

http://pmse.scu.edu.cn

微胶囊型智能自愈复合材料的研究进展

李武强, 李有堂, 辛军博, 黄华

(兰州理工大学机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要:工程结构件在加工制造和服役过程中不可避免产生缺陷,采用智能自修复材料已成为提高构件服役寿命和可靠性的重要手段。文中介绍了微胶囊在各类复合材料中的应用现状,简述了微胶囊型智能自愈复合材料的力学性能和愈合效率评价指标的研究进展;分类阐述了微胶囊在复合材料中的触发机理,并分别基于理论分析、数值模拟和试验研究综述了微胶囊的自愈机理;最后分析了目前微胶囊相关研究存在的问题,展望了未来的发展趋势,为自愈复合材料的推广应用提供参考。

关键词:微胶囊;自愈合;复合材料;力学性能;机理

中图分类号:TB381

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2023)12-0157-09

随着我国经济的增长和科学技术的日益发展,高性能、功能化和智能化复合材料逐渐成为未来材料的发展趋势,同时复合材料具有优良的力学性能,被广泛用于装备制造业和基础建设行业。但复合材料在制备和服役过程中不可避免会产生缺陷,由于技术的局限性,不能准确及时对其进行检测和修复,使得材料的使役性受到影响,并且由此引发的宏观裂缝会降低构件的安全裕度,减少装备的服役周期^[1]。因此,面向产品的安全运行,提高健康监测和修复技术的智能化程度显得尤为重要。微胶囊型智能自愈复合材料能够在材料发生损伤时通过裂纹尖端诱发胶囊破裂,利用内部的修复剂填充裂纹,从而保持或增强材料的性能,实现材料损伤的智能在线监测和修复,并且随着产品的绿色和集约化发展趋势,自愈复合材料逐渐成为了研究热点^[2]。

2001年,White等对微胶囊的研究被视为自修复技术的发展开端,随着自诊断和自修复理念的逐渐深入,微胶囊自修复技术的研究在世界各国蓬勃开展^[3]。设定检索关键词为微胶囊/复合材料,利用Web of Science数据库分析近10年(2012~2021)的文献,如Fig.1所示,可以检索出5919篇文献,其中论

文数量前三的国家分别为中国(55.7%)、美国(9.43%)和印度(4.44%)。同时由Fig.2可以看出,近年来我国已将产品的修复与再制造技术纳入亟需发展的前沿技术,有关微胶囊自修复技术的研究成果已经处于世界领先地位。因此,研究微胶囊型智能修复材料不仅能有效增加产品的可靠性,对于提高我国的制造和运维水平也具有重要的理论和现实意义。

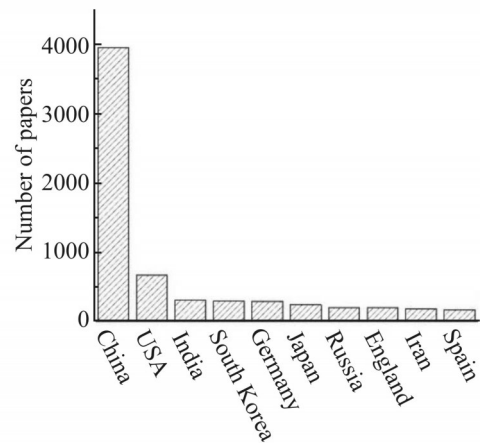


Fig. 1 National trends of publications in microencapsulated composites

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0234

收稿日期:2022-12-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51965037, 52365057)

通讯联系人:黄华,主要从事复合材料在机械装备中的应用研究,E-mail: hh318872@126.com

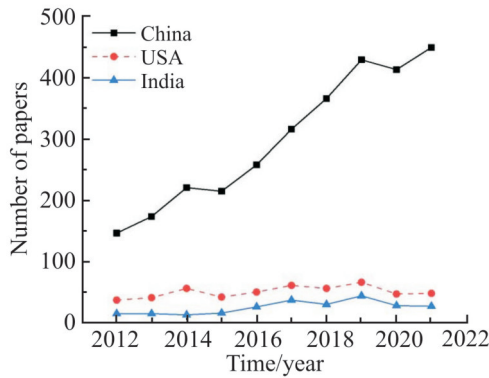


Fig. 2 Graph of the change in the number of published papers in China, USA and India

本文结合近年来国内外有关微胶囊的研究成果,概述了微胶囊型智能自愈复合材料的研究现状,其中包括微胶囊的制备及应用现状、微胶囊型自修复材料的性能与愈合效果评价、微胶囊型自修复材料的修复机理,并在此基础上阐述了现阶段微胶囊技术存在的问题,对其发展前景进行了展望。

1 微胶囊的制备及应用现状

1.1 微胶囊制备技术的概述

微胶囊的制备方法大约有 200 多种,主要分为物理法^[4]、化学法^[5]和物理化学法^[6]。物理法主要包括喷雾冷却法、溶剂挥发法和喷雾干燥法等;化学法有界面聚合法、原位聚合法和悬浮聚合法等;物理化学法可分为水溶液相分离法、油相分离法和干燥浴法等。通过分析常见的微胶囊制备方法,发现微胶囊在各个领域均有应用,不同囊芯材料对应的制备方法不同,不存在能够满足所有工况的制备方法,同时微胶囊在制备过程中容易受环境因素(pH 值、化学侵蚀、氧气、紫外线)的影响。因此,在选择微胶囊制备方法时,应该综合考虑微胶囊的应用对象、囊芯材料和外部环境。

