

微胶囊分子工程及其应用研究

深圳大学

倪卓 教授

2015.03.06





报告内容

微胶囊合成方法

自修复高分子材料

自修复水泥材料

建筑储能材料

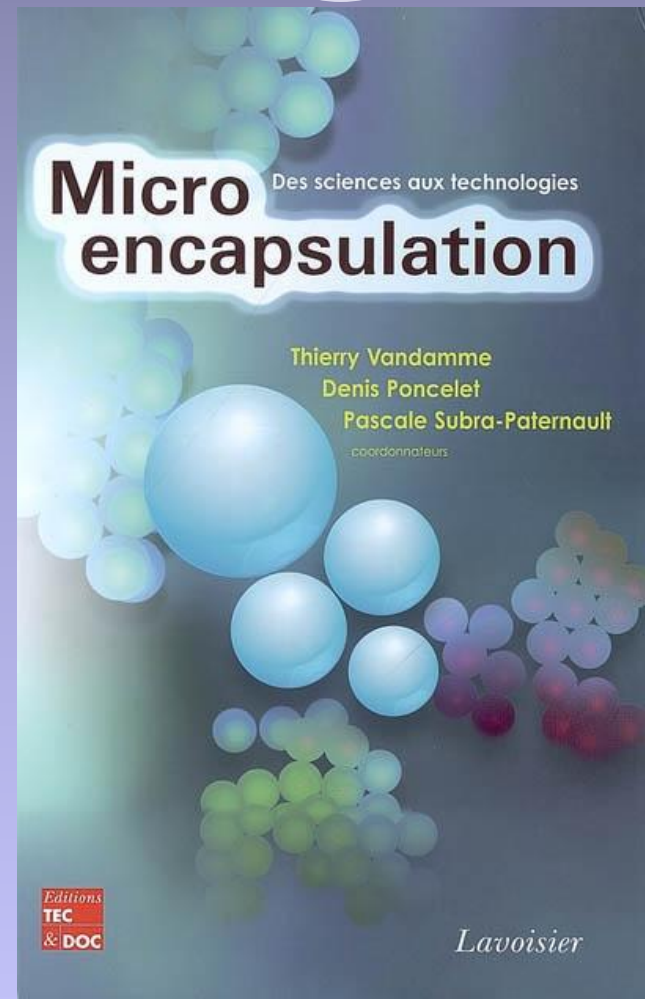
电泳液显示材料

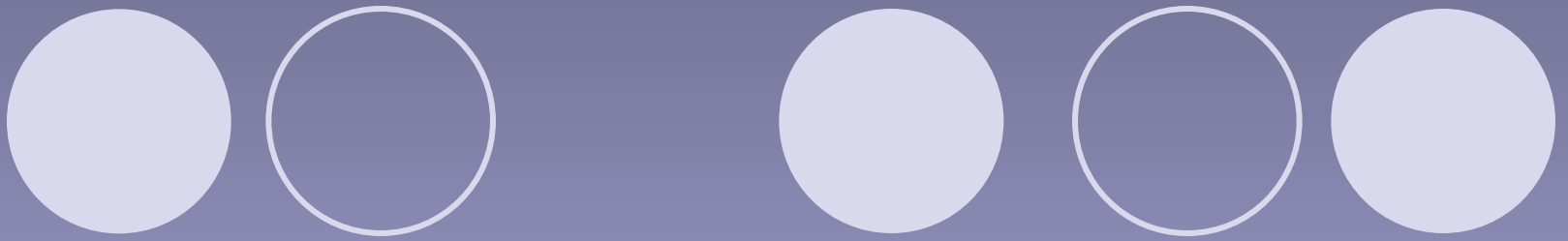
微胶囊 Microcapsules

- 微胶囊概念
- 微胶囊用途
- 微胶囊形态
- 微胶囊合成方法

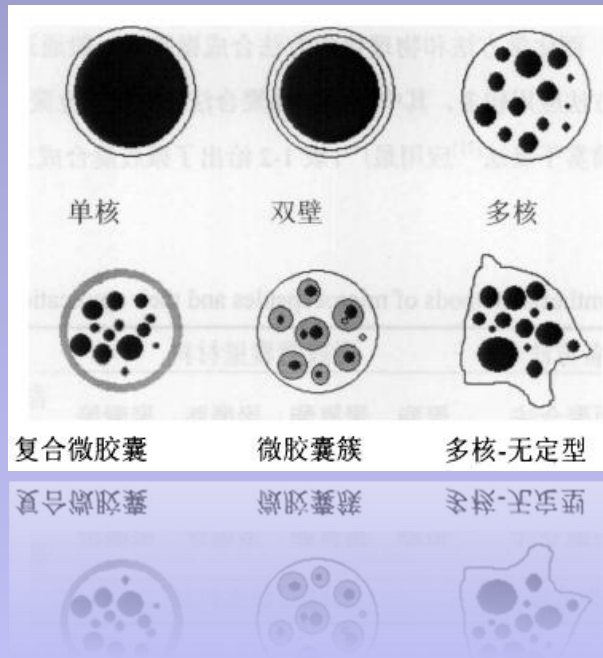
1、微胶囊

微胶囊技术是以天然或合成的高分子材料作为囊壁，将活性囊芯物质包裹起来，形成具有半透性或密封性囊膜的技术。优势在于形成微胶囊后，囊芯被包裹与外界环境隔离，可使它免受外界的温度、氧气和紫外线等因素的影响。

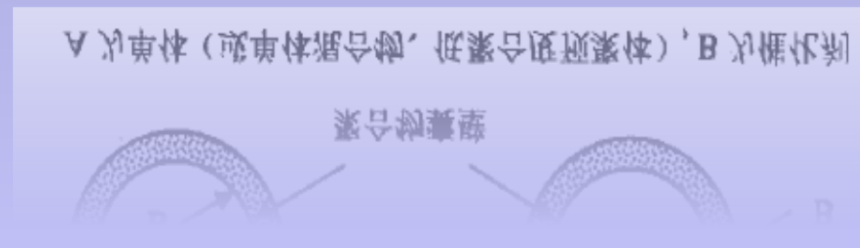
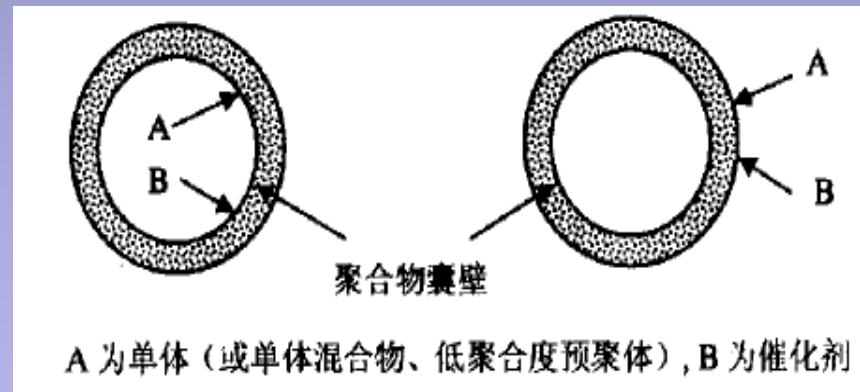




