

微胶囊化树脂基复合材料缠绕单向板的 裂纹自修复与基体强化

任碧云, 蔡 辉, 刘德俊, 田 干, 寇光杰
(火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

摘 要: 为抑制、修复树脂基缠绕复合材料裂纹扩展行为, 开展了微胶囊化树脂基复合材料缠绕单向板的裂纹自修复与基体强化研究。分析了微胶囊的结构及作用机理, 试验研究了微胶囊型自修复复合材料的静态强度、断裂韧性等力学性能。结果表明: 修复过程可以有效改善缠绕复合材料的基础力学性能。微胶囊质量分数为 10%、平均粒径为 10 μm 时, 复合材料的力学性能最佳。与不含微胶囊的复合材料相比, 最大拉伸和压缩性能分别提高了 82.82% 与 30.05%。

关键词: 微胶囊; 自修复; 树脂基复合材料; 壳体强度

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 2097-2741(2024)06-073-05

Crack Self-Repairing and Matrix Strengthening of Microencapsulated Resin-based Composite Wrapped Unidirectional Plate

REN Biyun, CAI Hui, LIU Dejun, TIAN Gan, KOU Guangjie
(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, Shaanxi)

ABSTRACT: To suppress and repair the crack propagation behavior of resin-based wrapped composites, the crack self-repairing and matrix strengthening of the microencapsulated resin-based composite wrapped unidirectional plate were studied. Firstly, the structure and mechanism of action of the microcapsules were analyzed. Furthermore, mechanical properties of microencapsulated selfrepaired composites, such as static strength and fracture toughness, were tested and explored. Results indicated that the repair process can effectively improve the basic mechanical properties of wrapped composites. When the mass fraction of microcapsules is 10%, and the average grain diameter is 10 μm , mechanical properties of the composite are optimum. Compared with composites without microcapsules, its maximum tensile and compressive properties increased by 82.82% and 30.05% respectively.

KEYWORDS: microcapsule; self-repairing; resin-based composites; shell strength

自修复材料作为一种重要的仿生智能材料, 在许多技术领域 (如航空航天、风力发电、微电子封装、直升机旋翼等) 具有巨大的潜在应用前景^[1-3]。目前, 自修复模式主要分为本征型与外植

收稿日期: 2024-05-27

基金项目: 火箭军工程大学青年发展基金 (YJ2022224)

第一作者: 任碧云 (1994—), 女, 讲师, 主要从事复合材料自修复研究。E-mail: 731218791@qq.com

引用格式: 任碧云, 蔡辉, 刘德俊, 等. 微胶囊化树脂基复合材料缠绕单向板的裂纹自修复与基体强化[J]. 火箭军工程大学学报, 2024, 38 (6): 73-77, 90.

型两种^[4]。本征型修复是利用材料自身的特殊性能,靠聚合物分子间的化学相互作用完成修复过程。这种模式强烈依赖外界刺激作用如加热、溶剂诱导等,因此,依靠这类模式修复的复合材料只能应用于某些特殊领域。另一种是外植型修复,是利用空心管道、胶囊等方式埋植修复剂于材料内部,通过裂纹传导后,修复剂流出、覆盖损伤表面并自动修复损伤。这种修复方式一般不依赖外界刺激作用,从而赋予材料真正意义上的修复功能,已经成为该研究领域普遍采用、发展最快、最有希望获得实际应用的技术。

根据储存修复剂的容器类别不同,自修复可主要分为两种模式:空心管道修复和微胶囊修复。其中,微胶囊修复模式发展最快,具有不可替代的优势。通过调控微胶囊制备方法、尺寸参数,以及在基体中的浓度和分布状态,不仅能够改善基体的韧性,还能使修复效率达到 90%,显著延长材料寿命^[5-7]。当前,微胶囊修复效果虽好,但将修复剂引入工程材料的实际应用研究并不广泛,尤其是在颇有前景的航空航天材料领域,材料结构件寿命要求高、修复难度高、修复成本高,更需广泛而深入探索自修复应用^[8]。

在航天领域中,新型固体火箭发动机壳体采用碳纤维增强树脂基复合材料缠绕成型,具有存储时间长、维修难度大、寿命要求高的特点。壳体缠绕过程中,纤维层间剪切强度低,且在张紧力与摩擦力的共同作用下会产生磨损,树脂在使用及固化后出现的孔洞与气泡也会对最终成型的制品造成不利影响。如果能最大限度地减小工艺过程中的损伤,就可以降低检测成本、消除安全隐患、增强装备服役可靠性^[9-10]。另外,纤维编织复合材料结构上含有的许多孔隙区域是内装修复剂的天然储存场所,可存储大量的修复剂而不影响复合材料本体的性能。

