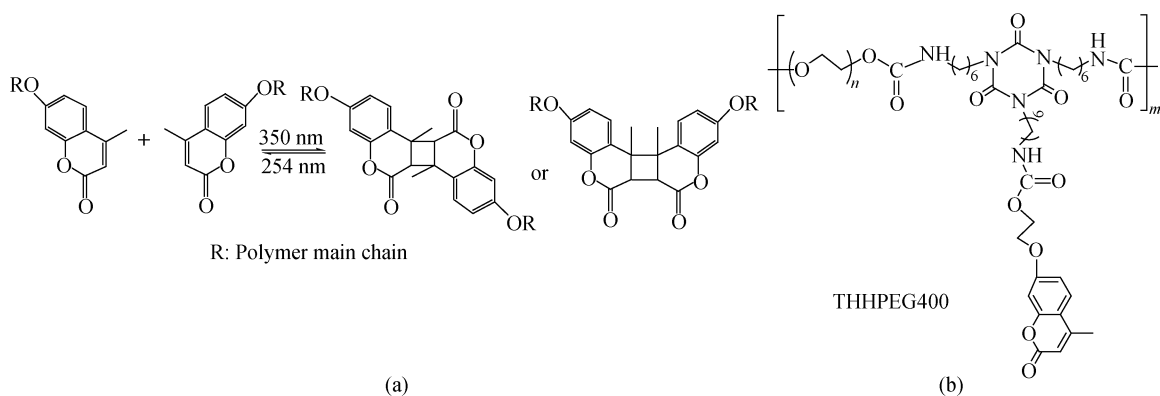


Fig. 16 (a) Photodimerization and photocleavage of coumarin derivatives in polymer; (b) Chemical structure of THHPEG400

350 nm 的紫外光辐照 90 min 进行交联(光二聚反应),然后该交联薄膜分别用刀片裁断或直接扯断.与图 17 中曲线 a 所示的起始试样表面光谱相比,薄膜断面光谱在 1617 和 1718  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰高明显增强(见图 17 中曲线 b 和 c),由于 1617  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰源自内酯 C=C 吸收(包含了苯环吸收的贡献),而 1718  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰代表着二聚前香豆素内酯的 C=O 吸收,因此这两个峰的增高说明交联薄膜中的部分四元环结构已因力学损伤而断裂,还原为香豆素基团.仔细比较曲线 b 和 c 可见拉伸断面上的四元环断链程度比刀裁断面的高,这应与材料损伤的分子机制有关.在刀切薄膜时,材料只能沿着预定切割方向破坏,这个过程与键强无关,因而还原的香豆素基团数目有限,与均匀分布在材料中的香豆素浓度成正比.而当薄膜材料经受拉伸应力时,结构不稳定的四元环有利于裂纹的产生和扩展,断面上还原的香豆素基团数目相应也较多.

由于高效裂纹修复要求尽可能多香豆素基团参与光二聚反应,因此上述拉伸断面继续接受 254 nm 的紫外光照射 1 min 以提高香豆素基团的含量,与之对应,1617 和 1718  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰高持续增加(见图 17 中曲线 d).此外,1757  $\text{cm}^{-1}$  处代表二聚后香豆素内酯的 C=O 吸收峰在曲线 d 上消失,表明 254 nm 的紫外光照处理后,拉伸断面上所有四元环都已开裂.当用 350 nm 的紫外光照射这个断面 90 min,前面还原的香豆素基团再次二聚形成交联结构,因而曲线 e 与曲线 a 几乎相同.

