

微胶囊自修复混凝土研究进展

房国豪¹, 陈锦妹², 王琰帅², 张媛媛², 邢 锋², 董必钦²

(1. 深圳大学高等研究院, 深圳市低碳建筑材料与技术重点实验室, 广东 深圳 518000; 2. 深圳大学土木与交通工程学院, 广东省滨海土木工程耐久性重点实验室, 深圳市低碳建筑材料与技术重点实验室, 广东 深圳 518000)

摘 要: 微胶囊作为一种新型材料, 以其设计性强、在基体中易于分散、延长芯材的时效性、实现自修复的智能性等优势受到科研工作者和业界的广泛关注。详细介绍了自修复微胶囊的设计、制备, 总结了微胶囊的化学、物理修复机制, 重点探讨了自修复微胶囊在混凝土中的应用研究进展, 分析并指出了微胶囊在囊芯囊壳制备、与水泥构效关系、修复效果评估等方面所面临的挑战和未来的发展方向。旨在为未来微胶囊在混凝土中的生产与应用提供一定的参考。

关键词: 微胶囊; 自修复混凝土; 裂缝修复; 钢筋阻锈

中图分类号: TQ178 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2423-10

网络出版时间: 2023-05-29



Research Development on Microencapsulated Self-Healing Concrete

FANG Guohao¹, CHEN Jinmei², WANG Yanshuai², ZHANG Yuanyuan², XING Feng², DONG Biqin²

(1. Institute for Advanced Study, Shenzhen Key Laboratory for Low-carbon Construction Material and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518000, Guangdong, China; 2. College of Civil and Transportation Engineering, Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen Key Laboratory for Low-carbon Construction Material and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518000, Guangdong, China)

Abstract: Microcapsules, as a new type of material, have attracted extensive attention due to their designability, easy dispersion in the matrix, ability to prolong the durability of the core material, and self-healing intelligence. This review provided a detailed introduction to the design and preparation of self-healing microcapsules, and summarized the physical and chemical repair mechanisms of microcapsules. The research progress on self-healing microcapsules in concrete was represented. The challenges and future development directions of microcapsules in core-shell preparation, cement-matrix relationship, and repair effect evaluation were analyzed. This review could provide a reference for the future production and application of microcapsules in concrete.

Keywords: microcapsule; self-healing concrete; crack repair; rebar rust inhibition

近年来, 世界范围内的基础设施建设量与日俱增, 消耗大量的建筑资源, 如水泥和砂石等。然而在滨海基础设施建设中存在严重的环境腐蚀, 导致其使用寿命短, 建筑资源消耗快, 带来严重的 CO₂ 排放。减缓这一消耗进程、延长混凝土的使用年限将对减少碳排放有重要意义。混凝土的耐久性问题

一直是个巨大的挑战, 由于外界环境的严重侵蚀作用, 导致了钢筋混凝土结构的劣化的加速和形态变化, 而导致混凝土结构劣化的主要原因则是混凝土内部裂缝开裂和钢筋锈蚀^[1]。对混凝土进行维护保养, 提高混凝土耐久性是实现双碳目标的有效手段。

收稿日期: 2023-03-16。 修订日期: 2023-04-02。

基金项目: 国家自然科学基金(YFF0500803, 51925805, 52178228)。

第一作者: 房国豪(1989—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 董必钦(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-16. Revised date: 2023-04-02.

First author: FANG Guohao (1989—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: guohao.fang@szu.edu.cn

Correspondent author: DONG Biqin (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: incise@szu.edu.cn

传统的混凝土维护保养方式旨在延长混凝土的使用寿命^[2-8]。但是,由于昂贵的维修费用以及实际情况中裂缝的位置、大小等因素的限制,使得传统的混凝土维护方式难以得到有效的发挥,为此学界开始将目光投向了提高混凝土的自修复能力上。自修复混凝土作为新型材料,利用内嵌在其本身的修复材料对混凝土结构出现的裂缝等损伤实现智能主动的修复。从而,延长混凝土结构的使用寿命和提高其耐久性能。达到降低资源消耗减少碳排放的目的。根据不同的修复材料,修复技术和修复机理,自修复混凝土通常被分为以下 4 大类修复体系:基于水泥基体自修复特性的修复体系、纤维管自修复体系、微生物矿化自修复体系和微胶囊自修复体系。

自修复微胶囊作为一种新型的自修复材料,具有在基体中易于分散、实现自修复的智能性等特点,它的修复原理是把具有修复效果的材料储存在微胶囊内部,利用囊壁对具有修复功能的囊芯材料进行包裹,在外界环境刺激下,如出现裂缝或者离子浓度变化,囊壁破裂,内部的囊芯材料释放出来起到修复作用,且由于其为球形载体,可全方位无死角与潜在损失接触。由于微胶囊技术灵活多变,可根据服务对象的不同对囊壁和囊芯进行改造,引起学者广泛关注^[1]。

本文介绍了自修复微胶囊的设计、制备,分析了微胶囊的物理、化学修复机制,评估其修复效果,系统阐述了自修复微胶囊的研究进展,旨在为自修复微胶囊在混凝土结构中的应用提供一定的指导和参考。

1 自修复微胶囊的设计与制备

1.1 微胶囊的设计

微胶囊自修复混凝土的核心在于微胶囊的设计,一般需要根据 3 个基本要求:稳定性、敏感性和修复性。稳定性是指在混凝土发生劣化前,微胶囊能够稳定存在混凝土中。敏感性是指混凝土发生劣化时,微胶囊需及时做出敏感反应并触发修复。最后,修复性是指在混凝土发生劣化后,微胶囊能够进行及时修复。基于该设计理念,对微胶囊的囊壁和囊芯进行相应的设计与制备探讨分析。

微胶囊应用于混凝土中,必须基于混凝土特殊的环境对囊壁进行设计,具体有 4 个基本要求:1) 成膜性:微胶囊需要较好的形状,这对微胶囊囊壁材料的提出了成膜的要求,微胶囊囊壁材料需要较好包裹住囊芯材料,从而保护囊芯材料;2) 相容性:

混凝土内部孔隙环境 pH 值约为 12.5,属于高碱环境,故囊壁材料需要较好的耐碱功能,能够长期稳定存在混凝土高碱环境中;3) 化学稳定性:混凝土材料为复性材料,为保证微胶囊能够稳定存在,微胶囊囊壁需要与水泥等组分保持独立,不与其发生任何化学反应;4) 机械性能:在混凝土浇筑过程中需历经搅拌、振捣等过程,微胶囊需保证能够在这些过程中不出现破裂,拥有良好的机械性能,满足混凝土的施工要求。