因此,本论文拟在壳体缠绕复合材料中引入自修复组分,旨在解决缠绕复合材料成型过程中的工艺损伤、缠绕构件不可避免地分层损伤以及材料服役过程中的冲击损伤,拓展自修复材料在航空航天领域的应用。

1 复合材料单向板的缠绕成型

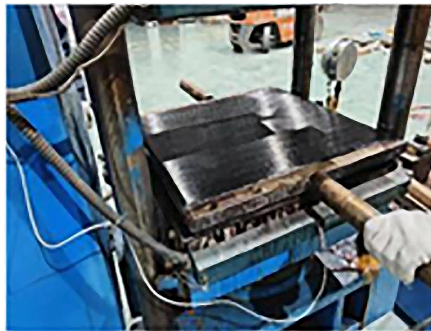
本文选用环氧树脂与多硫醇固化剂双微胶囊体系作为修复剂,选用中复神鹰生产的 T800 碳纤

维为增强体, E51 配方环氧树脂为基体。首先将胶囊按比例与基体树脂混合后,再通过低速离心机搅拌均匀,获得含修复剂的环氧树脂基体。

采用湿法缠绕,将连续纤维束通过浸胶槽与掺混修复剂的环氧树脂基体充分浸润后,在 CA614 缠绕机上成型具有自修复功能的碳纤维增强环氧树脂基复合材料单向板。实验设置同等数量的对照组,即不含修复剂的复合材料单向板。缠绕后采用四柱液压机进行加压固化,固化后产品厚度为 2 mm。缠绕及固化过程如图 1 所示。



(a) 复合材料缠绕单向板



(b) 复合材料单向板固化

图 1 复合材料单向板缠绕及固化过程

Fig. 1 Wrapping and curing process of the composite unidirectional plate

2 微胶囊化树脂基复合材料的修复效率与基体强化测试

采用 ZOOM 645S (SingSun) 体视显微镜和 Orthoplan Pol (Leitz) 光学显微镜观察胶囊的形态、自修复复合材料的初始断面和修复断面等。

采用 FEI/OXFORD/HKL Quanta 400 FEG 和 Philips XL30-FEG 扫描电子显微镜测定胶囊的形态和囊壁厚度。

采用力学性能试验机 Hounsfield THE 10K-S 分别进行拉伸与压缩实验,用于表征加入修复剂之后材料的拉伸及压缩强度变化。

参考ASTMD 638—2003 和 GB/T 16421—1996《塑料拉伸性能小试样试验方法》所规定的方法,水刀切割制备75 mm长I型拉伸试样,加载速度为2 mm/min,夹持距离为58 mm。

参考ASTMD 1621《塑料压缩性能标准试验方法》所规定的方法,水刀切割制备压缩试样尺寸为78 mm×78 mm×2 mm。压缩位移速度为0.5 mm/min,当试样完全破坏时实验终止。

2.1 微胶囊结构制备

微胶囊型自修复材料设计的关键在于使基体材料和胶囊壳体材料的断裂韧性要在一定的范围内,达到最佳匹配效果,才能保证自修复过程的实现。即当复合材料受外力作用下产生的裂纹发展到微胶囊表面时必须使微胶囊破裂,然后由于毛细作用,修复剂充满到微裂纹内部并引发聚合,从而修复裂纹,使材料性能得到一定程度的恢复。因此,微胶囊性质和几何尺寸对修复过程具有重要影响。

为探究最佳微胶囊粒径及质量分数,设置微胶囊在树脂中的质量分数为0~30%,取两组不同平均直径的微胶囊,分别为10.2 μm和52.4 μm,测量含微胶囊树脂胶板断裂韧性,结果见图2。

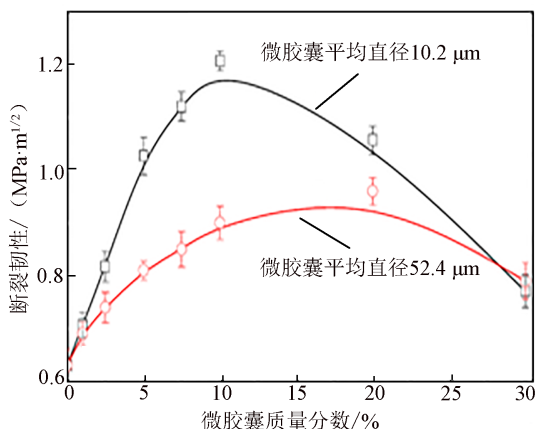


图2 微胶囊质量分数与直径对材料断裂韧性的影响
Fig. 2 Influence of microcapsule concentration and diameter on fracture toughness