交联聚氨酯的损伤自修复能力可用以下的定性方法予以表征,即将厚约 200  $\mu\text{m}$  的 THHPEG400 薄膜先经 350 nm 的紫外光照射 90

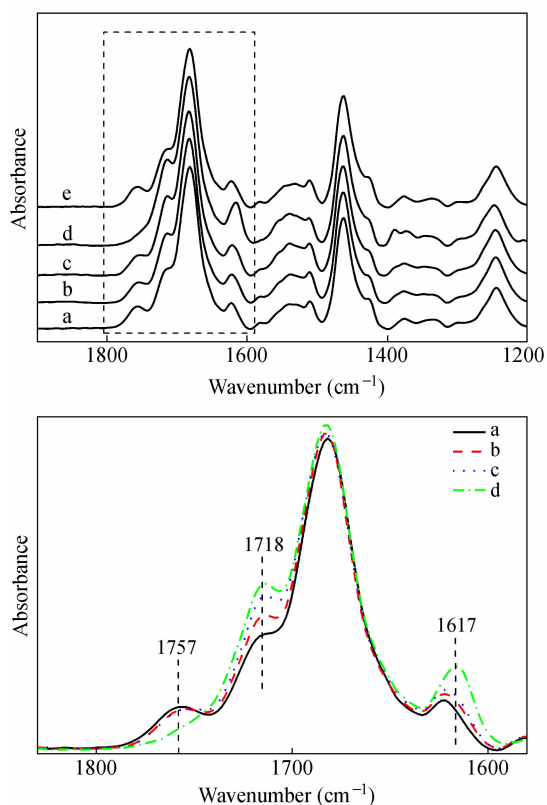


Fig. 17 FTIR spectra of original and fractured surfaces of a crosslinked THHPEG400 film (a) spectrum taken from surface of virgin film irradiated with 350 nm UV light for 90 min, (b) spectrum of cut surface, (c) spectrum of tensile fractured surface, (d) spectrum of tensile fractured surface exposed to 254 nm UV illumination for 1 min and (e) spectrum of tensile fractured surface successively exposed to 254 nm UV illumination for 1 min and 350 nm for 90 min

min,然后用刀片在表面切出一条断痕,接着相继用 254 nm 的紫外光照 1 min 和 350 nm 的紫外光照 90 min 以进行修复(图 18(a)和(b)).第二道断痕与第一道(已修复)成 60° 夹角,同样采用

上述光照步骤进行修复(图 18(c)和 18(d)). 第三道断痕与第二道位置对称并穿过前两道断痕的交点,也采用两次紫外光照进行修复(图 18(e)和

18(f)). 三道刀痕交点的消失代表着材料具有多次修复的能力.

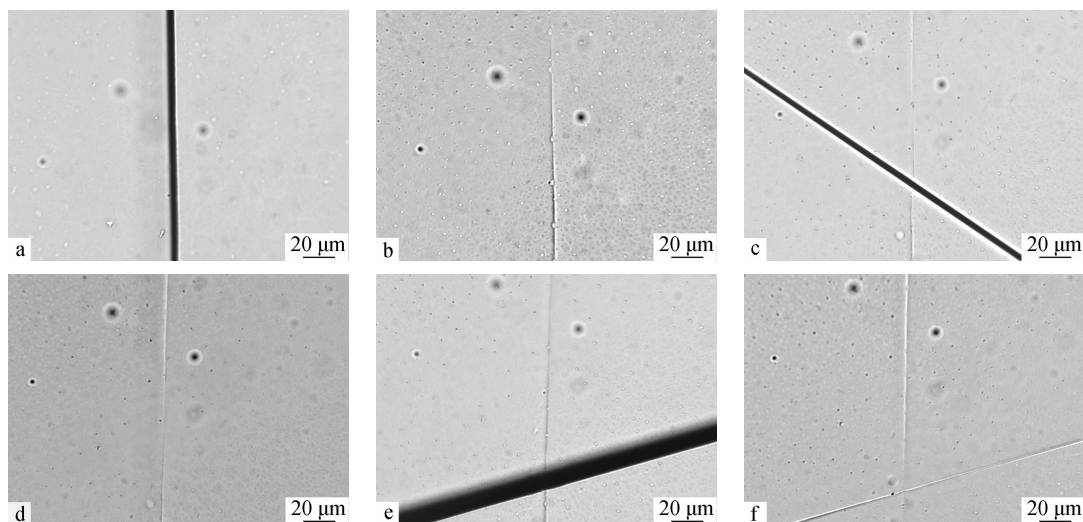


Fig. 18 Optical images showing repeated healing of razor wounds on a crosslinked THHPEG400 film (a) the first cut, (b) effect of the first repair, (c) the second cut, (d) effect of the second repair, (e) the third cut and (f) effect of the third repair

