

文章编号: 1001-4888(2013)05-0580-06

自修复体系中微胶囊壁材力学性能的测试与表征^{*}

赵钊^{1,2}, 计宏伟^{2*}, 陈金龙¹, 张晓川²

(1. 天津大学 机械工程学院力学系, 天津 300072; 2. 天津商业大学 机械工程学院, 天津 300134)

摘要: 微胶囊自修复技术成为研发自修复聚合物材料的主要途径。由于尺寸效应的影响和制备工艺的差异,有必要表征和测量自修复体系中微胶囊壁材的力学性能。本文从微胶囊中直接剥离出微胶囊壁试样进行纳米压痕测试,通过数据拟合和量纲分析的方法,建立载荷一位移($P-h$)曲线与微胶囊壁材弹塑性力学参数之间的联系,分析得到了微胶囊壁材的弹性模量和特征应力值($\sigma_{0.033}$),进而得到微胶囊壁材的应力—应变本构关系。

关键词: 微胶囊壁材; 纳米压痕测试; $P-h$ 曲线; 应力—应变本构关系; 弹性模量

中图分类号: O348.9

文献标识码: A

DOI: 10.7520/1001-4888-13-040

0 引言

近年来,智能材料一直是材料科学研究的热点,而自修复材料就是一种具有自我感知和自我修复功能的智能材料,其中以 White 提出的微胶囊聚合物自修复体系为典型代表^[1],它是将修复剂包裹在脲醛树脂为胶囊壁的微胶囊中,胶囊均匀分散在基体里,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,与基体内均匀分布的催化剂发生反应产生交联聚合,从而修复裂纹。随着制备技术的日趋成熟,微胶囊自修复材料发展迅速,优势明显,成为研发自修复聚合物材料的主要方向^[2-6]。

微胶囊自修复体系中微胶囊壁材的力学性能,直接关系到基体内裂纹扩展时能否劈开微胶囊,从而完成修复任务,因此研究微胶囊壁材的力学性能有着重要意义。党旭丹、杨艳娟等人^[7-8]通过对脲醛树脂和环氧树脂的标准试件进行拉伸测试的方法,测得了其弹性模量,但并未对微胶囊壁材的应力—应变本构关系做进一步研究,而本构关系对全面了解微胶囊壁材的力学性能也有着重要意义。同时,由于尺寸效应的影响和制备工艺的差异,通过对宏观材料拉伸所测得微胶囊壁材的力学参数与实际值比较往往存在一定的偏差^[9-10]。

由于纳米压入测试对样品的几何尺寸和形状无特殊要求,可以直接给出对薄膜、涂层、表面改性等样品材料表层力学性质的空间分布^[11-13]。本文将微胶囊壁从微胶囊中剥离出来,以改性丙烯酸酯粘接剂为基材将微胶囊壁材固定在样品台上,制成纳米薄膜测试试件并进行纳米压痕实验,避免了尺寸效应和制备工艺差异的影响,并应用数据拟合和量纲分析相结合的方法,反演得到微胶囊壁材的主要弹塑性力学参数,有利于微胶囊自修复材料的断裂机理研究。

1 实验原理

纳米压痕实验得到弹塑性材料的载荷一位移($P-h$)曲线,包括加载和卸载两个过程,如图 1 所示。加载过程中, P 和 h 的关系满足 Kick 定律^[14]:

^{*} 收稿日期: 2013-03-21; 修订日期: 2013-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11072176)

通讯作者: 计宏伟(1964—),男,博士,教授。主要从事运输包装设计、复合材料力学行为研究。E-mail: jhwjtj@126.com

$$P = Ch^2 \quad (1)$$

图1中, C 为加载曲率; P_m 为最大载荷; h_m 为最大压入深度; h_r 为卸载后残余压痕深度; S 为接触刚度 ($S = \left. \frac{dP_u}{dh} \right|_{h_m}$); P_u 代表卸载阶段的载荷。