微胶囊囊芯(修复剂)是微胶囊设计中最基础也是最关键的一环,它需要根据不同的工况做出针对性的设计。具体有 3 个基本要求:1) 功能性:囊芯材料需具备修复功能,针对不同的修复目的制作相应的囊芯修复剂;2) 有效性:囊芯材料的修复效果应该长期有效;3) 化学稳定性:囊芯材料需发挥修复功能,故该材料不应与囊壁的材料提前反应,需保证与囊壁材料的相互独立^[1]。

基于微胶囊的设计思想,Fang 等利用聚苯乙烯树脂包裹硫酸铝钙水泥制备了粒径为 200 μm 左右的微胶囊,其可被 50 μm 的裂缝触发修复,且在 20 d 内达到快速修复速率^[9]。同时 Zhang 等利用 Ca^{2+} 在碱性环境下与磷酸盐反应生成羟基磷灰石的反应机制,成功制备了粒径为 250 μm 的微胶囊,其利用聚丙稀酰胺包覆磷酸盐^[10]。自修复的实现取决于微胶囊的设计,囊壁囊芯对混凝土自修复能力的实现以及提高微胶囊的适应性有重要影响,表 1 总结了近年来微胶囊自修复的设计与制备。

1.2 微胶囊的制备

微胶囊制备的方法中以界面/原位聚合法、水相分离法和喷雾干燥法应用最广,一般通过反应釜即可进行。

界面/原位聚合法是分散相芯材上发生聚合反应的方法,当预聚体聚合尺寸初步增大后,沉积形成囊壁,成型微胶囊。原位聚合法制备的微胶囊易于控制粒子尺寸、囊壁厚度,且低成本、工艺简单、易工程生产,所以经常用于微胶囊的合成。如 Lv 等学者通过双桨叶轮均相反应器原位界面结合法合成了聚苯酚-甲醛微胶囊^[17]。

水相分离法是在分散有囊芯材料的连续相中,利用改变温度或在溶液中加入无机盐、成膜材料的凝聚剂,使壁材溶液产生相分离,凝聚胶体相逐步围绕在囊芯微粒周围,成型微胶囊的囊壁。如 Zuo 等将具有不同含量的单氟磷酸钠溶液(牙膏级)添加到含有聚苯乙烯(PH88, 5%~15%)的有机溶剂中,

表 1 自修复微胶囊设计
Table 1 Design of self-healing microcapsule

Healing agent	Capsule size	Cargo	Capsule dosage	Crack width	Mechanism	Self-healing time
Calcium sulfoaluminate cement(CSA) ^[9]	200–500 μm	Polystyrene resin	5.0% (in mass) of cement	>50 μm	CSA reacts with water to form calcium alumina, sulfate and amorphous aluminum hydroxide after cement hydration	Repair rate of 0–20 d is faster, the repair efficiency of 20–84 d is gradually slowed down, and 84–108 d has almost no repair effect
Phosphate ^[10]	251.4 μm	Polyacrylamide (PAM)	0, 1.0%, 2.0%, 3.0% (in mass) of cement	>200 μm	Calcium ions react with phosphate in an alkaline environment to form hydroxyapatite. Hydroxyapatite forms on the surface of the crack and gradually accumulates, finally repairing the crack	81.9% for compressive strength repair ratio and 93.2% for resistance to water penetration repair ratio after curing for 28 d
Sodium silicate ^[11]	130 μm, 500 μm	Gelatin-gum Arabic、Poly-urea	4.0% (in mass) of cement	>100 μm	Sodium silicate reacts with the calcium hydroxide in hydrated cement paste to form calcium-silicate-hydrate gel that fills cracks	Microencapsulated samples with a 4% content can reduce water absorption to 45% after 7 d of curing and 34% after 28 d of curing
CaO-metakaolin ^[12]	6 mm	Polymethyl methacrylate (PMMA)	5.0% (in volume) of the paste	350–450 μm	The formation of Friedel's salt, ettringite, and hydrotalcite in sea water can chemically bond Cl^- , SO_4^{2-} , and Mg^{2+}	After 7 d of curing, the crack closure rate reached 62%
Magnesia expansive agent(MEA) ^[13]			5.0% (in mass) of cement	20–60 μm	It is produced by MgO by hydration reaction $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals grow on the surface of the MgO particles and the walls of capillary pores in and near them, closing the cracks	After 90 d of curing in the clean water conservation environment, most of the cracks can basically heal completely
MgO, bentonite and quicklime ^[14]	11.8 mm, 6.5 mm	Concentric glass microcapsules		0.4–0.5 mm	Expanded minerals hydrate during the initial healing period and slowly carbonize over time	After 28 d of immersion curing, it is able to close cracks with a width of 400 μm
Calcium Nitrate ^[15]	45–90 μm	Urea–formaldehyde resin	0.5% (in mass), 0.8%, 1.0%, 2.0% of cement	27–386.5 μm	Calcium nitrate reacts with unhydrated cement particles available on the fracture surface, contributing to the formation of new hydrate products	Samples with a microencapsulated content of 0.85% and 1.0% had the best self-healing properties after 14 d of healing. Samples with 0.85% and 1.0% microcapsule content had healing rates of 44% and 42% after 28 d of healing
MgO, bentonite and silica fume ^[16]	0.6–4.0 mm	Polyvinyl alcohol (PVA)	3.35% (in mass), 6.7%, 13.5% of paste		MgO expands when exposed to water to generate stable hydration products consistent with the properties of cement matrix. SF can react with calcium hydroxide and water to form stable and dense C–S–H gels	

最终得到具有化学自修复功能的微胶囊^[18]。另外,该团队还合成了具有氯离子触发响应的化学自修复微胶囊^[19]。

喷雾干燥法是将通过雾化装置将乳化分散液雾化微细液滴,通过分子大小的不同,形成筛分作用,将分子较大芯材保留在囊膜内,其他小分子物质受热蒸发,得到干燥的球状微胶囊。Dong 等通过滚圆和喷雾干燥法首次将羟丙基甲基纤维素(HPMC)、聚山梨醇酯 80 和微晶纤维素(MCC)以 2:2:39:57 的质量比混合在单氟磷酸钠(或 NaNO_2)中作为芯材,羟丙基甲基纤维素和聚山梨醇酯 80 作为黏合剂,微晶纤维素作为接枝骨架,成功制备微胶囊^[20]。对于裂缝自修复微胶囊,同样可以用喷雾干燥的方式制备。如 Fang 将硫铝酸钙修复剂和微晶纤维素与聚山梨醇酯 80 混合,然后通过挤出滚圆法成型球形微胶囊,这有助于控制微囊的直径^[10]。