1.2 微胶囊在自愈复合材料中的应用

1.2.1 金属基自愈复合材料:金属材料是人类社会发展的重要物质基础,其本身具有其它材料不可取代的独特性质和使用性能,在航天、船舶工业和海洋工程等领域广泛应用。但金属制品在使用过程中不可避免面临磨损、环境应力和机械破坏等损伤,并且随着服役时间增长,材料的自身性能会遭到严重破坏,甚至出现失效现象^[7]。因此,利用微胶囊对其进行修复具有重大的实践意义。

Wang 等制备了由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微胶囊和多孔聚合物外壳构成的超疏水涂层,并将其涂覆在基体上,试

验表明当疏水性纳米结构被划伤时,用硬脂酸钾对涂层进行处理就可以再生出超疏水涂层^[8]。Zhang 等通过原位聚合法合成了邻苯二甲酸二丁酯和亚麻籽油的微胶囊,利用三维划痕仪、UMT-5 机器和原子力显微镜研究了材料的愈合性能,发现复合材料呈现出优异的划痕自愈能力和耐磨性^[9]。

1.2.2 无机非金属基自愈复合材料:随着经济建设政策的大力推进,建筑业和交通运输行业得到飞速发展,水泥基混凝土或沥青混凝土的需求量急剧增加。作为一种典型的脆性材料,混凝土材料在外界环境、复杂载荷和材料固有缺陷作用下很容易产生微裂纹和孔隙等微观损伤,极大缩短了混凝土构件的服役期^[10]。虽然水泥或沥青均具有原位自修复功能,但其修复效率远不及裂纹扩展失效的速度。因此,越来越多的学者将微胶囊修复技术应用于混凝土构件,以提高其抵御外界破坏的能力。

Dong 等将制备的环氧树脂 E-51/UF 微胶囊应用于水泥基复合材料,以氯化物渗透率为自愈能力的评价指标,发现 28 d 后水泥基复合材料的愈合效果达到最高的 19.8%^[11]。Sun 等为了解决沥青混合料损伤变形速率大于原位自愈合速率的问题,将含再生剂的三聚氰胺尿素甲醛微胶囊嵌入沥青混合料,利用四点弯曲疲劳-愈合-疲劳试验研究了微胶囊对沥青混合料疲劳寿命的影响^[12]。Wang 等将微胶囊修复技术应用于水泥基材料,探究了微胶囊对自修复混凝土强度、渗透性和收缩率的影响,发现含微胶囊混凝土的自愈功能随着时间的推移逐渐增加^[13]。

1.2.3 聚合物基自愈复合材料:聚合物基复合材料是指由两种或两种以上材料聚合而成的异质材料,其不仅可以作为功能件,而且可以作为结构件,现已成功应用于汽车、飞行器和航天飞机等设备。聚合物基复合材料具有加工容易和化学性质稳定的优点,但其耐磨性差,容易因裂纹扩展产生失效现象。目前有关聚合物基复合材料的修复方法主要有本征型和外援型,本节主要对外援型微胶囊修复技术在聚合物基复合材料中的应用进行综述。

Li 等采用水包油乳液溶剂蒸发技术制备了双酚 A 环氧树脂和聚醚胺的双组分微胶囊,并将其用于环氧树脂的自修复。结果表明,在室温条件下愈合 24 h 后,5% 微胶囊实现了约 43.5% 的愈合效率,15% 微胶囊实现了 84.5% 的愈合效率(Fig.3(a)),并且从 Fig.3(b)可以看出,微胶囊质量分数为 5% 时,含双组分微胶囊树脂基材料的拉伸强度达到最大值^[14]。

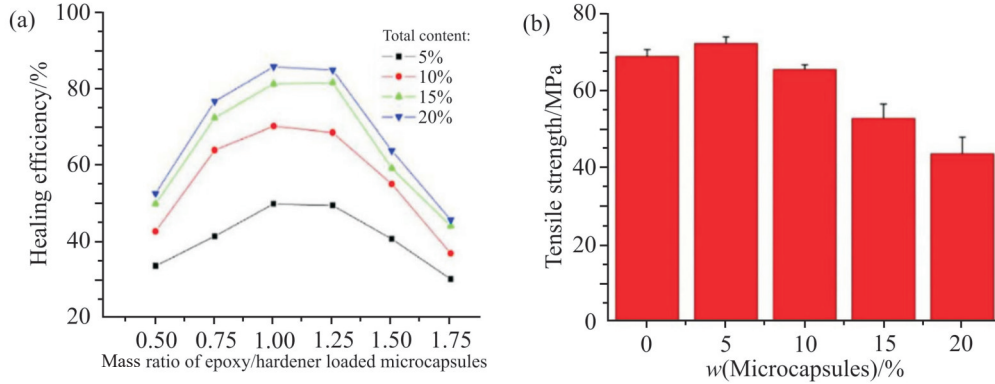


Fig. 3 (a)Effects of mass ratio of epoxy microcapsules and hardener on healing efficiency with different microcapsule contents and (b)tensile strength of the epoxies with various microcapsule contents^[14]

