

微胶囊自修复材料的修复反应

马万鹏,张 伟*,赵 阳,于鹤龙,王思捷,王 晨

(装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室,北京 100072)

摘要:受自然界生物可以自动愈合伤口的启发,科学家设计出能够自动修复损伤的自修复材料。由于微胶囊体系的制备工艺简单、应用范围广、对多种损伤形式均可修复,受到了科学家的广泛关注。其主要修复过程为:裂纹扩展使微胶囊破裂,微胶囊内的修复剂流到微裂纹处,在催化剂作用下修复剂发生聚合反应从而修复微裂纹。这一过程中修复反应是实现材料自修复的关键,它必须能够在室温下将低粘度液体转变为坚韧的热固性高聚物。本文综述了针对微胶囊自修复材料的修复反应,重点介绍了环烯烃的开环易位聚合、环氧树脂的开环聚合、溶剂的再固化、点击化学四类反应。其中,点击化学由于简单高效的特点成为设计自修复材料的新方法,包括叠氮化物-炔烃反应、共轭二烯和亲二烯体反应、疏基-烯反应、疏基-氰酸酯反应等。通过对比分析修复反应的机理和自修复效率的影响因素,指出各种修复反应的优点和局限性,并对微胶囊自修复材料的发展趋势进行展望。

关键词:自修复;微胶囊;修复反应;开环易位聚合;点击化学

引言

聚合物材料尤其是聚合物复合材料因其优异的力学性能、高比强度、高比模量,广泛应用在汽车工业,航空航天等领域。但是聚合物材料在使用过程中,由于外力、环境等作用下的老化和失效问题严重,特别是在材料表面和内部不可避免会产生裂纹。针对表面裂纹,一般采用焊接法^[1~3]、补片法^[4~6]等方法修复。但是内部损伤和微裂纹难于检测,传统方法无法及时有效修复。受生物体自动修复损伤现象的启发,科学家提出了自修复概念^[7],近年来自修复材料研究成为高分子材料的研究热点。

通常根据是否需要外加修复剂,自修复材料可以分为本征型和埋伏型两大类。本征型自修复材料可利用材料中的可逆化学反应进行修复^[8~12],而埋伏型自修复材料则利用微胶囊^[7,13~15]、玻璃纤维^[16~18]或脉管^[19~22]包裹的修复剂进行修复。其中,微胶囊自修复材料的修复过程为:基体中的裂纹扩展使微胶囊破裂,微胶囊中的修复剂在毛细作用下流到裂纹处,在催化剂的作用下修复剂发生聚合反应修复裂纹。自修复材料的修复效果一般用断裂韧性进行表征,其修复效率定义为修复后与修复前的断裂韧性的比值^[13]。由于微胶囊复合材料的制备工艺简单,可修复的基体广泛,对材料的多种损伤均可修复,成为自修复材料的热点和重点。

目前,国内外发表了许多自修复材料的综述文章^[23~28]。无论是哪类自修复材料,其自修复体系的关键在于自修复反应,自修复反应对于决定材料修复效率,拓宽自修复应用范围至关重要。尽管已有相关文献介绍修复反应^[27,28],但是针对微胶囊自修复材料的修复反应介绍仍不够全面具体。修复反应必须满足如下条件:修复剂为低粘度液体,和断裂面有良好的润湿性,可以包覆在微胶囊中;聚合反应的催化剂(固化剂)不和基体发生反应,或可包裹在微胶囊中;修复剂在催化剂作用下室温发生聚合反应,生成产物具有良好的力学性能和粘结强度。本文综述了应用于微胶囊自修复材料的修复反应,重点介绍了环烯烃的开环易位聚合、环氧树脂的开环聚合、溶剂的再固化、点击化学四类反应,结合自修复机理分析及其对

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.08.003

收稿:2015-03-24;修回:2015-04-21;

基金项目:装备维修项目(2014WG13);

作者简介:马万鹏(1986—),男,博士研究生,主要从事智能自修复材料的研究;

* 通讯联系人,E-mail:zhangwei18@hotmail.com.

自修复效率的影响,对比各种修复反应的优缺点并指出今后发展趋势。

1 环烯的开环易位聚合

开环易位聚合(ROMP)由于其活性聚合的特点,受到了许多学者的关注^[29~31],其基本反应机理如图 1 所示:环烯烃和金属卡宾形成配合物,二者的双键生成金属环丁烷中间体,该中间体以易位方式断裂形成新的金属卡宾。生成的金属卡宾仍具有类似的反应活性,可和环烯烃继续反应生成高分子聚合物。三位科学家由于在烯烃易位反应研究中做出的巨大贡献获得了 2005 年的诺贝尔化学奖。White 首次提出了采用双环戊二烯(DCPD)作为修复剂,苯亚甲基·二氯·双(三环己基膦)合钌(第一代 Grubbs)作为催化剂,成功制备了基于微胶囊的自修复材料^[7],修复反应如图 2 所示。

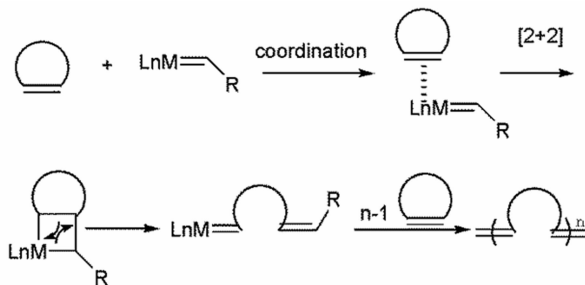


图 1 开环易位聚合的机理^[31]

Figure 1 Mechanism of ring opening metathesis polymerization^[31]

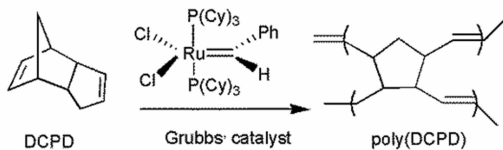


图 2 DCPD 在 Grubbs 催化下发生开环易位聚合^[7]

Figure 2 Ring opening metathesis polymerization of DCPD with Grubbs catalyst^[7]

这一反应中,DCPD 的聚合速率是影响修复效率的关键因素之一。Kessler 通过 DSC 实验研究了 DCPD/Grubbs 的反应动力学,结果表明催化剂浓度对聚合速率有明显影响^[32]。但对于微胶囊复合材料,其有效催化剂浓度不仅和催化剂含量有关,还和催化剂在修复剂中的溶解速度有关。

