

DOI:10.13475/j.fzxb.20200401905

自修复双层微胶囊的制备及其在玄武岩织物上的应用

刘淑强^{1,2}, 靖逸凡¹, 杨雅茹³, 吴改红¹, 余娟娟¹,
王凯文¹, 李惠敏¹, 李 甫^{1,2}, 张 曼^{1,2}

(1. 太原理工大学 轻纺工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 新型功能纺织品实验室, 山西 晋中 030600; 3. 嘉兴学院 材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴 314001)

摘 要 为提高玄武岩织物的抗折性能, 首先用原位聚合法制备单层微胶囊, 囊壁为三聚氰胺-尿素-甲醛共聚物(MUF), 囊芯为环氧树脂; 然后将固化剂二氨基二苯砜吸附在单层微胶囊表面, 以 MUF 再次包覆制成双层微胶囊; 最后将双层微胶囊涂覆到玄武岩织物表面。测试了微胶囊的微观形貌和化学结构, 分析了微胶囊自修复玄武岩织物的自修复性能。结果表明: 制备的微胶囊结构致密、表面光滑; 当玄武岩纤维受到破坏时, 微胶囊破裂流出修复剂和固化剂通过聚合反应生成网络大分子修复裂纹; 修复 7 d 后玄武岩织物的最大断裂强力和折皱回复性能可基本恢复, 延伸性能有很大改善, 抗折性能得到有效提高。

关键词 玄武岩织物; 微胶囊; 水性聚氨酯; 原位聚合法; 自修复; 抗折性能

中图分类号: TB 332 **文献标志码:** A

Preparation of self-healing double-layer microcapsules and its application for basalt fabrics

LIU Shuqiang^{1,2}, JING Yifan¹, YANG Yaru³, WU Gaihong¹, YU Juanjuan¹,
WANG Kaiwen¹, LI Huimin¹, LI Fu^{1,2}, ZHANG Man^{1,2}

(1. College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China; 2. Functional and Smart Textile Laboratory, Taiyuan University of Technology, Jinzhong, Shanxi 030600, China; 3. College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China)

Abstract In order to improve the bending resistance of basalt fabric, a monolayer microcapsules were prepared by in-situ polymerization. The wall of the monolayer microcapsule was melamine urea formaldehyde copolymer (MUF), and the core was epoxy resin. Then the curing agent diaminodiphenyl sulfone was adsorbed on the surface of the monolayer microcapsules, and then coated with MUF to make double microcapsules. Finally, the double microcapsules were coated on the surface of basalt fabric. The micromorphology and chemical structure of the microcapsules were tested, and the self-healing properties of the microcapsule self-healing basalt fabric were analyzed. The results show that the prepared microcapsules has a compact structure and a smooth surface. When the basalt fiber was damaged, the microcapsules releases the repair agent and curing agent to generate a network of macromolecules for repairing the cracks. After 7 d repair, the maximum breaking strength and the wrinkle recovery performance of the basalt fabric is basically restored, with the elongation and the flexural performance effectively improved.

Keywords basalt fabric; microcapsule; water-based polyurethane; in-situ polymerization; smart self-healing; bending resistance

收稿日期: 2020-04-07 修回日期: 2021-02-06

基金项目: 山西省高等学校科技成果转化培育项目(2020CG014); 山西省研究生教育创新项目(2020SY466)

第一作者: 刘淑强(1981—), 男, 副教授, 博士。主要研究方向为新型功能纺织品。E-mail: liushuqiang8866@126.com。

玄武岩纤维是由火山喷出的岩石——玄武岩熔融纺丝制成的无机纤维,其对环境友好,可自然降解^[1-3]。玄武岩纤维具有化学稳定性优异、隔热吸波性能良好、力学性能突出、电绝缘性能优异、生产成本低廉等优势,在复合材料、造船材料、隔热材料、汽车行业、防护领域等有广泛应用^[4-6]。但玄武岩纤维是典型的脆性材料,断裂伸长率较小,摩擦、弯曲容易使纤维表面产生微裂纹,经外力作用后微裂纹扩大生成裂缝,最终纤维断裂且不可修复^[7]。如果玄武岩纤维在裂纹产生后可实现自修复,将大大改善其抗折性能,从而提高应用效率,扩大应用范围。