2 微胶囊型智能自愈复合材料的性能与愈合效果评价

2.1 微胶囊型智能自愈复合材料的力学性能

目前,对微胶囊型自修复材料力学参数进行评估的方法主要有室内试验、数值模拟和理论方法。Huang等通过室内试验研究了微胶囊型自修复混凝土受到冲击载荷时的动态力学行为,分析了不同微胶囊含量、应变率对动态强度和能量损耗的影响,结果表明试件的动态抗压强度和应变能量密度随着应变率的增加而增加^[15]。Ebrahimnezhad-Khaljiri等将尿素-甲醛和环氧树脂组成的微胶囊掺入环氧树脂-玻璃纤维复合材料,通过准静态穿透法分析了样品的拉伸强度,发现微胶囊体积分数为21%时,复合材料的最大愈合拉伸强度和层间剪切强度分别达到97.5%和144.5%^[16]。虽然试验研究能够直观地获得相应尺度的力学参数,但容易受操作人员水平和设备精度的影响,所得实验数据的离散性较强。

此外,微胶囊型自愈复合材料修复过程中微胶囊与裂纹的相互作用,以及微胶囊破裂后其对基体内部应力场的影响,这些问题都无法通过室内试验进行探究。颗粒离散元技术能够从细观尺度对试样内部裂纹的演化机制进行分析,可以将其用于探究微胶囊与裂纹的相互作用机制。Zhou等忽略囊壁的功能并将微胶囊视为孔隙,分析了加载过程中试样内部位移场的变化规律,并探究了不同裂隙角度下微胶囊的破裂机制^[17]。

目前,有关力学性能的理论研究一般利用复合材料力学精准构建材料的本构关系,从而桥接各个尺度的性能参数,为智能材料的优化设计提供依据。Ahmed等基于Eshelby和Mori-Tanka模型预测了微胶囊型自修复复合材料的有效弹性性能,研究了微胶囊体积分数对复合材料性能的影响^[18]。Young等通过建立详细的三维数值模型,分别预测了体心立方和面心立方排列方式下单分散微胶囊基体的有效模量,并计算了基体的平均应力和平均应变,其计算公式为^[19]

$$\bar{\sigma}_x = \frac{E_{\text{eff}}}{(1+v_{\text{eff}})(1-2v_{\text{eff}})} \left[(1-v_{\text{eff}}) \bar{\varepsilon}_x + v_{\text{eff}} \bar{\varepsilon}_y + v_{\text{eff}} \bar{\varepsilon}_z \right] \quad (1)$$

$$\bar{\sigma}_y = \frac{E_{\text{eff}}}{(1+v_{\text{eff}})(1-2v_{\text{eff}})} \left[v_{\text{eff}} \bar{\varepsilon}_x + (1-v_{\text{eff}}) \bar{\varepsilon}_y + v_{\text{eff}} \bar{\varepsilon}_z \right] \quad (2)$$

式中: E_{eff} ——材料的有效弹性模量; v_{eff} ——材料的有效泊松比; $\bar{\varepsilon}$ ——应变张量; $\bar{\sigma}$ ——应力张量。

从上述有关微胶囊型智能修复材料力学性能的研究进展可以看出,自愈复合材料作为一种多相夹杂材料,研究其自修复行为时不可避免需要考虑复

合材料的本构关系。从材料设计和工程应用的角度出发,如何在保证基体力学性能劣化程度较低情况下保持自修复材料的修复效率是一个极具价值的课题。

2.2 微胶囊型智能自愈复合材料愈合效果评价

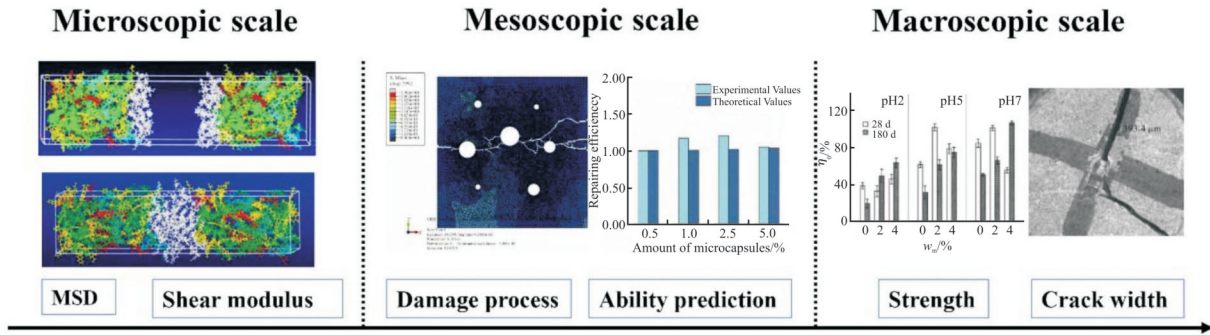


Fig. 4 Evaluation index of self-healing effect for composite at different scales

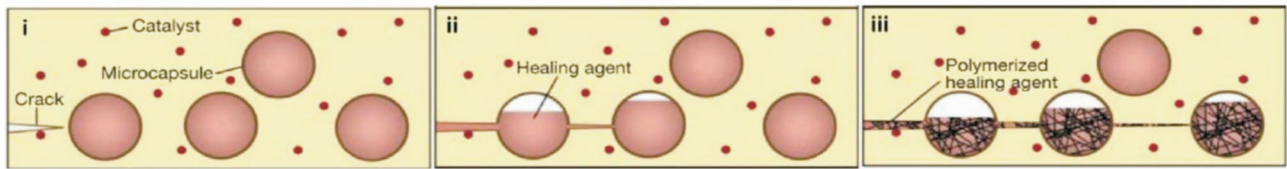


Fig. 5 Acting mechanism of microencapsulated self-healing composites^[9]