1.3 微胶囊基本性能

微胶囊的物理性质影响微胶囊的触发效率和工作性能。微胶囊物理性质主要包括表观形貌、粒径大小,强度、壁厚等。

微胶囊的表观形貌决定了微胶囊能否与水泥具有良好的附着力,Dong 等制备了脲醛树脂微胶囊,通过 SEM 表征观察到微胶囊表面具有粗糙的表面纹理,粗糙的表面与水泥颗粒相互嵌合,为水泥水化提供良好的成核位点,增加微胶囊表面与水泥基材料的附着能力^[21]。

微胶囊的粒径分布对自修复剂的包覆量及其对强度等力学性能有重要影响。粒径越大其愈合剂包覆量越多,修复能力越强,但由于微胶囊囊壁多为有机材料,与水泥基材料的黏结还有待提高,粒径过大会导致大孔隙、抗压等力学强度下降^[22]。粒径过小其所携带的修复剂不足于达到良好的修复效果,为了达到良好的修复性能,选择增加微胶囊掺量,将导致水泥基材料的孔隙度增加,减少了密实度。根据不同的应用环境,可选择不同的微胶囊粒径,若更需要自修复效果,则可以使用较大的微胶囊从而携带足量的修复剂,若以强度为第一要求,则可以使用较小的微胶囊从而减少对混凝土力学性能的影响。粒径分布较宽的微胶囊则可以适应更多的应用环境。

微胶囊需要具有良好的机械性能,微胶囊需保证其在浇筑过程中不出现提前破碎,这对微胶囊的强度提出了要求。若微胶囊强度高,则在浇筑过程中可以保证完整性,但一旦出现裂缝,若裂缝的尖

端应力不足,则微胶囊囊壁无法破裂,释放出修复剂进行修复。若微胶囊强度低,则在混凝土的搅拌、振捣过程发生破碎,修复剂提前流出,无法实现设定的修复功能。

微胶囊的囊壁的壁厚是影响微胶囊修复性能的重要因素,微胶囊的囊壁厚度一般控制在 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 之间,以保证有较好的机械性能。微囊壁厚度太小,强度太低容易提前破碎,而囊壁厚度太大,强度太高,则微胶囊无法破碎。另外微胶囊的愈合剂储存量则与芯/壁质量比息息相关,囊芯与囊壁的优选质量比为 $(1.0\sim 1.2):1.0$ 时,微胶囊的表面较为致密,包封囊芯材料效果最好,微胶囊可容纳与囊壁质量等同的囊芯修复材料^[23]。

2 自修复微胶囊触发机制与愈合机制

2.1 物理自修复的触发机制与愈合机制

物理自修复微胶囊是一种裂缝触发模式的修复体系,如图 1 所示,通常微胶囊芯材是有机物修复剂,如环氧树脂、聚丙烯单体聚合等^[24–26],当裂缝贯穿微胶囊内部时,微胶囊内部的囊芯的修复剂流出固化或多元修复剂参与反应固化填充裂缝,反应一般较为迅速。

微胶囊物理自修复一大挑战就是裂缝的触发问题,当裂缝遇到微胶囊时,嵌入自修复胶凝材料中的微胶囊将破裂,施加在微胶囊上的触发力会因裂纹的性质和宽度而异,为了提高愈合效率和使用寿命,理想的微胶囊根据裂纹宽度具有不同的触发灵敏度,微胶囊可以根据不同裂缝开口的裂缝触发,Pan 等发现微胶囊的触发力与微胶囊的直径相关,为了实现触发功能,不同直径的微胶囊的应用是不可或缺的^[27]。

微胶囊的愈合机制主要是与囊芯材料相关,根据囊芯材料的反应机制大致可分为 4 种:1) 囊芯材料与外界环境的水、空气等反应;2) 囊芯材料与混凝土原有的材料反应;3) 囊芯材料与混凝土内部预掺材料反应;4) 预掺 2 种微胶囊,2 种微胶囊的修复剂反应。针对第 1 种反应机制,罗素蓉等^[28]和吴翠莲等^[29]是采用氰基丙烯酸盐黏合剂、氯丁万能胶作为修复剂,裂纹破碎后修复剂流出填补裂缝。对于第 2 种反应机制,Huang 等使用硅酸钠溶液作为囊芯材料。硅酸钠流出后可与氢氧化钙反应生成水化硅酸钙修补裂缝^[30]。而对于第 3 种,White 等以环戊二稀二聚体作为芯材包覆于脲醛树脂微胶囊中^[31]。在裂纹尖端应力作用下,微胶囊释放出环

戊二烯二聚体流入裂纹中,并在掺入基体材料中的催化剂成分作用下发生交联反应,从而修复裂缝。不同于前面 3 种,第 4 种修复体系需要预掺 2 种微胶囊,且需要 2 种微胶囊均破裂才能够修复,该体系目前研究瓶颈较大,主要是因为流入裂缝的修复剂的量不足。

事实上,裂缝贯穿微胶囊往往是概率行为,要真正做到裂缝贯穿微胶囊而不是微胶囊囊壁和水泥基材料的界面并且保证囊芯物质能够正常的流出并反应填充需要考虑到很多因素,如囊壁材料的强度、囊芯物质的粘稠度和流动性等^[32]。目前为止,该体系仍旧面对着许多新的挑战。

