

文章编号:1671-8879(2018)02-0009-10

# 沥青混合料微胶囊自修复技术的研究综述

何 亮<sup>1,2</sup>, 蔡 卓<sup>1</sup>, 冯 畅<sup>3</sup>, GARCIA Alvaro<sup>4</sup>, 马 育<sup>1</sup>

(1. 重庆交通大学 交通土建工程材料国家地方联合工程实验室, 重庆 400074; 2. 重庆交通大学 山区桥梁结构与材料教育部工程研究中心, 重庆 400074; 3. 重庆高速公路集团有限公司, 重庆 401121;  
4. 诺丁汉大学 诺丁汉交通工程研究中心, 诺丁汉 诺丁汉 NG7 2RD)

**摘 要:** 为了进一步促进微胶囊自修复技术在中国道路工程领域中的发展与应用, 综合国内外最新研究成果对沥青混合料微胶囊自修复技术展开全面的分析, 总结微胶囊自修复技术的基本原理、研究现状及进展, 系统梳理了自修复微胶囊的性能表征方法、掺加微胶囊沥青材料的自修复性能评价方法, 并重点分析不同评价方法的优点与不足。在此基础上, 从囊芯材料的选择、囊壁材料的研发、微胶囊的粒径与形状等 3 个方面概述沥青混合料自修复微胶囊的设计方法; 介绍了沥青混合料微胶囊自修复技术的最新室外试验研究进展。结果表明: 当前沥青混合料微胶囊自修复技术研究中存在着路用性能研究不系统、评价方法不成熟、微胶囊设计方法不完善等问题; 下一步应开展通过数值模拟的方法探讨微胶囊在沥青混合料中的多维受力特性, 为微胶囊的精细化设计提供可靠的理论依据; 开发能够多次缓释、高耐久性的自修复微胶囊, 使其可以在整个路面预养护周期内发挥自修复作用; 研发复合自修复路面养护技术, 实现沥青路面在预养护阶段不同时间节点的按需自修复。

**关键词:** 道路工程; 沥青混合料; 自修复; 封装再生剂; 综述

**中图分类号:** U416.2

**文献标志码:** A

## Research review of asphalt mixture microcapsules self-healing technology

HE Liang<sup>1,2</sup>, CAI Zhuo<sup>1</sup>, FENG Chang<sup>3</sup>, GARCIA Alvaro<sup>4</sup>, MA Yu<sup>1</sup>

(1. National and Local Joint Engineering Laboratory of Traffic Civil Engineering Materials, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. Engineering Research Center of Bridge Structure and Material in the Mountainous Area, Ministry of Education, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;  
3. Chongqing Expressway Group Co., Ltd., Chongqing 401121, China; 4. Nottingham Transportation Engineering Centre, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, Nottinghamshire, United Kingdom)

**Abstract:** In order to further promote the development and application of the self-healing technology of microcapsules in the field of Chinese road engineering, the newest research on the self-healing technology of asphalt-mixture microcapsules at home and abroad were comprehensively analyzed. The basic principle, research status and progress of self-healing technology of microcapsules were summarized. The performance characterization method of self-healing microcapsules and the self-healing performance evaluation method of the asphalt material

**收稿日期:** 2017-11-09

**基金项目:** 英国皇家学会牛顿高级学者基金项目(IE150750); 国家自然科学基金项目(51611130189); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项基金项目(cstc2017jcyjAX0076); 山区桥梁结构与材料教育部工程研究中心开放基金项目(QLGCZX-JJ2016-4); 绿色高分子材料安徽省重点实验室开放课题(AGPMKL201806)

**作者简介:** 何 亮(1983-), 男, 重庆市人, 副教授, 工学博士, 博士后, E-mail: heliangf1@163.com。

with microcapsules were systematically hacked. And the merits and demerits of different evaluation methods were emphatically analyzed. On this basis, the design methods of the self-healing microcapsules of asphalt mixture were summarized from three aspects, namely the selection of capsule-core materials, the development of capsule-wall materials and the particle size and shape of microcapsules. The latest outdoor study advances of the self-healing microcapsules of asphalt mixture were introduced. The results show that some problems of the self-healing technology microcapsules of asphalt mixture in current researches are pointed out, for instance, studies on road performance are not systematic, the evaluation methods are immature, and the design methods of microcapsules are imperfect. And the tendency of the research is to discussed the multidimensional force characteristics of microcapsules in asphalt mixture through the numerical simulation method, which provides reliable theories for the fine design of microcapsules, many times released and high durable microcapsules are developing to play the self-healing role during the whole pavement pre-maintenance cycle; the maintenance technology of composite self-healing pavement is researched and developed to achieve self-healing of asphalt pavement in suitable time during the pre-maintenance period. 1 tab, 5 figs, 51 refs.

**Key words:** road engineering; asphalt mixture; self-healing; encapsulation healing agent; research review

## 0 引言

沥青路面在使用过程中,由于行车荷载和环境因素的综合影响,沥青材料会逐渐老化。微裂缝在沥青内部或沥青与骨料的结合部位产生,进而蔓延扩大并逐步形成贯通的宏观裂缝。宏观裂缝为气体、水和其他有害物质进入沥青混合料内部提供了通道,加速沥青混合料的路用性能恶化,进而形成裂缝、松散、坑槽等道路病害。针对这些道路病害,传统的沥青路面养护方法一般在道路出现明显破坏特征后开展养护工作,这种养护方法通常只能修复大裂缝,对小裂缝修复效果不佳,且养护过程中需要关闭道路、消耗自然资源、产生有害气体、养护成本高。近来,国际上出现了一种最新的沥青材料自修复方法——微胶囊自修复技术。