由于 Grubbs 催化剂和基体环氧树脂中的胺类固化剂反应,易失去催化活性。因此,断裂面的催化剂含量低于总催化剂含量。Rule 提出用蜡包裹 Grubbs 的方法解决上述问题^[33],达到同样的修复效率时只需要原来催化剂含量的十分之一。另一方面,Grubbs 催化剂粒径大、溶解速度慢造成聚合反应不充分,修复效率较低。催化剂的粒径越小,溶解速度越快。但是粒径太小易和固化剂反应失去催化活性,因此需要综合考虑二者影响。采用重结晶的方法制备粒径较小的催化剂,可以大幅度提高修复效率^[34]。Mauldin 采用溶解度参数概念研究催化剂的溶解,通过混合多种修复剂来匹配 Grubbs 催化剂的汉森溶解度参数,实现催化剂的快速溶解^[35],为提高修复效率打下基础。

虽然 Grubbs 催化剂对双环戊二烯的催化活性很高,且稳定性较好,但由于合成工艺复杂、价格昂贵,制约了其广泛应用。因此,自修复材料迫切需要研发反应活性更高的修复剂和催化剂,从而降低催化剂含量,降低其制造成本。

开环易位聚合最重要的环烯单体有环戊烯、环辛烯、降冰片烯等。其中,双环戊二烯 DCPD 存在桥式(endo-DCPD)和挂式(exo-DCPD)两种异构体,化学结构如图 3(a)、(b)所示。Mauldin 发现 exo-DCPD 的反应速度比 endo-DCPD 快很多,而且 endo-DCPD、exo-DCPD 的凝固点分别为 15℃、-50℃,即 exo-

DCPD 可以实现在零度以下的修复。但是 *exo*-DCPD 的修复效率不高,原因在于反应速率太快,催化剂在修复剂凝胶前未充分溶解,造成聚合反应不完全^[36]。5-亚乙基降冰片烯-2(ENB)也是开环易位聚合的常见单体,其聚合速率比 *endo*-DCPD 更快,结构如图 3(c)所示。ENB 的聚合产物为线性结构,因而刚度和粘结强度较低。Liu 提出将 DCPD 和 ENB 混合物作为修复剂,同样可提高修复速度,降低催化剂用量^[37]。Lee 成功制备出包覆 ENB 的微胶囊,并对其表面形貌、粒径分布以及热稳定进行表征,但并没有进行自修复性能测试^[38]。

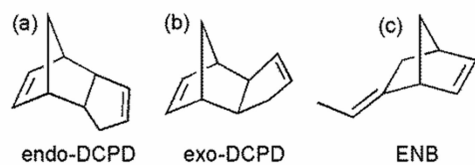


图 3 开环聚合反应单体^[37]

Figure 3 monomer for ROMP^[37]

开环易位聚合的催化剂主要包括传统双组份催化剂,钼系 Schrock 催化剂以及钌系 Grubbs 催化剂^[39]。传统双组分催化剂价格低廉,但其稳定性较差。Kamphaus 采用 WCl_6 /苯乙炔作为催化剂,其自修复材料的原位修复效率仅为 20%^[40]。钌系催化剂包括第一代 Grubbs、第二代 Grubbs、Hoveyda-Grubbs 三种催化剂,其结构如图 4 所示。Wilson 的研究结果表明这三种催化剂的修复效果不仅和聚合速度有关,还和溶解速度和化学稳定性有关^[41]。Grubbs 催化剂的热稳定性较差,在较高的温度下易分解。Hoveyda-Grubbs 催化剂在分子中引入较大体积的亲核性异丙氧螯合物配体,极大地提高了热稳定性。研究表明,第一代 Hoveyda-Grubbs 催化剂的热稳定性明显优于第一代 Grubbs 催化剂和第二代 Grubbs 催化剂。采用 ENB/第一代 Hoveyda-Grubbs 催化剂修复体系,在低温(-50°C)时仍具有极高的反应活性,可实现高温固化基体的低温自修复^[42]。

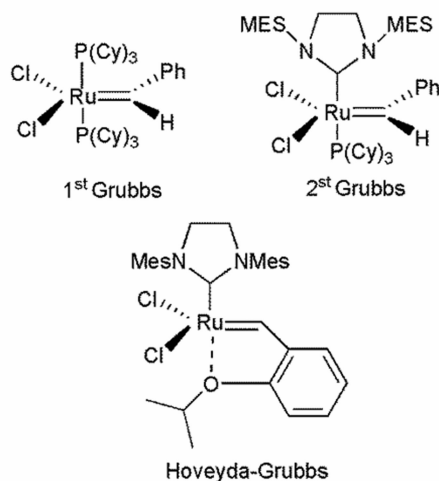


图 4 开环易位聚合的不同 Grubbs 催化剂^[41]

Figure 4 different Grubbs' catalysts for ROMP^[41]

催化剂的三烷基磷配体是影响反应活性的重要因素。配体的给电子效应越强,空间位阻效应越大,配体越容易解离,就越容易形成金属四元环,其反应活性就越强^[39]。Mauldin 通过改变第二代 Grubbs 催化剂的三烷基磷配体种类(用三甲基磷替代三环己基磷)以及添加一定数量的游离态烷基磷来抑制催化剂的配体解离,调节催化活性,为下一步优化自修复体系提供了基础^[43]。

2 环氧树脂的开环聚合

环氧树脂中含有三元环醚,其中氧原子易受阳离子的进攻发生开环聚合,根据不同的阳离子引发剂可能生成不同产物。同时三元环醚张力大,也可用阴离子引发剂进行开环聚合^[44]。基于环氧的修复体系最大的优势在于原材料价格便宜,修复剂对基体具有良好的润湿性和粘结性(基体材料一般为环氧树脂),用于开环聚合的固化剂或催化剂种类多,并且环氧树脂的微胶囊制备工艺成熟^[45~48],因而可作为微胶囊自修复材料理想的修复体系。