Healing conditions: irradiation with 254 nm UV light for 1 min followed by irradiation with 350 nm for 90 min

这种光可逆自修复材料损伤后恢复强度的能力可通过拉伸试验进行验证,当起始试样被拉断后,断面先用 254 nm 的紫外光照射,然后对接并用 350 nm 的紫外光照射,重复拉伸试验,修复前后拉伸强度之比即为修复效率.图 19 显示交联 THHPEG400 薄膜的力学强度可被多次恢复,修复效率随着修复次数增多而下降的原因可能是光可逆反应性衰减和断面难以对齐所致.

事实上,由于紫外光的穿透深度十分有限,254 nm 紫外光照引起的香豆素二聚体光解聚只能在断面上发生,而含有香豆素基团的悬垂链具有很强的运动能力,有利于固体材料断面间分子链的相互作用,同时这些悬垂链被紧紧地拴在材料内部交联网络上,即使材料表面经受紫外光照,其内部结构并未遭到破坏,因此不会出现宏观的黏流,从而保证了材料在光修复时的尺寸稳定性.最近我们还尝试利用双羟基香豆素(5,7-双(2-羟乙氧基)-4-甲基香豆素(DHEOMC))替代单羟基香豆素 HEOMC 制备光可逆聚氨酯<sup>[55]</sup>,避免了合成过程中凝胶的形成,并且较容易调节功能基团与聚氨酯软硬段的比例,紫外光照射下材料的自修复效果优于交联 THHPEG400.

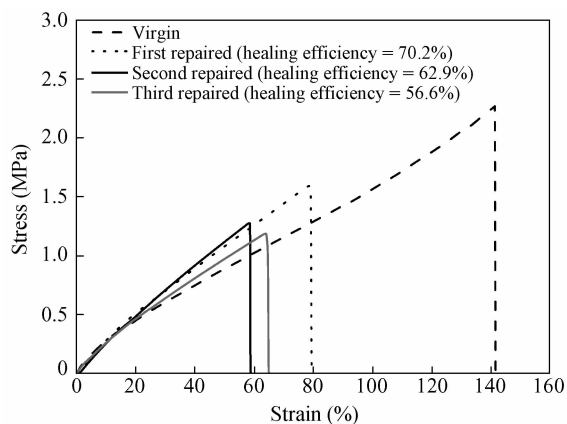


Fig. 19 Typical tensile stress-strain curves of virgin and repaired THHPEG400

Healing conditions: irradiation with 254 nm UV light for 1 min followed by irradiation with 350 nm for 90 min. Because tensile strength of the virgin specimen cannot be fully restored, the reconnected interface became the weakest part, and had to break again during the subsequent tensile tests. This ensured that the second and third tensile failures happened at the same healed portion.

## 6 结语

自修复型高分子材料的研究尚处在萌芽期,方兴未艾,这方面的研究工作拓宽了高分子材料的应用面,发展前景广阔.

由于这是一个典型的交叉学科研究课题,有赖于具有多种知识背景的研究者加入和推进.从现有工作进展来看,基于添加微胶囊的外植型自修复技术有望进入实用;从长远的角度来看,通过分子设计合成本征型自修复高分子材料是根本解

决问题的方案之一.就目前而言,研究重点应放在发展自动感知裂纹的产生和引发修复的新机制和新方法,使自修复型高分子材料由生物启发材料转为真正的仿生材料.