当前的自修复技术主要有微血管自修复、纳米粒子自修复、空心纤维自修复、微胶囊自修复等技术^[8-10]。其中微胶囊自修复技术主要应用于树脂基复合材料,还未应用到纤维的自修复中^[11-13]。为此,本文尝试采用微胶囊自修复技术来实现玄武岩纤维的自修复。研究了单层和双层微胶囊的微观结构和化学结构,以及双层微胶囊对玄武岩织物的自修复效果。

1 试验部分

1.1 试验原料与仪器

原料:环氧树脂 E-51、乙醇,杭州五会港胶粘剂有限公司;尿素,天津永大化学试剂有限公司;三聚氰胺,成都市科龙化工有限公司;甲醛,烟台远东精细化工有限公司;苯乙酸乙酯,南京化学试剂股份有限公司;三乙醇胺,深圳市金腾龙实业有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、柠檬酸,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;吐温 80,广东润华化工有限公司;二氨基二苯砜(DDS),广东翁江试剂有限公司;水性聚氨酯,深圳市吉田化工有限公司;玄武岩织物,经纬密分别为 65、55 根/(10 cm),面密度为 358 g/m²,山西晋投玄武岩开发有限公司。

仪器:ZNCL-TS500 型磁力搅拌器,上海兴创科学仪器有限公司;FS3310 型真空抽滤装置,上海领德仪器有限公司;UC-4000 型超声清洗器,深圳朗杰超声电器公司;PHS-3C 型 pH 计,上海佑科仪器仪表有限公司;DFZ-6020 型鼓风烘箱,宁波纺织仪器厂;DZF-6210 型真空烘箱,上海绪航科学仪器有限公司;P-AO 型立式小轧车,佛山亚诺精密机械制造有限公司;XP-202 型光学显微镜,上海蔡康光学仪器有限公司;JEM2100F 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;Avatar 360 型傅里叶红外光谱仪,美国热电尼高力公司;WDW-10 型微机控制电子万能试验机,太原东侧仪器设备有限公司;YG(B)541D-

II 型全自动数字式织物折皱弹性仪,常州第二纺织仪器厂有限公司。

1.2 试样的制备

1.2.1 单层微胶囊的制备

预聚体的制备:将尿素、三聚氰胺、37% 甲醛水溶液按 5:1:13 的质量比加入到带有冷凝装置的 500 mL 三口烧瓶中,在磁力搅拌器中常温搅拌 5 min,滴加三乙醇胺调节 pH 值至中性,在 70 ℃ 条件下反应 1 h。待溶液变透明加入 40 mL 去离子水稀释,冷却后制得预聚体三聚氰胺-尿素-甲醛共聚物(MUF)。

囊芯乳液的制备:在三口烧瓶中加入 10 g 环氧树脂和 2 g 稀释剂苯乙酸乙酯混合均匀,并加入溶解有 0.5 g 乳化剂 SDBS 的去离子水 40 mL,滴入 2 滴正辛醇消泡,在 50 ℃ 下磁力搅拌乳化 1 h 得到囊芯乳液,转速为 2 000 r/min。

单层微胶囊的制备:将预聚体加入环氧树脂乳化液,以 1 500 r/min 的速度磁力搅拌乳化 30 min。加入柠檬酸调节 pH 值至 3~5,待微胶囊形成后,温度升高至 60 ℃,固化 2.5 h。最后将悬浮液用乙醇洗涤、真空抽滤、干燥,即制得单层微胶囊。

1.2.2 双层微胶囊的制备

固化剂悬浮液的制备:将 5% 的分散剂吐温 80 和二氨基二苯砜加入烧瓶中混合,于 70 ℃ 水浴加热并以 1 500 r/min 速度搅拌,同时缓慢加入去离子水,30 min 后获得固化剂悬浮液,再超声分散 15 min 使颗粒细化。

固化剂吸附层的制备:将固化剂悬浮液和单层微胶囊(质量比为 1:4)加入烧瓶中,用柠檬酸调节 pH 值至 3~5,于 70 ℃ 水浴加热并以 1 000 r/min 速度搅拌,吸附时间为 1 h,得到吸附有固化剂悬浮液的双层微胶囊。

双层微胶囊的制备:按照 1.2.1 节中的方法制备预聚体,将之与吸附有固化剂的双层微胶囊混合,加入柠檬酸调节 pH 值至 3~5,于 70 ℃ 水浴加热后在 1 500 r/min 的转速下搅拌,固化 4 h。将所得悬浮液用乙醇洗涤、抽滤、干燥即制得双层微胶囊。