可以看出:随着微胶囊含量增加,材料的断裂韧性逐渐增大,直至达到最大值,随后逐渐降低,断裂韧性最大提高了92%;微胶囊平均粒径越小,断裂韧性出现最大值对应的微胶囊质量分数越低。这是因为较小微胶囊填充材料时,基体发生更多的剪切形变,或者随着粒子间距离的减小,基体从平面应变状态向平面应力状态转变,粒子间的韧带将有相对较低的屈服应力,导致增

韧效果提高。为获得最佳力学性能,本工作缠绕单向板选用微胶囊质量分数为10%,微胶囊平均粒径为10 μm。

2.2 微胶囊结构作用机理

对上述两组含不同直径微胶囊的树脂胶板断裂后形貌进行扫描电镜观察,如图3所示。

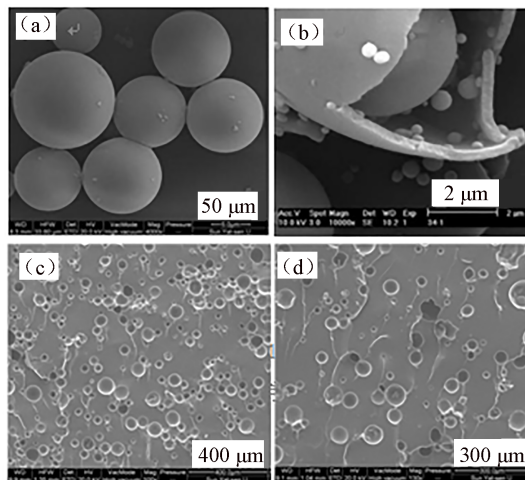


图3 修复材料破裂前后形貌
Fig. 3 Morphologies of the repaired material before and after fracture

从图3(a)的微胶囊扫描电镜照片可以看出,胶囊外观为规则球形结构,平均直径约10 μm,表面光滑致密。图3(b)为胶囊断面形貌,壁厚约230 nm,囊壁内表面同样是光滑而致密的,与外表面形态相似。还可以看出,材料断裂后,包埋在环氧基体中的微胶囊已经完全破裂。修复剂液体流出后在断裂面上留下一个环状的凹坑,沿着裂纹扩展的方向,在凹坑的后端存在明显的拖尾现象并伴有微裂纹,断面主要表现出锯齿斑纹韧性破坏特征,对应断裂韧性较大,如图3(c)、(d)所示。

破裂微胶囊的特征尾巴形成一个阶梯表面,如图4所示。可以看出:当裂纹前端遇到微胶囊时失去连续性,导致胶囊两边裂纹面出现分离,穿过胶囊之后,胶囊两边裂纹面通过形成阶梯而重新结合来恢复其连续性;胶囊的周围区域,除了裂纹的扩展点前端之外,在胶囊的背部是应力强度最高的区域,故此处的基体材料在应力作用下发生剪切屈服,从而产生拖尾现象。