## REFERENCES

- Zhang M Q, Rong M Z. *Self-Healing Polymers and Polymer Composites*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2011
- Zhang M Q, Rong M Z, Yin T. Self-healing polymers and polymer composites. In: Ghosh S K ed. *Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 29 ~ 71
- Zhang M Q, Rong M Z. *Science China Chemistry*, 2012, 55: 648 ~ 676
- Zhang M Q, Rong M Z. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2012, 50: 229 ~ 241
- Yang Haitang(羊海棠), Lv Qun(吕群), Fang Zhengping(方征平). *J Mater Sci Eng(材料科学与工程学报)*, 2009, 27: 798 ~ 803
- Qi Hengzhi(祁恒治), Zhao Yunhui(赵蕴慧), Zhu Kongying(朱孔营), Yuan Xiaoyan(袁晓燕). *Prog Chem(化学进展)*, 2011, 23: 2560 ~ 2567
- Yuan Y C, Yin T, Rong M Z, Zhang M Q. *Express Polym Lett*, 2008, 2: 238 ~ 250
- Wang Haiping(汪海平), Rong Minzhi(容敏智), Zhang Mingqiu(章明秋). *Prog Chem(化学进展)*, 2010, 22: 2397 ~ 2407
- Han Jian(韩建), Yuan Li(袁莉), Gu Aijuan(顾媛娟), Liang Guozheng(梁国正). *Thermoset Resin(热固性树脂)*, 2008, 23(6): 45 ~ 48
- Li Haiyan(李海燕), Wang Rongguo(王荣国), Liu Wenbo(刘文博), Hu Honglin(胡宏林). *Aerospace Mater Technol(宇航材料工艺)*, 2010, (1): 1 ~ 4
- Lee J, Bhattacharyya D, Zhang M Q, Yuan Y C. *Express Polym Lett*, 2011, 5: 246 ~ 253
- Yuan Yanchao(袁彦超), Rong Minzhi(容敏智), Zhang Mingqiu(章明秋). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (5): 472 ~ 480
- Yuan L, Liang G Z, Xie J Q, Li L, Guo J. *Polymer*, 2006, 47: 5338 ~ 5349
- Wang R, Hu H, Liu W, He X, Guo Q. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 1866 ~ 1879
- Xu H, Fang Z, Tong L. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 1661 ~ 1669
- Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q, Yang G C. *Polymer*, 2009, 50: 5771 ~ 5781
- Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q, Chen J, Yang G C, Li X M. *Macromolecules*, 2008, 41: 5197 ~ 5202
- Lee J, Zhang M, Bhattacharyya D, Yuan Y C, Jayaraman K, Mai Y W. *Mater Lett*, 2012, 76: 62 ~ 65
- Brown E N, Sottos N R, White S R. *Exp Mech*, 2002, 42: 372 ~ 379
- Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q, Yang G C, Zhao J Q. *Express Polym Lett*, 2011, 5: 47 ~ 59
- Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q, Yang G C, Zhao J Q. *Express Polym Lett*, 2010, 4: 644 ~ 658
- Li H, Wang R, Liu W. *Polym Polym Compos*, 2011, 19: 223 ~ 226
- Yuan Y C, Ye Y P, Rong M Z, Chen H, Wu J, Zhang M Q, Qin S X, Yang G C. *Smart Mater Struct*, 2010, 20: 015024
- Yuan Y C, Ye X J, Rong M Z, Zhang M Q, Yang G C, Zhao J Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 4487 ~ 4495
- Wagner H B. *J Polym Sci*, 1957, 26: 329 ~ 332
- Xu Xiaoming(徐晓鸣), Li Jianzong(李建宗). *Thermoset Resin(热固性树脂)*, 1989, (3): 32 ~ 36
- Xiao D S, Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. *Polymer*, 2009, 50: 560 ~ 568
- Xiao D S, Rong M Z, Zhang M Q. *Polymer*, 2007, 48: 4765 ~ 4776
- Hayes S A, Zhang W, Branthwaite M, Jones F R. *J Roy Soc Interface*, 2007, 4: 381 ~ 387
- Xiao D S, Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. *Polymer*, 2009, 50: 2967 ~ 2975
- Zhang C Y, Jiang X B, Rong M Z, Zhang M Q. *J Intel Mat Syst Str*, doi:10.1177/1045389X12453961
- Dowbenko R, Anderson C C, Chang W H. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1971, 10: 344 ~ 351
- Rong M Z, Zhang M Q, Zhang W. *Adv Compos Lett*, 2007, 16: 167 ~ 172
- Yin T, Rong M Z, Zhang M Q, Yang G C. *Compos Sci Technol*, 2007, 67: 201 ~ 212
- Yin T, Zhou L, Rong M Z, Zhang M Q. *Smart Mater Struct*, 2008, 17: 015019
- Yin T, Rong M Z, Zhang M Q, Zhao J Q. *Smart Mater Struct*, 2009, 18: 074001
- Yin T, Rong M Z, Wu J S, Chen H B, Zhang M Q. *Compos Part A-Appl S*, 2009, 39: 1479 ~ 1487
- Xiao D S, Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2289 ~ 2296
- Meng L M, Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. *J Mater Chem*, 2010, 20: 6030 ~ 6038
- Wang H P, Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. *Macromolecules*, 2010, 43: 595 ~ 598
- Grimes S M, Lateef H, Jafari A J, Mehta L. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 3274 ~ 3280