1.2.3 双层微胶囊自修复玄武岩织物的制备

玄武岩织物预处理:将织物放入恒温鼓风烘箱中进行干燥,温度为 250 ℃,干燥时间为 2~3 h,以除去玄武岩纤维表面的浸润剂。

涂层液的配制:将 30% 的双层微胶囊加入 90% 的水性聚氨酯溶液中磁力搅拌 1 h 得到涂层液,转速为 1 000 r/min。

微胶囊负载玄武岩织物:将涂层液倒入立式小轧车上的浸渍槽中,采用二浸二轧方式对玄武岩织

物进行涂覆,速度为 45 m/min,轧余率为 65%。然后将涂覆后的玄武岩织物在真空烘箱中烘干 2.5 h,温度为 45 ℃,即制得微胶囊自修复玄武岩织物。

1.3 结构与性能表征

1.3.1 微胶囊微观形貌观察

采用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)对微胶囊的微观形貌进行观察。

1.3.2 微胶囊化学结构测试

采用傅里叶红外光谱仪对微胶囊的化学组成进行分析,使用溴化钾压片法。

1.3.3 拉伸断裂自修复性能测试

取尺寸为 300 mm×50 mm 的微胶囊自修复玄武岩织物,参照 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 第1部分:断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》在微机控制电子万能试验机上测试其拉伸断裂强力。

将尺寸为 300 mm×50 mm 的微胶囊自修复玄武岩织物从不同方向反复对折多次,随后置于 1 kg 铁块下压 24 h,使试样遭受破坏。然后将试样平铺开分别静置自修复 0、1、3、7 d,测试不同自修复时间的微胶囊自修复玄武岩织物的拉伸断裂强力。

1.3.4 折皱回复角自修复性能测试

参照 GB/T 3819—1997《纺织品 织物折痕回复性的测定 回复角法》,采用全自动数字式织物折皱弹性仪对未处理的玄武岩织物和载有微胶囊的玄武岩织物的折皱回复角进行测试,并对玄武岩织物进行与 1.3.3 节相同程度的破坏,测试玄武岩织物的折皱回复性能随修复时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 单层微胶囊结构分析

2.1.1 单层微胶囊的微观结构

图 1(a) 示出单层微胶囊的 SEM 照片。可以看出,单层微胶囊的形状规则,表面光滑,大小均匀,制备效果良好。图 1(b) 示出在光学显微镜下观察到的单层微胶囊。可以直观地看出单层微胶囊的囊壁包裹着囊芯。

2.1.2 单层微胶囊的化学结构

单层微胶囊是以三聚氰胺-尿素-甲醛共聚物为囊壁,以环氧树脂 E-51 为囊芯组成,其红外光谱如图 2 所示。可以看出:3 393.25 cm^{-1} 处出现强吸收峰,可能是三聚氰胺的三嗪环上 N—H 和 O—H 的伸缩振动吸收峰发生重叠;2 973.85、1 598.21、1 505.25 和 1 026.76 cm^{-1} 处分别是饱和 C—H、尿素中 C=O、三嗪环中 C=N 以及醚键 C—O—C 伸

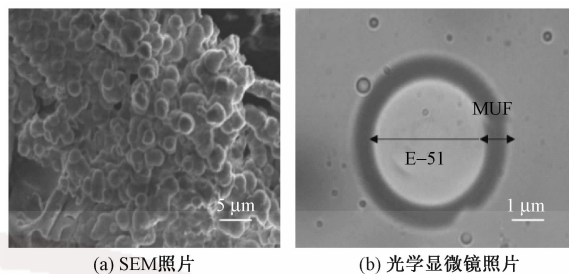


图 1 单层微胶囊的扫描电镜与光学显微镜照片
Fig. 1 SEM image (a) and optic microscope photograph (b) of single-layer microcapsules

缩振动吸收峰,827.87 cm^{-1} 处是三聚氰胺骨架的振动吸收峰,这些化学基团特征吸收峰的存在表明单层微胶囊的囊壁材料是由三聚氰胺、尿素、甲醛成功聚合形成的。912.89 cm^{-1} 处是环氧基的特征吸收峰,1 378.42 和 1 344.55 cm^{-1} 处的 2 个吸收峰形状强度类似,证明了双甲基的存在,表明囊芯材料为环氧树脂 E-51。以上分析说明,在制备单层微胶囊的过程中,囊芯环氧树脂的化学性质稳定,与囊壁之间没有发生化学反应。

