doi：10.3969/j.issn.1007-9289.2013.04.014

仿生自修复环氧树脂涂层制备及性能*

廖乐平，张 伟，赵 阳
（装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室，北京 100072）

摘 要： 采用一步原位聚合法制备了脲醛树脂包覆 E-51/711 微胶囊，观察微胶囊形貌呈球形，为单核结构，表面致密，粒径大小分布为 25～375 μm。模仿生物组织损伤自愈合原理，将微胶囊引入环氧树脂涂层结构中，设计了潜伏型微胶囊自修复环氧涂层。对不同微胶囊质量分数(5%，10%，15%，20%)的环氧自修复涂层的力学性能进行测试分析，结果表明：随着微胶囊的添加量增大，涂层的冲击强度、附着力级别和巴尔霍兹硬度不断降低，而适量添加微胶囊可提高涂层的附着力。对微胶囊环氧树脂涂料块体试样进行拉伸断裂测试试验，并对涂层进行预置划痕修复试验，结果表明：少量添加微胶囊对涂层起到了一定增韧作用，含微胶囊自修复体系的涂层在受到损伤时能够释放修复剂，填充修复损伤部位。

关键词： 环氧树脂涂层；微胶囊；自修复
中图分类号： TG174.46 **文献标识码：** A **文章编号：** 1007-9289(2013)04-0088-06

Preparation and Performance of Self-healing Epoxy Coatings

LIAO Le-ping, ZHANG Wei, ZHAO Yang
(Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The mixture of epoxy resin E-51/711 was microencapsulated following an in-situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation. The microcapsules were prepared successfully, and their surface was rough. The particle size distribution of the microcapsules ranged between 25 and 375 μm. Mimicking the self-repairing principle of biological tissue injury, the structure of the epoxy resin coatings were designed with the microcapsules. The adhesion level, hardness and impact strength of the coating with different contents (5%, 10%, 15%, 20%) of the microcapsules were tested. The results show that the adhesion level, hardness and impact strength of coating decrease by adding the microcapsules. The appropriate adding of microcapsule can improve the adhesion of the coating. Through the tensile experiment of the block sample of epoxy resin coating, the results show that the toughness of epoxy coating was improved with a few microcapsules. The self-healing systems based on microcapsules have been demonstrated with high healing efficiency through the experiments of the damnification repaired.

Key words: epoxy resin coatings; microcapsules; self-healing

0 引 言

有机涂层涂料是人类维护装备器械、土木建筑等设施表面的重要材料。然而，有机涂层受外力冲击易发生损伤和脱落，导致维护设施表面不能得到有效防护。此外，有机涂层因其自身特点，在成形以及使用过程中内部易产生微裂纹，会导致复合涂层破坏或层间开裂，从而影响涂层性能，降低使用寿命。模仿人体皮肤组织自修复基本原

收稿日期： 2013-04-16；**修回日期：** 2013-06-22；**基金项目：** *国家科技支撑项目(2011BAF11B07，2011BAC10B05)；国家自然科学基金(50775222)；清华大学先进成形制造教育部重点实验室开放基金(2010004)
作者简介： 廖乐平(1984－)，男(汉)，江西新余人，博士生；**研究方向：** 微胶囊自修复复合材料

网络出版日期： 2013-07-01 13：22；**网络出版地址：** http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130701.1322.006.html
引文格式： 廖乐平，张伟，赵阳. 仿生自修复环氧树脂涂层制备及性能[J]. 中国表面工程，2013，26(4)：88-93.

理，实现材料在没有外界参与条件下进行自我愈合；可使材料能够对外部损伤进行自我修复，从而消除脆性材料内部微裂纹扩展等隐患，延长涂层涂料服役寿命，实现对基体的长效保护。

目前，聚合物基自修复复合材料研究方法主要包括热可逆交联反应法[1-5]、液芯纤维法[6-9]和微胶囊法[10-20]。其中微胶囊包覆技术已实现工业化，利用微胶囊实现复合材料自修复的技术研究也相当成熟，并且从感知微裂纹和容易封装的角度考虑，微胶囊作为修复剂容器更具有应用价值[21]。然而，基于微胶囊技术的自修复涂层作为一个新兴领域，离实现工业化还有一定距离。文中研究设计了潜伏型微胶囊自修复环氧涂层，研究了微胶囊对环氧涂层力学性能的影响，阐明微胶囊对环氧涂层增韧的作用及机制，初步验证了微胶囊环氧涂层划痕损伤自修复的可行性。