Giannakopoulos 和 Suresh 的研究表明参数 C 、 S 和 $\frac{h_r}{h_m}$ 是三个独立的变量^[14], 关键在于如何运用以上三个变量反求材料的弹塑性参数。实验所采用微胶囊壁的材料是脲醛树脂, 属于热固性材料, 依据文献^[14]和^[15], 它的弹塑性特征可由图2近似描述。

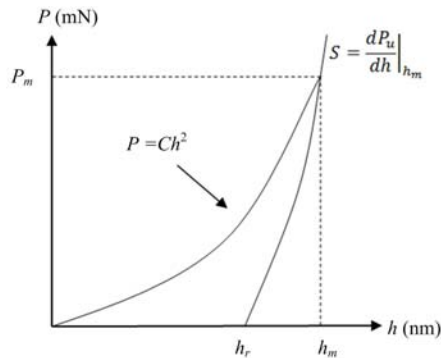


图1 弹塑性材料的典型载荷—位移曲线

Fig.1 Typical $P-h$ curve of an elasto-plastic material

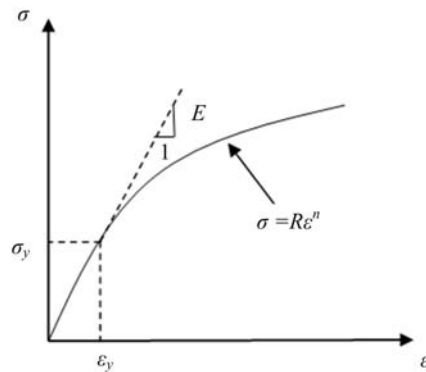


图2 弹塑性材料的应力—应变关系简化模型曲线

Fig.2 Simplified model of stress-strain relation for an elasto-plastic material

根据图2的简化模型构造对应的应力—应变关系:

$$\begin{cases} \sigma = E\epsilon, & \epsilon \leq \sigma_y/E \\ \sigma = R\epsilon^n, & \epsilon \geq \sigma_y/E \end{cases} \quad (2)$$

其中, σ 为应力; ϵ 为应变; E 为材料的弹性模量; σ_y 为屈服应力; n 为应变硬化指数; R 为系数。

另一方面, 由于纳米压痕实验中载荷 P 的大小与压入深度 h 、压头和测试材料的力学特性均有关, 因此, P 可用如下函数表示:

$$P = P(h, E, \nu, E_i, \nu_i, \sigma_y, n) \quad (3)$$

式中, E_i 代表压头的弹性模量; ν_i 代表压头的泊松比; E 代表测试材料的弹性模量; ν 代表测试材料的泊松比; σ_y 代表测试材料的屈服应力; n 表示应变硬化指数。

为简化计算, 引入折合模量 E^* , 则在纳米压痕实验中 E_i 、 ν_i 与 E 、 ν 存在如下关系:

$$E^* = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

对于金刚石压头, 弹性模量 E_i 取为 1141 GPa, 泊松比 ν_i 取为 0.07, 材料泊松比的选择对样品模量的测量结果影响不大, 一般取为 0.25^[16]。因此, 载荷 P 的函数又可以表示为:

$$P = P(h, E^*, \sigma_y, n) \quad (5)$$

根据以上分析, 如果建立了载荷 P 的函数与 $P-h$ 曲线之间的联系, 就可以从实验得到的 $P-h$ 曲线中解出材料的主要弹塑性参数。

2 实验与结果

2.1 试样制备

在显微镜下用手术刀片切开微胶囊, 从破裂的微胶囊中剥离出微胶囊壁残片, 用改性丙烯酸酯胶粘剂将其固定在载玻片上, 室温静置 24 小时, 制成纳米压痕测试的实验试样, 一共三组, 依次编为 1、2、3 号试件, 如图 3 所示。