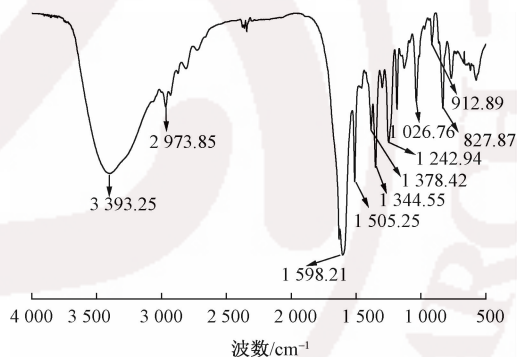


图 2 单层微胶囊的红外谱图
Fig. 2 Infrared spectra of single-layer microcapsules

2.2 双层微胶囊的结构分析

2.2.1 双层微胶囊的微观结构

图 3(a) 示出双层微胶囊的 SEM 照片。可以看出,双层微胶囊尺寸大小均一,排列规整,表面光滑,说明囊壁对单层微胶囊和固化剂包覆效果良好。图 3(b) 示出双层微胶囊的光学显微镜照片。可以看出,第 1 层与第 2 层之间的白色部分是吸附在单层微胶囊表面的 DDS,从中可清晰地看出微胶囊的双层结构是第 1 层囊壁包裹囊芯 E-51,吸附 DDS 后再被第 2 层囊壁包裹,为囊芯再次被第 2 层囊壁包覆。

2.2.2 双层微胶囊的化学结构

图 4 示出双层微胶囊和 DDS 的红外光谱图。从双层微胶囊的红外光谱图可以看出,3 368.03 cm^{-1} 处的吸收峰是由 N—H 和 O—H 伸缩振动峰的叠加而形成的;1 606.85、1 585.24、1 132.69、1 031.09、

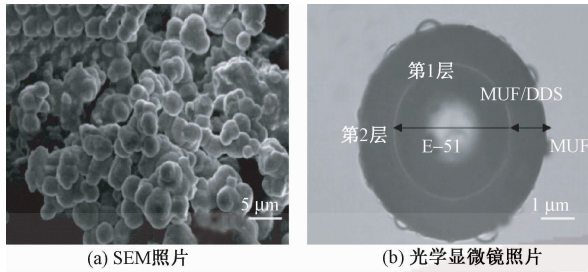


图 3 双层微胶囊的 SEM 与光学显微镜照片

Fig. 3 SEM image (a) and optic microscope photographs (b) of double-layer microcapsules

829.11 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 $\text{C}=\text{N}$ 、苯环中的 $\text{N}-\text{H}$ 、醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 的特征峰。这些特征峰证明了双层微胶囊的囊壁材料是由三聚氰胺、尿素、甲醛聚合形成的。916.24 cm^{-1} 处是环氧基的特征峰,1390.67 和1344.55 cm^{-1} 处的 2 个吸收峰强度形状类似,说明存在双甲基,证明囊芯为环氧树脂 E-51。从 DDS 的红外光谱图可以看出,146.23 和1106.25 cm^{-1} 处是 DDS 结构上 $\text{S}=\text{O}$ 的特征吸收峰,该特征峰在双层微胶囊的红外曲线中体现不明显,在1103.33 与1145.26 cm^{-1} 处有较弱的吸收峰,表明双层微胶囊包含 DDS,囊芯环氧树脂与 DDS 在双层微胶囊破裂前不会发生化学反应。

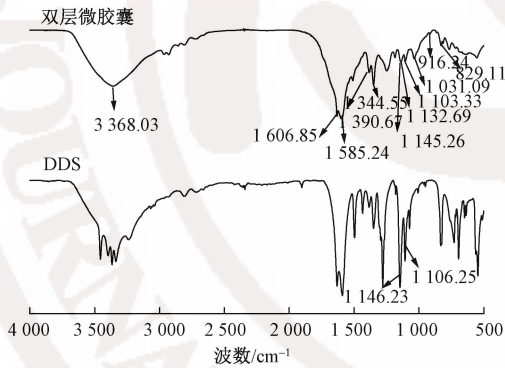


图 4 双层微胶囊与固化剂 DDS 的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of double layer microcapsule and DDS