目前,评价微胶囊自修复材料愈合效果的指标较多,主要有断裂韧度、活化能、弹性模量和裂纹宽度等,如 Fig.4 所示,各个指标分别从宏观尺度、细观尺度和微观尺度对愈合效果进行评价。

宏观尺度的评价指标主要有抗压强度恢复率、裂缝宽度修复率和固化反应级数等,各个指标的修复率越高说明材料的愈合能力越强。蒋正武团队探究了微胶囊掺量、试件预破坏程度、侵蚀溶液 pH 值和试件养护龄期对修复行为的影响,并采用抗压强度恢复率和损伤变量评价了试件的自修复效果,发现微胶囊含量为 2% 时试件的修复效果较好,微胶囊含量为 4% 时试件的抗压强度恢复率较高^[20]。Sun 等将依据 Arrhenius 定律提出的活化能作为评价指标,研究了沥青和填料的类型、沥青与填料的比例、损伤程度对自愈合效率的影响^[21]。

细观尺度的分析方法主要有数值模拟和理论研究。其中数值模拟主要用来分析智能修复材料中微胶囊的力学响应规律,理论研究主要通过建立多相复合材料的微力学模型预测力学性能的变化。吕忠团队利用扩展有限元技术模拟了不同微胶囊直径和掺量条件下水泥基自修复材料从受力开裂到断裂的全过程,并利用复合材料理论计算出自愈合复合材料修复后的弹性模量,进而对材料的修复效率进行了表征^[22]。

微观尺度的分析方法主要为分子动力学 (Molecular dynamics, MD) 模拟技术,其评价指标主要包括活化能、预指数因子和力学常数等。He 等利

用 MD 建立了包含沥青、愈合剂和微裂纹的自修复模型,研究了不同温度和修复剂条件下沥青混合料的修复效果^[23]。此外,部分学者将弹性模量和泊松比作为分子动力学模拟的力学常数^[24],这说明利用力学常数评价微胶囊型智能修复材料的修复效率是可行的。

3 微胶囊型智能自愈复合材料的修复机理

3.1 微胶囊型智能自愈复合材料的自愈合机制

作为智能自修复材料的典型代表,微胶囊型智能自愈复合材料主要通过将微胶囊均匀分散在基体里使材料具有自修复功能。如图 5 所示,当基体产生裂纹时,裂纹尖端应力引发微胶囊破裂,修复剂渗入微裂纹并与基体内的催化剂发生交联聚合反应,固化后修复裂纹,从而达到维持或提高材料力学性能的作用。微胶囊型智能复合材料能够发挥自修复作用的条件是:(1)微胶囊的力学性能保持在适宜的范围,保证在制备微胶囊型智能材料过程中其不能提前破裂,并且微裂纹扩展到微胶囊外表面时能够及时破裂;(2)催化剂具有较好的稳定性,以确保智能复合材料具有较高的修复效率;(3)选择密度和黏度适宜的修复剂,保证微胶囊破裂后修复剂能够快速填充裂纹。

3.2 微胶囊在复合材料中的触发机理

3.2.1 化学触发机理:微胶囊实现化学触发的前提是囊壁材料能够与周围介质发生化学反应,其中壁材控制机理可分为转换反应、化学键断和解聚反

应,并且根据化学触发剂的不同可以将触发机制分为离子触发^[25]、酶触发^[26]、还原剂触发^[27]和氧化物触发^[28]。通过分析现阶段化学触发方式的研究现状,发现化学触发方式的触发效率与微胶囊所处的环境有关,基本不受基体内裂纹扩展轨迹的影响,触发机制更智能,这也说明化学触发微胶囊具有很好的应用前景。但是壁材对于化学触发剂的响应机制、触发剂浓度的选择以及壁厚对微胶囊触发效率的影响等问题都有待进一步研究。

3.2.2 物理触发机理:目前大多数微胶囊的触发机理均为物理触发,是从宏观尺度改变微胶囊壁材,以达到释放芯材的目的。Mauludin的研究团队将微胶囊型智能材料看作是由微胶囊、骨料和基质组成的三相复合材料,在复合材料的各个组分嵌入内聚力单元,利用ABAQUS软件分析了芯壳比和微胶囊体积分数对微胶囊破裂百分数的影响^[29];同时探究了复合材料内界面特性对触发机制的影响,分析了拉伸工况下微胶囊型水泥基复合材料的断裂行为^[30]。此外,紫外线触发机制和温度触发机制也被应用于微胶囊型智能自愈复合材料^[31]。

3.2.3 其它触发机理:有关微胶囊的物理和化学触发机制已经相对成熟,现已广泛应用于微胶囊型智能修复材料。然而在微胶囊触发过程中也存在较多不足,例如因微胶囊/基质界面性能变化使得微胶

囊破裂较早或出现裂纹绕过微胶囊的现象、囊壁材料对微胶囊所处环境的响应程度较低。因此,研究其它触发方式对于复合材料的使役性具有重要意义。Shu等将氧化石墨烯添加到封装葵花籽油的海藻酸钙隔室纤维(Multi-responsive composite fiber, MRF)中,使得材料同时具备胶囊法和微波加热法的优势,试验表明含有MRF沥青的自愈能力得到显著提高^[32]。此外,还有部分学者将pH触发和磁触发等方法应用于微胶囊型自愈复合材料^[33]。

