

水泥基化学自修复微胶囊系统

董必钦^{1,2}, 王琰帅^{1,2}, 丁蔚健^{1,2}, 李淑婷^{1,2}, 房国豪^{1,2}, 邢 锋^{1,2}

(1. 深圳大学 广东省滨海土木工程耐久性重点实验室, 深圳 518060; 2. 深圳大学 土木工程学院, 深圳 518060)

摘要: 为了利用微胶囊技术初步实现钢筋混凝土的智能感知和自我修复能力, 延长结构的服役寿命, 从材料智能化着手, 结合微胶囊技术和钢筋缓释剂知识, 设计了一套针对水泥基复合材料的化学自修复微胶囊系统. 此系统的核心内容是智能释放行为和可控阻锈机制, 同时建立了智能释放和可控阻锈的评估体系. 在水分析化学方法中乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)滴定法的基础上进行改进, 用来测试微胶囊在不同 pH、不同时间和不同囊壁厚度条件下的释放行为, 探索智能释放规律; 运用交流阻抗谱的方法来评估微胶囊阻锈效果, 同时以宏观钢筋锈蚀图像对比为佐证. 此外, 在交流阻抗谱的基础上, 建立了一个全新的电化学模型, 解释化学自修复微胶囊的阻锈性能.

关键词: 水泥基复合材料; 化学自修复; 微胶囊; 智能释放; 钢筋缓蚀

中图分类号: TU 528

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2014)08-1168-06

Chemical Self-healing Microcapsule for Cementitious System

DONG Bi-qin^{1,2}, WANG Yan-shuai^{1,2}, DING Wei-jian^{1,2}, LI Shu-ting^{1,2}, FANG Guo-hao^{1,2}, XING Feng^{1,2}

(1. Guangdong Province Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 2. College of Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: To fulfil initially the intellisense and self-healing of concrete for corrosion of reinforcement by means of microcapsule technology, a novel chemical self-healing system based microcapsule technology was designed for cementitious composites, which was accompanied by a chemical trigger mechanism. The fundamental issue of this system was the smart releasing performance in cementitious environment and controlled rebar protection effectiveness against corrosion. The measurements with ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) titration and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method were applied to achieve above targets. Results show that properties of microcapsule are affected by the time, the shell thickness of microcapsule and the pH-values in cementitious environment. Besides, an electrochemical model is built up to explain the anti-corrosion pattern of this microcapsule based self-healing system.

Key words: cementitious composites; chemical self-healing; microcapsule; smart releasing; steel corrosion protection

自从波特兰水泥问世以来, 水泥混凝土在建筑领域得到了广泛应用, 由于其低能耗、低成本、高耐久性等特点, 一个世纪以来, 混凝土成为世界范围内用量最大、使用最广泛的建筑材料^[1]. 但是混凝土材料脆性大、抗拉能力弱、早期易收缩等固有缺点目

前尚无法从根本上解决. 在混凝土结构的施工和服役过程中, 受温湿度的变化、外部荷载等各种因素的影响, 混凝土内部或表面会产生大量不同形貌、不同尺寸的微裂纹或缺陷, 在各因素的作用下, 这些微裂纹或缺陷不断发展, 最终形成宏观裂纹. 许多研究

收稿日期: 2013-09-10

基金项目: 国家“973”计划资助项目(2011CB013600); 国家自然科学基金资助项目(51120185002)

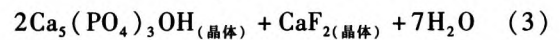
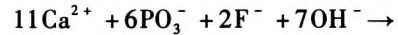
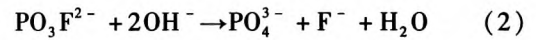
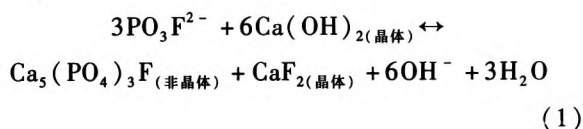
作者简介: 董必钦(1975—), 男, 副教授, 主要从事自修复混凝土、化学自修复微胶囊方面的研究, E-mail: incise@szu.edu.cn