微胶囊是通过成膜材料包覆分散性的固体、液体或气体而形成的具有核-壳结构的微小容器。

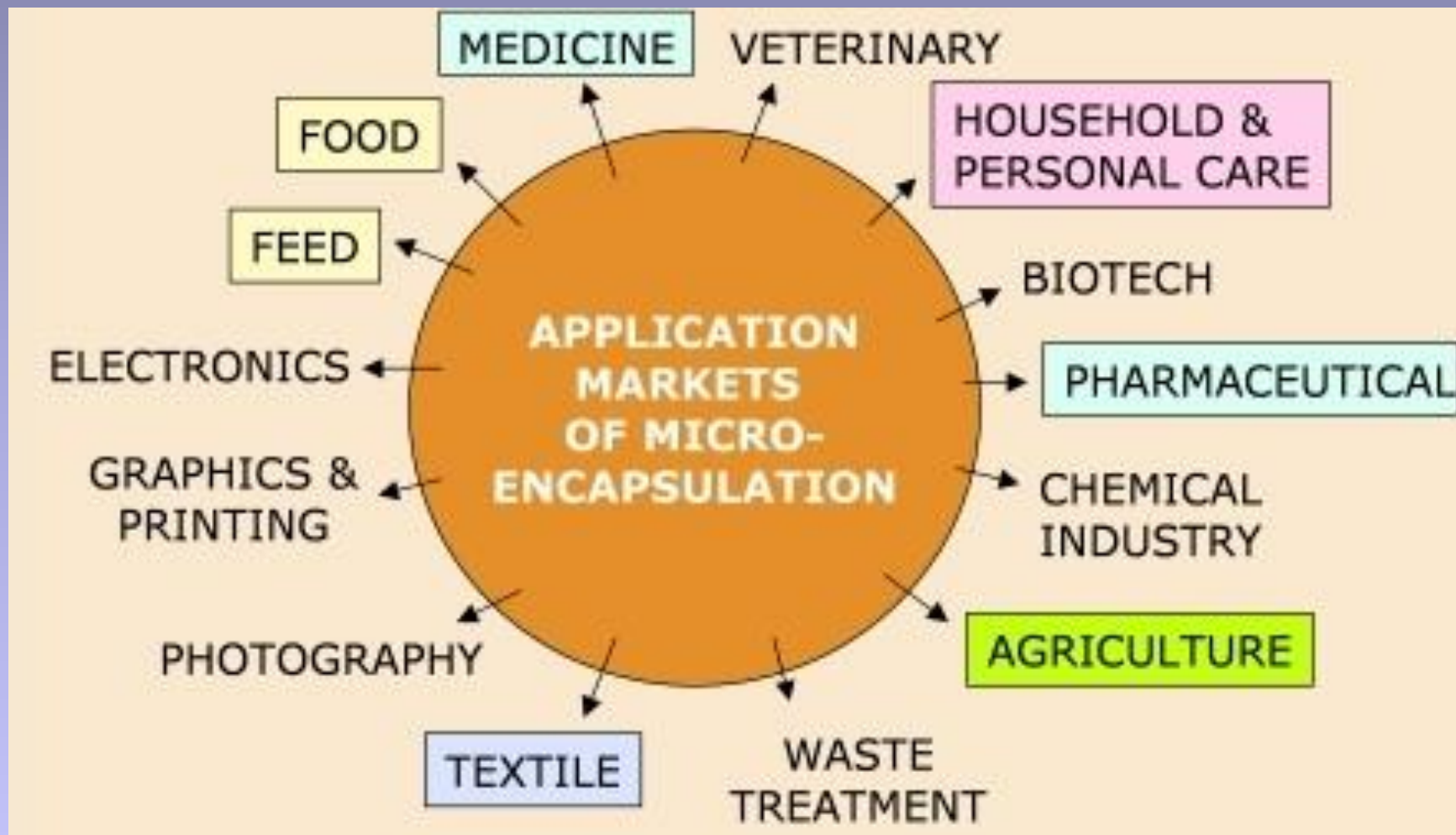


微胶囊形态

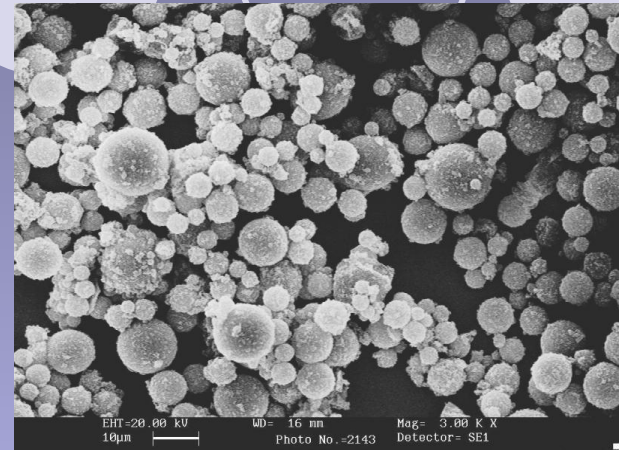
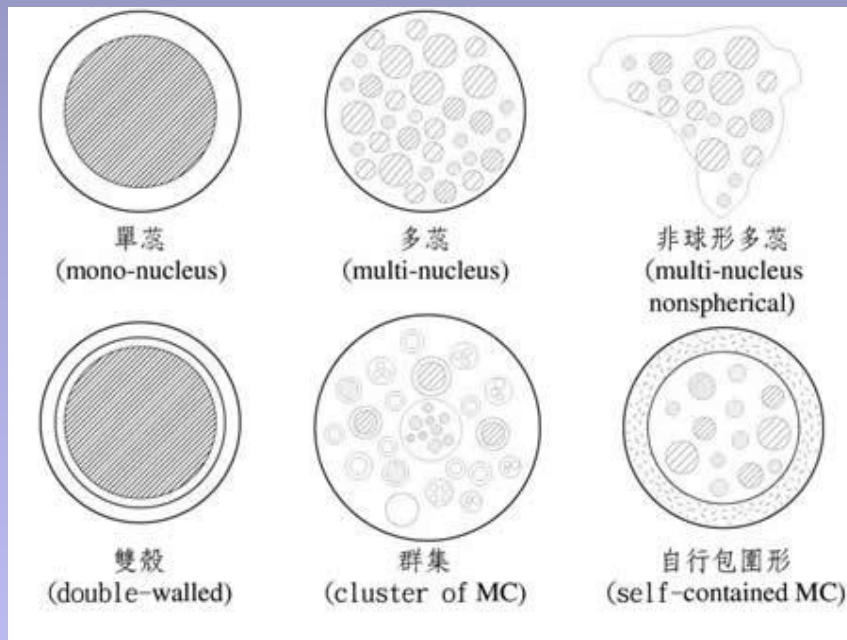


原位聚合法合成微胶囊

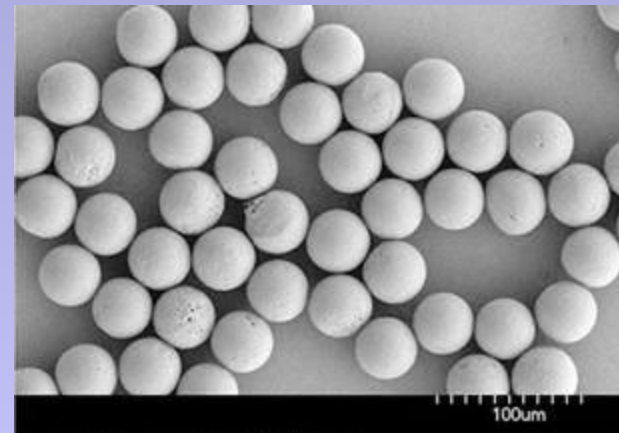
2、微胶囊用途



3、微胶囊形态



图片来源: H. J. Chol, et al, Microencapsulated Polyaniline Particles for electrorheological materials[J], Journal of Material Science Letter,2000,19 (6):533-535



图片来源: J .Ji, et al, Mathematical model for encapsulation by interfacial Polymerization [J], Journal of Membrane Science,2001,192 (1-2):55-70

4、微胶囊合成方法

化学方法	界面聚合法 (interfacial polycondensation) 原位聚合法(in-situ polymerization) 锐孔-凝固浴法
物理化学方法	凝胶-相分离法(coacervation-phase separation) 液中干燥法(drying in liquid process) 熔融分散冷却法(cooling meltable dispersion) 核物质交换法(exchangement of core method) 粉床法 (powder bed method)
物理方法	喷雾干燥法 (spray drying) 气中悬浮干燥法(air suspension) 真空蒸镀被覆法(vacuum deposition) 静电吸附法(electrostatic method)

自修复高分子复合材料·

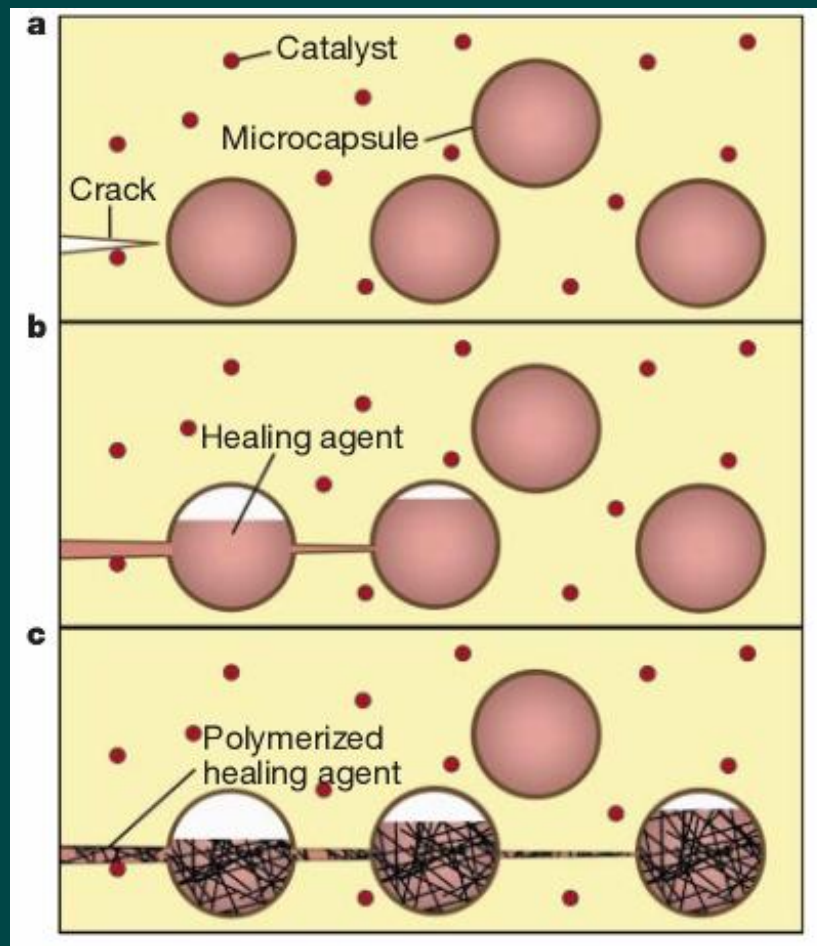


- ◇ 微胶囊及其自修复材料 Microcapsules and Self-healing materials
- ◇ 自修复微胶囊分子设计 Molecule design
- ◇ 微胶囊合成与表征 Preparation and characterization
- ◇ 自修复高聚物材料 Self-healing polymer materials
- ◇ 微胶囊增韧作用 Toughening function
- ◇ 微胶囊自修复作用 Self-healing function
- ◇ 结论 Conclusion
- ◇ 创新点 Innovation

自修复材料

液芯微胶囊修复

- 脲醛树脂 (UF) 包覆环戊二烯 (DCPD) 单体自修复微胶囊体系
- 脲醛树脂 (UF) 包覆环氧树脂 (E-51) 自修复微胶囊体系

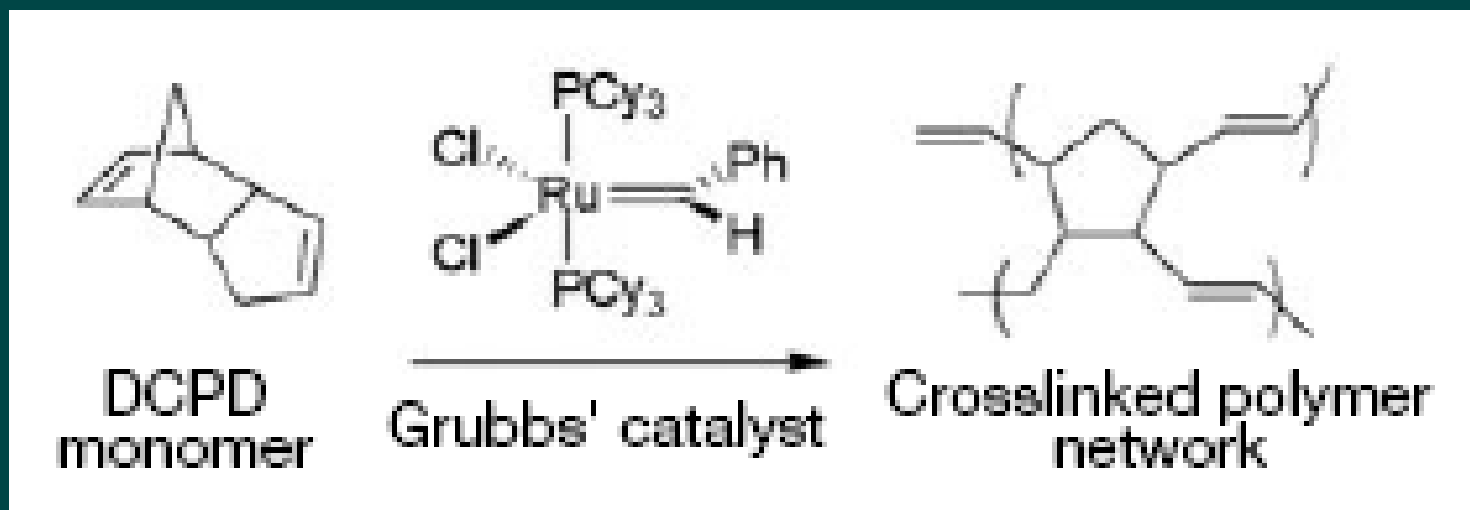


液芯微胶囊自修复复合材料体系模型

S.R.White, N.R.Sottos, P.H.Geubelle et al. Autonomic healing of Polymer Composites [J]. Nature.2001, 409(15): 794~797.