3.3 微胶囊型智能自愈复合材料的愈合机理

3.3.1 基于现代物相技术的研究:随着现代测试技术的逐渐进步,越来越多的物相技术被用于智能愈合材料,但各个物相技术均具有各自的优势和技术缺点。光学显微镜^[34]和SEM^[35]主要用来观察微胶囊在复合材料中的存在状态和裂纹界面的微观结构,能够直观地反映微胶囊对微损伤的作用效果,但不能对材料的修复过程进行量化分析。EDS分析^[36]、激光扫描共聚焦显微镜^[37]和数字斑点相关法^[38]等主要用于探究材料微观结构和组分的变化,能够对微裂缝的愈合过程进行量化分析。同时,近年来荧光技术也被较多应用在愈合过程的研究中,能够进一步证实微胶囊对于复合材料的修复作用。此外,X射线断层扫描技术一般用来分析材料内部裂缝的演化机理,也逐渐在自修复材料中实现创新性应

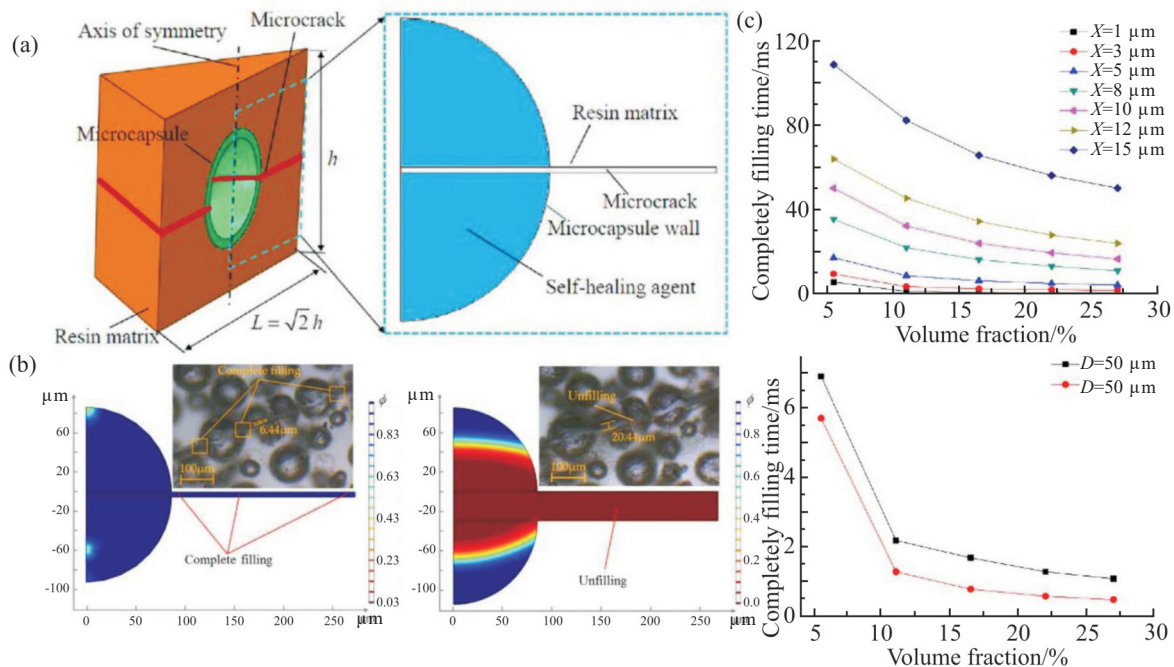


Fig. 6 (a)Two-dimensional mesoscopic model of repair agent filled cracks, (b)comparison of simulation and experimental results for composites under different filling conditions and (c)relationship between filling time of microcracks and volume fraction of microcapsules^[38]

用,这对于更全面揭示复合材料的修复行为具有重要意义。

3.3.2 基于计算机模拟技术的研究:上述有关微胶囊型自愈复合材料修复机理的研究主要停留在宏观尺度,虽然能够直观地表征微胶囊对于内部缺陷的修复作用,但未能揭示微胶囊破裂后修复剂对裂纹的填充行为和修复剂与裂纹的相互作用。随着计算机模拟技术的快速发展,有限元(Finite element, FE)模拟技术、颗粒离散元技术和MD等越来越多的智能分析软件被应用于智能材料,这些技术能够从细观角度对微胶囊的愈合机理进行深入分析,从而为智能修复材料在工程实践中的推广提供有力的技术支持。

Gao等借助FE技术建立了如图Fig.6(a)所示修复剂填充裂纹的二维细观模型,通过对比数值模拟结果和实验观测结果验证了仿真模型的可靠性(Fig.6(b)),并预测了修复剂完全充满裂纹的时间(Fig.6(c)),从而揭示了修复剂在微裂纹界面的动态填充机制,证明了FE技术用于研究微胶囊破裂后修复剂流出行为的可靠性^[39]。

微胶囊破裂后修复剂与裂纹界面具有复杂的相互作用,涉及修复剂与固化剂的交联反应、修复剂在复合材料中的扩散过程,因此常规的宏观试验已经不足以揭示微胶囊的愈合机理。MD是一种以分子经典力学模型为基础,通过求解运动方程分析分子体系结构与性质的计算模拟方法,其首先被应用于沥青自愈机理研究。例如,朱建勇将溶度参数作为评价沥青组分相容性的指标,通过预制裂纹研究了不同温度条件下沥青分子密度、能量和均方位移(Mean square displacement, MSD)的变化规律^[40]。随后,参照MD技术的研究成果,部分学者开始探究外援型复合材料的愈合机理。Tian等利用Material Studio 7.0软件分别建立了含修复剂和不含修复剂的2种微裂纹模型,探究了微胶囊型沥青混合料修复过程中能量和MSD的变化,分析了修复剂对材料扩散系数和力学性能的影响^[41]。