表明混凝土的破坏是其内部微裂纹逐渐形成和发展的结果,即破坏只是裂纹发展过程的最后阶段. 这些裂纹的生成及扩展给侵蚀性离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等)扩散提供了通道,加快了侵蚀性离子的扩散速度,这些侵蚀性离子(如 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-})除了对水泥基体本身造成不良影响外,还会破坏碱性环境下生成并稳定存在的钢筋钝化膜,使钢筋发生锈蚀^[2],锈蚀产物是钢铁体积的 4~6 倍,这种体积的增加造成表层混凝土内部产生拉应力,当拉应力超过混凝土的抗拉强度时,混凝土会开裂、剥落^[3],进一步加快了钢筋混凝土结构的腐蚀劣化,降低结构的承载能力,甚至造成灾难性的事故. 从全球生态资源角度看,结构的“重建”已不可取,延长混凝土结构的服役寿命才是今后发展的方向,如今对于如何延长混凝土结构耐久性已经成为国内外学者正在研究的重要课题.

微胶囊技术由美国的 B. K. Green 发明,并于 1954 年由 NCR 公司首次应用在无碳复写纸上,此后微胶囊技术迅速在各个领域中被应用. 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. 微胶囊的核-壳结构具有保护不稳定的囊芯物质、控制有效成分的释放速率、改变物态等功能. 微胶囊利用其独特的性质广泛应用于医药、食品、印刷等多种工业领域,并取得了良好的发展. 另外,许时婴等^[4]对于微胶囊的制备方法进行了总结归纳,为往后微胶囊新产品的研制提供了理论基础.

目前,基于微胶囊的自修复混凝土成为研究热点,其对于混凝土损伤自愈和机械性能恢复都有非常好的效果^[5-6]. 但是,这种技术对于抵抗有害离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等)渗透却没有任何优势.

单氟磷酸钠是一种典型的渗透型缓蚀剂,通常使用时是以 10%~20% 质量分数的溶解盐,直接涂刷在已成型的钢筋混凝土结构的表面即可. 单氟磷酸钠是一种极易溶解于水中的盐,电离出来的单氟磷酸根离子在混凝土结构的孔溶液中渗透入钢筋的表面,与混凝土结构中的钙离子化合物生成稳定的氟磷酸钙和氟化钙沉淀,填充混凝土内部空隙或覆盖在钢筋表面阻止外界中水、氧气、有害离子的传入,从而达到阻锈的目的. 其作用的主要化学方程式^[7]为



同时,也由于单氟磷酸钠易溶于水的特点,致使传统的使用方法效果非常差.

本文针对上述问题,结合自修复混凝土系统和钢筋阻锈剂知识,提出一种化学自修复微胶囊系统. 在这套系统中,微胶囊具有对 pH 敏感的化学触发功能,可根据其周围环境,智能释放囊芯缓释剂. 内置微胶囊的混凝土结构中,在外界不良环境(有害离子入侵、pH 下降等)刺激下,微胶囊在这些不良环境使混凝土结构中的钢筋锈蚀之前,囊壁表面出现结构性缺陷,在水溶剂流动下,把囊芯缓蚀剂带出微胶囊外,在钢筋的外围提前形成一道保护层,避免钢筋锈蚀,以此达到延长混凝土结构服役寿命的目的. 微胶囊作用机理如图 1 所示.

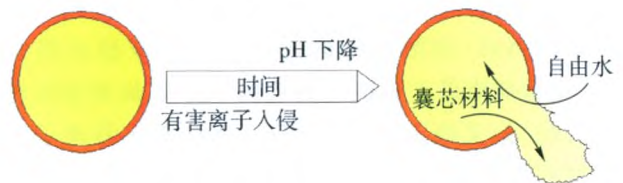


图 1 化学自修复微胶囊系统示意

Fig. 1 Schematic diagram for chemical self-healing microcapsule system

1 实验

1.1 试样

实验材料:单氟磷酸钠(牙膏级,湖北兴发化工集团有限公司,兴发牌);微晶纤维素(化学纯,安徽山河药用辅料股份有限公司);吐温 80(化学纯,广东粤侨试剂塑料有限公司);滑石粉(化学纯,泉州旭丰粉体有限公司);无水乙醇(化学纯,广东光华化学厂有限公司);聚苯乙烯树脂(上海万安生物科技有限公司,注塑级);三氯甲烷(分析纯,广东光华化学厂有限公司);纯净水.