环氧自修复体系根据固化剂存在的不同形式,分为环氧树脂/潜伏性固化剂体系和环氧树脂/固化剂双微胶囊体系。潜伏性固化剂修复体系采用中温固化剂,需要加热促进环氧树脂的聚合反应来修复裂纹,并不属于真正意义的自修复体系。双微胶囊修复体系一般采用室温固化剂,双微胶囊在裂纹作用下同时破裂进而发生环氧树脂聚合反应。

2.1 潜伏性固化剂

环氧树脂的潜伏性固化剂包括叔胺盐、咪唑等,固化温度一般在 100℃ 左右,均需要加热才能催化反应。Tao 采用咪唑金属盐络合物 $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ 作为潜伏固化剂^[49~51]。该咪唑金属盐络合物在常温下稳定,加热到 120℃ 时可以解离咪唑络合物,从而和环氧树脂发生固化反应。类似的咪唑金属盐络合物 $\text{CuCl}_2(\text{Im})_4$ 和环氧树脂的反应机理如图 5 所示。将环氧树脂微胶囊和潜伏性固化剂 $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ 添加到基体中,当微胶囊和潜伏性固化剂含量分别为 10% 和 2% 时,在 130℃ 下加热 1h,修复效率达到 111%。

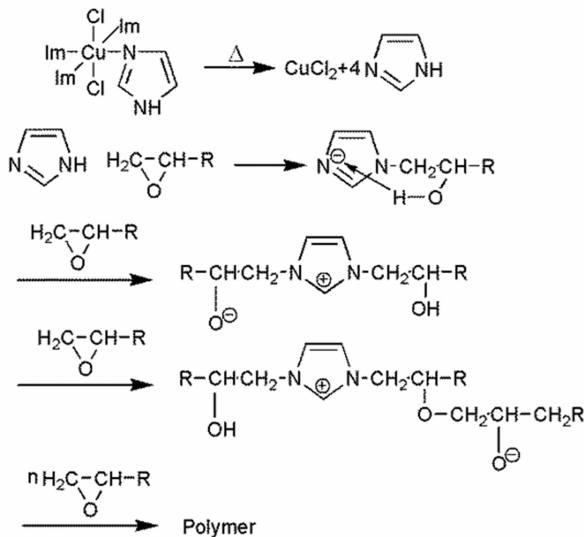


图 5 环氧树脂和 $\text{CuCl}_2(\text{Im})_4$ 的固化反应机理^[49]

Figure 5 Mechanism of curing reaction between epoxy and the complex $\text{CuCl}_2(\text{Im})_4$ ^[49]

潜伏性固化剂的发展重点为开发新型催化剂降低催化反应温度。但是催化温度不能太低,否则易和基体在室温下发生反应,失去潜伏效果。Coope 提出将路易斯强酸三氟甲基磺酸铈作为潜伏性固化剂^[52],可以显著降低修复温度。该修复体系的修复温度为 45℃,修复效率为 49%;当修复温度为 80℃,修复效率为 86%。

2.2 双微胶囊体系

相对于潜伏性固化剂体系,双微胶囊体系最大的优点在于可以实现室温自修复。因而固化剂一般选择室温固化剂,例如脂肪族胺、硫醇、三氟化硼等,但是这类固化剂的微胶囊制备往往比较困难。

Jin 利用真空渗入的方法,成功制备出改性脂肪族胺固化剂微胶囊^[53,54]。对于双微胶囊体系,需要优化两种微胶囊的粒度、含量匹配关系,才能使环氧单体和固化剂充分扩散并发生固化反应。当胺类微胶囊和环氧树脂微胶囊的添加量分别为 7% 和 10.5% 时,修复效率最大为 91。但是固化剂微胶囊的高温稳定性不好。当试样固化后在 121℃ 下加热 1h 后,修复效率由 85% 降到 46%,加热 8h 后降到 35%。这可能是由于高温下微胶囊中的胺固化剂析出到基体中造成的^[53]。

硫醇在叔胺催化下可和环氧树脂发生固化反应,反应机理见图 6,叔胺催化剂和硫醇反应,生成硫醇负离子,能够与环氧官能团发生开环反应。环氧官能团也可以在硫醇负离子催化下和叔胺反应。对于环氧树脂/硫醇修复体系,环氧树脂粘度越低,硫醇聚合物的硫氢官能团越多,叔胺的碱性越强,修复效率越高。环氧单体和硫醇微胶囊粒径大小必须匹配。较小粒径的微胶囊可使环氧单体和固化剂更好地扩散进行固化反应,因而效率较高^[55]。

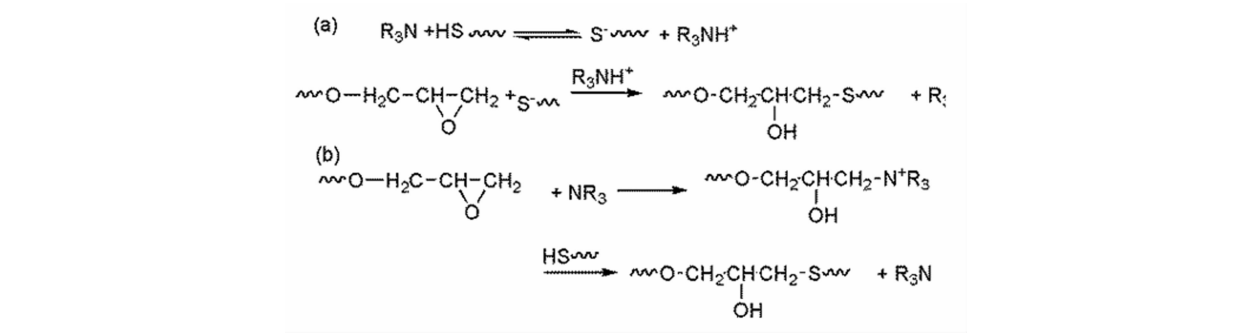


图 6 环氧树脂和硫醇在叔胺催化下的反应流程^[55]

(a)碱催化;(b)亲核催化

Figure 6 Reaction between epoxide and mercaptan catalyzed by tertiary amine^[55]