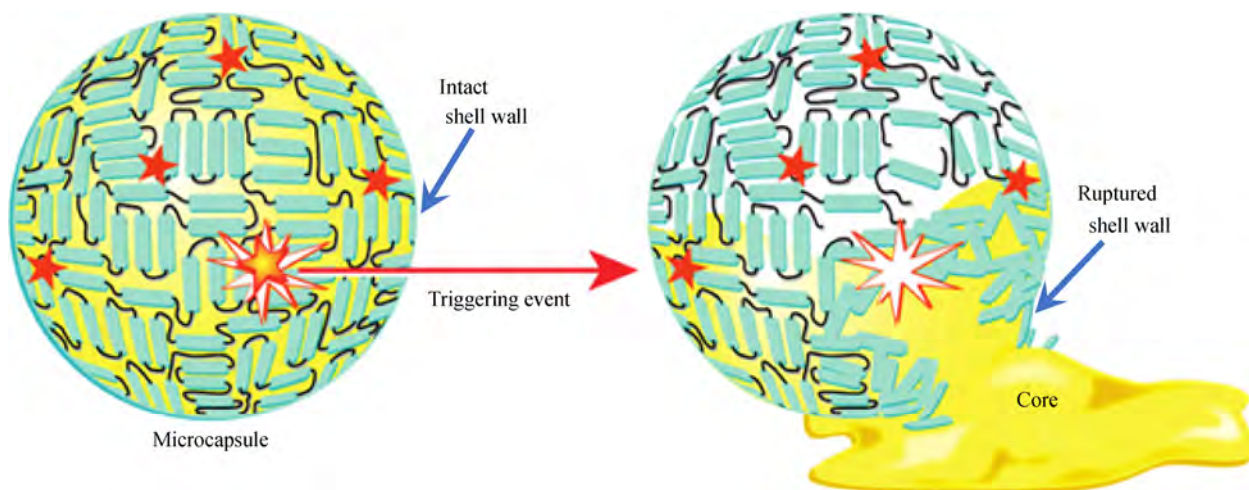


图 1 微胶囊自修复机制^[33]

Fig. 1 Self-healing mechanism of microcapsules^[33]

2.2 化学自修复微胶囊的触发机制与修复剂的释放

随着力学触发性微胶囊研究的开展,由此引发的强度过强而导致裂纹尖端应力无法触发的情况也时有发生^[34]。为了弥补力学触发型微胶囊触发率低的问题,化学触发型微胶囊的概念被提出^[35]。

由于混凝土在其使用寿命期限内容易受到各种腐蚀性离子的侵蚀,从而造成其内部的化学环境发生改变造成混凝土使用寿命的削减。因此,如果将侵入混凝土中的腐蚀性离子或者化学环境的改变作为微胶囊发生破裂的触发因子,则可以大大提高微胶囊的触发率,进而实现对混凝土内部钢筋的智能阻锈。目前对于化学触发型微胶囊的研究都主要集中在 pH 响应微胶囊和氯离子触发型微胶囊上。

Wang 等学者使用乙基纤维素(EC)作为囊壁材料制作微胶囊,并已证实 EC 膜微胶囊可以在伴随氯离子侵蚀的干湿循环试验中被触发破损并释放囊芯药物,其中 EC 囊壁包裹氧化钙作为修复材料以提供氢氧根离子平衡混凝土内部的化学环境^[36-38]。结果证明,该微胶囊可以在混凝土内部稳定存在,且对于 pH 环境的变化能够及时地响应。而改善的混凝土也可以对钢筋起到一定的保护效果^[20,39]。

Xiong 等基于氯离子响应胶囊的自我恢复系统制作了银离子-藻酸盐基氯离子敏感性微胶囊,当微

胶囊与氯离子接触时,所有胶囊都会破裂^[19,40]。再而,氯离子可以通过纳米通道和裂缝渗透到混凝土基体中不会形成微裂缝。智能胶囊仍然可以不依赖裂缝对氯离子做出响应。结果证明当微胶囊暴露于氯离子时,响应胶囊完全塌陷,Ag-藻酸盐胶囊可以被氯离子触发,这种新的自恢复系统将减少氯化物攻击的有害影响,并具有高破碎效率和灵敏度优势^[41]。

3 修复效果评估

3.1 物理自修复效果评估

修复效果评估是评价自修复混凝土是否有意义的最终标准。本节将介绍不同的评估方式和手段,为日后研究和实用性工作提供重要的评价指标。

力学性能的恢复是评估自修复效果的一种重要手段,目前的研究多集中于自愈效应对强度恢复率的影响。Wang 等发现强度的平均恢复率几乎与微胶囊的数量成正比,微胶囊的含量增加了愈合剂的含量,从而提高了愈合率^[42]。另外,Lv 等对尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的掺入微胶囊的水泥浆(MCCP)样品进行了压缩试验^[43]。与纯水泥砂浆比较,对于纯水泥浆,观察到熟悉的脆性断裂,塑性变形低。然而,嵌入胶囊的样品经历了可观察到的

塑性变形, 因此获得了更具延展性的行为。

微胶囊的裂缝闭合率是修复效果评估的最直观指标, Wang 等^[44]通过立体显微镜测量裂缝宽度的变化, 为了更准确地描述表面裂纹的变化, 还将养护前后的裂纹面积作为测试指标。通过宽度、裂纹面积计算裂缝愈合率, 发现陶粒载体装载修复剂混合物的样品在静水中养护 28 d 后, 几乎所有的裂缝宽度都有不同程度的减少, 而宽度的增加会减少裂纹宽度减少的幅度, 而裂缝面积平均减少了 76.78%, 呈现了显著的裂缝闭合率。

Roig-flores 等研究表明^[45], 使用裂纹闭合率作为单一指标可能会导致对愈合效率的高估。仅表面愈合对于渗透性能的改善并不显著。渗透性评估是混凝土结构耐久性评估的重要部分, 一般选择氯离子迁移系数作为研究胶凝材料渗透性的重要参数^[46–47]。Dong 等^[21]发现掺入微胶囊后, 氯离子迁移系数随着自愈时间的增加而显著降低, 这表明由于微胶囊和混凝土的阻力, 氯离子渗透混凝土的能力在降低。Wang 等也发现添加 10% 的微胶囊对氯离子迁移率有明显的影响, 微胶囊含量的增加不仅使氯离子的通路更加曲折或部分阻塞还增加了愈合产物从而增加了水泥浆的密度^[48]。另外, 除了用氯离子迁移系数对渗透性进行表征, 透气性和吸水率也是表征渗透性的有效手段。Wang 等^[44]对预开裂的圆盘进行了透气性测试, 以研究由于固化过程中裂纹进展而导致的试样的渗透性。吸水率测试通常用于确定不饱和混凝土对水渗透的水敏感性。最近, 根据 RILEM 的最新报告, 裂缝混凝土试样的毛细吸水率测量(无论是否愈合)也可用于评估裂缝愈合效率。