制备方法:按照表 1 所述的配方,先将单氟磷酸钠与微晶纤维素二者充分混合,混合后加入吐温 80,搅拌均匀后再分次加入纯净水,使纯净水在混合物中可均匀存在;把混合物放入挤出滚圆机中,挤出抽丝;用托盘盛接挤出的米线条状的囊芯材料,倒入设备中的圆筒,调节滚圆的转动速率(一般在 700~1 100 r/min),转动时不断取出适量样品出来观察,直至囊芯微粒彼此不黏结为止,然后干燥;最后把三氯甲烷溶解的聚苯乙烯,用喷雾干燥的方法,将囊壁

聚苯乙烯均匀地包裹囊芯单氟磷酸钠。

表1 聚苯乙烯/单氟磷酸钠微胶囊配料

Table 1 List of ingredients for polystyrene resin/sodium monofluorophosphate microcapsule

配料	囊芯	10%囊壁	20%囊壁	43%囊壁
		增质量 胶囊	增质量 胶囊	增质量 胶囊
单氟磷酸钠/g	500	0	0	0
微晶纤维素/g	500	0	0	0
吐温 80/mL	50	0	0	0
滑石粉/g	0	70	70	70
聚苯乙烯树脂/g	0	50	100	150
三氯甲烷/mL	0	500	1 000	1 500
纯净水/g	50	0	0	0

1.2 EDTA 滴定

EDTA 滴定法是水分析化学中测定自来水钙镁离子的常用方法,在 pH = 10 时,乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-Na₂) 和溶液中的钙镁离子形成稳定络合物,指示剂铬黑 T 也能与钙镁离子形成葡萄酒红色络合物,但其稳定性不如 EDTA-Na₂ 与钙镁离子所生成的络合物,当用含有指示剂铬黑 T 的 EDTA-Na₂ 滴定钙镁离子时,EDTA-Na₂ 自铬黑 T 的葡萄酒红色络合物夺取钙镁离子而使铬黑 T 指示剂游离,溶液由酒红色变为蓝色。

结合本文中所涉及的微胶囊,囊芯单氟磷酸钠是一种易溶于水的复盐,其质量分数不容易测量,通过测试单氟磷酸钠和足量钙离子反应后剩余钙离子的浓度而反算单氟磷酸钠的质量,以此方法来衡量微胶囊囊芯单氟磷酸钠的释放量。

实验试剂:乙二胺四乙酸二钠(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);无水氯化钙(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);碳酸钙(分析纯,汕头市西陇化工有限公司);氢氧化钠(分析纯,汕头市西陇化工有限公司);氯化铵(分析纯,汕头市西陇化工有限公司);氨水(分析纯,广州市番禺力强化工厂);三乙醇胺(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);铬黑 T(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);甲基红(IND);无水乙醇(分析纯,广东省光华化学厂有限公司)。

实验方法:称取 20 g 微胶囊,4 份,分别加入到 400 mL pH = 7、9、11、13 的溶液中(用氢氧化钠配置),用保鲜薄膜封住烧杯口;在不同时间对各 pH 溶液取出 25 mL 溶液做 EDTA 滴定实验,依据滴定计算结果确定溶液中的 Ca²⁺ 浓度,以此判断溶液中的单氟磷酸根离子释放量。根据化学方程式(1)~

(3)单氟磷酸钠释放量计算公式为

$$m = \frac{3 \times 10^{-3} - 0.05 \times V \times 10^{-3}}{2} \times 144 \times \frac{400}{25} g = 1.152 \times (3 - 0.05V) g \quad (4)$$