此外,Zhou等基于PFC3D提出了微胶囊型水泥基复合材料损伤愈合的数值模型。模拟了试样的局部愈合效应和应力集中现象,研究了固化后愈合剂的弹性性能、试样初始损伤和愈合效应对复合材料性能的影响,验证了颗粒离散元技术在微尺度层面揭示自愈复合材料物理现象的潜力^[42]。

3.3.3 基于自愈本构模型的研究:理论研究是揭示物理现象的最终落脚点,现阶段有关微胶囊修复

技术的研究虽然能够定性说明微胶囊型智能自愈材料的自修复能力,但不能从损伤修复本构模型角度探究智能材料的力学性能,定量表征复合材料的自愈机理。自愈合效应可分为材料本身自然愈合和外部增强技术愈合,本节将分别对这2种愈合技术的本构模型进行综述。

程耀飞等基于扩散理论将沥青胶浆的自愈合行为分为润湿愈合与扩散愈合2个过程,建立了考虑温度及愈合时间影响的宏观自愈合行为方程^[43]

$$R(t) = K' \left(\frac{\gamma}{\eta} \tau \right)^{0.5} + K'' (t - \tau)^{0.25} \quad (3)$$

式中: $R(t)$ ——宏观愈合强度指数; K', K'' ——独立于液体材料性能的参数; γ ——液体的表面张力; η ——液体的黏度; t ——愈合时间; τ ——裂纹的润湿时间。由于润湿过程相对于分子随机化时间很短,因此将润湿过程的起点作为分子扩散的起点,通过分析式(3)所示的自愈合行为方程得到了如图Fig.7所示愈合强度随愈合时间的变化关系。

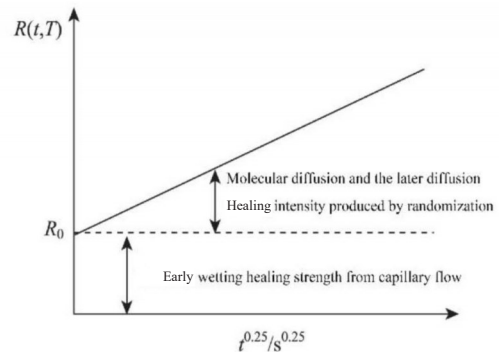


Fig. 7 Relationship between healing strength and healing time^[43]

朱建文团队从细观角度对地下结构微胶囊自愈修复混凝土的修复模型进行了研究,将其力学行为视为损伤和修复的共同作用,假设胶囊的数量较少,并忽略微胶囊之间的相互影响,建立了微裂纹几何概率修复模型,得到修复后混凝土的总体柔度公式^[44]

$$\bar{S} = S_0 + S_{d,h} + S_{d,i} \quad (4)$$

式中: S_0 ——无损伤时基体的弹性柔度; $S_{d,h}$ ——修复后微裂纹引起的附加柔度; $S_{d,i}$ ——长度为 $2a_0$ 初始裂纹引起的附加柔度。Han等为了定量解释愈合剂对微裂纹所致损伤的自愈效果,建立了一个三维演化的微观力学模型,分析了愈合效率、断裂韧度和预载引起的损伤程度对顺应性和应力-应变关系的影响^[45]。

4 微胶囊型智能自愈复合材料的发展趋势及面临的挑战

外援型微胶囊自修复技术对于提高材料的使用寿命具有重要的实践意义。自提出受到众多学者的青睐,并从理论分析、数值模拟和试验研究等方面进行了长期研究,尽管取得了许多研究成果,但仍存在以下问题:修复剂含量与裂缝宽度的匹配性差、修复剂时效性不足、不能实现多次修复、修复剂释放不完全、修复机理不清晰和自愈评价体系不健全。针对以上问题,建议从以下5个方面进行探索。

(1)开发低成本、性能可控的新型材料,优化微胶囊在复合材料的位置,设计能够进行多次修复的微胶囊,以提高自愈合材料的修复稳定性和自愈重复性。

(2)准确分析各类自修复材料的特定工况,提出适用性高的评价指标,建立适应于微胶囊型自修复材料损伤-修复-愈合全过程的评价体系,系统地自修复材料的愈合效率进行评价。

(3)考虑材料服役过程的实际工况,研究复杂载荷下的损伤性能及自愈机理,多场耦合分析微胶囊型自修复材料的损伤愈合过程,以增加试验结果的可靠性。

(4)微胶囊型自修复材料的损伤-愈合过程跨越宏-细-微-纳观尺度,借助力学理论和数值模拟手段将各个尺度联系起来,实现各个尺度之间的信息传递,为精准设计自修复材料提供依据。

(5)加强各个学科之间的协作,优化材料的制备工艺,面向监测、损伤识别与修复的设计方法,构建集安全监测-智能响应-自主修复为一体的智能自修复材料。

随着科学技术的飞速发展,材料轻量化、智能化和结构的健康监测已成为现阶段工程构件的发展趋势,微胶囊型自修复材料能够降低构件的维修成本,有效提高材料的服役周期,对于基础设施的安全性和耐久性具有重要的意义,也符合复合材料的未来发展方向。虽然还有许多问题亟待解决,但相信经过科研人员的不懈努力,智能化自修复体系将会在航天、机械装备和建筑材料等领域得到大力推广,从而提高我国的制造和运维水平。

参考文献:

[1] Ma Y, Li F, Wang L, *et al.* Life cycle carbon emission

assessments and comparisons of cast iron and resin mineral composite machine tool bed in China[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, 113: 1143-1152.