微胶囊技术是一种能够储存固体、液体、气体的微型包装技术,具有提高物质稳定性、降低挥发性、控制芯材释放等优点。1954年,美国NCR公司利用微胶囊技术发明了无碳复写纸<sup>[1]</sup>。之后,研究者们开发出多种类型的微胶囊的制备方法,取得了一系列重大理论突破,微胶囊技术逐渐形成完善的理论体系。到了20世纪80年代中期,美国军方从生物系统的自修复得到了启发,率先提出自修复聚合物材料的概念,而自修复聚合物材料主要采用的就是微胶囊技术<sup>[2-4]</sup>。此后,研究者们开发了多种类型的微胶囊,并将其掺入到聚酯树脂、环氧树脂等基体

材料中,取得了较好的自修复效果<sup>[5-8]</sup>。2010年,Garcia等首次将封装再生剂微胶囊自修复技术引入到沥青材料中,开创了沥青混合料微胶囊自修复技术研究的先河<sup>[9]</sup>。

微胶囊技术是一种比较成熟的技术,世界上已经生产出多种类型的微胶囊,广泛的应用于医药、食品、化工等多个领域。沥青本身的流变特性使其在发生损伤后具有一定自修复功能<sup>[10-16]</sup>,但在常温下沥青分子流动性较弱,损伤后自身的修复能力有限。将微胶囊技术引入到沥青材料领域中,无疑可以增强沥青材料的自修复能力,使沥青混合料在产生裂缝的初期即可自我修复,可以达到节能减排的效果,还增加了道路的使用寿命,具有广阔的应用前景。然而,该技术目前在沥青混合料领域的研究只处于初步探索阶段,尚缺乏系统的总结。鉴于此,本文全面调查了国内外沥青材料微胶囊自修复技术的研究成果,并对自修复微胶囊的性能表征、自修复性能的评价方法进行了综述,解析了微胶囊整体设计的基本方法。以期指出沥青混合料微胶囊自修复技术研究中存在的问题,并展望该技术在沥青路面中的发展趋势。

## 1 路用微胶囊自修复技术

### 1.1 路用微胶囊自修复技术的基本原理

路用微胶囊自修复技术的基本原理是将一种封

装再生剂的微胶囊掺入到沥青混合料中,在沥青路面产生裂缝的初期,微裂缝逐渐扩展蔓延至微胶囊处,微裂缝尖端处应力集中刺破微胶囊,微胶囊内的再生剂得以释放,再生剂在毛细作用的推动下沿微裂缝流动并向其两侧渗透扩散;再生剂使缝壁沥青开始软化与活化,微裂缝逐渐消失最终实现自修复,见图1。

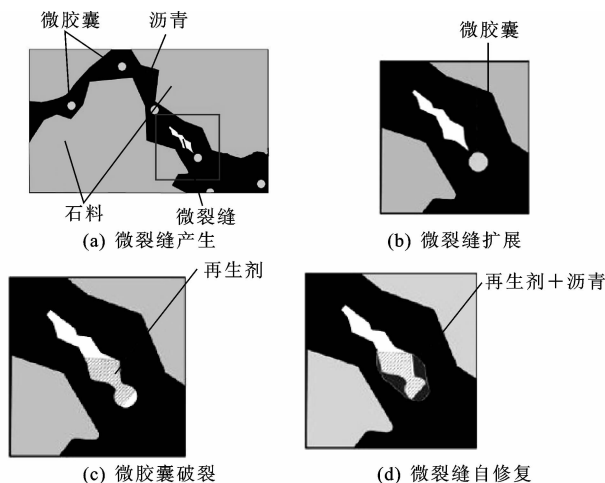


图1 封装再生剂微胶囊的自修复过程<sup>[9]</sup>

Fig. 1 Self-healing processes of encapsulated microcapsules<sup>[9]</sup>

## 1.2 路用微胶囊自修复技术的分类

目前,国内外关于路用微胶囊自修复技术的研究主要集中在微胶囊的开发上。根据自修复微胶囊的粒径,可将其分为毫米级微胶囊和微米级微胶囊2种。

### 1.2.1 路用毫米级自修复微胶囊

毫米级微胶囊的粒径一般为1.60~6.80 mm。这种微胶囊可以取代沥青混合料中的部分砂粒。也就意味着微胶囊成为了沥青混合料结构组成中的一部分,微胶囊的力学性能对混合料的力学性能影响较大。

开发毫米级自修复微胶囊最具有代表性的是Garcia等,其最早设计的微胶囊粒径在1.60 mm左右<sup>[17-18]</sup>。微胶囊由两部分组成:环氧树脂和细砂组成的外壳以及填充再生剂的多孔砂组成的内核。以多孔砂作为内核骨架配以刚度较大的外壳使其具有足够的强度来抵抗沥青混合料生产、施工、运营过程中的各种复杂应力,且高温下胶囊的质量损失较小,能够抵抗混合料生产、施工过程中的高温作用。

这种微胶囊具有足够的强度和耐高温特性,其不足之处在于对裂缝的扩展不够敏感,微胶囊内封装的再生剂有限。多孔砂只能吸收约80%自身质量的再生剂,并且由于内核的多孔砂内表面积较大,

再生剂具有一定的黏度,受表面张力的作用,胶囊破裂后内核的再生剂释放比例并不大。此外,胶囊间接拉伸强度低于沥青混合料的间接拉伸强度,有利于胶囊在裂缝延展过程中发生破裂,但是沥青混合料强度在胶囊掺入后会不可避免的降低。因此,如何优化这种胶囊的内外结构来改善其力学特性,减小胶囊对沥青混合料强度的不利影响是进一步研究的重点。

由于微胶囊存在上述缺陷,Micaelo等对微胶囊进行了改进,他们在2016年设计出海藻酸钙封装再生剂为内核,以环氧树脂-细砂为外壳的新型微胶囊,并对含有自修复微胶囊的沥青混合料(图2)的力学性能进行了深入研究,制备了5种不同直径的微胶囊,研究发现:微胶囊的直径与其机械性能高度相关,直径大的微胶囊抗压强度偏低;微胶囊的掺入不影响沥青混合料的抗疲劳性能,证明了疲劳裂缝不是微胶囊破裂的主要机制<sup>[19]</sup>。