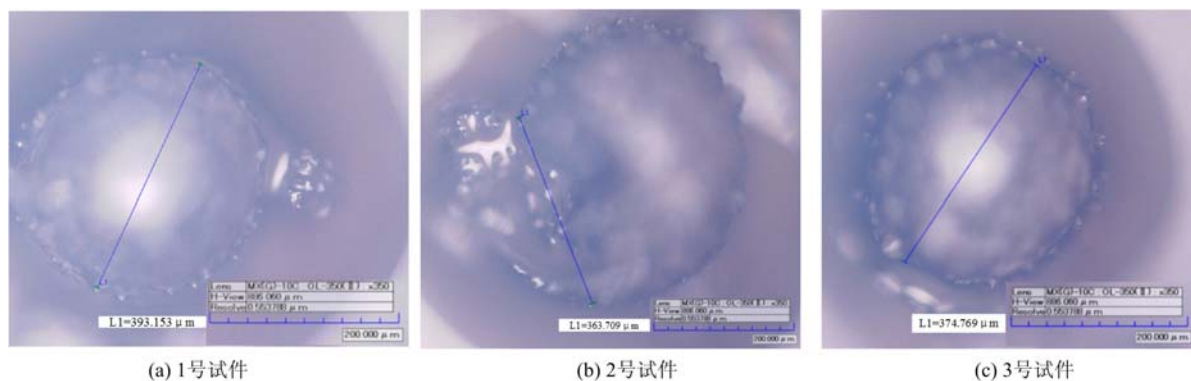


图 3 光学显微镜下的微胶囊壁试件

Fig. 3 Microcapsule wall specimens under optical microscope

2.2 纳米压痕测试

实验仪器采用 MTS 公司的 NANO Indenter XP 型纳米压痕仪, 金刚石 Berkovich 压头。控制参数: 应变率 0.05s^{-1} , 热漂移率 0.05nm/s , 最大压入深度 200nm 。测试温度 $23^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, 环境介质为空气。纳米薄膜测试需要考虑的因素有^[16]: 为获得完全塑性压入变形, 压入深度必须在 15nm 以上; 为了避免基材对膜材测试的影响, 压入深度一般应小于膜厚的 $1/10$; 压入位置与界面或自由表面的距离至少是压入直径的 10 倍。本实验所用到的微胶囊壁试样平均厚度约为 $10\mu\text{m}$, 压入位置与边界的最小距离大于 $100\mu\text{m}$, 满足纳米测试要求。

2.3 $P-h$ 曲线分析

对实验结果进行处理, 得到微胶囊壁材加载过程和卸载过程的 $P-h$ 曲线如图 4 所示。

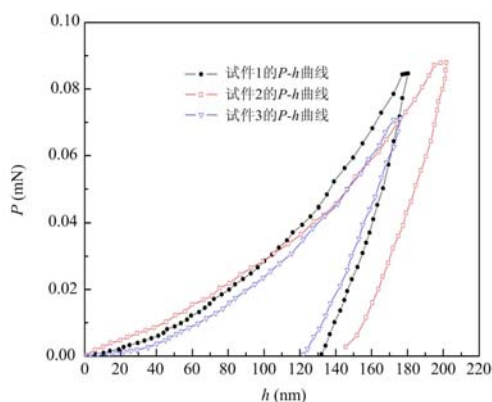
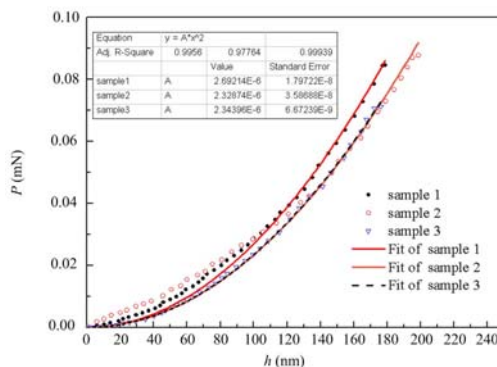
图 4 微胶囊壁的 $P-h$ 曲线Fig. 4 The $P-h$ curve of microcapsule shell wall material