1　试验材料与方法

1.1　试剂

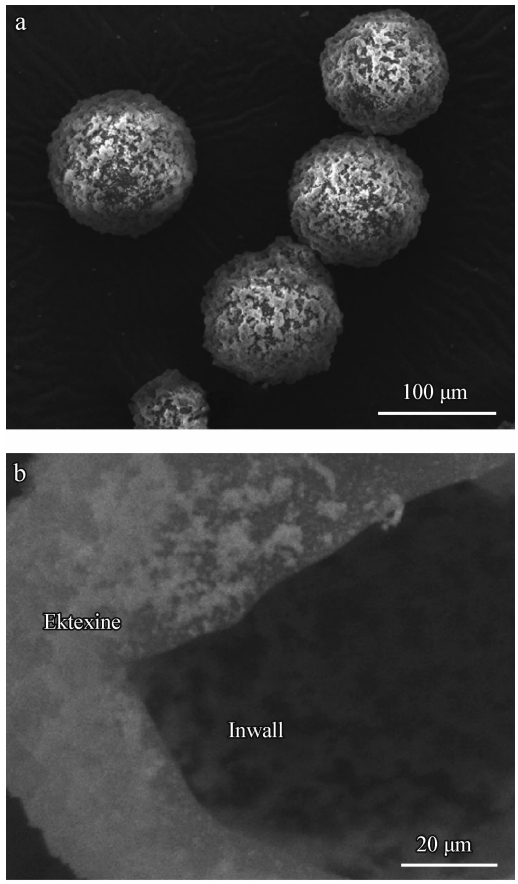
甲醛溶液（质量分数 37%），分析纯，天津福辰化学试剂厂；氯化铵（NH_4Cl），化学纯，天津市化学试剂三厂；尿素与间苯二酚两者为化学纯，广东汕头市西陇化工厂生产；环氧树脂咪唑固化剂，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；双酚 A 型环氧树脂 E-51，双酚 A 型环氧树脂 E-44 与活性稀释剂 501 均系工业纯，上海树脂厂生产；环氧树脂 711，工业纯，天津市津东化工厂。

1.2　微胶囊的制备

室温下，将 5.0 g 脲（尿素）、0.5 g 氯化铵、0.5 g 间苯二酚和 200 mL 去离子水加入到 500 mL 烧杯中均匀搅拌，充分溶解后，调节 pH 值到 3.5 左右；调节搅拌器转速，缓慢滴加 50 mL 芯材（混合环氧树脂 E-51/711）。稳定一段时间后，加入 37%甲醛水溶液 12.67 g，恒温水浴缓慢加热至 55 ℃，反应 4 h。反应结束后，将含有微胶囊的悬浮液自然冷却，再进行分液、过滤、清洗、干燥和筛分。

1.3　微胶囊的结构

图 1 为微胶囊的形貌，由图 1(a)可见合成的微胶囊呈球形，为单核结构，囊壁粗糙致密；从图 1(b)中的破裂微胶囊可以看出胶囊的囊壁由 2 部分组成：内层囊壁光滑、致密但厚度较薄；外层囊壁较粗糙、疏松但厚度较厚。内层囊壁是由反应开始阶段小分子量的脲醛树脂交联固化形成的，此时的低分子量脲醛树脂为水溶性，形成的囊壁光滑致密；随着反应进行，脲醛树脂分子量不断增大，脲醛树脂颗粒从溶液中析出，沉积到微胶囊的表面形成粗糙的外表面[22]。微胶囊内层致密、外层粗糙的囊壁结构能使其与基体结合更加紧密。



(a) Whole microcapsule　(b) Cracked microcapsules

图 1 微胶囊结构形貌

Fig. 1 SEM images of the microcapsules

图 2 是 E-51/711 微胶囊的粒径分布图。由图 2 可见，微胶囊粒径分布范围较广（25～375 μm），平均粒径为 175 μm。胶囊粒径分布具有多分散性的主要原因是：芯材粘度较大，在机械搅拌作用下，反应器中不同位置的乳液受剪切力作用大小不同，获得的动能大小也不同。如反应容器中搅拌棒周围的乳液受到的剪切力就比容器壁处乳液受到的剪切力大，获得的动能也就较大。因而，在搅拌棒周围，尤其是搅拌棒叶片附近的乳液形成了许多微漩涡，形成的微胶囊粒径就偏小；而在远离搅拌棒的位置，则会形成粒径偏大的微胶囊[23]。