1.3 交流阻抗谱

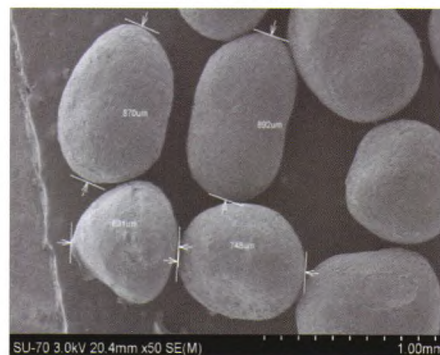
交流阻抗谱法是电化学测试技术中一类十分重要的方法,是研究电极过程动力学和表面现象的重要手段。特别是近年来,由于频率响应分析仪的快速发展,交流阻抗的测试精度越来越高,超低频信号阻抗谱也具有较好的重现性,再加上计算机技术的进步,对阻抗谱解析的自动化程度越来越高,这就能更好地理解电极表面双电层结构,活化钝化膜转换,孔蚀的诱发、发展、终止以及活性物质的吸脱附过程。本文运用交流阻抗谱法,对钢筋锈蚀进行表征,用来评估微胶囊对钢筋的缓蚀效果。

实验材料:氯化钠(分析纯,汕头市西陇化工有限公司);钢筋(φ10, Q235);环氧树脂和固化剂;导线若干。

实验方法:将钢筋截成 10 cm 长,打磨光亮,在一端焊接导线,并在焊接导线的一端均匀涂抹环氧树脂,使环氧树脂包裹 6 cm 长的钢筋,预留 4 cm 裸露的钢筋待锈。把上述处理后的钢筋置于饱和氢氧化钙的溶液中,其中溶液中含有不同质量浓度的氯化钠和不同质量的上述微胶囊,具体配合比如图 2 所示。



(a) 宏观形貌



(b) 微观形貌

图2 微胶囊的宏观形貌和微观形貌

Fig. 2 Macro-morphology and micro-morphology for microcapsule samples

表 2 500 mL 饱和氢氧化钙溶液中氯离子质量浓度和微胶囊质量
Table 2 Concentrations of chloride ions and microcapsule dosage in 500 mL saturated Ca(OH)₂ solution

样品编号	A	B	C	D	E	F	G	H
氯离子质量浓度/(g·L ⁻¹)	0.3	3	6	0.3	3	6	3	3
微胶囊质量/g	0	0	0	25	25	25	15	35

2 结果与分析

2.1 智能释放

从图 2 微胶囊的宏观形貌和微观形貌上可看出,用挤出滚圆喷雾干燥法制备的聚苯乙烯/单氟磷酸钠微胶囊呈圆球形或椭球形.其粒度分布经激光粒度仪(S3500; Microtrac, USA)测试表明呈正态分布,微胶囊的主要粒径分布区间在 400 ~ 1 000 μm.从结果还可看出,平均粒径随着囊壁的增加而增加,在一定程度上影响微胶囊囊芯释放^[8].同时,从图 3 也可明显看出,在 pH = 13 的条件下,同一段时间内,随着囊壁增质量的增加,微胶囊囊芯释放量减少.

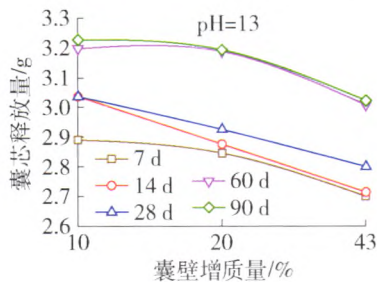


图 3 不同囊壁增重微胶囊囊芯释放量

Fig. 3 Releasing amount of capsule core with different capsule wall

图 4 表示了不同 pH 下,微胶囊囊芯单氟磷酸钠的释放量.在同一段时间内,pH = 7 时囊芯的释放量最大,在 pH = 13 的时候囊芯释放量反而最小.在不同 pH 溶液中,微胶囊囊壁聚苯乙烯树脂出现不同程度的结构性缺陷,如微小裂纹、微小孔洞等.微胶囊囊壁中的微晶纤维素如一个支撑架,当其表面出现微小裂纹或孔洞时,溶液中水进入到微胶囊内部,在微胶囊内外形成浓度差,在浓度差的作用下顺利把单氟磷酸钠从内部带出,如图 1 所示.刚开始部分微胶囊释放量速率比较平缓,但是随着时间的增加和 pH 的进一步作用,在 28 ~ 60 d,微胶囊的释放速率有明显提升,但在 60 d 以后,微胶囊的释放速率进一步变缓,是由于微胶囊囊芯单氟磷酸钠流出后,与溶液中钙离子结合,形成氟磷酸钙和氟化