图 5 加载过程的二次函数模拟结果

Fig. 5 The quadratic function of data fitting during loading

文献[17]探讨了 $P-h$ 曲线中 C 、 S 和 h_r/h_m 三个独立变量与材料的弹塑性参数 E 、 σ_y 、 n 和 R 之间的关系, 本文在此基础上从 $P-h$ 曲线中反解出微胶囊壁的主要弹塑性参数。 S 和 h_r/h_m 的值可以从 $P-h$ 曲线中直接得到, 为了求出加载曲率 C , 对加载过程曲线进行二次函数拟合, 结果如图 5 所示。

对幂硬化弹塑性材料, Dao 等人利用量纲分析中的 π 理论构造出一系列无量纲函数^[17], 建立了材料力学参数和 C 、 S 和 h_r/h_m 三个独立变量之间的联系, 本文引用文献[17]中的三个无量纲函数 π_1 、 π_2 、 π_3 , 将载荷 P 的函数写为:

$$P = \sigma_r h^2 \pi_1 \left(\frac{E^*}{\sigma_r}, n \right) \quad (6)$$

从而得到:

$$C = \frac{P}{h_2} = \sigma_r \pi_1 \left(\frac{E^*}{\sigma_r}, n \right) \tag{7}$$

其中, C 值已由数据拟合的结果得到, 再结合文献[17]中的另外两个重要的无量纲函数 π_2 、 π_3 , 即可求得折合模量 E^* 和应变硬化指数 n 。

$$\pi_2 = \frac{1}{E^*} \frac{dP_u}{\sqrt{A_m} dh} \bigg|_{h_m} = C^* \tag{8}$$

$$\pi_3 \left(\frac{\sigma_r}{E^*}, n \right) = \frac{h_r}{h_m} \tag{9}$$

其中, A_m 为压头真实接触面积的投影; 对于等效锥角为 70.3° 的 Berkovich 压头, C^* 约为 1.237; σ_r 代表材料的特征应力。Dao 和 Bucaille 等人研究发现, 进行纳米压入测试时, 对于给定的折合模量 E^* , 不同的幂律硬化材料发生 3.3% 塑性应变时的应力 $\sigma_{0.033}$ 相同^[17], 此时的应变称为特征应变, 对应的应力称为特征应力。因此, 在求解屈服应力 σ_y 时, 通常先由无量纲函数得到材料的特征应力 $\sigma_{0.033}$, 再根据以下关系得到材料的屈服应力 σ_y ^[15], 即:

$$\sigma_{0.033} = \sigma_y (1 + 0.033 E / \sigma_y)^n \tag{10}$$

通过以上分析, 首先得到加载曲率 C , 然后通过无量纲函数求出折合模量 E^* 、应变硬化指数 n 以及特征应力 $\sigma_{0.033}$, 再结合方程(4)和(10), 就可以得到微胶囊壁的弹性模量 E 、屈服应力 σ_y 、应变硬化指数 n 和系数 R 。由此完全确定了微胶囊壁的弹塑性力学参数, 根据所假设的微胶囊壁的应力—应变关系式算出特征应力 $\sigma_{0.033}$, 并与实验测得的结果进行比较计算误差, 所得结果如表 1 所示。

表 1 三组试件实验结果对比

Tab. 1 Experimental results comparison of three specimens

Sample	E (GPa)	σ_y (MPa)	n	R (GPa)	error ($\sigma_{0.033}$)
1	2.21	16.78	0.424	0.133	8.28%
2	2.00	12.69	0.488	0.150	8.24%
3	2.14	16.58	0.417	0.126	8.30%
Average	2.12	15.35	0.443	0.136	

根据表 1 的结果, 本实验中微胶囊壁材的应力—应变关系可由图 6 描述。

通过以上分析可以看出, 微胶囊壁材的弹性模量约为 2.12GPa, 屈服应力约为 15.35MPa, 相关文献中脲醛树脂微胶囊壁材的弹性模量介于 1.03~3.90GPa 之间^[3,7-8], 可见本文结果可靠。采用幂硬化模型描述其应力—应变关系, 分析得到的特征应力值与量纲分析得到的结果相比, 误差均小于 9%, 因此所确定的应力—应变关系可近似描述微胶囊壁材的力学特性。