2.3 玄武岩织物的自修复性能分析

2.3.1 拉伸断裂自修复性能

图 5 示出微胶囊自修复玄武岩织物的拉伸曲线。从图中曲线 a 可以看出,未受力学破坏的微胶囊自修复玄武岩织物经拉伸后没有直接断裂,拉伸曲线上出现较小折点主要是因为织物受力时,其中的纱线和纤维不同时断裂造成的。从受到力学破坏后的微胶囊自修复玄武岩织物的拉伸曲线 b 可以看出,其断裂强力低。比较经过不同修复时间的微胶囊自修复玄武岩织物拉伸曲线 c、d、e 可以发现,修复时间越长,织物力学性能恢复越好。尤其是自修复 7 d 的微胶囊自修复玄武岩织物,其最大断裂强

力已基本恢复到未受力学破坏时的水平,其延伸性能得到大大改善,避免了织物脆断。

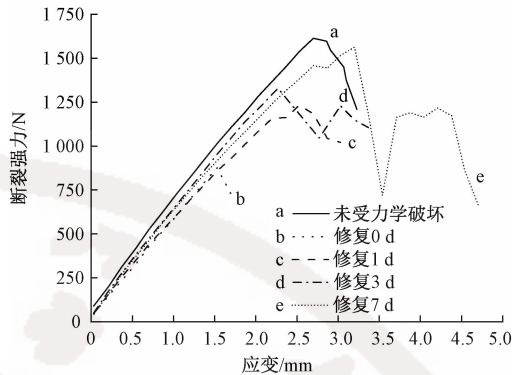
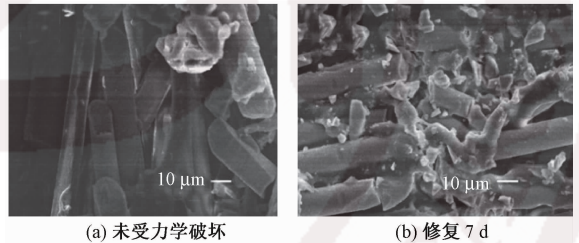


图 5 微胶囊自修复玄武岩织物的拉伸曲线

Fig. 5 Tensile curve of microcapsule self-healing basalt fabric

图 6(a) 示出未受到力学破坏的微胶囊自修复玄武岩织物拉伸断裂后的电镜照片。可以看出,织物中的大量纤维发生断裂,未断裂的纤维之间填充有微胶囊中流出的水性聚氨酯。图 6(b) 示出受到力学破坏的微胶囊自修复玄武岩织物自修复 7 d 后进行拉伸断裂后的形貌。可以发现有一种物质连接了纤维断面。这种物质就是微胶囊在经过力学破坏破裂后,修复剂和固化剂流入纤维裂缝并发生化学反应生成的网络大分子,实现了纤维裂缝的自修复。



(a) 未受力学破坏

(b) 修复 7 d

图 6 织物拉伸断裂后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images after tensile fracture of fabric.

(a) Without damage; (b) Repaired for 7 d

2.3.2 折皱回复性自修复性能

未处理玄武岩织物和微胶囊自修复玄武岩织物在不同修复时间下的折皱回复角见表 1。可以看出:微胶囊自修复玄武岩织物的折皱回复角远远大于未处理玄武岩织物,且经过相同力学破坏后未处理玄武岩织物的折皱回复角在 7 d 内变化不大,折皱回复性能无法修复,而微胶囊自修复玄武岩织物在修复期内的折皱回复角逐渐增大,折皱回复性能得到一定程度的修复。原因在于:玄武岩纤维自身抗折性能差,经微胶囊处理后的玄武岩纤维受力后微胶囊发生破裂,流出的修复剂和固化剂发生聚合反应生成网络大分子修复断裂的纤维,使织物的折皱回复性得到恢复,即折皱回复性能能够实现自修复,提高了织物整体的稳定性和抗折性能。

表1 不同修复时间下玄武岩织物的折皱回复角

Tab.1 Wrinkle recovery angle of basalt fabric under different repair time

试样名称	初始折皱 回复角/(°)	不同修复时间下的折皱回复角/(°)			
		0 d	1 d	3 d	7 d
未处理玄武岩织物	147.45	110.89	119.45	113.57	115.23
微胶囊自修复玄武岩织物	166.02	144.36	152.80	155.34	160.34

3 结 论

1)以环氧树脂 E-51 为囊芯,以三聚氰胺、尿素、甲醛聚合反应形成囊壁制得单层微胶囊,且在制备过程中,囊壁与囊芯之间未发生化学反应;用二氨基二苯砜(DDS)吸附单层微胶囊,再用三聚氰胺-尿素-甲醛共聚物包覆得到双层微胶囊,DDS与囊芯环氧树脂在双层微胶囊破裂之前不会发生反应。