液芯微胶囊修复

- ◇ 脲醛树脂（UF）包覆环戊二烯（DCPD）单体自修复微胶囊体系（以环氧树脂为基体的复合材料）



S.R.White, N.R.Sottos, P.H.Geubelle et al. Autonomic healing of Polymer Composites [J]. Nature.2001, 409(15): 794~797.

微胶囊合成与表征 Preparation and characterization



- ◆ 1、自修复微胶囊合成方法
- ◆ 2、UF/环氧树脂微胶囊合成与表征
- ◆ 3、MUF/环氧树脂微胶囊的合成与表征
- ◆ 4、微胶囊的控制

扫描电子显微镜表征

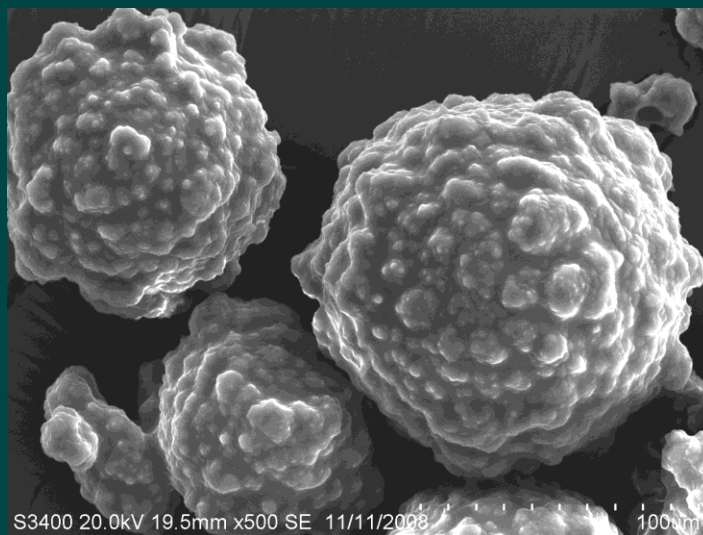
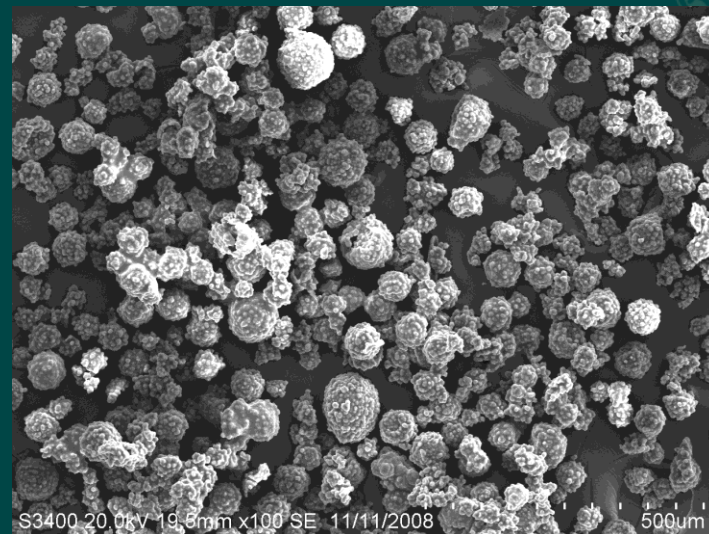
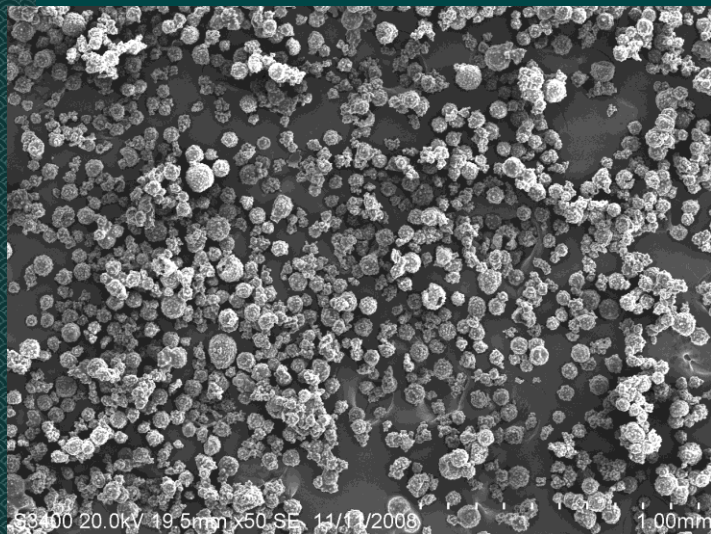


图14 不同放大倍数下UF/环氧树脂微胶囊的形态

微胶囊分子工程



- ◇ 不同壁材（UF和MUF）
- ◇ 不同厚度（体系pH和反应温度）
- ◇ 不同表面形态（反应温度和搅拌速度）
- ◇ 不同粒径（囊壁/囊芯比例和搅拌速度）



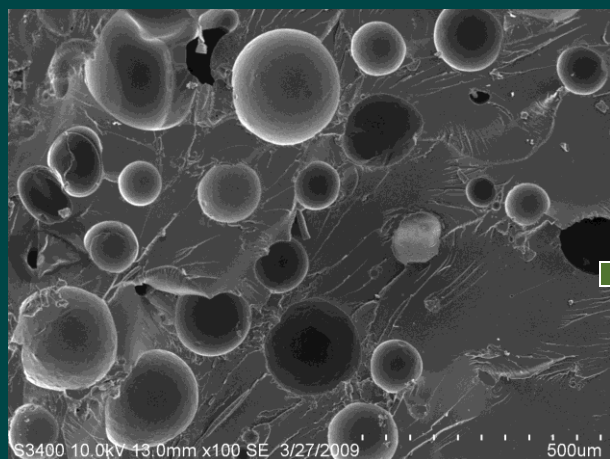
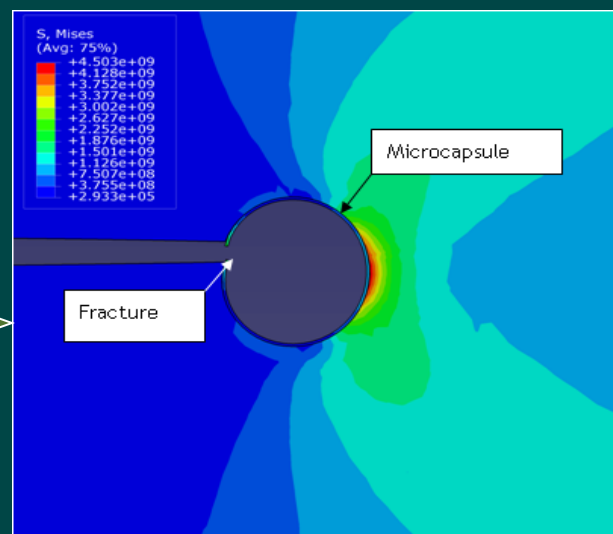
自修复高聚物材料 Self-healing polymer materials

- ◆ 1、基体材料
- ◆ 2、应力分析与模具设计
- ◆ 3、数值分析和断貌分析
- ◆ 4、微胶囊对基体性能的影响

数值分析和断貌分析



微胶囊破裂



微胶囊剥离

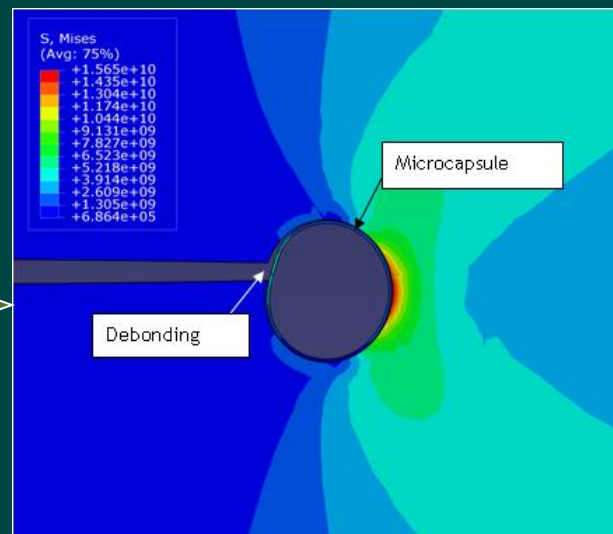


图23 微胶囊损坏模式的数值分析和断貌



微胶囊增韧作用 Toughening function

- ◆ 1、基体力学性能的影响
- ◆ 2、裂纹尖端发射位错理论
- ◆ 3、剪切屈服和银纹效应
- ◆ 4、分层台阶效应
- ◆ 5、微胶囊断裂和剥离

微胶囊自修复作用 Self-healing function



- ◆ 1、拉伸应力控制裂纹
- ◆ 2、弯曲应力控制裂纹
- ◆ 3、恒应变控制裂纹
- ◆ 4、自修复过程
- ◆ 5、自修复材料断面元素分析
- ◆ 6、裂纹填充物的化学结构表征



- ◆ 1、采用三聚氰胺—尿素—甲醛共缩聚树脂（MUF）作微胶囊囊壁，改变自修复微胶囊囊壁种类单一的局面，确定了优化的微胶囊合成条件；
- ◆ 2、采用恒应变三点弯曲使微胶囊/环氧树脂复合材料产生内部损伤，研究了材料内部裂纹产生和扩展对微胶囊的作用；
- ◆ 3、设计具有自动修复功能的聚合物材料，为自修复的理论研究和工程应用提供基础；

自修复水泥材料

自修复水泥材料

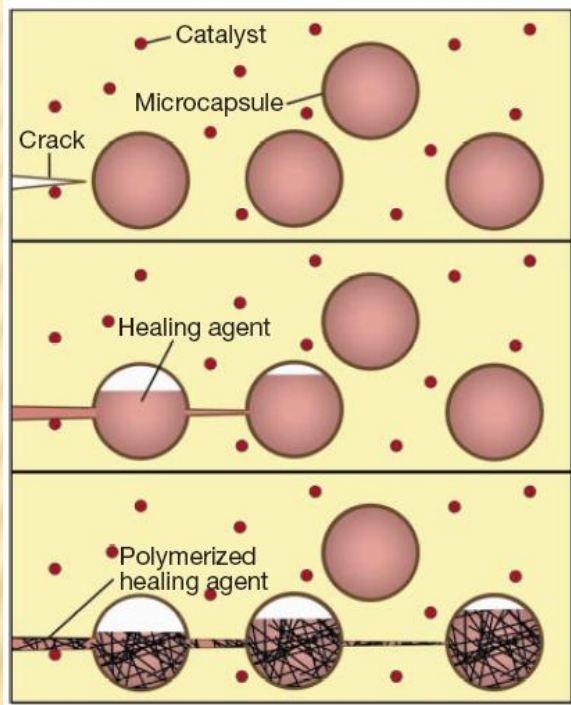
- × 有机微胶囊的合成与表征
- × 水泥基自修复复合材料设计
- × 水泥基自修复复合材料自修复性能
- × 水泥基自修复材料孔结构与性能的关系
- × 结论