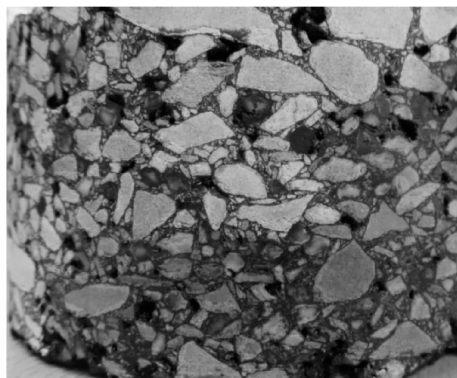


图2 含微胶囊的沥青混合料试件<sup>[19]</sup>

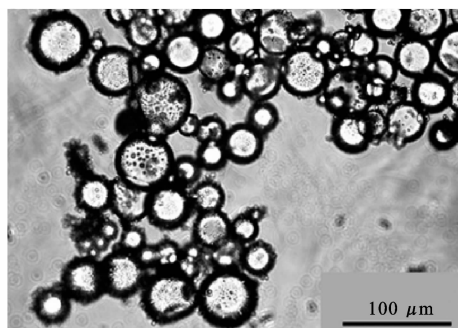
Fig. 2 Specimen of asphalt mixture containing microcapsules<sup>[19]</sup>

改善后的微胶囊能够封装更多的再生剂,破裂后再生剂能够及时从微胶囊中流出并修复微裂缝,但是微胶囊对沥青混合料路用性能的不利影响并没有明显改善,而且微胶囊外部的硬质外壳破坏较多,这种微胶囊依然有待进一步的优化。

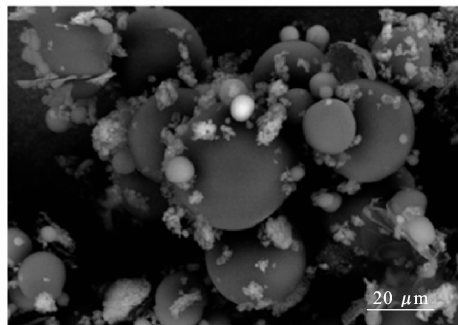
### 1.2.2 路用微米级自修复微胶囊

微米级自修复微胶囊粒径较小,一般作用于沥青胶浆中。研究表明,沥青路面骨料颗粒之间的沥青砂浆膜厚度约为50  $\mu\text{m}$ ,因此,为了避免在沥青路面混合和压实过程中被挤压或粉碎,这种微胶囊的粒径应小于50  $\mu\text{m}$ <sup>[20]</sup>。

开发微米级自修复微胶囊最具有代表性的是Su等在2012年采用两步凝聚法(TSC)制备了以甲醇、三聚氰胺、甲醛(MMF)为外壳的微胶囊,见下页图3<sup>[21]</sup>。该微胶囊的粒径为5.0~23.5  $\mu\text{m}$ ,分解温



(a) 微胶囊的光学形貌



(b) 微胶囊的环境扫描电镜

图3 MMF微胶囊和微胶囊/沥青复合材料的形貌表征<sup>[22]</sup>Fig. 3 Morphologies of MMF microcapsules and microcapsules/bitumen composite<sup>[22]</sup>

度大于沥青熔化温度(180℃)。微胶囊的外壳厚度可以通过核/壳比(芯和壳材料的质量比)调节来控制,微胶囊的粒径也可以通过改变预聚物和乳液搅拌速率来实现。

此外,Su等发现废弃食用油可以作为有效再生剂封装在微胶囊中,核/壳比为1:3的胶囊壳强度为1.0~1.52 GPa,且具有良好的热稳定性,可以在苛刻的沥青生产过程中存活<sup>[23]</sup>。这项研究表明微胶囊化的废弃食用油再生剂可以成功地渗透并使沥青材料自修复,这是一个环保又经济的方法,但是其也存在如下问题:废弃食用油可能造成的污染问题;废弃食用油复杂的来源、品质和成分都为其自修复性能带来了诸多不确定因素。

Sun等在2015年采用原位聚合法制备了三聚氰胺甲醛树脂(MF)微胶囊,微胶囊的粒径为2~3 μm,这与制备过程中的搅拌速率、核/壳比高度相关,研究发现,胶囊具有足够的热稳定性,能够在实际热环境中使用,采用激光捕获显微解剖(LMD)测试发现微胶囊密封泄漏快,55%的再生剂从破碎的微胶囊中流出只需要10 s,试验证实了微胶囊具有改善沥青愈合行为的能力<sup>[24]</sup>。

Li等通过原位聚合法利用固化剂和三聚氰胺甲醛树脂制备了微胶囊的核/壳结构,研究发现:微

胶囊制备过程中增加更多的预聚物可以使外壳厚度和密度增加;微裂缝可以使胶囊破裂,并导致再生剂的释放,使损伤部位自行修复<sup>[25]</sup>。

肖艺成在2014年开发了脲醛树脂微胶囊,这种胶囊采用原位聚合法制备而成,包覆率为84.94%(质量分数),囊芯含量为82.46%(质量分数,下同),平均粒径为21.14 μm,主要集中在5~35 μm之间,微胶囊的掺量对沥青的针入度和软化点没有明显的影响,但会直接影响沥青的低温性能和抗拉能力,因此控制微胶囊的掺量十分关键<sup>[26]</sup>。

这种微米级微胶囊粒径小,主要存在于沥青黏结剂当中,不影响沥青混合料的基本骨架结构,对沥青混合料的机械性能影响较小,但是微米级微胶囊颗粒较小,相互之间存在静电作用而趋于吸引、聚集。聚集在一起的微胶囊团将占据较大空间,会导致微胶囊和沥青间界面的分离,并可能导致微裂缝或其他结构缺陷,使沥青路面机械性能变差、路面过早的出现破坏。