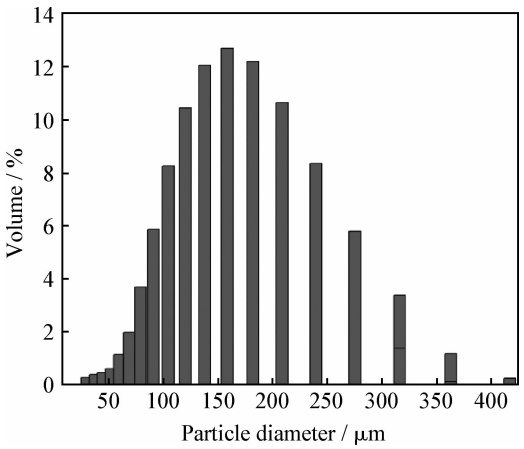


图 2 微胶囊粒径大小分布

Fig. 2 Particle size analysis of microcapsules

1.4 环氧树脂自修复涂层制备

环氧树脂涂料：基料为采用稀释剂 501 稀释的环氧树脂 E-44；固化剂为潜伏型咪唑类固化剂。由于 E-51/711 型微胶囊粒径分布范围较广，经过筛选后的微胶囊可分不同粒径分布范围；然后以不同的比例加入到环氧树脂涂料体系，混合均匀形成微胶囊自修复环氧树脂涂料。

涂覆方法：先在经表面处理过的试片上预涂一层较薄的纯环氧树脂涂层，再涂覆一层微胶囊自修复环氧树脂涂层，最后涂一层纯环氧树脂涂层覆盖；进而制备得到微胶囊潜伏型自修复涂层。

通过光学显微镜观察自修复涂层（如图 3 所示），微胶囊在涂层中分布较均匀，微胶囊仍包覆完整。采用扫描电镜观察涂层断裂层（如图 4 所示），中间自修复涂层中微胶囊与基体结合良好，两者之间没有空隙，且当涂层产生损伤裂纹及裂纹扩展尖端遇到微胶囊时，胶囊能及时破裂释放修复剂。