混凝土结构耐久性失效



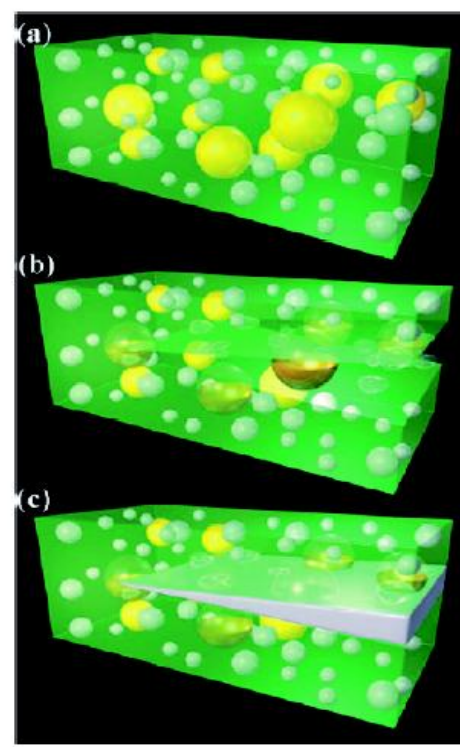
由于保护层开裂引起钢筋锈蚀，承载能力降低，结构表层混凝土脱落，缩短结构使用寿命

国内外研究现状



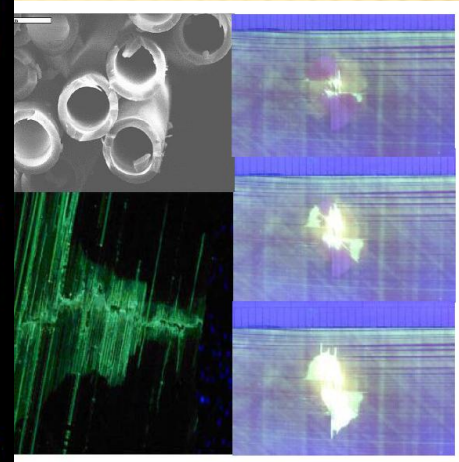
A

A: 美国的S. R. White教授提出的模型



B

B: 日本东北大学学者三桥博三教授提出的模型



C

C: 空心纤维

- ✘ 结构耐久性与混凝土的断裂匹配的相容性、短管及短管空穴对强度的影响、多次可愈合性、分布特性，有关修复粘结剂的选择、封入的方法、流出量的调整、释放机理的研究、纤维或胶囊的选择、胶液的时效、以及愈合的可靠性和可行性等一系列问题。自修复混凝土在实际生产中的制备和应用上所存在的问题。

研究重要性

- ✘ 自修复混凝土对土木建筑结构的应力、应变和温度等参数进行实时监控，对损伤进行及时修复对确保混凝土结构的安全性和延长其使用寿命非常重要
- ✘ 自修复混凝土材料作为对传统混凝土材料的一种突破，为传统建材的未来发展注入了新活力，也提供了个新的发展方向，具有广阔的发展前景

有机微胶囊的合成与表征

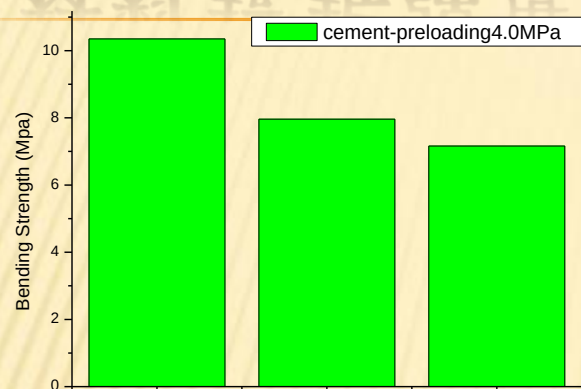
- ✖ UF/环氧树脂微胶囊的合成
- ✖ 微胶囊的表征

自修复水泥材料力学性能的影响因素

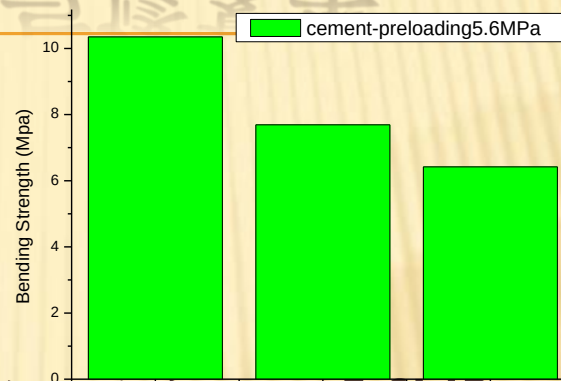
自修复水泥材料力学性能的影响因素

- ✘ 水泥材料：研究了振捣条件、养护龄期、养护条件、环境温度、荷载条件的影响
- ✘ 复合材料：研究了水灰比、微胶囊数量、微胶囊粒径、微胶囊与固化剂比例、四乙烯五胺的影响
- ✘ 根据这些结果设计自修复复合材料

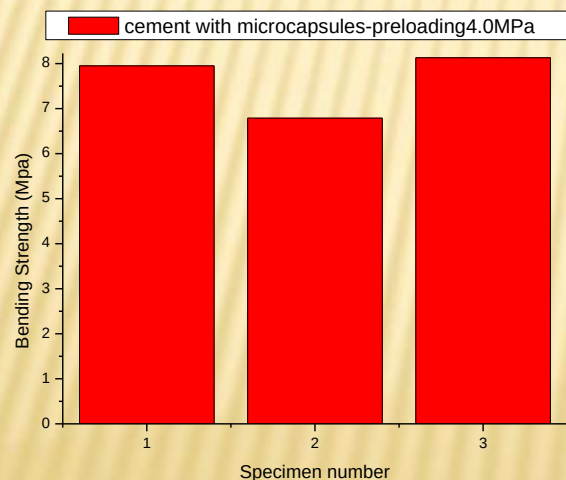
材料抗折强度恢复率与修复率



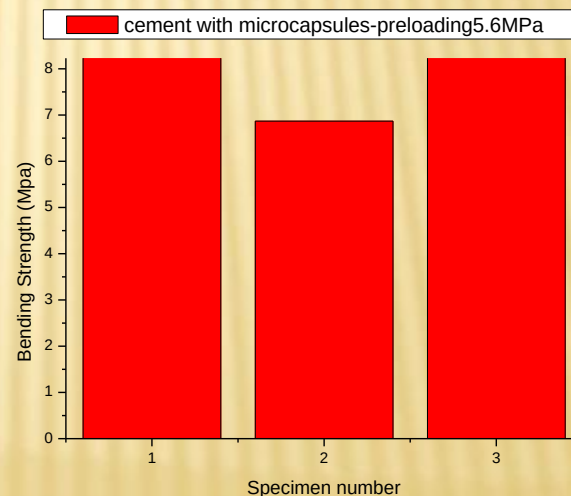
水泥材料，预压4.0MPa，
强度不断降低



水泥材料，预压5.6MPa，
强度不断降低



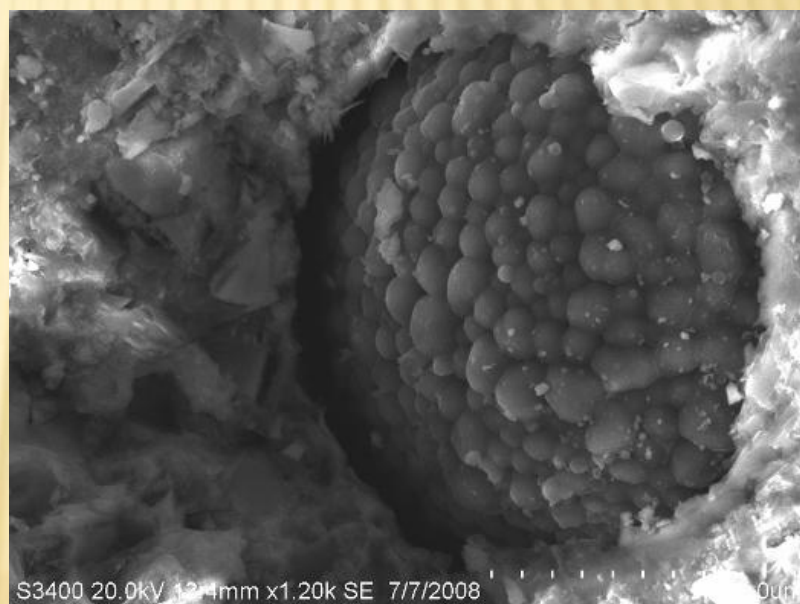
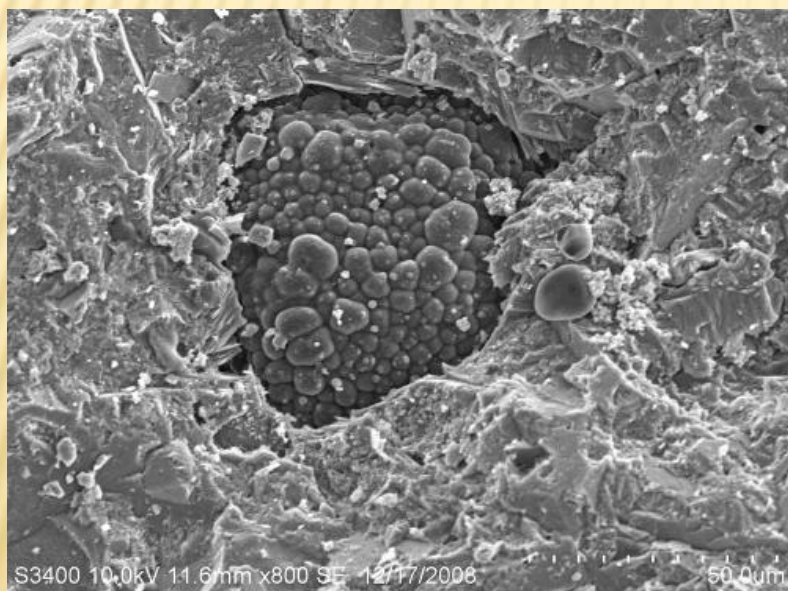
复合材料，预压4.0MPa，
恢复率103%，修复率111%