### 1.3 路用微胶囊的评价方法

微胶囊自修复技术在诸多土木工程材料中已得到良好应用,将该技术引入到沥青材料研究中需要重点关注微胶囊的粒径、耐热性和力学性能。

#### 1.3.1 微胶囊的形貌表征

Garcia等分别采用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和X射线计算机断层扫描(CT)3种不同的成像技术进行微胶囊的形貌表征,光学显微镜用以确定胶囊的粒径,结果表明:胶囊的平均直径为1.60~6.80 mm;扫描电子显微镜用以分析胶囊的内部结构;X射线计算机断层扫描用以分析胶囊的粒径和壁厚,其研究指出,粒径3.64 mm的多孔砂微胶囊的壁材厚度约为320 μm,壁材包括2层,外层致密,厚度约为80 μm,内层约为240 μm<sup>[18]</sup>。

Su等应用荧光显微镜和SEM观察发现:MMF微胶囊的平均粒径为5~23.5 μm,壁材厚度为2.78~3.27 μm;干燥后的微胶囊保持规则的球状,壁材致密,没有空隙和裂缝;微小颗粒具有静电吸引力,平均粒径小于10 μm的微胶囊有聚集趋势<sup>[20-21]</sup>。

#### 1.3.2 微胶囊的力学性能

胶囊的粒径不同,其力学性能相差很大。Micaelo等采用单轴压缩试验测量各胶囊的机械强度,发现胶囊的强度受到胶囊粒径的影响较大,平均粒径为4.6、5.7、6.8 mm的胶囊在20℃时的平均

抗压强度分别为 37、18、15 N,在 130 ℃时的平均抗压强度分别为 12.0、8.4、6.1 N<sup>[19]</sup>。

Su 等通过纳米压痕技术测试自修复 MMF 微胶囊的硬度和弹性模量,试验发现:自修复 MMF 微胶囊的壁材是具有弹塑性变形的聚合物,粒径和壁材厚度是微胶囊力学性能的 2 个主要影响因素,较大的微胶囊具有较高的弹性模量;芯/壁比为 2/1 的微胶囊的弹性模量为 1.15~1.75 GPa,芯/壁比为 1/3 的微胶囊的弹性模量为 1.9~2.7 GPa,较小的芯/壁比可以使微胶囊拥有更厚的外壳,进而拥有更高刚度<sup>[21]</sup>。

### 1.3.3 微胶囊的耐热性

热重分析法(TGA)是一种评价微胶囊热稳定性的重要方法。Garcia 等采用 TGA 测量微胶囊在 60 ℃、100 ℃、140 ℃、200 ℃环境中加热 2 h 的质量损失,结果表明:温度低于 140 ℃时,微胶囊质量能够保持稳定;在拌和压实温度(140 ℃)时质量损失率仅为 3.72%,微胶囊能够满足实际应用过程中的温度条件;但微胶囊在 220 ℃下会发生降解,质量损失严重<sup>[18]</sup>。Su 等采用 TGA 分析发现:MMF 微胶囊在 337 ℃~469 ℃时会出现明显的质量损失,该温度下再生剂产生了蒸发;此外,其将微胶囊与 160 ℃、180 ℃、200 ℃的熔融沥青混合 30 min,并通过光学显微镜观察微胶囊的形状,结果发现微胶囊仍然保持完整形状,没有裂缝和热分解,MMF 微胶囊可以抵抗沥青混合料拌和施工中的热效应<sup>[21]</sup>。

### 1.4 路用微胶囊沥青混合料的自修复效果评价

尽管诸多研究已经证明了通过引入自愈技术来改善路面性能具有可观的潜在价值,但是微胶囊自修复技术依然没有被业界普遍接受。其中最大障碍之一是尚未有合适的标准测试方法来评估沥青混合料的自修复性能。

Micaelo 等以沥青混合料试件经历初始加载、卸载和重新加载三阶段来模拟沥青路面破坏-自修复-破坏的过程,通过测试沥青混合料试件的空隙率和利用 CT 扫描获取试件的裂缝发展及自修复情况来表征微胶囊在沥青混合料中的自修复性能,研究发现:内掺微胶囊的试件在间歇期后的变形率较高,胶囊发生了破裂,释放出的再生剂软化了沥青混合料;试件自修复后裂缝粒径变小,试件空隙率显著减小,且自修复作用主要发生在前 4 d;通过 CT 扫描发现沥青混合料在 20 ℃的环境中间歇 4 d 后,微胶囊周围的区域部分愈合,而没有微胶囊的区域没有愈合,裂缝宽度在最宽处减少了约 60 μm<sup>[19]</sup>。上述

研究成果证明微胶囊能诱导沥青中的裂缝自修复,还通过对比掺加微胶囊和未掺加微胶囊沥青混合料的间接拉伸强度,间接拉伸刚度模量和间接拉伸疲劳等性能来证明混合料的自修复行为,但是这些方法无法有效地量化评价沥青混合料的自修复性能。这些缺陷很大程度上限制了该方法的推广应用。

Su 等采用一种弹性基座上的梁弯曲试验(BOEF)分析沥青/微胶囊材料的自修复性能,并采用相机辅助观测裂缝的扩展情况,该方法将带有预切槽的沥青梁粘贴在低弹性模量的橡胶基座上,采用对称单调荷载循环进行加载-卸载-修复-重新加载的过程,橡胶基座可以吸收大量变形,消除试件的永久变形,并在卸载期间使裂缝闭合,这样对沥青自修复有利,并通过荧光显微镜形态分析发现:微裂缝成功扩展刺穿胶囊外壳,再生剂从微胶囊泄漏出来,并流入微裂缝,一段时间后,再生剂在裂缝毛细作用下充满整个微裂缝;再生剂和沥青之间存在梯度扩散层,在愈合时间足够长或温度足够高时,沥青试件可以恢复到其初始负载值<sup>[27]</sup>。这种方法可以证明微胶囊/沥青复合材料发生了自愈行为,但无法有效排除沥青材料自身具有的自愈特性的干扰,且测试时必须在低温下进行以避免试件发生变形,制约了沥青材料在不同温度条件下的自愈特性研究。