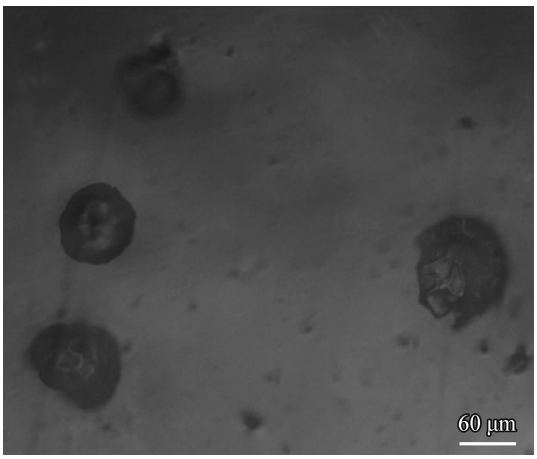


图 3 微胶囊自修复环氧涂层的光学显微形貌

Fig. 3 OM image of the self-healing epoxy coating with microcapsule

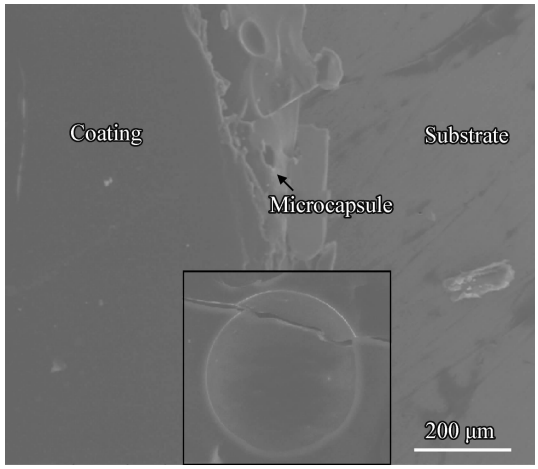


图 4 自修复环氧涂层断层形貌

Fig. 4 SEM image of faultage conformation of the self-healing epoxy coating

2 结果与讨论

2.1 冲击强度、附着力与硬度

添加微胶囊到涂层基体材料，使其起到微裂纹及损伤自修复的作用是研究的最终目的，但引入自修复体系一个关键要求就是微胶囊的加入不能对基体材料的原始性能产生较大的影响。由于微胶囊添加方式是物理混合，且微胶囊囊壁结构致密，同时壁材表面的化学活性对涂层成膜的化学反应影响较小。因此，研究主要考察微胶囊的加入对环氧涂层冲击强度、附着力和硬度的影响。试验选用筛分后的微胶囊粒径小于 88 μm；然后以不同的质量分数（5%、10%、15%和 20%）加入到环氧树脂涂料体系。

采用 QCJ 型漆膜冲击器与 QDX 型漆膜多用检测仪对不同微胶囊含量涂层试样的冲击强度和附着力进行检测，结果如表 1 所示。随着微胶囊的添加量增大，涂层冲击强度降低；涂层附着力级别可通过观察涂层损坏面积发现，在微胶囊含量较少时自修复涂层较纯涂层损伤面积少，其相应附着力略有升高，整体涂层附着力级别没有变化，然而随着含量增加附着力又不断降低。

微胶囊的添加使涂层相应“空穴”增多，导致涂层的应力集中点数量增多，因而涂层的冲击强

度下降。微胶囊自修复环氧涂层成膜过程中，微胶囊对涂层成膜反应没有化学影响，因此自修复层与预涂纯树脂层及覆盖涂层之间的界面结合均未受影响。少量添加微胶囊时，涂层的柔韧性提高，采用划格法检测涂层附着力时，涂层破坏程度降低，相对应的附着力级别提高。但微胶囊含量不断提高时，整体涂层中基材占有比降低，检测时破坏程度提高，则相应附着力级别也随之降低。

表 1 不同微胶囊含量自修复涂层的冲击强度与附着力

Table 1 Impact intensity and clinging force of self-healing coating with different contents of microcapsules

Content/%	0	5	10	15	20
Impact intensity/(kg·cm)	50	47	45	43	40
Clinging force level	1	1	2	2	3

采用 QDX 型漆膜多用检测仪对不同含量微胶囊涂层的不同区域进行巴克霍尔兹压痕硬度测试，结果如表 2 所示。分析可知，随着微胶囊添加量的不断增大，涂层局部柔韧性提高，因而涂层整体的巴克霍尔兹压痕硬度就不断降低，抗压痕性不断降低。

表 2 不同微胶囊含量自修复涂层的压痕硬度

Table 2 Impress rigidity of the self-healing coating with different contents of microcapsules

Content/%	Impress length/mm	Impress depth/μm	Anti-impress
0	0.9	7	118
5	1.0	8	100
10	1.15	11	87
15	1.3	14	77
20	1.4	16	71

2.2　拉伸性能

参照国标 GB/T228-2002 将微胶囊自修复环氧涂料制备成拉伸试样。采用万能拉伸试验机对试样进行拉伸测试，拉伸间距90 mm，拉伸速率 0.5 mm/ min，得到应力-位移曲线，由式(1)计算出试样拉伸强度(σ_M)，结果如图 5 和图 6所示。

$$\sigma_M = \frac{p}{bd} \tag{1}$$

式中：σ_M，拉伸强度，MPa；p，最大载荷，N；b，试样宽度，mm；d，试样厚度，mm。

图 5 为微胶囊(50～100 μm)质量分数与微胶囊环氧涂料拉伸强度的关系。由图可见，纯环氧涂料的拉伸强度为 25.85 MPa；微胶囊含量较低时，涂层块体材料拉伸强度略有增强；但随着微胶囊用量的增大，微胶囊环氧涂料复合材料的拉伸强度逐渐降低。在受力情况下，埋植有微胶囊的材料内部应力易集中，且微胶囊的囊壁强度小于基体的强度，降低了复合材料能够承受的拉力。图 6 为微胶囊粒径与复合材料的拉伸性能的关系。微胶囊含量相同时，粒径越大，复合材料拉伸强度降低越多。