2)当玄武岩纤维受到外界力学破坏时,微胶囊发生破裂,修复剂和固化剂从中流出并发生反应生成网络大分子,从而修复玄武岩纤维表面的裂纹,使玄武岩纤维实现自修复,改善其抗折性能。修复时间越长,微胶囊自修复玄武岩织物的力学性能恢复的越好;尤其是修复7d后,玄武岩织物的最大断裂强力已基本恢复到原始水平,且其延伸性能大大超过未处理玄武岩织物,有效避免了织物脆断。FZXB

参考文献:

[1] 徐艳华,袁新林.玄武岩纤维机织针织复合织物增强复合材料的弯曲性能[J].纺织学报,2013,34(1):42-45.
XU Yanhua, YUAN Xinlin. Flexural properties of basalt fiber woven knitted composite fabric reinforced composites [J]. Journal of Textile Research, 2013, 34(1): 42-45.

[2] 张晓青,冯静,王仁舒,等.玄武岩纤维的研究进展及应用[J].山东化工,2019,48(4):46-47.
ZHANG Xiaoqing, FENG Jing, WANG Renshu, et al. Research progress and application of basalt fiber [J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(4): 46-47.

[3] 吴佳林.连续玄武岩纤维的研究进展及应用[J].化纤与纺织技术,2012,41(3):38-41.
WU Jialin. Research progress and application of continuous basalt fibers [J]. Chemical Fibers and Textile Technology, 2012, 41(3): 38-41.

[4] 苟万,周绿山,邓远方,等.玄武岩纤维在建筑材料领域的应用研究进展[J].当代化工,2019,48(5):1083-1086.
GOU Wan, ZHOU Lushan, DENG Yuanfang, et al. Research progress of basalt fiber application in the field

of building materials [J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(5): 1083-1086.

- [5] ZHAO H, GUAN B W, XIONG R, et al. Investigation of the performance of basalt fiber reinforced asphalt mixture [J]. Applied Sciences, 2020, 10(5): 1561-1568.
- [6] GALITSEYSKII K B, TIMANTSEV Y A, MATSEEVICH T A, et al. Preparation and investigation of mechanical properties of composites based on secondary polypropylene and modified basalt fibers [J]. Materials Science Forum, 2019, 974: 350-355.
- [7] 吴智深,汪昕,史健喆.玄武岩纤维复合材料性能提升及其新型结构[J].工程力学,2020,37(5):1-14.
WU Zhishen, WANG Xin, SHI Jianzhe. Performance improvement of basalt fiber composite material and its new structure [J]. Engineering Mechanics, 2020, 37(5): 1-14.
- [8] 张勇,樊伟杰,张泰峰,等.涂层自修复技术研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2019,39(4):299-305.
ZHANG Yong, FAN Weijie, ZHANG Taifeng, et al. Research progress of coating self-healing technology [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(4): 299-305.
- [9] 李海燕,张丽冰,李杰,等.外埋型自修复聚合物材料研究进展[J].化工进展,2014,33(1):133-139.
LI Haiyan, ZHANG Libing, LI Jie, et al. Research progress on foreign aid self-repairing polymer materials [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(1): 133-139.
- [10] 李忠伦,战菁,肖静.自修复高分子复合材料专利技术研究进展分析[J].科技创新与应用,2019(14):21-22,25.
LI Zhonglun, JIAN Jing, XIAO Jing. Analysis on the research progress of self-repairing polymer composite patent technology [J]. Science and Technology Innovation and Application, 2019(14): 21-22, 25.
- [11] 倪卓,林煜豪,郭震,等.自修复环氧树脂微胶囊合成及其应用机理[J].深圳大学学报(理工版),2019,36(3):339-346.
NI Zhuo, LIN Yuhao, GUO Zhen, et al. Synthesis and reaction mechanism of self-repairing epoxy resin microcapsules [J]. Journal of Shenzhen University (Science and Technology Edition), 2019, 36(3): 339-346.
- [12] WANG Y Y, LI Y, ZHANG Z, et al. Repair performance of self-healing microcapsule/epoxy resin insulating composite to physical damage [J]. Applied Sciences, 2019, 9(19): 4098.
- [13] SATO K, NAKAJINA T, ANAZI J I. Preparation of poly(methylmethacrylate) microcapsules by in situ polymerization on the surface of calcium carbonate particles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 387(1): 123-126.