Sun 等利用动态剪切流变仪(DSR)测试微胶囊/沥青复合材料的疲劳寿命恢复以表征该材料的自修复特性,研究发现,沥青材料加入微胶囊后疲劳寿命显著延长,部分微胶囊/沥青复合材料的疲劳寿命延长约 20%<sup>[24]</sup>。肖艺成通过自愈 DSR 试验研究基质沥青与不同掺量微胶囊沥青的自修复能力,通过对各组沥青进行疲劳-愈合-再疲劳测试发现:微胶囊掺量(质量分数,下同)为 0.1%的沥青样品抗疲劳能力最强,随着微胶囊掺量的增大,沥青疲劳寿命逐渐减小、自修复能力逐渐增强,掺量为 0.5%的沥青样品自修复能力最强;其还采用完整试样和断裂愈合后的试样分别进行延度试验,将二者延度的比值定义为沥青的自修复能力,研究指出,微胶囊掺量为 0.3%时,沥青的自修复能力有明显提升,且沥青性能不会大幅降低<sup>[26]</sup>。通过这种方法可以量化评价沥青材料的自修复性能,但其缺陷也十分明显,仅局限于评价微胶囊/沥青复合材料的自修复性能,无法评价沥青混合料的自修复特性。

此外,国内外研究还采用间接拉伸疲劳试验<sup>[28]</sup>、中点加载小梁疲劳试验<sup>[29]</sup>和四点弯曲疲劳试验<sup>[30]</sup>等方法来评价沥青混合料的自修复特性。间接拉伸疲

劳试验方法简单,但是数据离散性较大,不能较好模拟试件的实际受力状态;中点加载小梁疲劳试验较适用于模量较大的沥青混合料试件和水泥试件;四点弯曲疲劳试验以控制应变为基础,可有效模拟试件底层应变的变化情况。黄明等通过四点弯曲试验模拟了试件疲劳(破坏)-间歇(自修复)-疲劳(破坏)的过程,并采用初始劲度模量比和疲劳寿命比 2 个量化指标来评价沥青混合料的自修复特性<sup>[31]</sup>。根据已有的研究来看,笔者认为四点弯曲疲劳试验是当前较优的沥青混合料自修复性能评价方法。

表 1 不同微胶囊制备方法的比较

Tab. 1 Comparisons of different preparation methods of microcapsules

微胶囊名称	制备方法	再生剂	壁材	芯壁比	粒径范围	胶囊的性能
多孔砂胶囊 <sup>[17]</sup>		葵花籽油	环氧树脂 + 细砂	3.64 mm 胶囊, 0.32/3.32 (尺寸比)	0.6~5.6 mm	140 ℃时油的质量几乎没有损失,粒径为 2.23、3.12、3.64、5.72、7.01 mm 的胶囊平均极限承载力依次是 10.11、27.46、38.29、53.77、66.34 N。
海藻酸钙胶囊 <sup>[19]</sup>	锐孔凝固浴法	葵花籽油	海藻酸钙	1/20、3/80 (质量比)	平均粒径 6.8 mm	20 ℃和 130 ℃时油水比 1/1 与 1/2 的胶囊极限承载力分别是 38、18、12.0、8.4 N。
海藻酸钙胶囊 + 外壳 <sup>[19]</sup>	锐孔凝固浴法	葵花籽油	海藻酸钙 + (环氧树脂 + 细砂)		平均粒径 4.6 mm	20 ℃、130 ℃时油水比 1/2 的胶囊极限承载力是 16、6.1 N,胶囊在沥青生产温度范围内质量损失率仅为 4%。
MMF 胶囊 <sup>[21]</sup>	两步凝聚法	芳香油/废弃食用油)	甲醇-三聚氰胺-甲醛(MMF)	2/1、1/1、1/2、1/3(质量比)	5~23.5 μm	温度升高到 160 ℃和 180 ℃,微胶囊仍保持整体形状而没有裂缝和热分解,芯壁比为 2/1、1/3 的微胶囊的弹性模量分别为 1.15~1.75、1.9~2.7 GPa。
MF 微胶囊 <sup>[32]</sup>	原位聚合法		三聚氰胺-甲醛(MF)	1/1、1/2、1/3 (质量比)	平均粒径 22.5 μm	核壳比为 1/3、1/1 的微胶囊弹性模量为 1.90~2.71、2.25~1.64 GPa。
MF 微胶囊 <sup>[24]</sup>	原位聚合法	轻油	三聚氰胺-甲醛(MF)	2/1、1/1、1/2 (尺寸比)	2~3 μm	胶囊在 170 ℃时质量突然下降,温度达到 190 ℃时有 20%的微胶囊热降解。
脲醛树脂微胶囊 <sup>[26]</sup>	原位聚合法	再生剂 A (自制)	脲醛树脂	1.2/1(质量比)	平均粒径 21.14 μm	微胶囊表面形貌致密,略粗糙,包覆良好,囊芯质量含量为 72.46%,微胶囊的包覆率为 84.94%。

2.1 微胶囊再生剂的选择

微胶囊的芯材应具有足够的热稳定性,以适应沥青混合料生产施工过程中的高温环境。其次,囊芯材料应该具有较好的流动性和渗透性,使其在胶囊破裂后能够迅速流出并填充微裂缝,让微裂缝及时愈合。因此,胶囊芯材的选择十分重要。

微胶囊的内芯材料一般选择能较容易在裂缝断面间扩散的液态再生剂<sup>[33]</sup>,其毛细现象和渗透行为决定了微胶囊自修复效率<sup>[34-35]</sup>。同时,囊芯材料的特性也会影响微胶囊的基本结构。Garcia 等在相同条件下采用同一种方法测试了 4 种封装有不同再生剂的微胶囊,发现外壳的厚度与再生剂的黏度成反

2 封装再生剂微胶囊的设计方法

微胶囊的设计原则取决于其所处的工作环境。因此,胶囊设计过程中,不但要考虑其制备工艺(表 1),还要同时考虑到外壳与芯材两方面:首先要保证芯材不与外壳材料发生化学反应,其次外壳材料要能够很好地裹覆芯材(要求外壳物质的表面张力比芯材物质的表面张力小);还需要考虑微胶囊的形状对沥青混合料性能的影响以及其在使用过程中的稳定性、渗透性和黏结性等。