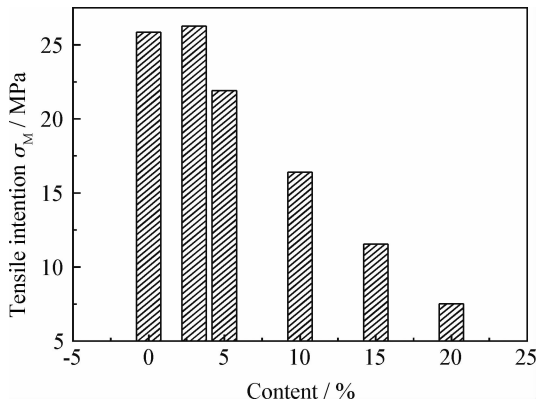


图 5 不同质量分数微胶囊环氧涂料拉伸强度

Fig. 5 Tensile intension of the epoxy coating with different contents of the microcapsules

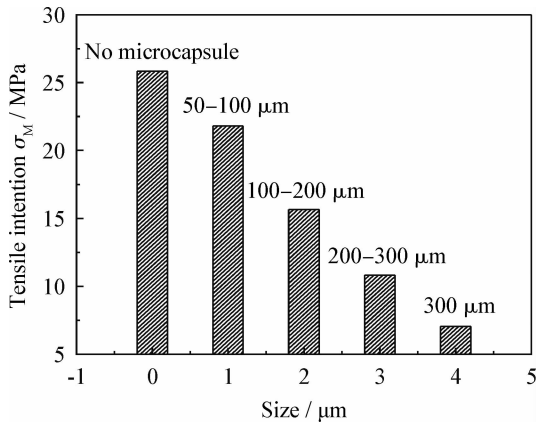


图 6 不同粒径微胶囊环氧涂料拉伸强度(质量分数 5%)

Fig. 6 Tensile intension of the epoxy coating with different sizes of the microcapsules with the contents of 5%

图 7 为观察拉伸试样断裂面形貌。在拉伸时，由于微胶囊应力集中会引起周围基体产生三维张应力，从而导致微胶囊能在基体材料内部形成纳米裂纹并钝化成空洞。当材料内部产生纳米

微裂纹时，微胶囊在前端应力作用下破裂，钝化成为空洞裂纹，裂纹穿过微胶囊后在微胶囊另一端产生新银纹[24]。因此，微胶囊能诱使银纹产生，而大量银纹的产生和发展要消耗大量能量，所以适量添加微胶囊能提高材料韧性。

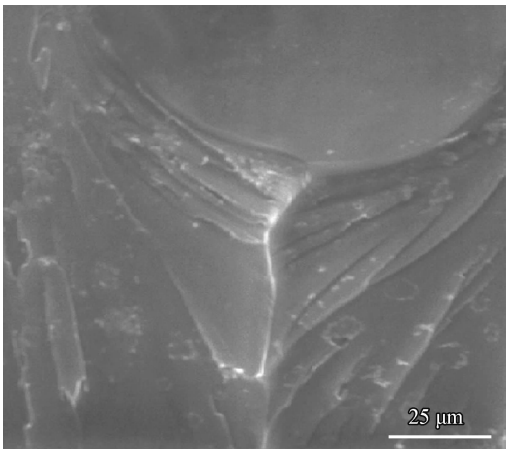


图 7 拉伸断面形貌

Fig. 7 SEM image of the fracture toughness morphology

2.3 自修复性

为验证潜伏型微胶囊自修复环氧涂层的自修复可行性，对涂层进行预置划痕修复试验。采用划痕仪预置划痕损伤穿透涂层（微胶囊 $\Phi<88$ μm，质量分数为 20%）直至基体，通过高倍光学显微镜观察其形貌（如图 8），划痕上宽度约为 75 μm。观察划痕三维形貌（如图 9）可见其呈“V”字形。