复合材料，预压5.6MPa，
恢复率104%，修复率148%

工艺可行性

微胶囊经过搅拌、振捣、养护等工艺后在材料中能保持完整



结果

结论

- ✘ 1.微胶囊加入水泥基材料后，在搅拌成型养护的过程皆能保持完整，不会因为混凝土工艺而破裂，所以微胶囊应用在水泥基材料中具有工艺可行性。微胶囊加入到水泥材料以后，能够增加材料的流动性
- ✘ 2.环境温度过高会影响试件的抗折强度，修复实验采取20℃的固化温度；水灰比选取0.25较适合本复合材料的设计，同时加入四乙烯五胺和MC120D固化剂，微胶囊粒径选取62 μm 、135 μm 、223 μm 三种粒径，微胶囊/固化剂的比例选取2/1、3/1、4/1三个水平进行自修复性能研究

- ✘ 3. 影响复合材料抗折强度因素的主次顺序是微胶囊粒径>微胶囊/固化剂>质量百分比(微胶囊+固化剂); 影响复合材料抗压强度因素的主次顺序是质量百分比(微胶囊+固化剂)>微胶囊粒径>微胶囊/固化剂; 预压力是影响复合材料抗折和抗压强度的重要因素; 粒径对抗折强度影响较大; 含量对抗压强度影响较大。
- ✘ 4. 当微胶囊粒径为 $223\mu\text{m}$ 、含量为4%、微胶囊/固化剂为2/1时, 抗折强度最高; 当微胶囊粒径为 $223\mu\text{m}$ 、含量为2%、微胶囊/固化剂为2/1时, 抗压强度最高
- ✘ 5. 有机微胶囊能够修复微裂缝, 修复效率在111%-148%之间; 通过断面形貌分析可见当裂缝扩展到微胶囊时, 可能穿过微胶囊, 导致微胶囊破裂, 流出修复液环氧树脂, 修复裂缝; 也可能绕过微胶囊, 沿着微胶囊与基体材料的界面发展。

- ✘ 6.微胶囊与水泥基材料具有良好的粘结界面。微胶囊表面粗糙凹凸不平，能够与水泥基材料紧密的结合在一起。水泥基材料产生裂缝后，微胶囊破裂，修复剂流出，填充于裂缝之中。通过测量可知其可修复裂缝宽度范围为 $5\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 。修复剂呈丝网状形貌，大量有机与无机物相互穿插粘结，这样非常有利于粘结微裂缝，使复合材料实现裂缝的自修复。裂缝中白色物质含有N元素，是环氧树脂修复剂与固化剂交联反应的结果，这佐证了有机微胶囊修复裂缝是有效的
- ✘ 7.微胶囊加入水泥基材料中能减少复合材料内部空隙，使得孔隙更加细小均匀，能提高水泥基复合材料的耐久性和抗渗性；微胶囊加入后能提高复合材料的抗渗透性能，特别是随着水化龄期的增加，材料在空气中出现的干缩现象时，微胶囊能自动修复干缩微裂缝，使复合材料的抗渗性能明显好于未掺微胶囊的水泥的抗渗性能，这说明微胶囊对于复合材料的长期耐久性能具有优越的改善作用

- ✘ 8. 复合材料的电阻率跟龄期和掺量呈一个线性关系，随着龄期的增长或掺量的增加，电阻率越来越大。微胶囊复合材料比普通水泥材料电阻高很多，这是由于添加的UF/环氧树脂微胶囊是一种非导电的物质，这表明复合材料对电腐蚀，电磁场等有很好的阻击作用，能够更好的保护内部的钢筋，避免受到电腐蚀