比,低黏性再生剂微胶囊的抗压性较高;微胶囊内油量与再生剂黏度成正比<sup>[36]</sup>。因此,应该选择黏度较大的再生剂使微胶囊内再生剂体积最大化。Shirzad 等采用原位聚合法合成了外壳为聚氨酯和脲甲醛的双壁微胶囊,并通过对比葵花籽油和再生剂 Pennz Suppress 两种芯材材料的沥青材料,选择合适的再生剂,并通过 SEM 评估制备参数对微胶囊粒径和形态的影响。试验结果表明,与再生剂 Pennz Suppress 相比,葵花籽油更能有效还原老化沥青混合料,并对高温和低温等级沥青均有积极的影响<sup>[37]</sup>。

再生剂需要在微裂缝产生时迅速流出,及时发

挥其自修复效果,因此需要选择扩散能力较高的再生剂。依据国内外的研究成果,再生剂分子(团)的分子量、形状和极性均对其扩散速度影响较大。为了便于扩散,建议在微胶囊制备过程中选择分子量较小、近似球形结构以及分子极性较小的再生剂<sup>[38-40]</sup>。

## 2.2 微胶囊壁材的研发

微胶囊在沥青混合料拌和、施工碾压的作用下需要保持完好,而在道路运营过程中出现微裂缝时及时发生破裂,这就要求微胶囊需要特殊的囊壁材料。

White 等用 Eshelby-Mura 本征应变法建立了基体材料裂缝与微胶囊相互作用模型,模型的预测结果表明:微胶囊与基体材料的刚度比影响裂缝尖端向微胶囊蔓延过程中的扩展路径,微胶囊比基体材料弹性模量高时,其产生的应力场使裂缝远离微胶囊;由理想壳壁材料构成的微胶囊产生的应力场将促进其破裂,有利于成功地释放存储的再生剂<sup>[41]</sup>。

此外,大部分微胶囊内芯是呈液体状的再生剂,决定微胶囊力学性能的一个重要因素是其外壳厚度。Su 等通过制备不同粒径和壳/芯比的 MF 微胶囊(图4),并用纳米压痕技术测试其机械性能,发现微胶囊的机械性能取决于其粒径以及外壳的厚度和微观结构,较厚外壳微胶囊的刚度和强度较大<sup>[32]</sup>。

较厚的外壳虽能够增强微胶囊的机械性能,但微裂缝可能无法打开微胶囊,阻碍了再生剂的释放;同时,外壳太薄会使微胶囊脆弱,无法抵御混合料生产施工时的受力而过早失效。因此,必须控制外壳厚度以确保微胶囊在合适的时机破裂并发挥作用。另外,要确保裂缝被成功修复,胶囊需要封装足够的再生剂,其壳壁更大更薄。因此,目前芯壳研发没有统一的标准,应综合考虑各项因素,以获得较好性能。

## 2.3 微胶囊的形状及粒径设计

为了保证微胶囊在微裂缝产生时能够及时破裂,又不显著降低沥青混合料性能,微胶囊形状及粒径设计就显得格外关键。

部分学者认为微胶囊应该保持球形,这样有利于其在沥青混合料中均匀分布,针对沿不同方向扩展的微裂缝都能发挥自修复功能<sup>[42-45]</sup>。Mookhoek 等提出了不同的观点:球形胶囊在几何结构上是各向同性的,且在基体材料中随机分布,裂缝在传播过程中击中球形胶囊的概率很低;因此,球形胶囊的损

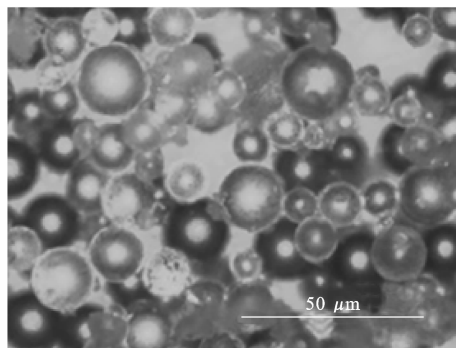


图4 光学显微镜下 MF 微胶囊的微观形态<sup>[32]</sup>

Fig. 4 Optical microscope morphology of MF-shell microcapsules<sup>[32]</sup>

伤修复效率低且封装囊芯材料较少;当微胶囊从各向同性的球形结构改成各向异性的椭圆形或棒状等结构时,微胶囊破裂后,其破裂面的再生剂释放量增加;内掺各向异性微胶囊的基体材料是各向同性的,而微胶囊内部的囊芯材料在基体材料中呈离散化分布,其有利于复杂开裂情况下的自修复行为<sup>[46]</sup>。

粒径是影响微胶囊机械性能的重要因素之一,部分学者认为胶囊的粒径应该为微米级甚至纳米级,这样可以避免微胶囊受混合料的挤压作用发生破裂失去作用,且最大程度的减小微胶囊对沥青混合料力学性能的干扰<sup>[21,47-48]</sup>。Garcia 等设计的微胶囊的粒径 1.60 mm,其目的在于利用微胶囊来取代沥青混合料中的部分砂粒,试验表明该微胶囊在沥青混合料内部大部分完好无损<sup>[36]</sup>。

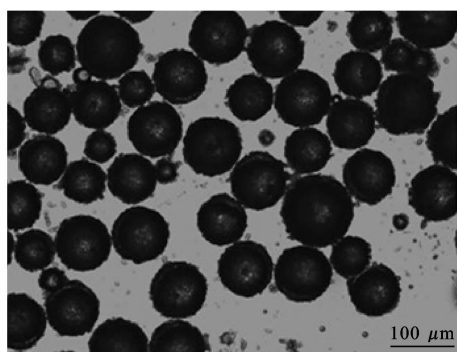
综上所述,微胶囊的整体设计是封装再生剂自修复技术的核心,需要综合考虑多方面的因素。囊芯材料的选择决定了微裂缝的自修复效果,建议料选择分子量较小、近似球形结构且分子极性较小的耐高温液态再生剂;微胶囊的囊壁厚度是决定微胶囊力学性能的重要因素,应该根据囊壁材料确定并经试验论证;微胶囊的粒径和形状是决定微胶囊/沥青复合材料机械性能的重要因素,微胶囊的形状多样,粒径减小可减少其对沥青混合料力学性能的影响。