(a)General catalysis; (b)Nucleophilic catalysis

三氟化硼乙醚(C₂H₅)₂O·BF₃是一种路易斯酸,环氧树脂在其催化作用下可进行阳离子聚合反应,而且所需的催化剂量少。但三氟化硼乙醚活性较高,潮湿环境中易失活,采用传统微胶囊制备工艺困难,Xiao 提出了将三氟化硼乙醚渗入到中空微胶囊中的制备方法。环氧树脂在三氟化硼催化下的聚合速度很快,该修复体系在室温下修复 30min 的效率可达到 80%^[56]。SbF₅ 和三氟化硼乙醚一样都是路易斯酸,但是酸性更强,反应速率更快。Ye 将包覆 SbF₅·HOC₂H₅ 的二氧化硅微胶囊和环氧树脂微胶囊添加到基体中,在几秒钟内实现了材料的自修复功能^[57]。

3 基于溶剂的再固化

基于溶剂的裂纹修复最先应用在热塑性树脂上,利用甲醇^[58,59]、乙醇^[60]等溶剂在基体中扩散,使其玻璃化转变温度低于修复温度,裂纹断面分子链相互缠绕从而修复裂纹^[61,62]。对于热固性树脂,玻璃化转变温度高于修复温度,因而修复机理不同于热塑性树脂。溶剂修复机理主要包括:(1)溶剂在基体中扩散使其溶胀,促使裂纹断面紧密接触;(2)溶剂和环氧树脂中的自由羟基形成氢键结合^[63];(3)溶剂促进裂纹断面中未参与反应的固化剂进一步发生固化交联反应^[64]。溶剂自修复体系的优势在于溶剂粘度小,不需要额外的固化剂。该自修复体系属于单组份体系,简单、适用性广,具有巨大应用前景。

Blaiszik 通过调整芯材量对原位聚合法进行改进,成功制备了包覆溶剂的微胶囊^[65]。由于溶剂具有挥发性,要求囊壁更加致密,Caruso 提出了聚氨酯/脲醛树脂双壁微胶囊,有效提高了微胶囊的热稳定性和耐久性^[66]。Caruso 通过手动修复方法验证了大量溶剂的裂纹修复效果。其中,硝基苯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷修复效果最好,但是其活性(极性)很高,无法制备微胶囊。选择可制备微胶囊并且具有修复效果的氯苯作为修复剂,将 20% 的氯苯微胶囊加入环氧树脂中,原

位修复效率达到 82%, 并且自修复效率和基体的交联程度呈负相关^[63]。由于氯苯毒性大、易挥发, 限制了发展。Caruso 提出了将毒性较低的苯乙酸乙酯和乙酸苯酯作为修复剂来替代氯苯。为了提高修复效率, 将溶解环氧树脂的溶剂作为修复剂。研究表明, 修复剂中的环氧树脂可以和基体中过量的胺反应, 提高材料的修复效率^[67]。

Meng 提出将甲基丙烯酸缩水甘油醚作为修复剂, 修复机理主要包括溶剂作用、氢键结合和亲核加成反应。甲基丙烯酸缩水甘油醚可以溶解环氧树脂, 具有溶剂的作用; 环氧官能团可以和基体中的叔胺形成氢键结合; 同时, 甲基丙烯酸缩水甘油醚的碳碳双键可以和胺发生亲核加成反应^[68]。

4 点击化学

点击化学主要通过小单元的拼接, 简单可靠高效地完成有机合成反应, 开辟了以碳-杂原子键合成为基础的组合化学新方法。它主要有以下特征: 原料易得, 反应可靠, 对氧气、水不敏感, 产物立体选择性好、产率高, 反应副产物对环境友好^[69]。目前点击化学主要有以下四种: (1) 叠氮化物-炔烃反应; (2) 烯烃之间的 Diels-Alder 反应; (3) 疏基-烯烃反应; (4) 自由基引发的疏基-炔反应^[70,71]。目前, 前三种反应均已应用在微胶囊自修复材料上。

4.1 叠氮化物-炔烃反应

目前研究和报道最多的点击反应是由 Sharpless 等提出的, 叠氮化物和炔烃在 Cu(I) 催化下生成 1, 2, 3-三唑化合物, 该反应属于 1, 3 双偶极 Huisgen 环加成反应^[72,73]。Sheng 首先将叠氮化物/炔烃环加成反应应用在自修复材料中^[74,75], 研究了催化剂浓度、反应温度、单体结构等对反应速率的影响, 但是并没有成功制备出自修复材料。

Gragert 通过熔体流动和核磁共振实验测试不同叠氮化物和炔烃体系的反应速率, 选择反应速率较快的三炔丙基胺、三臂星型叠氮遥爪聚异丁烯和 CuBr(PPh₃)₃ 催化剂作为修复体系, 修复反应如图 7 所示。将质量分数为 10% 叠氮化物微胶囊和 5% 三炔丙基胺的微胶囊, 2% CuBr(PPh₃)₃ 添加到基体聚异丁烯树脂(PIB)中, 成功实现了自修复功能, 该材料在室温下修复 5 天的修复效率为 91%^[76]。

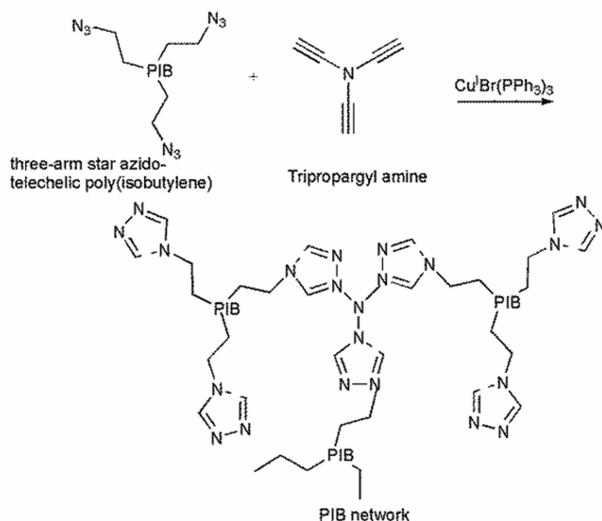


图 7 叠氮化物和炔烃的点击反应^[76]

Figure 7 Azide-alkyne “click” reaction^[76]

Schunack 系统地研究了不同催化剂和炔烃在无溶剂和有溶剂条件下的反应^[77], 对不同 Cu(I) 催化剂 CuBr(PPh₃)₃、Cu(MeCN)₄PF₆、CuBr、CuSO₄·5H₂O/Na-ascorbate 的催化效果进行对比。结果表明,