[2] 李淑昱, 闫新秀, 麻寿江, 等. 自修复高分子材料在皮革涂层中的应用研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(3): 166-173.

Li S Y, Yan X X, Ma S J, *et al.* Progress in the application of self-healing polymers in leather coatings [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(3): 166-173.

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

[4] Wang J, Dong X, Chen S, *et al.* Microencapsulation of capsaicin by solvent evaporation method and thermal stability study of microcapsules[J]. *Colloid Journal*, 2013, 75: 26-33.

[5] 徐朝阳, 余红伟, 王源升, 等. 防穴蚀微胶囊/环氧树脂涂层的制备及涂层结构[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 37(10): 94-104.

Xu Z Y, Yu H W, Wang Y S, *et al.* Preparation and coating structure of anti pitting microcapsule/epoxy resin coating [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 37(10): 94-104.

[6] 毛田野, 陆刚, 余红伟, 等. 聚乙二醇-氧化亚铜微胶囊防污涂层的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(9): 8-13.

Mao T Y, Lu G, Yu H W, *et al.* Preparation and properties of polyethylene glycol- Cu_2O microcapsule antifouling coating [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(9): 8-13.

[7] 刘素贞, 杨圣哲, 张闯, 等. 基于非线性电磁超声表面波混频方法的金属疲劳裂纹检测[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(15): 5371-5381.

Liu S Z, Zhang S Z, Zhang C, *et al.* Detection of metal fatigue cracks based on mixing method of nonlinear electromagnetic ultrasonic surface wave[J]. *Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering*, 2021, 41(15): 5371-5381.

[8] Wang Q, Li J, Zhang C, *et al.* Regenerative superhydrophobic coating from microcapsules[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 3211-3215.

[9] Zhang L, Wang H, He F, *et al.* Wear in-situ self-healing polymer composites incorporated with bifunctional microcapsules[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 232: 109566.

[10] Bernachy-Barbe F, Bary B. Effect of aggregate shapes on local fields in 3D mesoscale simulations of the concrete creep behavior [J]. *Finite Elements in Analysis and Design*, 2019, 156: 13-23.

[11] Dong B, Fang G, Wang Y, *et al.* Performance recovery concerning the permeability of concrete by means of a

- microcapsule based self-healing system[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 78: 84-96.
- [12] Sun D, Li B, Ye F, *et al.* Fatigue behavior of microcapsule-induced self-healing asphalt concrete[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 466-476.
- [13] Wang X, Huang Y, Huang Y, *et al.* Laboratory and field study on the performance of microcapsule-based self-healing concrete in tunnel engineering[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 220: 90-101.
- [14] Li Q, Kim N H, Hui D, *et al.* Effects of dual component microcapsules of resin and curing agent on the self-healing efficiency of epoxy[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 55: 79-85.
- [15] Huang Y, Wang X, Sheng M, *et al.* Dynamic behavior of microcapsule-based self-healing concrete subjected to impact loading[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 301: 124322.
- [16] Ebrahimnezhad- Khaljiri H, Eslami- Farsani R. The tensile properties and interlaminar shear strength of microcapsules-glass fibers/epoxy self-healable composites[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2020, 230: 106937.
- [17] Zhou S, Zhu H, Yan Z, *et al.* A micromechanical study of the breakage mechanism of microcapsules in concrete using PFC2D [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 115: 452-463.
- [18] Ahmed A, Sanada K. Micromechanical modeling and experimental verification of self-healing microcapsules-based composites[J]. *Mechanics of Materials*, 2019, 131: 84-92.
- [19] Young B A, Fujii A M K, Thiele A M, *et al.* Effective elastic moduli of core-shell-matrix composites[J]. *Mechanics of Materials*, 2016, 92: 94-106.
- [20] 李文婷, 蒋正武, 朱旭晶. 侵蚀环境下微胶囊自修复水泥基材料的修复效果评价[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(6): 988-992.
- Li W T, Jiang Z W, Zhu X J. Healing effect of self-healing cementitious material with microcapsules in erosion environment [J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19(6): 988-992.
- [21] Sun D, Lin T, Zhu X, *et al.* Calculation and evaluation of activation energy as a self-healing indication of asphalt mastic [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 95: 431-436.
- [22] 吕忠, 熊庭倩, 陈惠芬. 球形/球柱形微胶囊自修复水泥基复合材料修复效率数值模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2): 357-364.
- Lü Z, Xiong T Q, Chen H S. Simulation on repairing efficiency of spherical/spherocylindrical capsule-based self-repairing cementitious materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(2): 357-364.
- [23] He L, Zheng Y, Alexiadis A, *et al.* Research on the self-healing behavior of asphalt mixed with healing agents based on molecular dynamics method[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 295: 123430.
- [24] Li C, Strachan A. Molecular dynamics predictions of thermal and mechanical properties of thermoset polymer EPON862/DETDA [J]. *Polymer*, 2011, 52: 2920-2928.
- [25] 梁薰, 王倩, 董必钦, 等. 具有离子响应性的聚(1-乙炔基-3-乙基咪唑四氟硼酸盐)@CaO 微胶囊的表征及触发释放[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(7): 1761-1768.
- Liang Z, Wang Q, Dong B Q, *et al.* Characterization and triggered release of ion-responsive poly (1-vinyl-3-ethylimidazolium tetrafluoroborate) @CaO microcapsules[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(7): 1761-1768.
- [26] Zhou H, Sun H, Lv S, *et al.* Legumain-cleavable 4-arm poly (ethylene glycol)-doxorubicin conjugate for tumor specific delivery and release[J]. *Acta Biomaterialia*, 2017, 54: 227-238.
- [27] Becker A L, Zelikin A N, Johnston A P R, *et al.* Tuning the formation and degradation of layer-by-layer assembled polymer hydrogel microcapsules[J]. *Langmuir*, 2009, 25: 14079-14085.
- [28] Chen H, He W, Guo Z. An H₂O₂-responsive nanocarrier for dual-release of platinum anticancer drugs and O₂: controlled release and enhanced cytotoxicity against cisplatin resistant cancer cells [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 9714-9717.
- [29] Mauludin L M, Zhuang X, Rabczuk T. Computational modeling of fracture in encapsulation-based self-healing concrete using cohesive elements[J]. *Composite Structures*, 2018, 196: 63-75.
- [30] Mauludin L M, Rabczuk T. Computational modeling of fracture in capsule-based self-healing concrete: a 3D study[J]. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 2021, 15: 1337-1346.
- [31] Kim Y, Nam K H, Jung Y C, *et al.* Interfacial adhesion and self-healing kinetics of multi-stimuli responsive colorless polymer bilayers[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 203: 108451.
- [32] Shu B, Wu S, Dong L, *et al.* Synthesis and properties of microwave and crack responsive fibers encapsulating rejuvenator for bitumen self-healing[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6: 085306.
- [33] Jiang Z, Li J, Li W. Preparation and characterization of autolytic mineral microsphere for self-healing cementitious materials[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 103: 112-120.
- [34] 张路, 王炜, 俞丹, 等. 光引发自修复微胶囊的制备及涂层自修复性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(2): 116-120.
- Zhang L, Wang W, Yu D, *et al.* Preparation and coating self-healing properties of UV-initiated self-healing microcapsules[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(2): 116-120.
- [35] Ma Y, Liu J, Zhang Y, *et al.* Mechanical behavior and self-