钙,部分附着在微胶囊表面,对微胶囊的微裂纹和微孔有一种阻碍作用.从同一时间段来看,在 pH = 13 时,囊芯释放量最小,是由于溶液中 OH⁻ 过多,利于 PO₃F²⁻ 电离为 PO₃⁻ 和 F⁻,形成氟磷酸钙和氟化钙沉积在微胶囊的裂纹和微孔处,阻碍微胶囊囊芯释放.不同 pH 下的微观图(图 5)可进一步验证微胶囊随 pH 释放的规律,同时也更容易看出微胶囊囊壁的结构性缺陷(孔洞和裂纹).

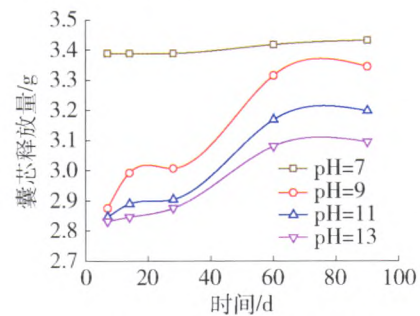


图 4 不同 pH 下微胶囊囊芯释放量

Fig. 4 Releasing amount of capsule core under different pH-values

2.2 可控阻锈

交流阻抗谱的解析一般是通过等效电路来进行的,等效电路通常用电路描述码(circuit description code)表示.本文涉及的钢筋阻锈,通过 ZSimpWin 软件进行拟合以后,再从模拟电路中电化学反应电池内部各元件参数的变化规律进行研究,探索此模型中各电路元件对钢筋锈蚀的影响.(Q(R_{c1}W))表示电化学反应中的电极,如图 6(b)所示,那么(Q₁(R_{c11}W₁))和(Q₂(R_{c12}W₂))表示电化学反应中的 2 个电极,如图 6(c)所示,再根据图 6(a)示意,本文提出的电路模型如图 6(d)所示,其表示为((Q₁L)(R_{c11}W₁))R_s(Q₂(R_{c12}W₂)).结合图 6(a)来看,R_s表示电解质溶液的电阻,它由电解质溶液的导电能力来决定;R_{c1}表示双电层表面可看作是由 2 个平行板电容器组成的电子元件,而标准的平行板电容器不具备导电功能,但这个表面由于导体的连接,会具备导电的性能.若电荷与双电层表面的带电性质相异,则因为异电荷吸引的作用,会加快离子向其

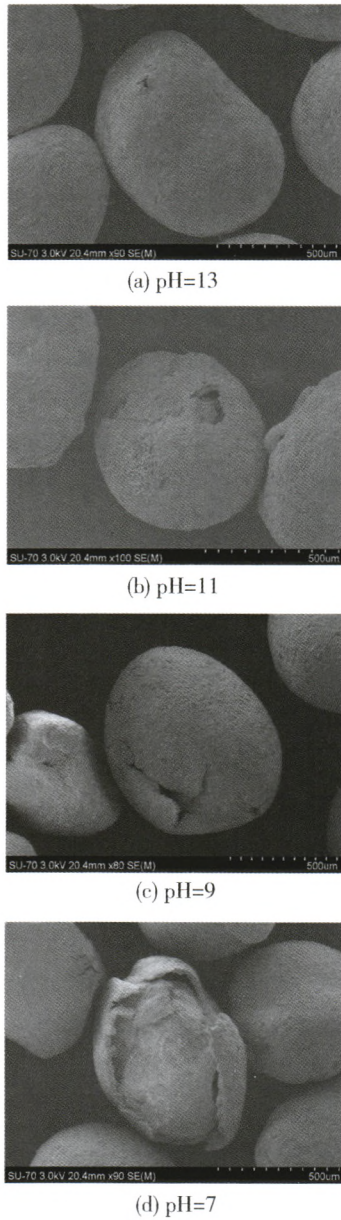


图5 不同 pH 下微胶囊缺陷微观

Fig.5 SEM images of microcapsules soaked in the solutions under different pH-values