建筑储能材料

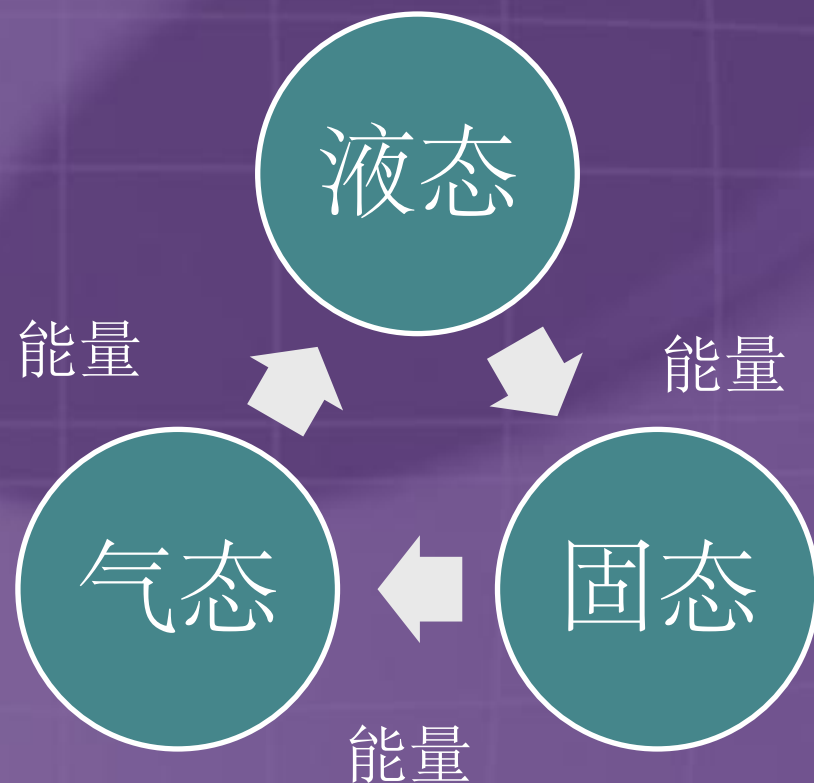
选择不同的囊芯物质，微胶囊就有不同的物理化学性质，可以应用在不同场合。



相变材料--工作原理

相变材料在相转变过程中能够储存或者释放大量的热量。

水温度升高(降低) 1°C 吸收(放出)的热量是 4.2 J/g ，而水结冰(冰融化)，释放(吸收)的热量达 335 J/g 。



储能材料--吸热过程

当环境温度开始高于相变材料的相变温度时，相变材料发生相变，吸收热量，而自身温度变化极小，从而保持房间温度恒定。



热量



热量



相变材料融化吸热

储能材料--放热过程



当环境温度开始低于相变材料的相变温度时，相变材料就会将储存的热量释放出来。

相变材料凝固放热

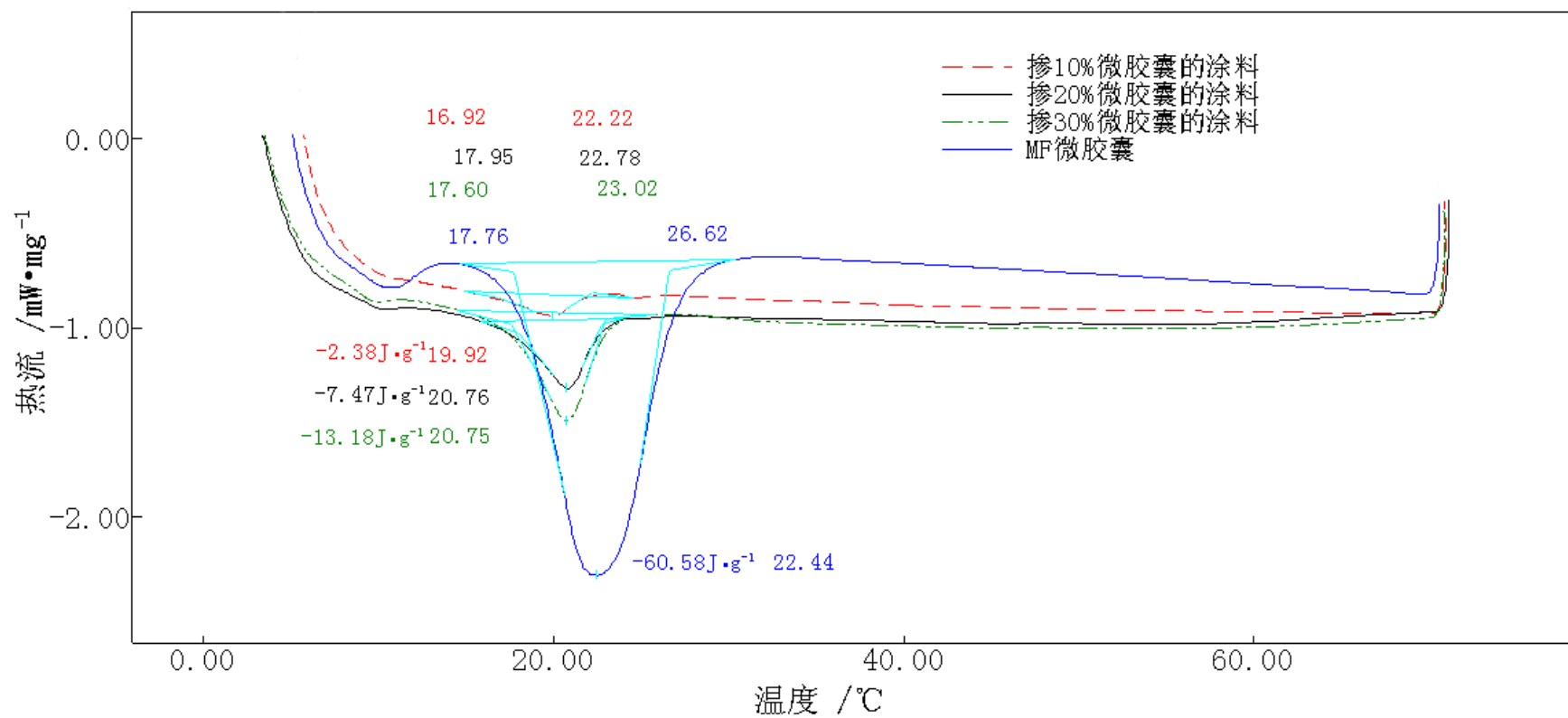
热量



储能微胶囊

利用三种囊壁材料，两种囊芯材料，合成了四种具有相变储热能力的微胶囊。





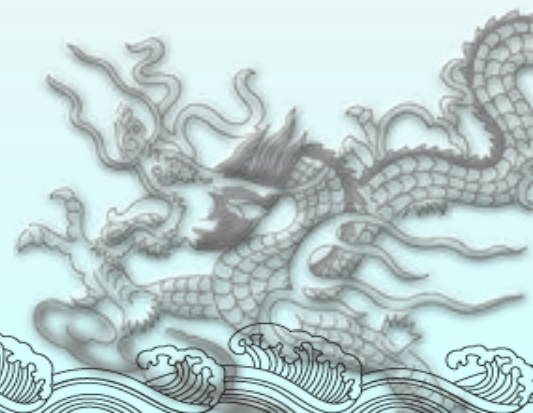
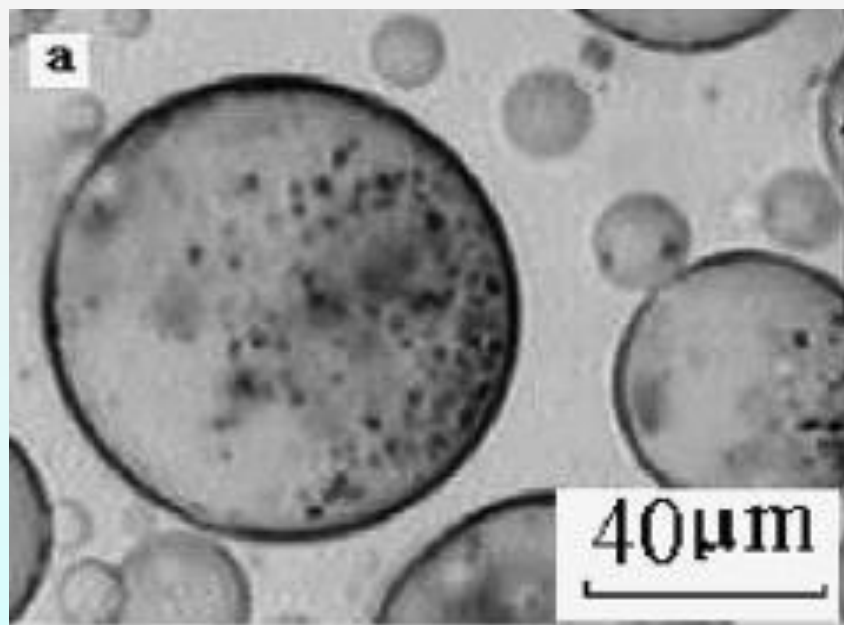
酞菁绿/二氢化牛油基仲胺
绿色电泳液微胶囊



电泳液微胶囊的概述

电泳液：一般由颜料颗粒，分散介质，电荷控制剂，稳定剂组成。

电泳液微胶囊：由脲醛树脂为壁材，酞菁绿电泳液为囊芯，合成的具有核-壳结构的微小容器。本实验以原位聚合法制备绿色电泳液微胶囊。

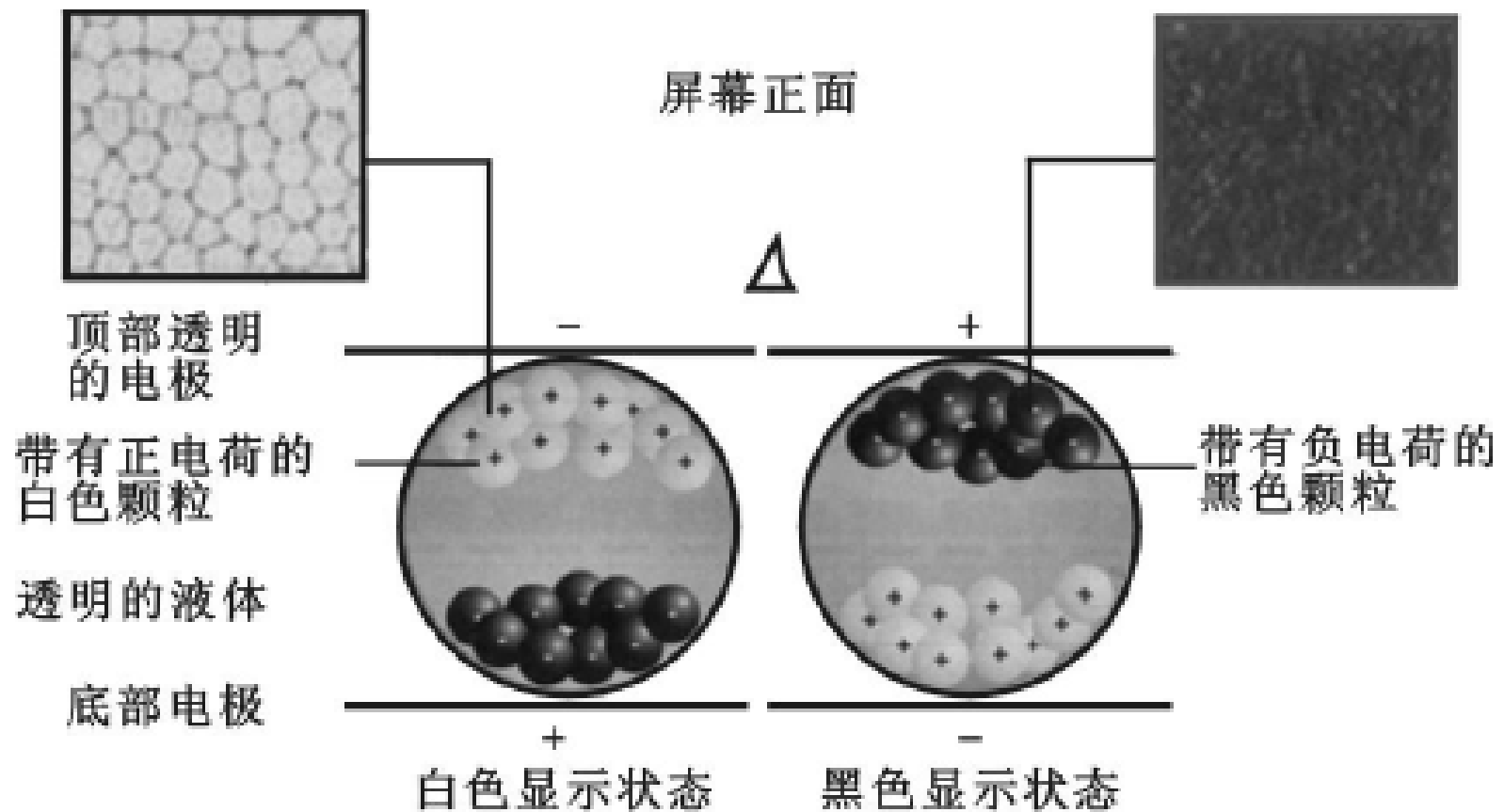


柔板显示器

- ◆ 电泳液微胶囊是制备柔板显示器的核心功能材料。
- ◆ 柔板显示器近年来受到极大关注，其具备电子器件信息更新快，数字化控制的特点，又具有纸张传播信息节能、便于携带、几乎没有视角等优点。
- ◆ 1975年夏利顿提出电子纸既柔板显示器概念，从此微胶囊化电泳显示技术研究一直很活跃。
- ◆ 我国电泳液显示器的研究启动晚，目前仅局限于相关的基础研究，以西北工业大学为代表的高校成功展示了白色电泳液微胶囊。



电泳液微胶囊显示原理



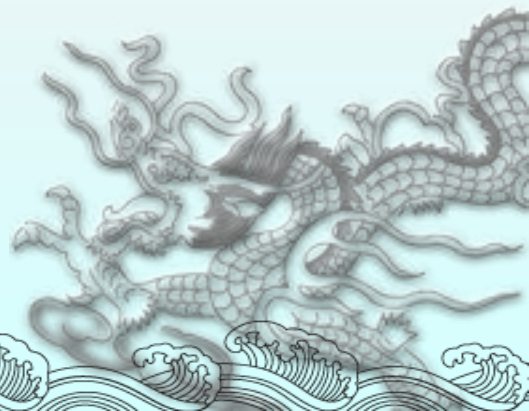
研究内容

电泳液的性能

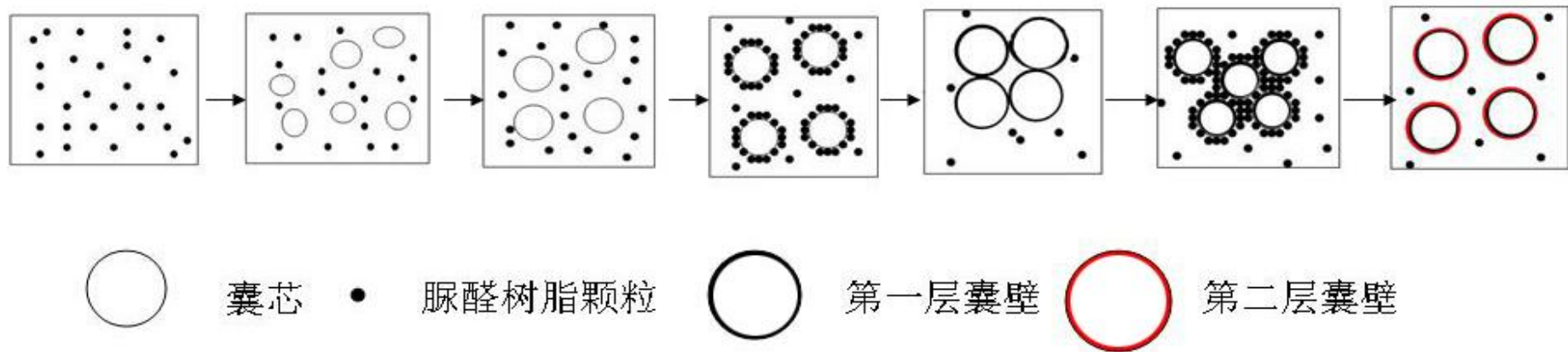
- ① 稳定性及粒径分析
- ② 分散性
- ③ 化学结构
- ④ 电场响应

电泳液微胶囊

- ① 电泳液微胶囊的形成过程
- ② 微胶囊的粒径分布
- ③ 微胶囊的壁厚
- ④ 囊芯含量和包覆
- ④ 微胶囊的电场响应

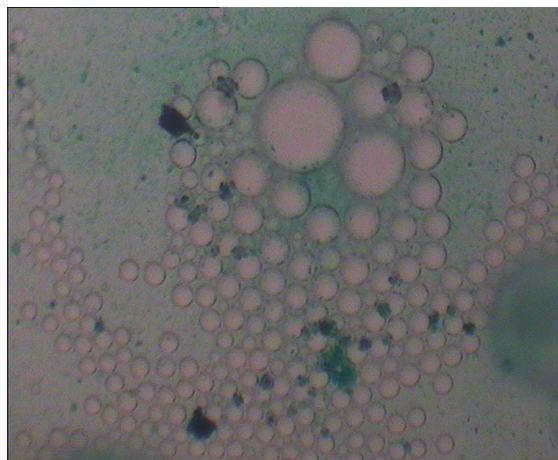


电泳液微胶囊的形成过程：

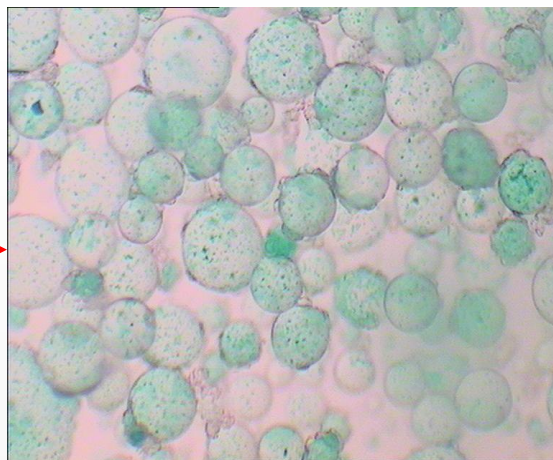


在水油界面上，刚开始脲醛聚合物和芯材是完全分开的，接着脲醛聚合物慢慢沉积到芯材的表面，形成一层薄薄的囊壁后，脲醛聚合物继续沉积在薄薄的囊壁上面，囊壁变得越来越厚，最终整个微胶囊形成。