4 结论

(1) 通过从微胶囊中剥离出微胶囊壁材进行纳米压痕测试的方法, 得到了微胶囊壁材的力学性能参数。

(2) 应用数据拟合和无量纲分析法从微胶囊壁材的 $P-h$ 曲线中反求出其主要的弹塑性力学参数, 得到脲醛树脂微胶囊壁材的弹性模量约为 2.12GPa, 屈服应力约为 15.35MPa。

(3) 所采用的幂律硬化模型确定的应力—应变关系, 与量纲分析结果一致, 能够表征微胶囊壁材的

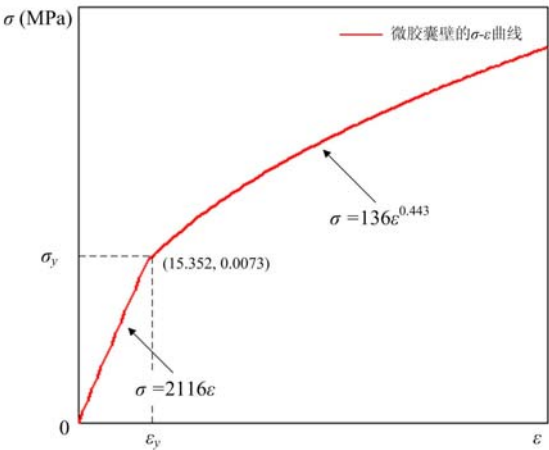


图 6 微胶囊壁材的应力—应变关系
Fig. 6 The stress-strain relations of microcapsule wall material

力学性能,为进一步揭示微胶囊自修复体系中微胶囊的断裂机理提供了重要参数。

参考文献:

- [1] Blaiszik B J, Sottos N R, White S R. Nanocapsules for self-healing materials[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(3-4):978—986.
- [2] Dong Yang Wu, Sam Meure, David Solomon. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2008, 33(5):479—522.
- [3] Keller M W, Sottos N R. Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer[J]. *Experimental Mechanics*, 2006, 46(6):725—733.
- [4] Blaiszik B J, Caruso M M, McIlroy D A, et al. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials[J]. *Polymer*, 2009, 50(4):990—997.
- [5] 方征平, 羊海棠, 徐立华 等. 聚合物基复合材料自修复体系的构成与修复机制分析[J]. *航空材料学报*, 2006, 26(3):335—336 (FANG Zheng-ping, YANG Hai-tang, XU Li-hua, et al. Analysis on structure and Healing Mechanism of Self-Healing Polymer Composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2006, 26(3):335—336 (in Chinese))
- [6] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001, 409: 794—797.
- [7] 杨艳娟. 微胶囊自修复复合材料断裂力学研究[D]. 郑州大学, 2007 (YANG Yan-juan. The Study of Fracture Mechanics on Self-healing Composite Material Containing Microcapsules[D]. Zhengzhou University, 2007 (in Chinese))
- [8] 党旭丹. 微胶囊自修复复合材料断裂力学实验研究[D]. 郑州大学, 2005 (DANG Xu-dan. The Experimental Study of Fracture Mechanics on Self-healing Composite Material Containing Microcapsules [D]. Zhengzhou University, 2005(in Chinese))
- [9] Bouzakis K D, Aichouh P, Efstathiou K. Determination of the chip geometry, cutting force and roughness in free form surfaces finishing milling, with ball end tools [J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2003, 43(5):499—514.
- [10] Joseph D Rule, Nancy R Sottos, Scott R White. Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers[J]. *Polymer*, 2007, 48(12):3520—3529.
- [11] 蒋锐, 胡小方, 许晓慧 等. 纳米压痕法研究 PZT 压电薄膜的力学性能[J]. *实验力学*, 2007, 22(6):575—580 (JIANG Rui, HU Xiao-fang, XU Xiao-hui, et al. Study of Mechanical Properties of PZT Piezoelectric Film by Nano-indentation Technique [J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2007, 22(6):575—580 (in Chinese))
- [12] 张泰华. 微/纳米力学测试技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005:5—6 (ZHANG Tai-hua. Micro/nano mechanics testing technology and its application[M]. Beijing: China Machine Press, 2005:5—6 (in Chinese))
- [13] 肖革胜, 杨雪霞, 袁国政 等. 基于纳米压痕法无铅焊锡连接各层材料力学性能的研究[J]. *实验力学*, 2013, 28(1):56—62 (XIAO Ge-sheng, YANG Xue-xia, YUAN Guo-zheng, et al. On the Mechanical Properties of Lead-Free Solder Joints Based on Nanoindentation[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2013, 28(1):56—62 (in Chinese))
- [14] Cheng Y T, Cheng C M. Scaling relationships in conical indentation of elastic perfectly plastic solids[J]. *Int J Solids and Structures*, 1999, 36(8):1231—1243.
- [15] Bucaille J L, Stauss S, Felder E, et al. Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(6):1663—1678.
- [16] 张泰华. 微/纳米力学测试技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005:172—174 (ZHANG Tai-hua. Micro/nano mechanics testing technology and its application[M]. Beijing: China Machine Press, 2005:172—174 (in Chinese))
- [17] Dao M, Chollacoop N, Van Vliet K J, et al. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(19):3899—3918.