2.3 单向板静拉伸试验

复合材料的静态强度是反映材料机械性能最基础、最重要的指标之一,静态强度的大小能够直接影响材料的应用领域。因此,需针对微胶囊

复合材料的静态强度进行分析比较, 进而分析微胶囊对材料力学性能的影响程度。

图5展示了复合材料含微胶囊及对照组的拉伸荷载-位移曲线。

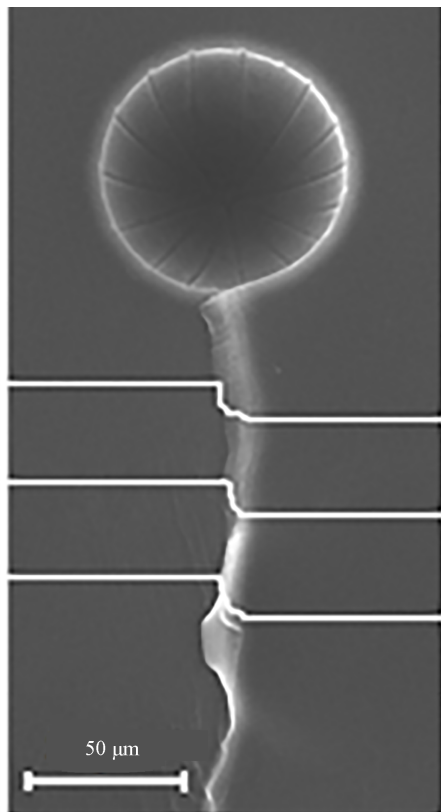


图 4 胶囊尾部结构的扫描电镜照片

Fig. 4 Scanning electron microscopy image of the tail structure of the capsule

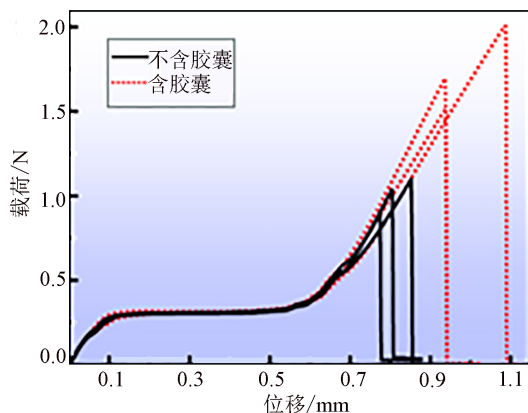


图 5 复合材料拉伸荷载-位移曲线

Fig. 5 Tensile load displacement diagram of composites

由图5可以看出, 两组样品的拉伸曲线均清晰地反映了材料由弹性阶段到塑性阶段的转变, 说明微胶囊的加入并不会改变材料的弹塑性本质。在弹性阶段, 两组样品曲线几乎吻合, 说明此时材料内部并未产生明显裂纹, 加入微胶囊对材料

的屈服强度影响不大。随着载荷不断增大, 进入塑性变形阶段, 材料形状发生明显改变。此时, 内部裂纹首先在基体处萌生, 进而沿薄弱处扩展。不断增长的裂纹使得均匀分散在基体中的胶囊外壳破裂, 渗透流出的环氧修复剂把裂纹面粘接在一起, 并且开始传递裂纹面间的拉伸应力作用。继续施加载荷, 裂纹在基体中迅速扩展, 微胶囊与基体树脂间具有良好的相容性和粘结作用, 在复合材料拉伸过程中能够承受和传递一定的载荷, 直至达到最大拉伸强度后试样完全破坏。在曲线中体现为含微胶囊材料的断裂强度及断裂延伸率大幅度提升, 说明微胶囊对基体具有明显的增韧效果。

微胶囊的加入使材料的拉伸性能提升, 最大拉力和最大应力提升了82.82%, 最小拉力和最小应力提升了69.52%, 平均拉力和平均应力提升了72.13%。性能提升具体数据对比见表1。

表 1 不含胶囊与含胶囊复合材料拉伸性能对比

Tab. 1 Tensile properties of non capsule and capsule containing composites

类型	最大拉力/N	最大应力/MPa	最小拉力/N
含胶囊	2 016.36	34.18	1 521.18
不含胶囊	1 102.90	18.70	897.34
性能提升	913.46	15.48	623.84
类型	最小应力/MPa	平均拉力/N	平均应力/MPa
含胶囊	25.79	15.21	10.58
不含胶囊	1 747.35	1 015.10	732.25
性能提升	29.62	17.21	12.41

2.4 单向板压缩试验

复合材料压缩性能的优劣是直接制约其应用的主要指标, 特别是对缠绕复合材料而言, 若提高层间剪切强度, 复合材料层-层之间的压缩作用力也会随之增加, 因此, 需要着重研究含微胶囊复合材料的压缩性能。图6反映了复合材料含微胶囊及对照组的压缩荷载-位移曲线。

在压缩过程中, 试样受压时将沿与轴线呈 $50^{\circ} \sim 55^{\circ}$ 倾角的斜截面发生错动而破坏, 主要由剪切应力引起。由图6能够看出, 两组样品的荷载位移曲线基本呈线性变化。这是因为压缩作用下胶囊的裂纹修复作用集中在两个剪切对偶面上,

修复面积增大, 作用力更为集中。值得注意的是, 加入微胶囊后, 压缩载荷-位移曲线斜率大幅度下降, 表明在相同载荷作用下, 压缩位移量明显增大, 反映了含微胶囊复合材料压缩过程中的断裂韧性得到了极大提升。