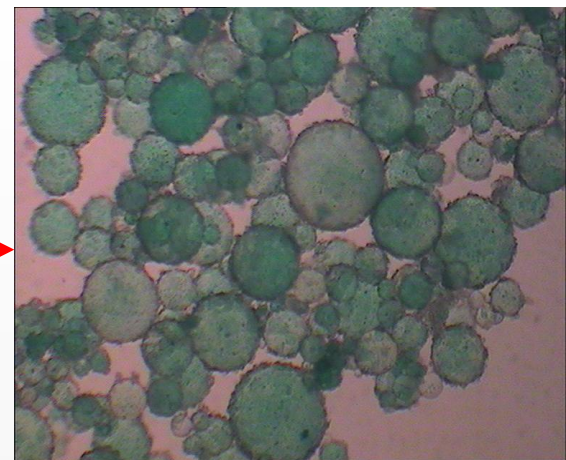




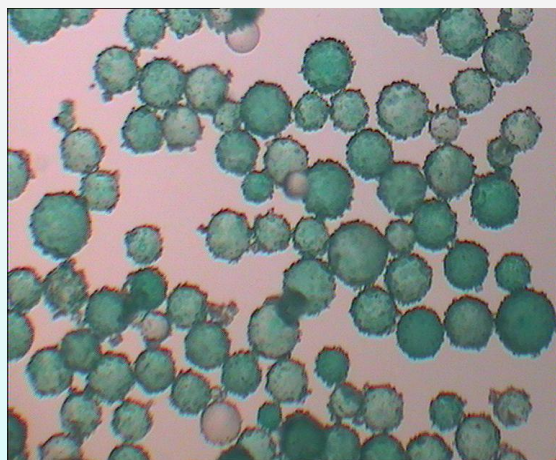
脲醛树脂微粒



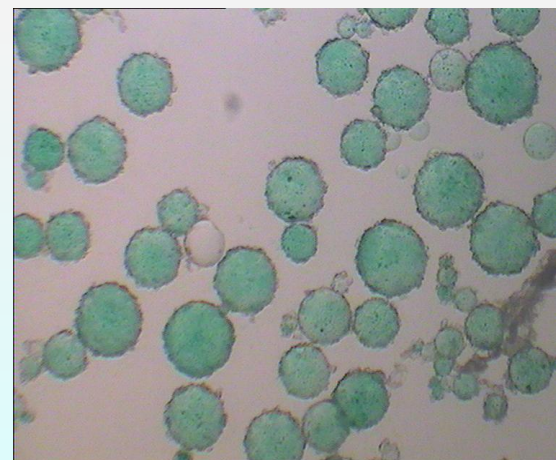
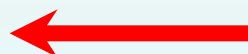
囊壁开始形成，逐渐把电泳液囊芯材料包裹起来