3.2 化学自修复效果评估

混凝土高碱性的内部环境可以促使钢筋表面生成钝化膜, 使其免受侵蚀。但混凝土作为一种多孔材料, 其服役期间容易遭到外部有害离子的入侵, 导致劣化, pH 值降低, 钝化膜破坏, 引起钢筋的锈蚀。为此, 部分学者提出了化学修复的概念: 通过释放修复剂, 调节恢复混凝土的内部环境或对钢筋进行阻锈, 以保护钢筋, 防止其进一步的锈蚀。

通过智能平衡调节混凝土内部的 Cl^-/OH^- 的水平能够实现对钢筋的保护。如 Fang 等通过调节 Cl^-/OH^- 的分母, 利用乙基纤维素在低碱度的情况下能够溶解的特性, 从而释放内部的 OH^- 提高 pH 值, 实现对钢筋的保护^[1]。而 Wang 等采用银纳米晶络合甲基纤维素对强碱的高惰性, 实现对氯离子的响

应, 从而释放出疏水的棕榈酸甲酯提高对混凝土的高效防护^[19]。

化学自修复微胶囊能够智能平衡调节混凝土内部化学环境, 从而实现混凝土内钢筋的阻锈。所以, 化学自修复微胶囊效果评估可以通过测试混凝土内部钢筋的腐蚀情况实现。

国内外学者通过电化学测试分析混凝土内部钢筋的腐蚀情况, Fang 等^[1]通过线性极化分析测试氢氧化钙/乙基纤维素($\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{EC}$)自修复微胶囊混凝土钢筋智能阻锈过程, 根据极化曲线研究钢筋的腐蚀程度, 采用 Tafel 直接外推法来测定钢筋电化学过程中的腐蚀电位、腐蚀电流密度以及极化电阻来衡量钢筋的锈蚀速度。另外, Dong 等^[49]利用电化学阻抗谱分析 NaCl 溶液下基于微胶囊的自愈胶凝体系内钢腐蚀的奈奎斯特轨迹、波德轨迹和相角轨迹, 发现添加微胶囊的样品对钢筋的 Cl^- 引起的腐蚀具有很强的保护作用。

同时, 也可以通过光学图和称重法来验证微胶囊对钢筋的阻锈情况。Dong 等^[49]利用光学图验证 3 000 mg/L Cl^- 浓度下钢筋腐蚀 100 d 后的情况, 发现有单氟磷酸钠/树脂微胶囊的模拟锈蚀环境中, 钢筋表面呈现黑色钝化保护膜; 相反, 没有微胶囊的钢筋呈现明显的锈蚀产物。另外, Liang 等^[50]采用称重法估算钢筋在具有不同数量微胶囊的 6.0% NaCl 溶液中的质量损失来进行耐腐蚀性的定量评估。

基于对钢筋锈蚀过程的全面的原位跟踪要求, XCT 测试技术成为目前的热门, 其可以对钢筋不同时刻的钢筋形貌、锈蚀程度进行原位无损的跟踪测试。为了进一步评估化学自愈系统的防腐性能, 通过 XCT 成像和 XCT 图像对嵌入式钢筋进行定量分析^[20], 另外, Hong 等^[51]也将具有 pH 调节功能的氧化钙/乙基纤维素(CaO/EC)微胶囊掺入到钢筋水泥砂浆样品中测试其钢筋锈蚀保护能力, 为了进一步了解智能 OH^- 调节微胶囊的保护功效, 也使用一种新方法对 XCT 图像进行了定量分析^[36,52]。

4 微胶囊与水泥构效关系

4.1 微胶囊在水泥中的稳定性

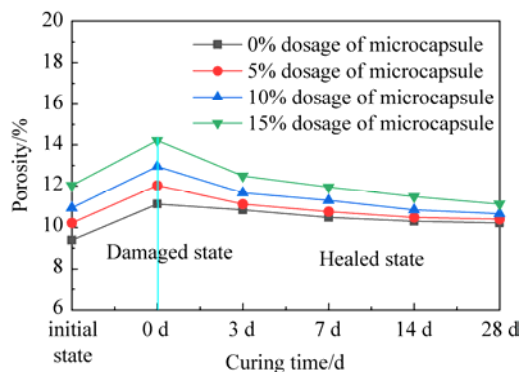
微胶囊在水泥中的稳定性是自修复效果的重要因素, 在发生劣化之前, 微胶囊应能在水泥中稳定存在。Dong 等利用电子扫描显微镜观察脲醛树脂微胶囊在水泥基体搅拌后的图像, 发现微胶囊在搅拌后仍呈现饱满的圆球度, 微胶囊表面没有出现

损伤, 并与水泥形成紧密的粘结, 暗示着脲醛树脂微胶囊具有良好机械性能以及耐高碱度化学稳定性^[21]。水化热是微胶囊在水泥基材料应用面临的主要问题, 微胶囊的热稳定性对其在水泥基材料中长期存在起到关键作用, Zhao 等人制备的脲醛树脂微胶囊在 200 °C 前具有化学稳定性^[53]。Mao 等学者使用聚脲包裹硅酸钠作为修复剂, 在 80 °C 的油井中表现出良好的功能性^[54]。Sun 等制备的异氰酸酯微胶囊, 在 230 °C 也只有 5% 的质量损失, 在己烷等化学环境中浸泡 20 d 仍能保存 90% 以上的芯材, 体现了微胶囊良好的热稳定性以及耐碱性^[55]。另外, 微胶囊的弹性模量与微胶囊的粒径尺寸、囊壁厚度和壁厚与粒径比息息相关, 因此同时可通过调节制备工艺, 选择性设计微胶囊的粒径和囊壁壁厚, 以此满足微胶囊在水泥搅拌、浇筑以及水泥硬化和后期劣化修复的稳定性和功能性。