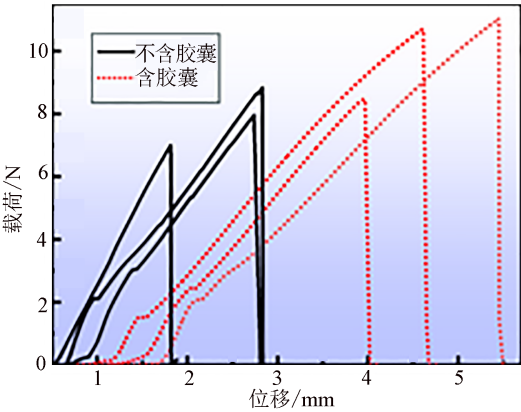


图 6 复合材料压缩载荷-位移曲线

Fig. 6 Compression load displacement curves of composites

两种材料压缩性能数据如表 2 所示。能够看出, 加入微胶囊后复合材料的抗压极限强度明显提高, 其中, 最大压力和最大应力增大了 30.05%。

表 2 不含胶囊与含胶囊复合材料压缩性能对比

Tab. 2 Compression properties of non capsule and capsule containing composites

性能	最大拉力/N	最大应力/MPa	最小拉力/N
含胶囊	11 016.74	182.88	8 981.10
不含胶囊	8 471.30	141.93	7 027.36
性能提升	2 545.44	40.95	1 953.74

性能	最小应力/MPa	平均拉力/N	平均应力/MPa
含胶囊	148.97	10 232.87	169.78
不含胶囊	110.70	7 815.13	130.90
性能提升	38.27	17.21	12.41

3 结论

本文首先对微胶囊的结构及作用机理进行了探究, 得出最佳微胶囊粒径及质量分数后, 对微胶囊型自修复复合材料单向板进行拉伸与压缩实验, 表明微胶囊型自修复复合材料较不含微胶囊

单向板的静态强度、断裂韧性等基础力学性能参数均得到了大幅提升。在结构材料中预埋修复剂后, 不论是成型过程中的必然损伤, 还是装备长期贮存状态下的老化, 或是装备服役过程中的冲击破坏, 都有一定程度的修复。因此, 自修复复合材料对装备智能化、延寿具有重要意义。下一步计划将修复材料直接应用至壳体缠绕, 进行水压爆破实验, 以改善修复后的壳体爆破强度, 并将预留壳体进行修复后的寿命研究, 指导装备结构材料延寿。

参考文献

[1] 李武强, 李有堂, 辛军博, 等. 微胶囊型智能自愈复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(12): 157-165.

LI W Q, LI Y T, XIN J B, et al. Development of microencapsulated intelligent self-healing composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(12): 157-165.

[2] 刘亚鹏, 单雨萱, 张伟, 等. 自修复微胶囊复合材料的研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(11): 3221-3226.

LIU Y P, SHAN Y X, ZHANG W, et al. Research progress of self-healing microcapsule composites[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(11): 3221-3226.

[3] ZHANG M Q. Self-healing polymeric materials: On a winding road to success[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022, 40(11): 1315-1316.

[4] ZHANG Y J, XIA M, YANG W, et al. The latest research progress of new self-repairing energetic composites[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2020, 38(12): 1807-1816.

[5] PULIKKALPARAMBIL H, SANJAY M R, SIENGCHIN S, et al. Self-repairing hollow-fiber polymer composites[M]//Self-Healing Composite Materials. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2020: 313-326.

[6] 钱辉, 陈程, 张庆元, 等. 自修复 SMA/ECC 复合材料加固 RC 梁受弯性能试验研究[J]. 工程力学, 2023, 40(6): 73-84.

QIAN H, CHEN C, ZHANG Q Y, et al. Experimental study on flexural behavior of RC beam strengthened with self-repairing SMA/ECC composites materials[J]. Engineering Mechanics, 2023, 40(6): 73-84.

[7] BIGLARI F, ABU HASSAN M, LEONG W J.

- New quasi-Newton methods via higher order tensor models[J]. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2011, 235(8): 2412-2422.
- [8] BIGLARI F, EBADIAN A. Limited memory BFGS method based on a high-order tensor model [J]. *Computational Optimization and Applications*, 2015, 60(2): 413-422.
- [9] 陈昱含. 求解大规模非凸无约束优化问题的两类修正 L-BFGS 方法 [D]. 重庆: 重庆师范大学, 2021: 25-27.
- CHEN Y H. Two classes of modified L-BFGS method for large-scale nonconvex unconstrained optimization[D]. Chongqing: Chongqing Normal University, 2021: 25-27.
- [10] DEHGHANI R, BIDABADI N, HOSSEINI M M. A new modified BFGS method for unconstrained optimization problems[J]. *Computational and Applied Mathematics*, 2018, 37(4): 5113-5125.