CuBr(PPh₃)₃ 的催化效果最好。为了能够实现自修复功能,选择六种在室温下呈液态的炔烃。其中,炔丙基胺的反应速率最快,可能由于生成铜/乙炔中间体,促进最终产物的生成。叠氮化物-炔烃的反应具有自催化作用,并且在无溶剂条件下的反应速率比有溶剂条件下更快,在室温下能够充分反应,因此可以实现室温自修复。

4.2 Diels-Alder 反应

Diels-Alder 反应是点击化学中常见的一种,由共轭二烯和亲二烯体反应生成环己烯。这个反应是热可逆反应,可用来制备热可逆自修复材料^[78,79]。常见的 Diels-Alder 为呋喃和马来酰亚胺的反应,如图 8 所示。Peterson 提出利用 Diels-Alder 反应所得的凝胶修复热固性塑料^[80]。Pratama 将呋喃缩水甘油醚添加到环氧树脂中,制备了带有呋喃官能团的环氧树脂,而后手动注射双马来酰亚胺溶液到裂纹处,首次采用手动修复方法验证了 Diels-Alder 反应修复裂纹的可行性^[81]。

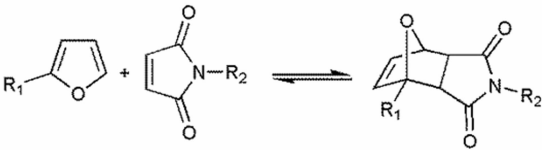


图 8 呋喃和马来酰亚胺的 Diels-Alder 反应^[80]
Figure 8 Diels-Alder reaction between furan and maleimide^[80]

基于 Diels-Alder 反应的微胶囊自修复材料的难点是制备包裹马来酰亚胺溶液的微胶囊,溶剂的选择是关键。溶剂必须能够溶解马来酰亚胺并使环氧树脂溶胀,但不能过度溶胀以防止马来酰亚胺扩散到基体中^[83]。由于甲苯挥发性较大,二乙基乙二醛和水混溶,均不适合制备微胶囊。乙酸苯酯沸点高,不溶于水,可溶解双马来酰亚胺,对环氧树脂有溶胀作用,可作为制备微胶囊合适的溶剂。Pratama 的研究表明,将含量为 10% 的马来酰亚胺微胶囊添加到呋喃功能化环氧树脂中,在室温下修复 1 天的修复效率为 71%;采用同样含量的纯乙酸苯酯微胶囊其修复效率仅为 43%,证明 Diels-Alder 反应可以提高修复效率^[83]。

4.3 巯基-烯烃反应

巯基-烯点击化学不需要加入催化剂,在紫外光或可见光的作用下可以快速地发生化学反应,对氧气和水氛围不敏感,因而受到了广泛关注。巯基-烯反应机理如图 9 所示,在光照或加热引发下,巯基脱去一个氢原子形成巯基自由基,巯基自由基进攻碳双键产生烷基自由基,与另一巯基发生链转移反应生成最终产物和巯基自由基^[70]。

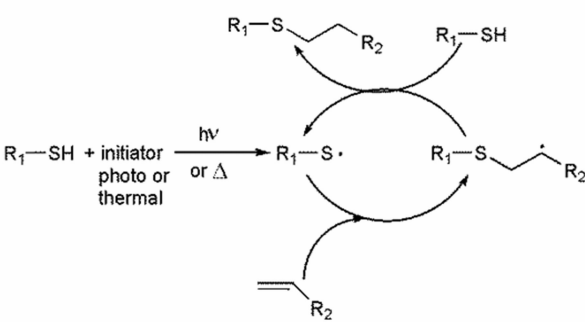


图 9 巯基-烯的反应机理^[70]
Figure 9 Mechanism of thiol-ene reaction^[70]

Dungen 提出基于巯基-烯反应的双微胶囊自修复体系,采用季戊四醇四(3-巯基丙酸)酯(PETM)和二丙烯酸酯(DiAcrylate)或者二冰片烯(DiNorbornene)反应体系^[84],化学结构如图 10 所示。实验表明

PETM 和 DiAcrylate 在紫外光照引发下均能快速发生聚合反应,PETM 和和 DiNorbornene 在无紫外光照也能发生较快的聚合反应。PETM 和 DiAcrylate 修复体系具有部分修复效果,原因可能是微胶囊团聚,在涂层中分布不均匀,导致裂纹处没有足够的修复剂。

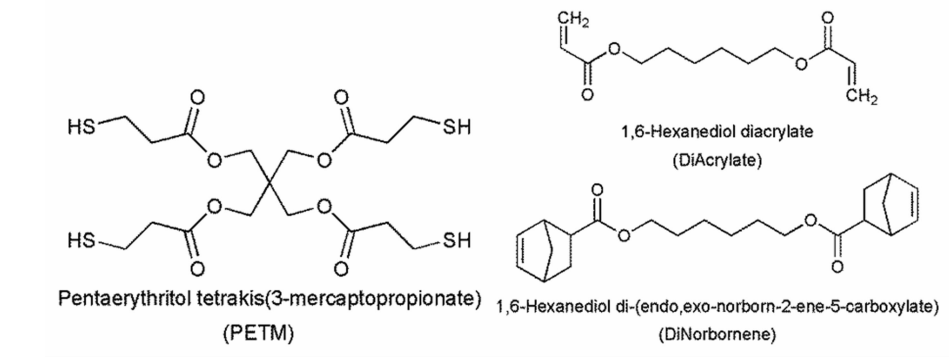


图 10 巯基,烯烴化合物的结构^[84]
Figure 10 Structures of thiol and ene compounds^[84]

4.4 巯基-氰酸脂反应

巯基-氰酸脂反应对氧气和水氛围不敏感,在叔胺催化下可快速发生反应。Hillewaere 提出了基于巯基-氰酸脂反应的修复体系,采用 PETM 巯基化合物,选择粘结强度最大的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为氰酸酯化合物^[85]。考虑到毒性大,改用其三聚体(HDI₃),其结构如图 11 所示。研究结果表明基体环氧树脂中含有叔胺官能团,可以催化巯基-氰酸脂反应。当双微胶囊添加量为 20%,修复效率达到 54%。