4.2 微胶囊与水泥基复合材料的相互影响

尽管微胶囊能够长期稳定在水泥水化硬化过程。然而, 微胶囊对水泥基材料整体复合物的影响也是不可忽略的, 需要探索微胶囊的掺入对整体水泥基复合材料的影响。

Wang 等使用三点弯曲法进行的抗弯强度试验, 聚脲醛树脂微胶囊的掺量(质量分数)分别为 3.0%, 6.0%, 9.0% 水泥, 当微胶囊的用量为 9.0% 时, 弯曲强度和抗压强度分别下降 25% 和 35%。而使用少量有机微胶囊(约 3.0%), 抗弯强度和抗压强度都不会降低——甚至可以将抗弯强度提高 3%, 抗压强度提高 9%, 这是因为聚脲醛树脂囊壁的弹性模量低于 10 GPa, 而水泥砂浆, 它的范围为 10~30 GPa, 较低的杨氏模量和较弱的界面强度使有机微胶囊表现为基质中的缺陷, 而少量微胶囊强度的增加应该来自于砂浆试件中的微填料效应^[44]。此外 Lv 等研究了不同表面改性条件的聚苯酚甲醛(PPF)微胶囊掺入对水泥基体抗压强度的影响, 微胶囊的掺量为 0, 3.0% 水泥, 发现微胶囊的加入都会降低样品的抗压强度, 抗压强度的降低可归因于微胶囊与水泥基粘结失效使水泥基体变得更加多孔, 因此强度降低^[56]。微胶囊自修复胶囊材料的初始孔隙也明显增加(如图 2 所示), 这可能主要是由于微胶囊颗粒与水泥材料的接触界面存在更多的孔隙^[57]: 一方面, 微胶囊愈合剂的释放, 在水泥基体中形成类似孔洞的缺陷^[58]; 另一方面, 微胶囊含量的增加降低了砂浆的流动性, 也影响了强度^[42]。



Under 40% precompression conditions.

图2 不同微胶囊用量和不同固化天数样品的孔结构参数^[56]

Fig. 2 Pore structure parameters of samples with different microcapsule dosages and different curing days^[56]

水泥砂浆强度下降主要的原因是大量微胶囊的掺入微胶囊本身会改变试样的孔结构, 从而导致微胶囊自修复混凝土的孔隙率提升, 导致力学性能有所下降^[57-58]。然而掺量较高的微胶囊可携带大量的愈合剂, 有更多的修复剂参与黏结、封堵裂纹, 从而使自修复效果增加。对此, 学界开展研究。Dong 等^[59]测试了不同愈合时间试样的孔隙结构, 发现由于微裂纹的愈合, 孔隙率显著降低, 孔隙连通性于毛细孔隙率等也呈现相似的下降趋势。Wang 等也发现大量破裂的微胶囊释放的愈合剂的反应能够使自愈体系填补缺陷并修复基体微裂缝^[48]; 另一方面, Kanellopoulos 等^[60]观察到掺入量不到 12.0% 的微胶囊的水泥砂浆抗压强度没有显著损失, 这意味着复合材料的机械性能高度依赖于所使用的胶囊类型, 并且应针对每种新胶囊类型进行测试。

5 结论与展望

5.1 结论

微胶囊是一种新型的材料, 由于其设计性强、在基体中易于分散、延长芯材的时效性、实现自修复的智能性等优势, 使其在混凝土的应用中得到了广泛的研究。

1) 微胶囊主要是应用于混凝土中来发挥作用, 其设计核心需根据 3 个基本要求: 稳定性、敏感性和修复性。从而达到自修复的智能性等要求。

2) 微胶囊的制备方法多为界面/原位聚合法、水相分离法和喷雾干燥法。原位聚合法制备的胶囊具有粒子尺寸、囊壁厚度等易于控制的优点, 水相分离法通过相的分离, 具有稳定均匀的特性, 而喷雾干燥法有助于控制微胶囊的粒径。

3) 微胶囊在水泥中的稳定性是自修复效果的

重要影响因素, 由于微胶囊的表面呈现微米级的粗糙度, 提升与水泥的吸附粘结, 从而能够在水泥中稳定存在, 尽管微胶囊能够长期稳定在水泥水化过程中, 但微胶囊的加入会导致混凝土的孔隙增加, 降低力学性能。

4) 物理自修复微胶囊的触发机制基于裂纹尖端应力贯穿微胶囊, 而化学自修复微胶囊主要基于离子环境触发, 主要集中在 pH 响应微胶囊和氯离子触发型微胶囊上

5) 修复效果评估主要考虑与自愈功能有关的因素, 如渗透性、力学性能、裂纹闭合率等。利用弯曲实验、XRD、XCT、EIS、光学图验证以及称重法对修复前后的混凝土性能进行评估。

5.2 展望

自修复微胶囊作为一种新型材料, 由于其造价昂贵、大量微胶囊掺入将对混凝土有负面影响、微胶囊修复一次性等问题, 导致其在实际工程中的运用一直收到限制, 相关的研究也多于实验室进行。只有少数的实际工程运用, 比如 Wang 等在深圳市前海深港现代服务合作区的隧道子项目中预埋微胶囊自修复混凝土预制板, 现场检测中发现微胶囊的掺入对自修复混凝土的表面形貌特征并无明显影响, 微胶囊本身对混凝土产生的负面影响尚在可接受范围^[48]。另外, Abir Al-Tabbaa 等在英国实现了微胶囊自修复混凝土的现场运用, 在混凝土挡土墙中浇筑了 5 块微胶囊自修复混凝土板, 为了评估其自修复效果, 利用加载装置创造裂缝, 同时利用裂缝宽度、深度等表征 6 个月的愈合效果, 与不掺微胶囊的控制板对比, 发现加入 8% 的微胶囊略微降低了强度, 但裂缝宽度、深度减少, 证实了基于微胶囊实时愈合的可能性^[61]。然而, 微胶囊自修复在实际工程中是否具有适用性, 这还需要更多的学者深入研究, 需要更大规模的微胶囊自修复混凝土的应用。

参考文献:

- [1] 房国豪. 微胶囊自修复混凝土修复过程及机理研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2016.
FANG Guohao. Study on repair process and mechanism of microcapsule self-repairing concrete(in Chinese, dissertation). Shenzhen: Shenzhen University, 2016.
- [2] ZHANG Z C, PENG B Y, JI X D, et al. Marangoni-effect-assisted bar-coating method for high-quality organic crystals with compressive and tensile strains[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(37): 1703443.
- [3] WEI L, PANG X L, GAO K W. Corrosion of low alloy steel and stainless steel in supercritical CO₂/H₂O/H₂S systems[J]. *Corros Sci*, 2016, 111: 637–648.
- [4] TRÉPANIER S, HOPE B, HANSSON C. Corrosion inhibitors in concrete: part III. Effect on time to chloride-induced corrosion initiation and subsequent corrosion rates of steel in mortar[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31: 713–718.
- [5] RAKANTA E, ZAFEIROPOULOU T, BATIS G. Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 44: 507–513.
- [6] DONG Z H, ZHU T, SHI W, et al. Inhibition of ethyleneamine on the pitting corrosion of rebar in a synthetic carbonated concrete pore solution[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2011, 27(4): 905–912.
- [7] CHEN Y H, WANG Y L, SHI X T, et al. Hierarchical and reversible assembly of graphene oxide/polyvinyl alcohol hybrid stabilized Pickering emulsions and their templating for macroporous composite hydrogels[J]. *Carbon*, 2017, 111: 38–47.
- [8] SONG J L, LI Y X, XU W, et al. Inexpensive and non-fluorinated superhydrophobic concrete coating for anti-icing and anti-corrosion[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 541: 86–92.
- [9] FANG G H, LIU Y Q, QIN S F, et al. Visualized tracing of crack self-healing features in cement/microcapsule system with X-ray microcomputed tomography[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 179: 336–347.
- [10] ZHANG H, QI C J, CHEN W, et al. A novel method of self-healing cement paste by using gel microparticles encapsulating phosphate[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 279: 122439.
- [11] GIANNAROS P, KANELLOPOULOS A, AL-TABBAA A. Sealing of cracks in cement using microencapsulated sodium silicate[J]. *Smart Mater Struct*, 2016, 25(8): 084005.
- [12] WU X T, HUANG H L, LIU H, et al. Artificial aggregates for self-healing of cement paste and chemical binding of aggressive ions from sea water[J]. *Compos B Eng*, 2020, 182: 107605.
- [13] 张鹏, 戴雨晴, 高凯凯, 等. 养护环境对掺有氧化镁膨胀剂的应变硬化水泥基复合材料裂缝自愈的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1527–1537.
ZHANG Peng, DAI Yuqing, GAO Kaikai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1527–1537.
- [14] QURESHI T S, KANELLOPOULOS A, AL-TABBAA A. Encapsulation of expansive powder minerals within a concentric glass capsule system for self-healing concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 121: 629–643.
- [15] ARCE G A, HASSAN M M, MOHAMMAD L N, et al. Characterization of self-healing processes induced by calcium nitrate microcapsules in cement mortar[J]. *J Mater Civ Eng*, 2017, 29(1): 04016189.
- [16] ALGHAMRI R, KANELLOPOULOS A, LITINA C, et al. Preparation and polymeric encapsulation of powder mineral pellets for self-healing cement based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 186: 247–262.
- [17] LV L, YANG Z, CHEN G, et al. Synthesis and characterization of a

- new polymeric microcapsule and feasibility investigation in self-healing cementitious materials[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 105: 487–495.
- [18] ZUO J D, DONG B Q, XING F, et al. Preparation of polystyrene/sodium monofluorophosphate microcapsules by W/O/W solvent evaporation method[J]. *Adv Powder Technol*, 2016, 27(4): 1086–1092.
- [19] 王雪梅. 氯离子响应微胶囊的制备及其用于滨海工程的应用 [D]. 深圳大学, 2020.
- WANG Xuemei. Preparation of chloride ion response microcapsules and other applications for coastal engineering (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Shenzhen University, 2020.
- [20] DONG B Q, DING W J, QIN S F, et al. Chemical self-healing system with novel microcapsules for corrosion inhibition of rebar in concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 85: 83–91.
- [21] DONG B Q, FANG G H, WANG Y S, et al. Performance recovery concerning the permeability of concrete by means of a microcapsule based self-healing system[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 78: 84–96.
- [22] 徐天辰, 宋玉峰, 欧阳利军, 等. 微胶囊对水泥基复合材料自修复性能的影响综述[J]. *混凝土与水泥制品*, 2022(6): 10–16.
- XU Tianchen, SONG Yufeng, OUYANG Lijun, et al. *China Concr Cem Prod*, 2022(6): 10–16.
- [23] 张鸣. 水泥基材料用微胶囊自修复技术与原理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- ZHANG Ming. Study on self-repairing technology and principle of microcapsules for cement-based materials[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [24] VAN TITTELBOOM K, DE BELIE N. Self-healing in cementitious materials—A review[J]. *Materials*, 2013, 6(6): 2182–2217.
- [25] DRY C, CORSAW M, BAYER E. A comparison of internal self-repair with resin injection in repair of concrete[J]. *J Adhesion Sci Technol*, 2003, 17(1): 79–89.
- [26] DRY C M. Three designs for the internal release of sealants, adhesives, and waterproofing chemicals into concrete to reduce permeability[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(12): 1969–1977.
- [27] PAN X M, MERCADÉ-PRIETO R, YORK D, et al. Structure and mechanical properties of consumer-friendly PMMA microcapsules[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(33): 11253–11265.
- [28] 罗素蓉, 刘承超. 自修复智能混凝土简支梁试验研究[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(3): 339–344.
- LUO Surong, LIU Chengchao. *J Fuzhou Univ: Nat Sci Ed*, 2005, 33(3): 339–344.
- [29] 吴翠莲, 柯国军, 高远. 自修复混凝土修复性的试验研究[J]. *山西建筑*, 2009, 35(5): 150–151.
- WU Cuilian, KE Guojun, GAO Yuan. *Shanxi Archit*, 2009, 35(5): 150–151.
- [30] HUANG H, YE G. Application of sodium silicate solution as self-healing agent in cementitious materials[C]. In *Proceedings of International Conference on Advances in Construction Materials through Science and Engineering*, Hong Kong, China, 2011.
- [31] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794–797.
- [32] VAN TITTELBOOM K, ADESANYA K, DUBRUEL P, et al. Methyl methacrylate as a healing agent for self-healing cementitious materials[J]. *Smart Mater Struct*, 2011, 20(12): 125016.
- [33] ESSER-KAHN A P, SOTTOS N R, WHITE S R, et al. Programmable microcapsules from self-immolative polymers[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(30): 10266–10268.
- [34] ZHANG W, ZHENG Q F, ASHOUR A, et al. Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: a review[J]. *Compos B Eng*, 2020, 189: 107892.
- [35] DONG B Q, WANG Y S, FANG G H, et al. Smart releasing behavior of a chemical self-healing microcapsule in the stimulated concrete pore solution[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 56: 46–50.
- [36] WANG Y S, DING W J, FANG G H, et al. Feasibility study on corrosion protection of steel bar in a self-immunity system based on increasing OH^- content[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 125: 742–748.
- [37] WANG Y S, FANG G H, DING W J, et al. Self-immunity microcapsules for corrosion protection of steel bar in reinforced concrete[J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 1–8.
- [38] ZUO J D, LI H B, ZHAN J, et al. Preparation and properties of cement mortar/metal hydroxide microcapsules composites[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 105: 103438.
- [39] 秦韶丰. 智能 OH^- 调节微胶囊在混凝土中的钢筋锈蚀保护性能研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2021.
- QIN Shaofeng. Study on corrosion protection performance of intelligent OH^- regulating microcapsules in concrete(in Chinese, dissertation). Shenzhen: Shenzhen University, 2021.
- [40] XIONG W, TANG J N, ZHU G M, et al. A novel capsule-based self-recovery system with a chloride ion trigger[J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 1–6.
- [41] HUANG T, SHAO Y W, ZHANG Q, et al. Chitosan-cross-linked graphene oxide/carboxymethyl cellulose aerogel globules with high structure stability in liquid and extremely high adsorption ability[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(9): 8775–8788.
- [42] WANG X F, XING F, ZHANG M, et al. Experimental study on cementitious composites embedded with organic microcapsules[J]. *Materials*, 2013, 6(9): 4064–4081.
- [43] LV L Y, SCHLANGEN E, YANG Z X, et al. Micromechanical properties of a new polymeric microcapsule for self-healing cementitious materials[J]. *Materials*, 2016, 9(12): 1025.
- [44] WANG X F, FANG C, LI D W, et al. A self-healing cementitious composite with mineral admixtures and built-in carbonate[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 92: 216–229.
- [45] ROIG-FLORES M, MOSCATO S, SERNA P, et al. Self-healing capability of concrete with crystalline admixtures in different environments[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 86: 1–11.
- [46] TANG L. Chloride Transport in Concrete—Measurement and