微胶囊表面光滑，但强度不够，易变形，微胶囊粘连较严重



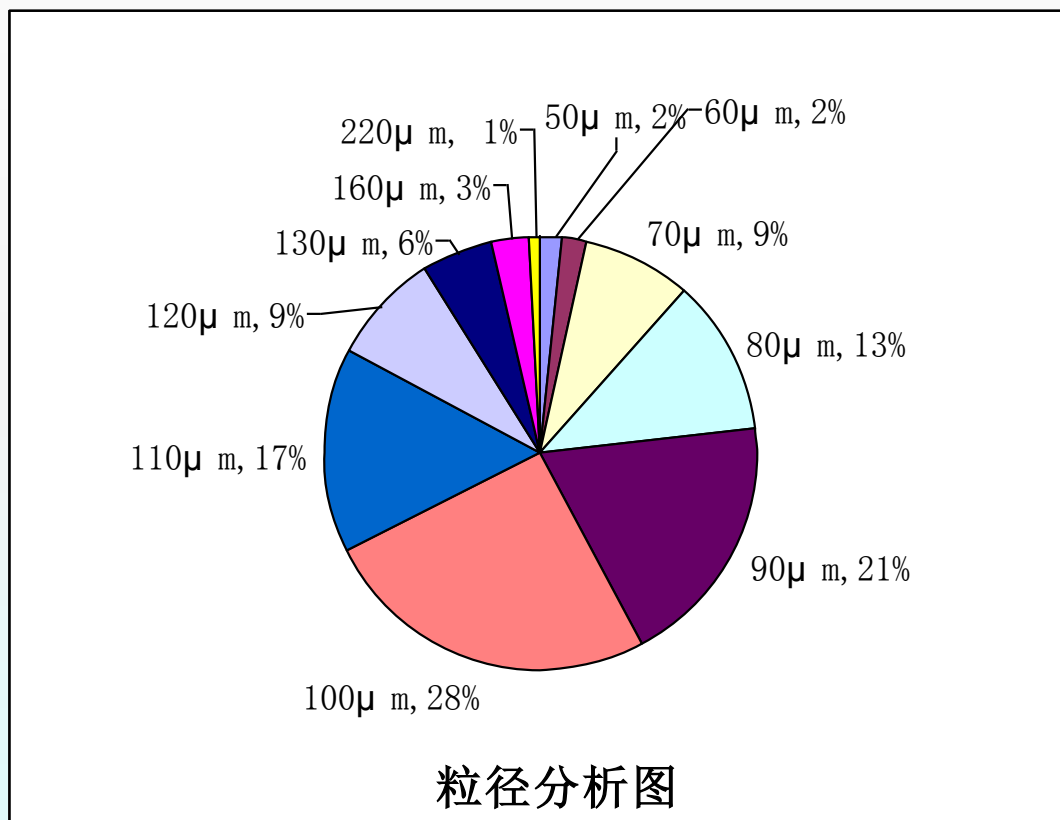
过滤，真空干燥后，制得强度大，表面光滑，粒径均匀的微胶囊



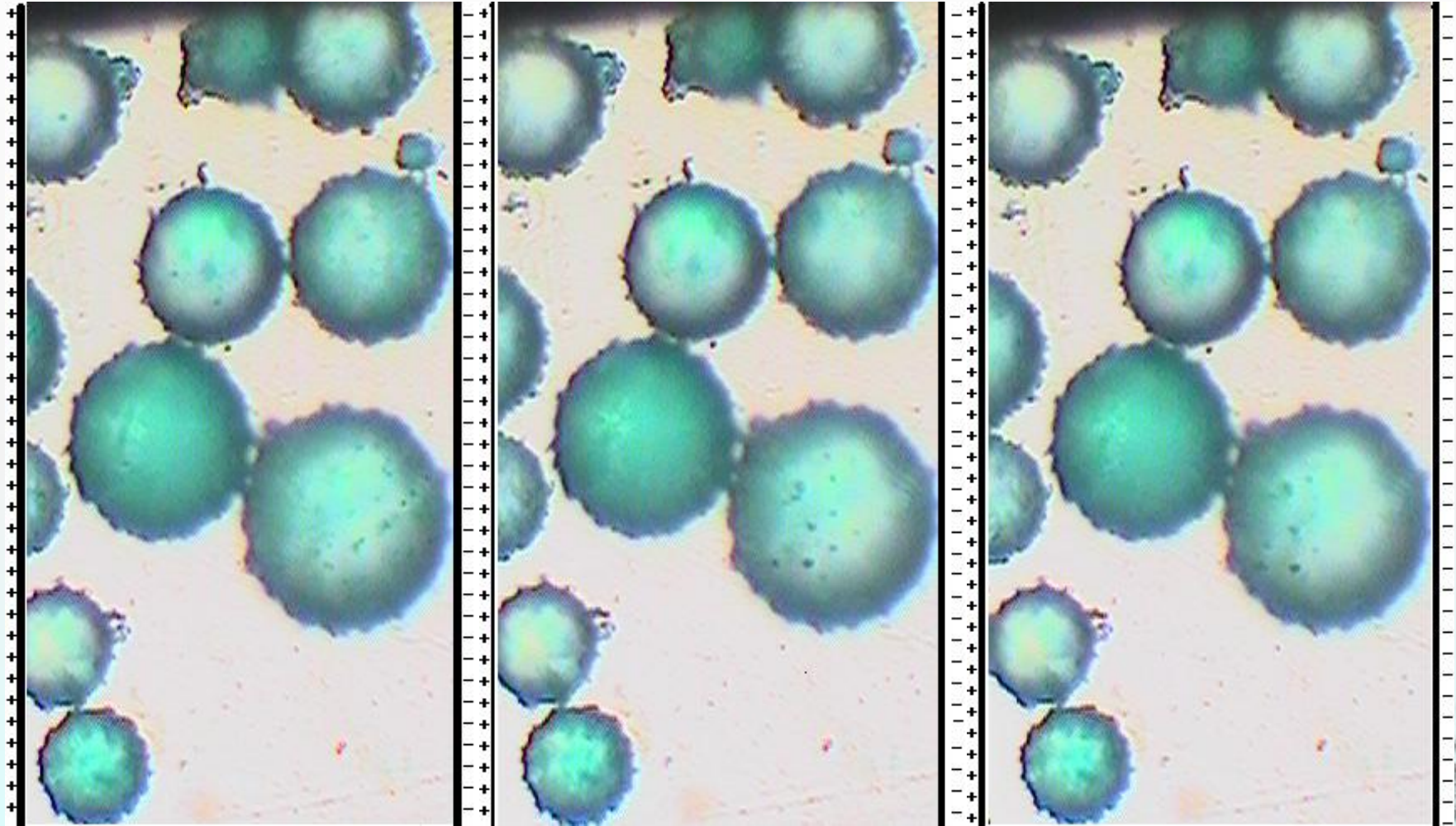
稀释囊壁的浓度，微胶囊的表面形态变得更光滑，分散性好

微胶囊的粒径分布：

脲醛树脂微胶囊的粒径较多集中在**70-120 μm** 之间，平均粒径是**101.4 μm**



微胶囊电场响应：

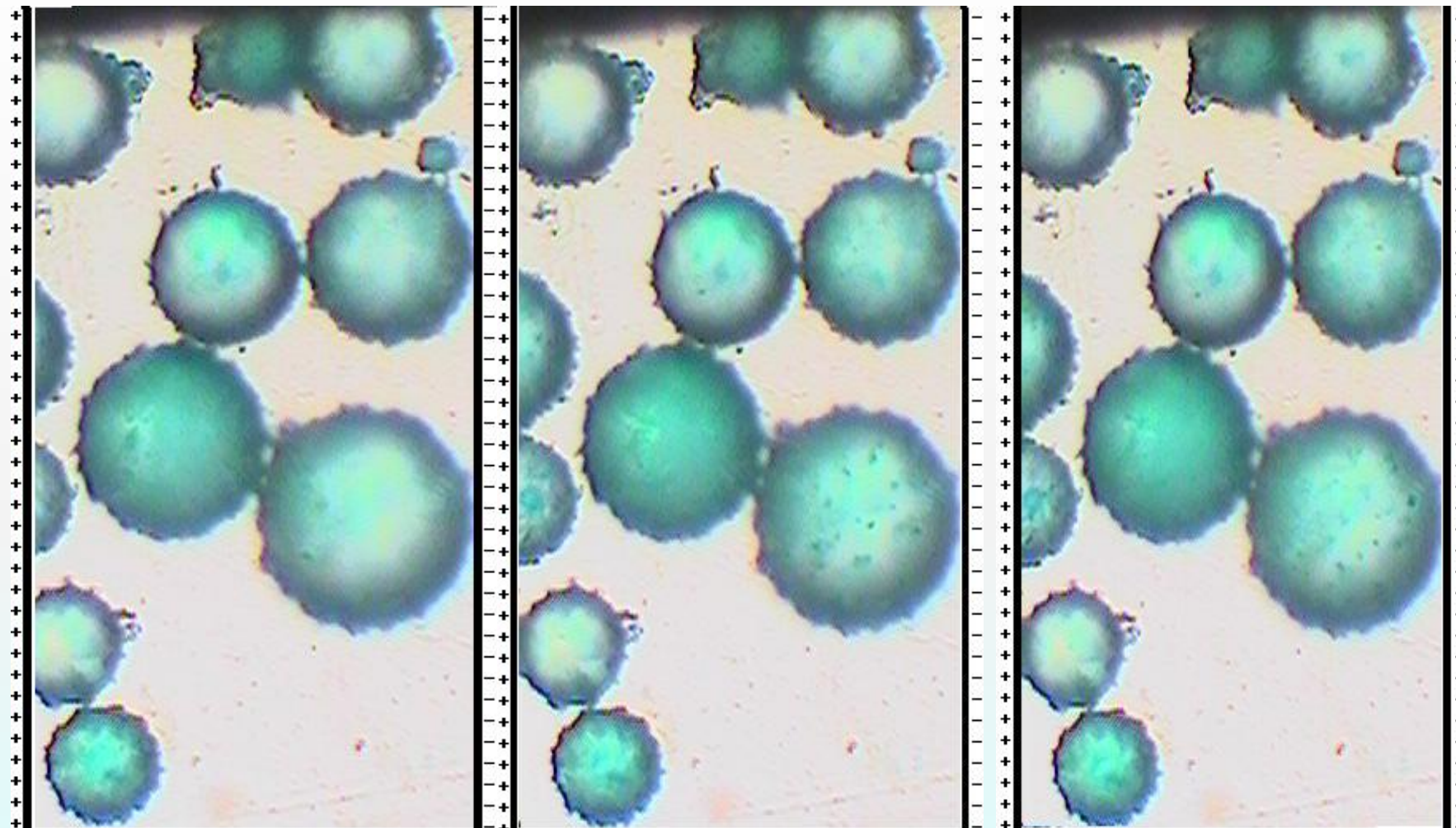


A 未通电

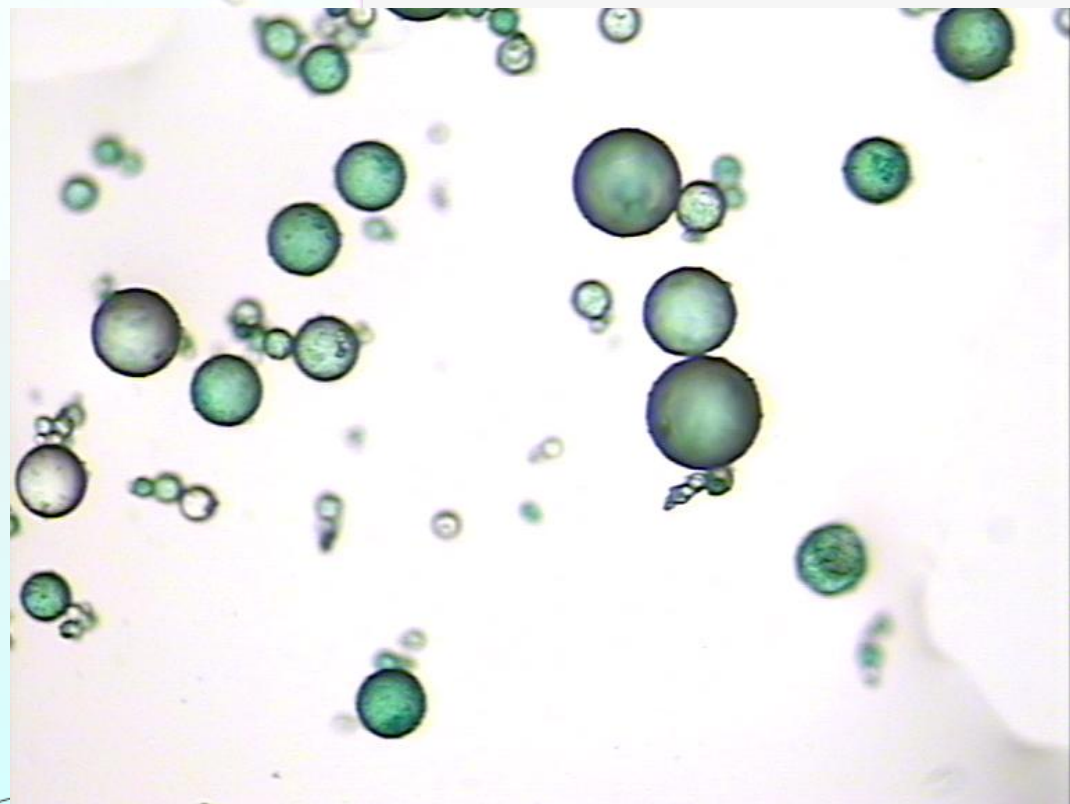
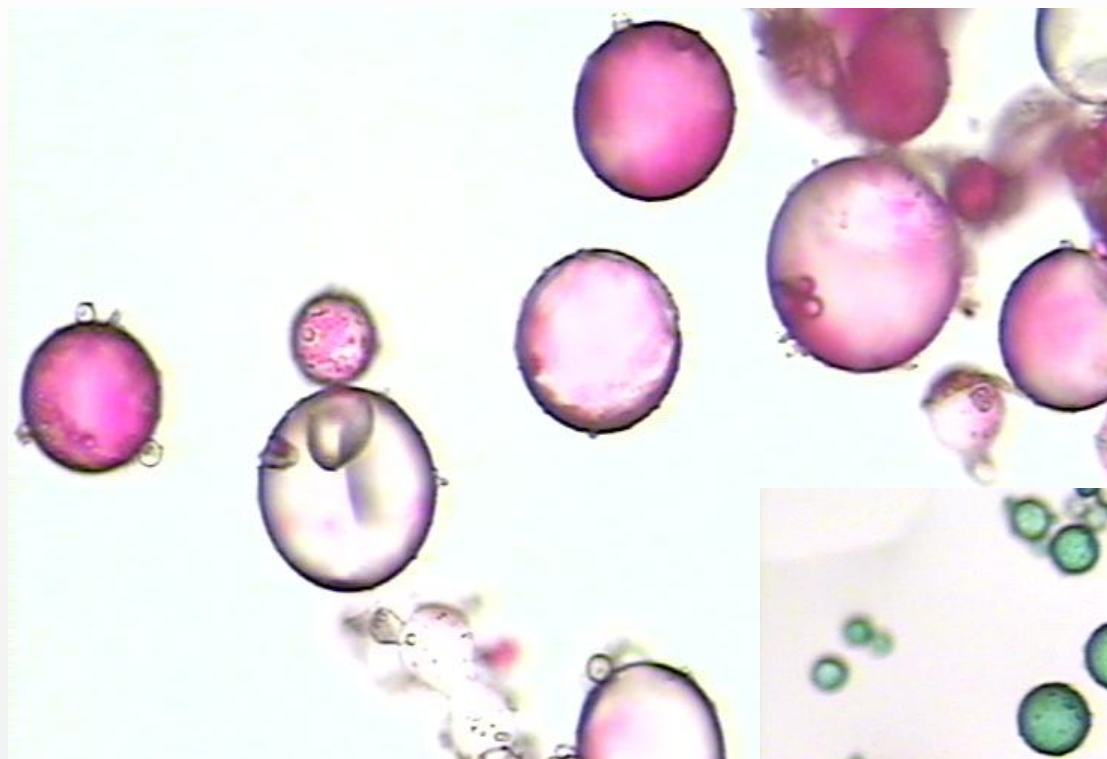
B-C 施加110V电场后,颗粒往正极移动

D施加110V电场3S后

E-F停止施加电场, 颗粒恢复未通电前状态



说明酞菁绿电泳液微胶囊具有明显的电场响应行为



结论

- 1、该电泳液是一个未见报道的新体系，它是由二氢化牛油基仲胺对酞菁绿进行化学修饰形成的带点颗粒、四氯乙烯和Span80组合而成的电泳液体系。
- 2、制备酞菁绿 / 二氢化牛油基仲胺电泳液的优化条件为电荷控制剂为60mg/ml,超声时间为30min,加热回流时间为90min,温度为80℃。以仲胺改性酞菁绿电泳颗粒，Span-80 为稳定剂，四氯乙烯为分散剂，制备出分散性和稳定性良好的电泳液，电场响应明显。
- 4、酞菁绿 / 二氢化牛油基仲胺电泳液微胶囊形态完整、表面光滑、粒径较小、分布均匀，强度好、分散性好。
- 5、本文所制备的电泳微胶囊的平均粒径集中分布在70-120 μm 之间，囊壁平均厚度为1.09 μm ,微胶囊包覆率达到89%，囊芯含量达到83%。
- 6、这种电泳液及其微胶囊在110V直流电场下有显著的可逆电场响应，带电颗粒为负电荷。



主要成果

- 研究论文40余篇
- 发明专利20余项



谢谢