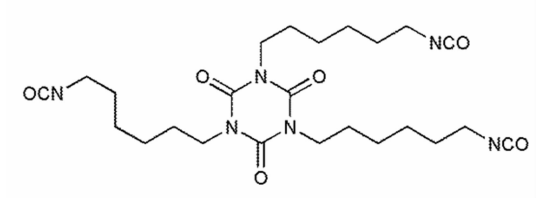


图 11 六亚甲基二异氰酸酯三聚体结构式^[85]
Figure 11 Structure of HDI isocyanurate trimer^[85]

4.5 胺或巯基-马来酰亚胺反应

马来酰亚胺和环氧类似,可以和胺基或者巯基化合物反应(反应如图 12 所示),但是马来酰亚胺具有更高的反应活性。通过手动修复实验,选取两种不同的马来酰亚胺化合物验证了马来酰亚胺和胺或巯基反应来修复裂纹的可行性^[86]。但是目前仍没有成功制备出包覆马来酰亚胺的微胶囊,仅仅停留在实验验证阶段。

5 其它

Keller 利用乙烯功能化的聚二甲基硅氧烷(PDMS)微胶囊修复 PDMS 弹性体^[87,88]。该自修复体系使用两种微胶囊,其中一种微胶囊包裹乙烯基 PDMS 和铂催化剂,另外一种微胶囊包裹聚二甲基硅氧烷共聚体,在铂催化剂作用下二者发生聚合反应(如图 13 所示)。

Cho 利用羟基功能化的聚二甲基硅氧烷(HOPDMS)和聚二乙氧基硅烷(PDES)液滴分散到乙烯基酯树脂集体中,在微胶囊包裹的二月桂酸二丁基锡的催化剂作用下,可实现自修复反应^[89~91]。

快干油大部分为不饱和碳长链脂肪甘油酯,例如橄榄油、桐油等,可以和空气中的氧反应,导致反式

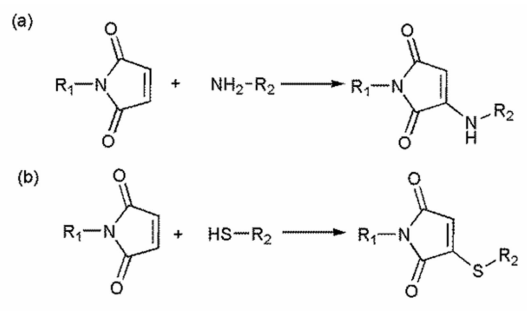


图 12 马来酰亚胺和(a)胺、(b)巯基的反应^[86]
Figure 12 Reaction of maleimide with (a)amine, (b)thiol^[86]

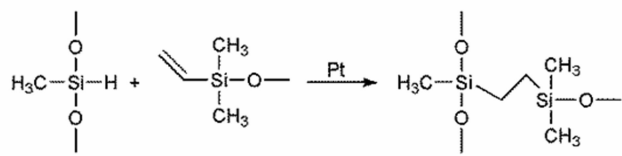


图 13 铂催化乙烯基 PDMS 和聚二甲基硅氧烷共聚体交联反应^[87]
Figure 13 Platinum catalyzed crosslinking of vinyl terminated PDMS with methylhydrosiloxane^[87]

异构体的生成、碳碳双键的断裂以及挥发副产物的形成。利用快干油的氧化特性,将橄榄油或桐油微胶囊添加到涂层中,可实现涂层的自修复和防腐功能^[92,93]。Hondred 提出采用桐油甘油三酯作为修复剂,在强路易斯酸三氟化硼乙醚的催化下发生阳离子聚合反应修复裂纹^[94]。随后,他提出采用新的催化剂—稀土三氟甲磺酸酯,来解决三氟化硼乙醚易失去活性的问题^[95]。

6 结论与展望

目前,微胶囊修复材料的修复反应种类很多,通过对体系优化实现了较高的修复效率,但是也存在着成本较高,修复速率慢,微胶囊制备工艺困难等问题。自修复反应未来的发展方向可归纳为:(1)采用高活性的催化剂提高自修复效率,例如稀土三氟甲磺酸酯^[52,95]、SbF₅^[57]等。(2)发展新的微胶囊制备工艺,例如采用渗入法将中空微胶囊^[52]、玻璃球^[97],纳米管^[98]作为载体来制备高活性的催化剂微胶囊。(3)点击化学以其快速,简单的特点,成为自修复材料设计和开发的研究工具。其中,巯基由于具有很高的化学活性,可以和环氧、烯烃、氰酸酯以及马来酰亚胺等在室温下快速反应,在自修复反应中得到广泛应用。但是巯基化合物不稳定,污染环境,限制了其发展。将来,我们需要拓宽点击化学在自修复材料中的应用,开发更加绿色环保稳定的修复剂,快速高效地实现材料的自修复功能。

参考文献:

[1] Wool R, OConnor K. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1982,20(1): 7~16.
[2] Ageorges C, Ye L, Hou M. Compos Part A:Appl S, 2001,32(6): 839~857.
[3] Yousefpour A, Hojjati M, Immarigeon J P. J Thermoplast Compos, 2004,17(4): 303~341.
[4] Paul J, Jones R. Eng Fract Mech, 1992,41(1): 127~141.
[5] Soutis C, Duan D, Goutas P. Compos Struct, 1999,45(4): 289~301.
[6] Zhang H, Motipalli J, Lam Y, Baker A. Compos Part A:Appl S, 1998,29(11): 1463~1471.
[7] 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 (6822): 794~797.
[8] Burnworth M, Tang L, Kumpfer J R, Duncan A J, Beyer F L, Fiore G L, Rowan S J, Weder C. Nature, 2011,472(7343): 334~337.