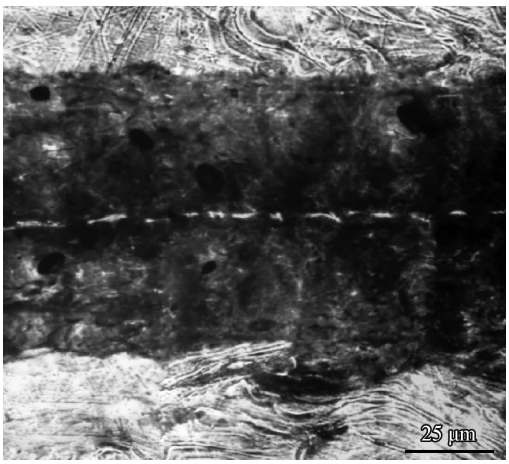


图 8 涂层预置划痕形貌

Fig. 8 OM image of the nick

将带划痕涂层试样放入 45 ℃烘箱烘烤 24 h，再放置一段时间后；采用扫描电镜观察划痕修复情况（如图 10）。发现涂层经烘烤后，修复剂已流出并覆盖了划痕“V”字形底部及裸露的基体表面。划痕两侧界面微胶囊已破裂，芯材已流出。

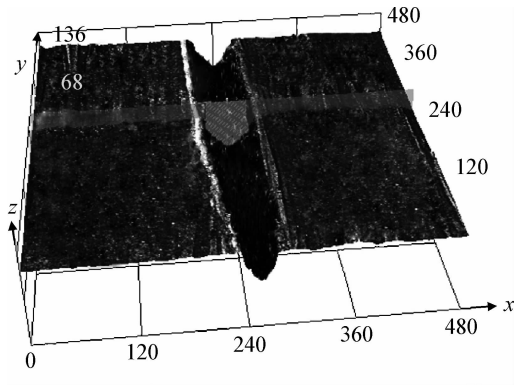
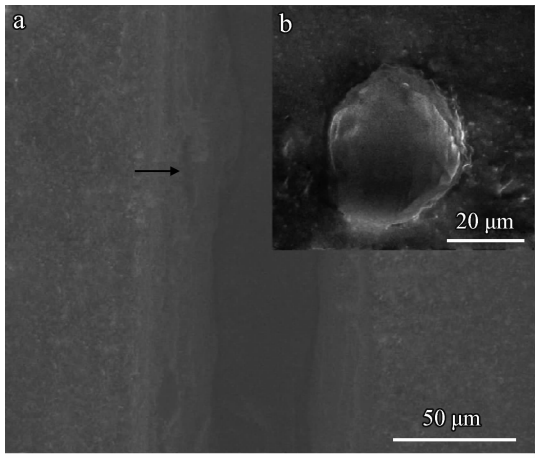


图 9 划痕三维形貌

Fig. 9 3D Measuring laser microscope of the nick



(a) Surface (b) Cross-section

图 10 修复后涂层划痕表面及截面形貌

Fig. 10 SEM image and section morphology of the self-healing nick

从环氧树脂与咪唑类固化反应机理（图 11）

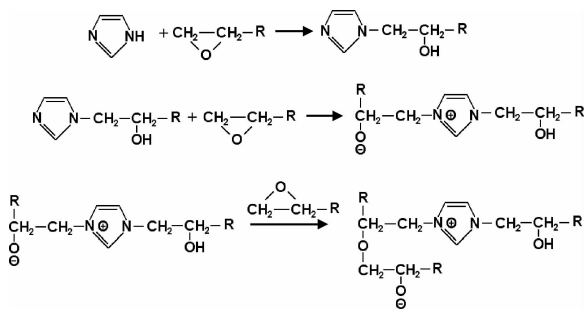


图 11 环氧树脂与咪唑类固化反应机理

Fig. 11 Chemical crosslinked reactions of epoxy resin and imidazole

可看出，基体固化后咪唑类固化剂还有活性，因此微胶囊的修复剂（混合环氧树脂 E-51/711）流入划痕后仍然能进行固化。

综上所述，含微胶囊自修复体系的涂层在受到损伤时能够释放修复剂，填充修复损伤部位，且修复剂能与基体内潜伏型固化剂发生固化反应。

3　结　论

（1）检测了不同质量分数的微胶囊（$\Phi<88\ \mu m$）涂层试样的冲击强度、附着力级别和巴克霍尔兹压痕硬度，结果表明随着微胶囊的添加量增大，微胶囊自修复涂层冲击强度、附着力级别和巴克霍尔兹压痕硬度均降低，抗压痕性不断降低；而涂层附着力在含量较少时略有升高，之后随着含量增加又不断降低。