## 3 应用案例

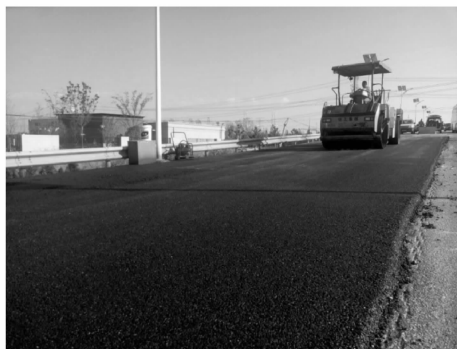
近期,沥青混合料自修复技术的全球首批室外研究应用在中国开展,引起了国内外道路工作者的高度关注。

2016 年 11 月,孙大权等研发的沥青微胶囊自修复技术在上海奉海公路成功应用,其微胶囊内含再生剂、粒径为 50~100 μm(下页图5)<sup>[49]</sup>。此次应用是封装再生剂微胶囊自修复技术的一次重大实





(a) 路用微胶囊



(b) 试验路段

图5 应用于上海奉海公路的微胶囊自修复<sup>[49]</sup>Fig. 5 Self-healing microcapsules applied to Fenghai Highway in Shanghai<sup>[49]</sup>

践,道路的使用寿命和微胶囊对沥青路面路用性能的影响还需持续观察。

2017年1月5日,苏峻峰等主导的再生剂微胶囊的长寿命自修复道路试验段(天津经济技术开发区和河北省邯郸市)通过了为期2年实际应用验证<sup>[50]</sup>,其制备的再生剂微胶囊产品的平均粒径为 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ ,密度为 $0.2\sim 0.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ ;并采集了路面的形态图像、路面的裂缝情况、脱粒情况、当月的平均气温、平均降水、平均车辆通过量等数据,测定路面取样沥青的老化程度,观察其微胶囊的形态等参数,发现微胶囊产品与沥青混合时,微胶囊的体积比在 $0.05\sim 0.1$ 时的效果较好;添加沥青微胶囊自修复产品的沥青路面老化寿命可延长 $60\%\sim 70\%$ 。

此后,Su等从试验路段中直接采集沥青混合料及沥青样品,观察沥青混合料中微胶囊的形态、完整性、分布、热稳定性、界面黏合和触发断裂情况,采用荧光显微镜分析胶囊在沥青材料中的自修复过程,并用X射线计算机层析成像技术观察沥青材料的内部结构以及胶囊在沥青中的分布情况,试验结果表明:微胶囊能在高温和强烈搅拌的沥青中保持完好;使用循环加热冷却过程来模拟自然环境中的温度变化,发现微胶囊在极端温度变化后仍然保持稳

定状态,没有出现沥青界面剥离;微胶囊被沥青黏合剂中的微裂缝刺穿,并且在毛细作用下有再生剂流出<sup>[51]</sup>。

这些试验段的研究初步验证了采用再生剂微胶囊来延长沥青路面使用寿命的可行性,为再生剂微胶囊应用奠定了基础。

## 4 结 语

(1)封装再生剂微胶囊自修复技术能够提高沥青混合料的自愈合性能。该技术的研究重点在突出自修复微胶囊的研发及性能表征的同时,还应该重视微胶囊对沥青黏结能力、沥青混合料的基本结构和路用性能的影响。

(2)封装再生剂微胶囊自修复技术的研究主要通过比较疲劳损伤试件间歇期前后的力学性能来表征沥青材料的自修复性能,但目前尚缺乏直观评价沥青材料微胶囊自修复能力的确切评价方法。

(3)对于微胶囊自修复的设计主要有以下3个方面结论:①囊壁材料是决定微胶囊力学性能的重要因素,囊壁材料应该具有高温稳定性好,并且在高温下应该具备较高力学性能,囊壁厚度研究尚未形成共识,需要分析确定并且经试验论证;②囊芯再生剂应该选择耐高温、高渗透能力的液态再生剂,再生剂分子量应该较小、近似球形结构并且分子极性较小;③微胶囊的形状多样,当前研究的微胶囊粒径包括毫米级和微米级,毫米级微胶囊含有更多的再生剂可以修复较大裂缝,微米级胶囊能修补微裂缝且可降低其对沥青混合料机械性能的影响。

(4)微胶囊自修复技术在沥青混合料生产、施工碾压、行车荷载等作用各阶段存在的状态尚未得到系统的研究,在何种力学条件下能够触发其自修复效应尚未完全明确,建议采用数值模拟的方法进一步探讨微胶囊在沥青混合料中的多维受力状况。

(5)当前设计的微胶囊在沥青道路中只能对路面开裂起到一次修复作用,不能多次愈合,不利于其自修复作用持久发挥。微胶囊修复应在道路整个预养护周期内均有效,因此建议对微胶囊的耐久性、多次缓释技术展开进一步的研究。

(6)建议在沥青路面中研发复合自修复路面养护技术(电磁感应自修复,微波自修复等),使被胶囊修复过的位置发生裂缝后能够再次进行不同方法的自修复,实现路面预养护阶段不同时间节点的按需修复,从而延长沥青路面的大中修时间。