- [9] Amamoto Y, Kamada J, Otsuka H, Takahara A, Matyjaszewski K. *Angew Chem*, 2011,123(7): 1698~1701.
- [10] Phadke A, Zhang C, Arman B, Hsu C C, Mashelkar R A, Lele A K, Tauber M J, Arya G, Varghese S. *Proc National Acad Sci*, 2012,109(12):4383~4388.
- [11] Meure S, Varley R J, Wu D Y, Mayo S, Nairn K, Furman S. *Eur Polym J*, 2012,48(3): 524~531.
- [12] Burattini S, Colquhoun H M, Greenland B W, Hayes W. *Faraday Discuss*, 2009,143: 251~264.
- [13] Brown E N, Sottos N R, White S R. *Exp Mech*, 2002,42(4): 372~379.
- [14] Brown E N, White S R, Sottos N R. *J Mater Sci*, 2004,39(5): 1703~1710.
- [15] Rule J D, Sottos N R, White S R. *Polymer*, 2007,48(12): 3520~3529.
- [16] Dry C. *Smart Mater Struct*, 1994,3(2):118~123.
- [17] Pang J W, Bond I P. *Compos Sci Technol*, 2005,65(11): 1791~1799.
- [18] Bleay S, Loader C, Hawyes V, Humberstone L, Curtis P. *Compos Part A:Appl S*, 2001,32(12): 1463~1471.
- [19] Williams H, Trask R, Knights A, Williams E, Bond I. *J R Soc Interface*, 2008,5(24): 735~747.
- [20] Hamilton A R, Sottos N R, White S R. *Adv Mater*, 2010,22(45): 5159~5163.
- [21] Toohey K S, Sottos N R, Lewis J A, Moore J S, White S R. *Nat Mater*, 2007,6(8): 581~585.
- [22] Toohey K S, Hansen C J, Lewis J A, White S R, Sottos N R. *Adv Funct Mater*, 2009,19(9): 1399~1405.
- [23] Murphy E B, Wudl F. *Prog Polym Sci*, 2010,35(1-2): 223~251.
- [24] Wu D Y, Meure S, Solomon D. *Prog Polym Sci*, 2008,33(5): 479~522.
- [25] Blaiszik B J, Kramer S L B, Olugebefola S C, Moore J S, Sottos N R, White S R. *Ann Rev Mater Res*, 2010,40(1): 179~211.
- [26] 李金辉, 张国平, 孙蓉, 汪正平. *高分子通报*, 2014, (3):8~15.
- [27] Williams K A, Dreyer D R, Bielawski C W. *Mrs Bull*, 2008,33(8): 759~765.
- [28] Caruso M M, Davis D A, Shen Q, Odom S A, Sottos N R, White S R, Moore J S. *Chem Rev*, 2009,109(11): 5755~5798.
- [29] Piotti M E. *Curr Opin Solid St M*, 1999, 4(6): 539~547.
- [30] Frenzel U, Nuyken O. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002,40(17): 2895~2916.
- [31] Bielawski C W, Grubbs R H. *Prog Polym Sci*, 2007,32(1): 1~29.
- [32] Kessler M R, White S R. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002,40(14): 2373~2383.
- [33] Rule J D, Brown E N, Sottos N R, White S R, Moore J S. *Adv Mater*, 2005,17(2): 205~208.
- [34] Jones A S, Rule J D, Moore J S, White S R, Sottos N R. *Chem Mater*, 2006,18(5): 1312~1317.
- [35] Mauldin T C, Kessler M R. *J Mater Chem*, 2010,20(20): 4198~4206.
- [36] Mauldin T C, Rule J D, Sottos N R, White S R, Moore J S. *J R Soc Interface*, 2007,4(13): 389~393.
- [37] Liu X, Lee J K, Yoon S H, Kessler M R. *J Appl Polym Sci*, 2006,101(3): 1266~1272.
- [38] Lee J K, Hong S J, Liu X, Yoon S H. *Macromol Res*, 2004,12(5): 478~483.
- [39] Trnka T M, Grubbs R H. *Accounts Chem Res*, 2001,34(1): 18~29.
- [40] Kamphaus J M, Rule J D, Moore J S, Sottos N R, White S R. *J R Soc Interface*, 2008,5(18): 95~103.
- [41] Wilson G O, Caruso M M, Reimer N T, White S R, Sottos N R, Moore J S. *Chem Mater*, 2008,20(10): 3288~3297.
- [42] Guadagno L, Raimondo M, Naddeo C, Longo P, Mariconda A. *Polym Eng Sci*, 2014,54(4): 777~784.
- [43] Mauldin T, Kessler M. *J Therm Anal Calorim*, 2009,96(3): 705~713.
- [44] Petrie E. *Epoxy Adhesive Formulations*; McGraw Hill Professional, 2005. 85~87.
- [45] Yuan L, Liang G, Xie J, Li L, Guo J. *Polymer*, 2006,47(15): 5338~5349.
- [46] Yuan L, Gu A, Liang G. *Mater Chem Phys*, 2008,110(2-3): 417~425.
- [47] Liao L, Zhang W, Xin Y, Wang H, Zhao Y, Li W. *Chin Sci Bull*, 2011,56(4-5): 439~443.
- [48] Zhao Y, Zhang W, Liao L P, Wang S J, Li W J. *Appl Surf Sci*, 2012,258(6): 1915~1918.
- [49] Yin T, Rong M, Zhang M, Yang G. *Compos Sci Technol*, 2007,67(2): 201~212.
- [50] Yin T, Zhou L, Rong M Z, Zhang M Q. *Smart Mater Struct*, 2008,17(1):15~19.
- [51] Yin T, Rong M Z, Wu J, Chen H, Zhang M Q. *Compos Part A:Appl S*, 2008,39(9): 1479~1487.
- [52] Coope T S, Mayer U F J, Wass D F, Trask R S, Bond I P. *Adv Funct Mater*, 2011,21(24): 4624~4631.
- [53] Jin H, Mangun C L, Stradley D S, Moore J S, Sottos N R, White S R. *Polymer*, 2012,53(2): 581~587.
- [54] Jin H, Mangun C L, Griffin A S, Moore J S, Sottos N R, White S R. *Adv Mater*, 2014,26(2):282~287.
- [55] Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q, Chen J, Yang G C, Li X M. *Macromolecules*, 2008,41(14): 5197~5202.
- [56] Xiao D S, Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. *Polymer*, 2009,50(13): 2967~2975.
- [57] Ye X J, Zhang J L, Zhu Y, Rong M Z, Zhang M Q, Song Y X, Zhang H X. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2014,6(5):3661~3670.