表面迁移;反之将起到阻碍的作用. 此元件正是描述这种阻力大小的一个参数; W 反映钢筋在浸泡过程中双电层表面形成锈蚀层的影响和物质迁移时需要克服的物理阻力; Q 表示双电层的电容效应; L 表示钢筋不断锈蚀或者微胶囊的反应物、残余物黏附其表面形成的一层包裹膜,在通电状态下,这层包裹膜通过改变工作电极表面粗糙程度反映出其锈蚀.

一旦微胶囊掺入到溶液中,在环境影响下,化学反应(1)将发生,所生成的附着物氟磷酸钙和氟化钙将附着在钢筋表面保护钢筋,从而改变钢筋表面的性能. 所以在电路图 6(c)的基础上加入 L 元件,

表征钢筋表面性能变化^[9].

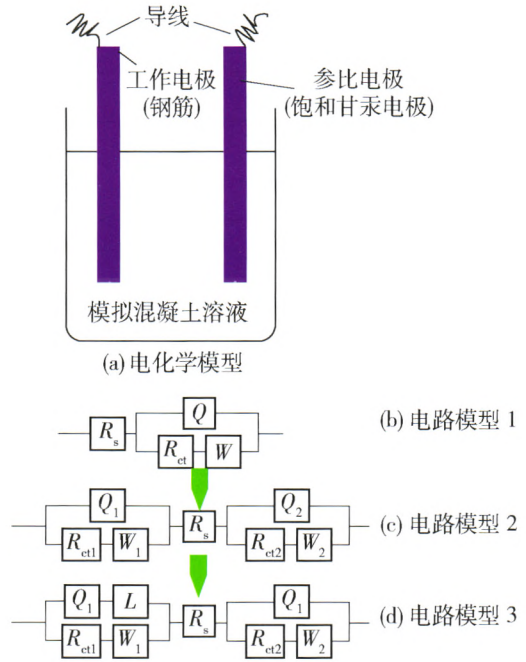


图6 电化学模型示意图及电路模型

Fig.6 Electrochemical schematic diagram and equivalent circuit models

图7 表示交流阻抗谱测试的有无微胶囊下的 Nyquist 图,实验数据用 $(Q_1 L)(R_{ct1} W_1) R_s (Q_2 (R_{ct2} W_2))$ 2 个电路图模拟. 从图上来看, $Z_i < 0$ 部

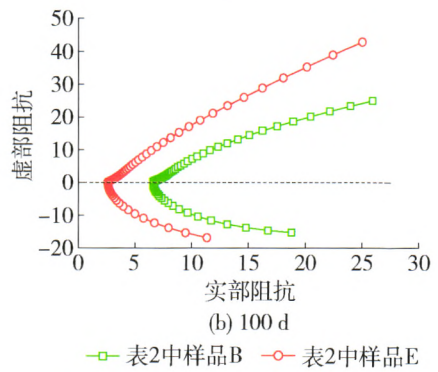
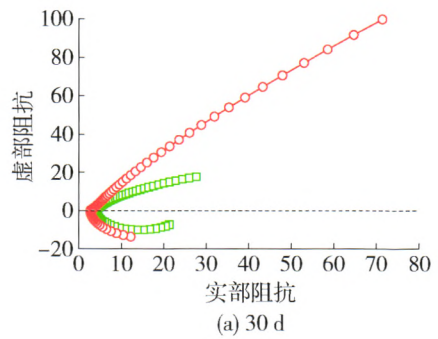


图7 有无微胶囊 Nyquist 图对比

Fig.7 Comparison of Nyquist locus for steel bar corrosion with and without addition of microcapsules