（2）微胶囊含量较低时，涂层块体材料拉伸强度略有增强；但随着微胶囊用量的增大，微胶囊环氧涂料复合材料的拉伸强度逐渐降低。微胶囊粒径对复合材料的拉伸性能也有较大影响，相同含量情况下，微胶囊粒径越大，复合材料拉伸强度降低程度较大。

（3）通过对潜伏型微胶囊自修复涂层进行的预置划痕损伤修复试验，表明微胶囊涂层受到损伤时能进行自我修复。

参考文献

[1] Chen X X, Dam M A, Ono K, et al. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material [J]. Science, 2002, 95(5560): 1698-702.

[2] Tian Q, Yuan Y C, Rong M Z, et al. A thermally remendable epoxy resin [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(9): 1289-96.

[3] Cordier P, Tournilhac F, Soulié-Ziakovic C, et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly [J]. Nature, 2008, 451: 977-980.

[4] Ghosh B, Urban M W. Self-repairing oxetane-substituted chitosan polyurethane Networks [J]. Science, 2009, 323 (5920): 1458-60.

[5] Syrett J A, Manitoban G, Barton W R S, et al. Self-healing polymers prepared via living radical polymerisation [J]. Polymer Chemistry, 2010(1): 102-106.

[6] Blasizik B J, Kramer S L B, Olugebefola S C, et al. Self-healing polymers and composites [J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40: 179-211.

[7] Williams G J, Trask R S, Bond I P. A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications [J]. Composites Part A, 2007, 38(6): 1525-32.

[8] Pang J W, Bond I P. A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility [J]. Compostie Science and Technology, 2005, 65 (11/12): 1791-9.

[9] Pang J W, Bond I P. "Bleeding composites"-damage detection and self-repair using a biomimetic approach [J]. Composites Part A, 2005, 36(2): 183-188.

[10] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites [J]. Nature, 2001, 409: 794-797.

[11] Michael W K, White S R, Sottos N R. A self-healing poly (dimethyl siloxane) elastomer [J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(14) : 2399-404.

[12] Gerald O W, Jeffrey S M, White S R, et al. Autonomicheaing of epoxy vinyl esters via ring opening [J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(1): 44-52.

[13] 邢瑞英，张秋禹，艾秋实，等. 反应性乙烯基硅油/聚脲甲醛自修复微胶囊的制备 [J]. 材料导报，2009，23(5)：87-89.

[14] Blaiszik B J, Sottos N R, White S R. Nanocapsules for self-healing materials [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(3/4):978-986.

[15] Blaiszik B J, Caruso M M, McIlroy D A, et al. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials [J]. Polymer, 2009, 50(4): 990-997.

[16] Yang J, Keller M W, Moore J S, et al. Microencapsulation ofisocyanates for self-healing polymers [J]. Macromolecules, 2008, 41(24): 9650-5.

[17] Liao L P, Zhang W, Xin Y, et al. Preparation and characterization of microcapsule containing epoxy resin and its self-healing performances of anticorrosion covering materials [J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(4/5): 439-443.

[18] 谢建强，梁国正，袁莉，等. 工艺参数对聚脲甲醛包覆环氧树脂微胶囊物性的影响 [J]. 塑料工业，2007，35(3)：64-65.

[19] 张伟，辛毅，张纾，等. 自修复微胶囊制备及微纳力学性能 [J]. 化工学报，2008，59(6)：1595-9.

[20] 魏文政，张扬，林牧春，等. 聚脲包覆 KH-560 硅烷偶联剂微胶囊的制备研究 [J]. 表面技术，2009，38(2)：55-56,77.

[21] 汪海平，容敏智，章明秋. 微胶囊填充型自修复聚合物及其复合材料 [J]. 化学进展，2010，22(12)：2397-407.

[22] 杨毅，王亭杰，裴广玲，等. 一步法制备脲醛树脂微胶囊过程的研究 [J]. 高校化学工程学报，2005，19(3)：338-343.

[23] 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): 5338-49.

[24] 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.

作者地址：北京市丰台区杜家坎 21 号　　100072
装甲兵工程学院再制造技术重点实验室
Tel：(010) 6671 7650
E-mail：liaoleping.2007@163.com