- healing mechanism of polyurea- based double- walled microcapsule/epoxy composite films[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 157: 106283.
- [36] Fang G, Liu Y, Qin S, *et al.* Visualized tracing of crack self-healing features in cement/microcapsule system with X- ray microcomputed tomography[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 179: 336-347.
- [37] Wang X, Chen Z, Xu W, *et al.* Fluorescence labelling and self-healing microcapsules for detection and repair of surface microcracks in cement matrix[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 184: 107744.
- [38] Song Y K, Kim B, Lee T H, *et al.* Monitoring fluorescence colors to separately identify cracks and healed cracks in microcapsule-containing self- healing coating[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 257: 1001-1008.
- [39] Gao C, Ruan H, Yang C, *et al.* Investigation on microcapsule self-healing mechanism of polymer matrix composites based on numerical simulation[J]. *Polymer Composites*, 2021, 42: 3619-3631.
- [40] 朱建勇. 沥青胶结料自愈合行为的分子动力学模拟[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(3): 433-439.
- Zhu J Y. Molecular dynamic simulation of self-healing behavior of asphalt binder[J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(3): 433-439.
- [41] Tian Y, Zheng M, Liu Y, *et al.* Analysis of behavior and mechanism of repairing agent of microcapsule in asphalt micro crack based on molecular dynamics simulation[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 305: 124791.
- [42] Zhou S, Zhu H, Ju J W, *et al.* Modeling microcapsule-enabled self- healing cementitious composite materials using discrete element method[J]. *International Journal of Damage Mechanics*, 2017, 26: 340-357.
- [43] 程耀飞, 蒋勇, 孙大权, 等. 不同类型沥青胶浆自愈合行为方程[J]. *公路交通科技*, 2019, 36(3): 42-48.
- Cheng Y F, Jiang Y, Sun D Q, *et al.* Self- healing behavior equation of different types of asphalt mastic[J]. *Journal of Highway and Transportation Research and Development*, 2019, 36(3): 42-48.
- [44] 周帅, 朱合华, 闫治国, 等. 地下结构混凝土微胶囊自修复法及力学模型[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(10): 1467-1472.
- Zhou S, Zhu H H, Yan Z G, *et al.* Self-healing micromechanical model of microcapsule- enabled self- healing concrete in underground structures[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2014, 42(10): 1467-1472.
- [45] Han K, Ju J W, Zhang H, *et al.* Mechanical response analysis of self- healing cementitious composites with microcapsules subjected to tensile loading based on a micromechanical damage-healing model[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 280: 122251.

Development of Microencapsulated Intelligent Self-Healing Composites

Wuqiang Li, Youtang Li, Junbo Xin, Hua Huang

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

ABSTRACT: The engineering structural components have been widely used, while the defects emerged from manufacturing, processing and service are inevitable, therefore the employing of intelligent self-healing materials has become an essential way to improve the service life and reliability of the components. This study introduced the current state-of-the-art of the application of microcapsules in various composite materials, and the research progress of the mechanical properties and healing efficiency evaluation indexes of microcapsule- based intelligent self- healing composites were briefly described. Then, the triggering mechanism of microcapsules in composite was classified, and the self- healing mechanism of microcapsules was reviewed based on theoretical analysis, numerical simulation and experimental research respectively. Finally, the problems of the current research on microcapsules were analyzed and the future development trend was foreseen to provide reference for the promotion and application of self-healing composites.

Keywords: microcapsule; self-healing; composite; mechanical properties; mechanism