分是高频(1~2 MHz)部分电感趋势,这与工作电极本身的物理性质以及电解液本身的性质有关.对于 $Z_i > 0$ 部分为物质的活化过程和传质过程,从图7可看出,有无微胶囊的掺入,其图形走势是相同的,但是其电感 L 的值却相差很大^[9-12].从结果上来,掺入微胶囊的Nyquist图拟合结果 L 的值比未掺入微胶囊的小.这是因为未掺入微胶囊的样品中,在氯离子作用下,钢筋很快发生锈蚀,锈痕很明显,锈斑使得钢筋表面变得粗糙,很大程度上改变了钢筋表面的性能^[10-11].同时,通过钢筋锈蚀宏观形貌(见图8)的对比,更加确切地印证了上述观点.可见,聚苯乙烯/单氟磷酸钠微胶囊的缓蚀效果非常可观.

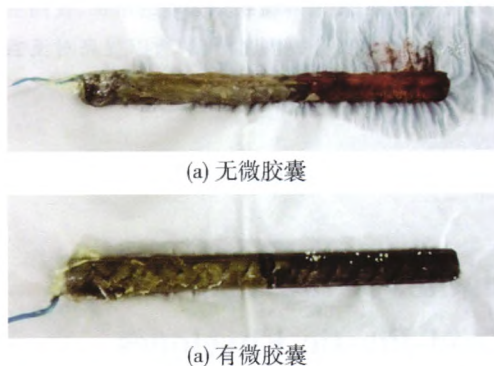


图8 有无微胶囊下钢筋锈蚀宏观形貌
Fig.8 Comparison of steel bar corrosion with and without addition of microcapsules

3 结论

1) 结合微胶囊技术和缓蚀剂知识,成功设计了具有化学触发功能的微胶囊,并研究了其智能释放和可控阻锈的性能.结果表明,本文所述微胶囊具有对pH敏感智能释放的功能而且对钢筋的缓蚀效果也有明显的作用.

2) 微胶囊囊芯释放量随着pH的降低而增加,而且其释放速率与囊壁厚度和时间有关.这表示,对于囊壁厚度的控制,能实现可控的释放速率.

3) 在交流阻抗谱测试中,针对化学自修复微胶囊系统,提出一个全新的电化学模型,并用电路模型中电感 L 表征钢筋表面性能,来评估微胶囊对钢筋的缓蚀效果.

参考文献:

[1] 邢锋. 混凝土结构耐久性设计与应用[M]. 北京:中

国建筑工业出版社, 2011: 1-10.

- [2] CADY P D, WEYERS R E. Chloride penetration and the deterioration of concrete bridge decks [J]. *Cement Concrete and Aggregates*, 1983, 5(2): 81-87.
- [3] MARSAVING L, AUDENAERT K, De SCHUTTER G, et al. Experimental and numerical determination of the chloride penetration in cracked concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(1): 264-274.
- [4] 许时婴, 张晓明. 微胶囊技术——原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 200-221.
- [5] TITTELBOOM K V, GRUYAERT E, RAHIER H, et al. Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 37: 349-359.
- [6] SISOMPHON K, COPUROGLU O, KOENDERS E A B. Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive [J]. *Cement & Concrete Composites*, 2012, 34(4): 566-574.
- [7] La IGLESIA A, La IGLESIA V M, FAJARDO S, et al. Reaction between sodium monofluorophosphate and portlandite and impact on steel reinforcement corrosion inhibition [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 37: 46-50.
- [8] RULE J D, SOTTOS N R, WHITE S R. Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers [J]. *Polymer*, 2007, 48(12): 3520-3529.
- [9] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 22-60.
- [10] OSKUIE A A, SHAHRIARI T, SHAHRIARI A, et al. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of X70 pipeline steel stress corrosion cracking in high pH carbonate solution [J]. *Corrosion Science*, 2012, 61: 111-122.
- [11] GU Kun-ming, LYU Le-yang, LU Zhao-long, et al. Electrochemical corrosion and impedance study of SAE1045 steel under gel-like environment [J]. *Corrosion Science*, 2013, 74: 408-413.
- [12] DONG Bi-qin, WANG Yan-shuai, DING Wei-jian, et al. Electrochemical impedance study on steel corrosion in the simulated concrete system with a novel self-healing microcapsule [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 56: 1-6.

(责任编辑 吕小红)