- Prediction[D]. Gothenburg, Chalmers University of Technology, 1996.
- [47] WU L, DENG D, ZENG Z, et al. RCM testing the penetration and diffusion of chloride ion in concrete [J]. Concrete, 2006, 1: 100–103.
- [48] WANG X F, HUANG Y J, HUANG Y X, et al. Laboratory and field study on the performance of microcapsule-based self-healing concrete in tunnel engineering[J]. Constr Build Mater, 2019, 220: 90–101.
- [49] DONG B Q, WANG Y S, DING W J, et al. Electrochemical impedance study on steel corrosion in the simulated concrete system with a novel self-healing microcapsule[J]. Constr Build Mater, 2014, 56: 1–6.
- [50] LIANG Z, WANG Q, DONG B Q, et al. Ion-triggered calcium hydroxide microcapsules for enhanced corrosion resistance of steel bars[J]. RSC Adv, 2018, 8(69): 39536–39544.
- [51] HONG S X, QIN S F, DONG B Q, et al. Corrosion features of the reinforcing bar in concrete with intelligent OH-regulation of microcapsules[J]. Materials, 2019, 12(23): 3966.
- [52] ELAQRA H, GODIN N, PEIX G, et al. Damage evolution analysis in mortar, during compressive loading using acoustic emission and X-ray tomography: effects of the sand/cement ratio[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(5): 703–713.
- [53] ZHAO Y, ZHANG W, LIAO L P, et al. Self-healing coatings containing microcapsule[J]. Appl Surf Sci, 2012, 258(6): 1915–1918.
- [54] MAO W T, LITINA C, AL-TABBAA A. Development and application of novel sodium silicate microcapsule-based self-healing oil well cement[J]. Materials, 2020, 13(2): 456.
- [55] SUN D W, CHONG Y B, CHEN K, et al. Chemically and thermally stable isocyanate microcapsules having good self-healing and self-lubricating performances[J]. Chem Eng J, 2018, 346: 289–297.
- [56] LV L Y, GUO P Y, XING F, et al. Trigger efficiency enhancement of polymeric microcapsules for self-healing cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2020, 235: 117443.
- [57] HAN N X, XING F. A comprehensive review of the study and development of microcapsule based self-resilience systems for concrete structures at Shenzhen university[J]. Materials, 2016, 10(1): 2.
- [58] WANG X F, SUN P P, HAN N X, et al. Experimental study on mechanical properties and porosity of organic microcapsules based self-healing cementitious composite[J]. Materials, 2017, 10(1): 20.
- [59] DONG B Q, FANG G H, DING W J, et al. Self-healing features in cementitious material with urea-formaldehyde/epoxy microcapsules[J]. Constr Build Mater, 2016, 106: 608–617.
- [60] KANELLOPOULOS A, GIANNAROS P, AL-TABBAA A. The effect of varying volume fraction of microcapsules on fresh, mechanical and self-healing properties of mortars[J]. Constr Build Mater, 2016, 122: 577–593.
- [61] AL-TABBAA A, LITINA C, GIANNAROS P, et al. First UK field application and performance of microcapsule-based self-healing concrete[J]. Constr Build Mater, 2019, 208: 669–685.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



房国豪，教授，博士生导师，国家海外优秀青年基金获得者，深圳大学高等研究院特聘教授；担任深圳市低碳建筑材料与技术重点实验室副主任，广东省硅酸盐学会-低碳建筑材料与固废利用专业委员会副主任委员；主要研究方向为固废建筑资源化利用、碱激发胶凝材料、低碳可持续发展建筑材料等；主持国家自然科学基金优秀青年基金(海外)项目和国家自然科学基金青年基金项目；在 *Cement and Concrete Research*、*Cement and Concrete Composites*、*Construction and Building Materials* 等期刊发表 SCI 论文 20 余篇，被引次数达 1 500 余次，个人 h-index 为 19。



董必钦，教授，博士生导师，国家杰出青年基金获得者，深圳大学土木与交通工程学院教授，广东省滨海土木工程耐久性重点实验室副主任，深圳市低碳建筑材料与技术重点实验室主任；承担国家自然科学基金杰出青年基金、国家自然科学基金-广东省联合基金项目、国家自然科学基金重大科研仪器研制项目等多项国家、省部级项目。在 *Cement and Concrete Research*、*Cement and Concrete Composites*、*Corrosion Science Advanced Materials*、《硅酸盐学报》、《建筑材料学报》等期刊发表学术论文 130 篇。