Mechanical Properties Testing and Characterization of Microcapsule Wall Material in a Self-healing System

ZHAO Zhao^{1,2}, JI Hong-wei², CHEN Jin-long¹, ZHANG Xiao-chuan²

(1. School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Mechanical Engineering, Tianjin Commerce University, Tianjin 300134, China)

Abstract: Microcapsule self-healing technology became a main way for developing self-healing polymeric materials. It is necessary to characterize and measure the mechanical properties of microcapsule wall material in a self-healing system, due to the size effect and the difference in preparation. In this paper, microcapsule wall specimens which are stripped out directly from capsules are used for nano-indentation testing. The load-depth ($P-h$) curve was obtained through loading and unloading. The relation between $P-h$ curve and elasto-plastic mechanical parameters of capsules wall material was established by using data fitting and dimensional analysis. Then elastic modulus and characteristic stress value ($\sigma_{0.033}$) of the capsule wall material can be obtained, further, the stress-strain constitutive relations of microcapsule wall material was constructed.

Keywords: Microcapsule wall material; nano-indentation testing; $P-h$ curve; stress-strain constitutive relation; elastic modulus

附录

本文用到如下3个无量纲函数^[15]:

$$\pi_1 = \frac{C}{\sigma_{0.033}} = -1.131 \left[\ln \left(\frac{E^*}{\sigma_{0.033}} \right) \right]^3 + 13.635 \left[\ln \left(\frac{E^*}{\sigma_{0.033}} \right) \right]^2 - 30.594 \left[\ln \left(\frac{E^*}{\sigma_{0.033}} \right) \right] + 29.267$$

$$\pi_2 = \frac{1}{E^*} \frac{dP_u}{\sqrt{A_m} dh} \bigg|_{h_m} = C^*$$

$$\begin{aligned} \pi_3 \left(\frac{\sigma_r}{E^*}, n \right) = \frac{h_r}{h_m} = & (0.010100n^2 + 0.0017639n - 0.0040837) \left[\ln \left(\frac{\sigma_{0.033}}{E^*} \right) \right]^3 \\ & + (0.1438n^2 + 0.018153n - 0.088198) \left[\ln \left(\frac{\sigma_{0.033}}{E^*} \right) \right]^2 \\ & + (0.59505n^2 + 0.03407n - 0.65417) \left[\ln \left(\frac{\sigma_{0.033}}{E^*} \right) \right] \\ & + (0.58180n^2 - 0.088460n - 0.67290) \end{aligned}$$