- 42 Yao L, Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. *Polymer*, 2011, 52: 3137 ~ 3145
- 43 Yao L, Rong M Z, Zhang M Q, Yuan Y C. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9060 ~ 9065
- 44 Chipara M, Wooley K. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2005, 851: 127 ~ 132
- 45 Hu Yuxi (胡玉玺), Qiao Lijun (乔立军), Qin Yusheng (秦玉升), Wang Xianhong (王献红), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (11): 1336 ~ 1340
- 46 Chen X X, Dam M A, Ono K, Mal A, Shen H, Nutt S R, Sheran K, Wudl F. *Science*, 2002, 295: 1698 ~ 1702
- 47 Tian Q, Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. *J Mater Chem*, 2009, 19: 1289 ~ 1296
- 48 Tian Q, Rong M Z, Zhang M Q, Yuan Y C. *Polym Int*, 2010, 59: 1339 ~ 1345
- 49 Tian Q, Rong M Z, Zhang M Q, Yuan Y C. *Polymer*, 2010, 51: 1779 ~ 1785
- 50 Solomon D H, Rizzardo E, Cacioli P. US patent 4581429. 1986-04-08
- 51 Yuan C E, Rong M Z, Zhang M Q, Zhang Z P, Yuan Y C. *Chem Mater*, 2011, 23: 5076 ~ 5081
- 52 Wang F, Rong M Z, Zhang M Q. *J Mater Chem*, 2012, 22: 13076 ~ 13084
- 53 Ling J, Rong M Z, Zhang M Q. *J Mater Chem*, 2011, 21: 18373 ~ 18380
- 54 Zhang M Q. *Express Polym Lett*, 2012, 6: 95 ~ 95
- 55 Ling J, Rong M Z, Zhang M Q. *Polymer*, 2012, 53: 2691 ~ 2698

## SELF-HEALING POLYMERIC MATERIALS TOWARDS STRENGTH RECOVERY FOR STRUCTURAL APPLICATIONS

Ming-qiu Zhang, Min-zhi Rong

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

**Abstract** Living organisms possess the ability of self-healing for nonfatal harm, like regeneration of the cut skin and broken bone, guided by instinct. As a result, their injury tolerance is substantially enhanced, which ensures healthy growth and breeding from generation to generation. Inspired by the functionality of naturally occurring species, self-healing polymers have been prepared as a member of intelligent materials family. They are coupled with built-in capability of rehabilitating tiny damages produced during manufacturing and/or usage. In recent years, the authors' lab systematically studied strength recovery of self-healing polymeric materials for structural application. By using knowledge of polymer chemistry, polymer physics, materials mechanics, *etc.*, a series of extrinsic and intrinsic self-healing polymers and polymer composites were developed and characterized. The proposed strategies turn out to be feasible for typical thermosetting and thermoplastics polymers. Accordingly, topics including synthesis techniques, formulation optimization, processing, structure and properties relationship, healing mechanisms, stability and durability were carefully investigated. The present article briefly reviews the works carried out by the authors' team. Innovative routes that correlate materials chemistry to full capacity restoration are discussed for further development from bioinspired toward biomimetic repair.

**Keywords** Self-healing, Microcapsules, Thermal reversibility, Photoreversibility