- [58] Lin C, Lee S, Liu K. *Polym Eng Sci*, 1990,30(21): 1399~1406.
- [59] Kawagoe M, Nakanishi M, Qiu J, Morita M. *Polymer*, 1997,38(24): 5969~5975.
- [60] Wang P P, Lee S, Harmon J P. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1994,32(7): 1217~1227.
- [61] Wu T, Lee S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1994,32(12): 2055~2064.
- [62] Liu C K, Yang T J, Shen J S, Lee S. *Eng Fract Mech*, 2008,75(17): 4876~4885.
- [63] Caruso M M, Delafuente D A, Ho V, Sottos N R, Moore J S, White S R. *Macromolecules*, 2007,40(25): 8830~8832.
- [64] Neuser S, Michaud V, White S R. *Polymer*, 2012,53(2): 370~378.
- [65] Blaiszik B J, Caruso M M, McIlroy D A, Moore J S, White S R, Sottos N R. *Polymer*, 2009,50(4): 990~997.
- [66] Caruso M M, Blaiszik B J, Jin H, Schelkopf S R, Stradley D S, Sottos N R, White S R, Moore J S. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2010,2(4): 1195~1199.
- [67] Caruso M M, Blaiszik B J, White S R, Sottos N R, Moore J S. *Adv Funct Mater*, 2008,18(13): 1898~1904.
- [68] Meng L M, Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. *J Mater Chem*, 2010,20(29):6030~6038.
- [69] Kolb H C, Finn M, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001,40(11): 2004~2021.
- [70] 徐源鸿, 熊兴泉, 蔡雷, 唐忠科, 叶章基. *化学进展*, 2012,24(0203):385~394.
- [71] 付长清, 程传杰, 申亮等. *高分子通报*, 2012, (1):29~36.
- [72] Evans R A. *Aust J Chem*, 2007,60(6): 384~395.
- [73] Binder W H, Sachsenhofer R. *Macromol. Rapid Commun*, 2007,28(1): 15~54.
- [74] Sheng X, Mauldin T C, Kessler M R. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010,48(18): 4093~4102.
- [75] Sheng X, Rock D M, Mauldin T C, Kessler M R. *Polymer*, 2011,52(20): 4435~4441.
- [76] Gragert M, Schunack M, Binder W H. *Macromol Rapid Commun*, 2011,32(5): 419~425.
- [77] Schunack M, Gragert M, Döhler D, Michael P, Binder W H. *Macromol Chem Phys*, 2012,213(2): 205~214.
- [78] Chen X, Dam M A, Ono K, Mal A, Shen H, Nutt S R, Sheran K, Wudl F. *Science*, 2002,295(5560): 1698~1702.
- [79] Chen X, Wudl F, Mal A K, Shen H, Nutt S R. *Macromolecules*, 2003,36(6): 1802~1807.
- [80] Peterson A M, Jensen R E, Palmese G R. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2009,1(5): 992~995.
- [81] Pratama P A, Peterson A M, Palmese G R. *Macromol Chem Phys*, 2012,213(2): 173~181.
- [82] Pratama P A, Peterson A M, Palmese G R. *Polym Chem*, 2013,4(18): 5000~5006.
- [83] Pratama P A, Sharifi M, Peterson A M, Palmese G R. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2013,5(23): 12425~12431.
- [84] Van den Dungen E T A. Stellenbosch: University of Stellenbosch, 2009.
- [85] Hillewaere X K, Teixeira R F, Nguyen L T T, Ramos J A, Rahier H, Du Prez F E. *Adv Funct Mater*, 2014,24(35): 5575~5583.
- [86] Billiet S, Van Camp W, Hillewaere X K, Rahier H, Du Prez F E. *Polymer*, 2012,53(12): 2320~2326.
- [87] Keller M W, White S R, Sottos N R. *Adv Funct Mater*, 2007,17(14): 2399~2404.
- [88] Keller M, White S, Sottos N. *Polymer*, 2008,49(13): 3136~3145.
- [89] Cho S H, Andersson H M, White S R, Sottos N R, Braun P V. *Adv Mater*, 2006,18(8): 997~1000.
- [90] Cho S H, White S R, Braun P V. *Chem Mater*, 2012,24(21): 4209~4214.
- [91] Cho S H, White S R, Braun P V. *Adv Mater*, 2009,21(6): 645~649.
- [92] Suryanarayana C, Rao K C, Kumar D. *Prog Org Coat*, 2008,63(1): 72~78.
- [93] Samadzadeh M, Boura S H, Peikari M, Ashrafi A, Kasiriha M. *Prog Org Coat*, 2011,70(4): 383~387.
- [94] Hondred P R, Salat L, Mangler J, Kessler M R. *J Appl Polym Sci*, 2014,131(12):383~390.
- [95] Hondred P R, Kessler M R. *Macromol Mater Eng*, 2014 299(9): 1062~1069.
- [96] Hoyle C E, Lowe A B, Bowman C N. *Chem Soc Rev*, 2010,39(4): 1355~1387.
- [97] Zhang H, Wang P, Yang J. *Compos Sci Technol*, 2014, 94: 23~29.
- [98] Melo J D D, Barbosa A P C, Costa M C B, de Melo G N. *Adv Compos Mater*, 2014,23: 507~519.

Healing Chemistry for Self-healing Material Based on Microcapsule

MA Wan-peng, ZHANG Wei^{*}, ZHAO Yang, YU He-long, WANG Si-jie, WANG Chen

(*Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China*)

Abstract: Inspired by biological system which can heal its wound, the self-healing material that can detect the damage and heal itself automatically has developed. Because of simple preparation process, widely application field and extensive healing types, the microcapsule-based system has attracted most research attentions. Its repair process is triggered by rupture of microcapsule when a crack propagates through the matrix, followed by release healing agent into the crack plane. Then the healing agent mixes with catalyst, bonds the crack through polymerization. The healing chemistry that can transform from low viscosity liquid into tough and hard thermoset is the key to facilitate healing process. This review summarizes the different chemistries used in state-of-the-art self-healing materials based on microcapsule, and mainly describes ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefin, ring-opening polymerization reaction of epoxide, further curing reaction based on solvent and click chemistry. Moreover, the click chemistry becomes a particularly powerful method to design self-healing material because of its simple and efficient feature, including azide-alkyne reaction, Diels-Alder reaction, thiol-ene reaction and thiol-isocyanate reaction. The mechanism of self-healing chemistries and influence factors of self-healing efficiency are analyzed, and the limitations and benefits of the healing chemistry are discussed. Finally the challenges and future opportunities are highlighted.

Key words: Self-healing; Microcapsule; Healing chemistry; Ring-opening metathesis polymerization; Click chemistry