## 参考文献:

## References:

- [1] 苏峻峰,任 丽,王立新.微胶囊技术及其最新研究进展[J].材料导报,2003(增1):141-144.  
SU Jun-feng,REN Li,WANG Li-xin. Technology and recent progress of microencapsulation[J]. Materials Review,2003(S1):141-144.
- [2] PASCU O, GARCIA-VALLS R, GIAMBERINI M. Interfacial polymerization of an epoxy resin and carboxylic acids for the synthesis of microcapsules[J]. Polymer International,2010,57(8):995-1006.
- [3] KESSLER M R, SOTTOS N R, WHITE S R. Self-healing structural composite materials[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2003, 34 (8):743-753.
- [4] WU D Y, MEURE S, SOLOMON D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments [J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33 (5): 479-522.
- [5] BROWN E N, WHITE S R, SOTTOS N R. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39 (5):1703-1710.
- [6] JUNG D, HEGEMAN A, SOTTOS N, et al. Self-healing composites using embedded microspheres[J]. American Society of Mechanical Engineers, Materials Division (Publication) MD,2001,80(11):265-275.
- [7] KELLER M W, SOTTOS N R. Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer[J]. Experimental Mechanics,2006,46(6):725-733.
- [8] MCLLOY D A, BLAISZIK B J, CARUSO M M, et al. Microencapsulation of a reactive liquid-phase amine for self-healing epoxy composites[J]. Macromolecules,2010,43(4):1855-1859.
- [9] GARCIA A, SCHLANGEN E, VAN DE VEN M. Two ways of closing cracks on asphalt concrete pavements: Microcapsules and induction heating[J]. Key Engineering Materials,2010,417:573-576.
- [10] BAZIN P, SAUNIER J B. Deformability, fatigue and healing properties of asphalt mixes[C]//TRB. International Conference on Structural Design Asphalt Pavements. Washington DC:TRB,1967:553-569.
- [11] PHILLIPS M C. Multi-step models for fatigue and healing, and binder properties involved in healing[R]. Luxembourg: Eurobitume Workshop on Performance Related Properties for Bituminous Binders,1998.
- [12] LITTLE D N, BHASIN A. Exploring mechanism of healing in asphalt mixtures and quantifying its impact [C]//VAN DER ZWAAG S. Self Healing Materials. New York:Springer,2007:205-218.
- [13] TABAKOVIC A, POST W, CANTERO D, et al. The reinforcement and healing of asphalt mastic mixtures by rejuvenator encapsulation in alginate compartmented fibres[J]. Smart Material Structures,2016,25(8):084003.
- [14] AGZENAI Y, POZUELO J, SANZ J, et al. Advanced self-healing asphalt composites in the pavement performance field: Mechanisms at the nano level and new repairing methodologies[J]. Recent Patents on Nanotechnology,2015,9(1):43-50.
- [15] KIM Y R, LITTLE D N, LYTTON R L. Fatigue and healing characterization of asphalt mixtures[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2003, 15 (1): 75-83.
- [16] GARCIA A, AUSTIN C J, JELFS J. Mechanical properties of asphalt mixture containing sunflower oil capsules[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 118:124-132.
- [17] GARCIA A, SCHLANGEN E, VAN DE VEN M, et al. Preparation of capsules containing rejuvenators for their use in asphalt concrete[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,184(1/2/3):603-611.
- [18] GARCIA A, JELFS J, AUSTIN C J. Internal asphalt mixture rejuvenation using capsules[J]. Construction and Building Materials,2015,101:309-316.
- [19] MICHAEL R, AL-MANSOORI T, GARCIA A. Study of the mechanical properties and self-healing ability of asphalt mixture containing calcium-alginate capsules [J]. Construction and Building Materials,2016,123: 734-744.
- [20] SU J F, SCHLANGEN E. Synthesis and physico-chemical properties of high compact microcapsules containing rejuvenator applied in asphalt[J]. Chemical Engineering Journal,2012,198:289-300.
- [21] SU J F, SCHLANGEN E, QIU J. Design and construction of microcapsules containing rejuvenator for asphalt[J]. Powder Technology,2013,235:563-571.
- [22] SU Jun-feng, WANG Ying-yuan, YANG Peng, et al. Evaluating and modeling the internal diffusion behaviors of microencapsulated rejuvenator in aged bitumen by FTIR-ATR tests [J]. Materials, 2016, 9 (11): 932-947.
- [23] SU J F, QIU J, SCHLANGEN E, et al. Investigation the possibility of a new approach of using microcapsules containing waste cooking oil: In situ rejuvenation

- nation for aged bitumen[J]. Construction and Building Materials, 2015, 74: 83-92.
- [24] SUN Da-quan, HU Jin-long, ZHU Xing-yi. Size optimization and self-healing evaluation of microcapsules in asphalt binder[J]. Colloid and Polymer Science, 2015, 293(12): 3505-3516.
- [25] LI Rui, ZHOU Tian-shu, PEI Jian-zhong. Design, preparation and properties of microcapsules containing rejuvenator for asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2015, 99: 143-149.
- [26] 肖艺成. 路用自修复材料的制备及性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2014.  
XIAO Yi-cheng. The preparation and properties of self-healing materials of road[D]. Xi'an: Chang'an University, 2014.
- [27] SU J F, QIU J, SCHLANGEN E. Experimental investigation of self-healing behavior of bitumen/microcapsule composites by a modified beam on elastic foundation method[J]. Materials and Structures, 2015, 48(12): 4067-4076.
- [28] SEO Y, EL-HAGGAN O, KING M, et al. Air void models for the dynamic modulus, fatigue cracking, and rutting of asphalt concrete[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2007, 19(10): 874-883.
- [29] 黄卫东, 李本亮, 黄明. 沥青混合料自愈特性四点弯曲疲劳试验研究[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(4): 572-577.  
HUANG Wei-dong, LI Ben-liang, HUANG Ming. Evaluation of self-healing of asphalt mixture through four-point bending fatigue test[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(4): 572-577.
- [30] TABAKOVIC A, SCHUYFFEL L, KARAC A, et al. An evaluation of the efficiency of compartmented alginate fibres encapsulating a rejuvenator as an asphalt pavement healing system[J]. Applied Sciences, 2017, 7(7): 647-663.
- [31] 黄明, 汪翔, 黄卫东. 橡胶沥青混合料疲劳性能的自愈合影响因素分析[J]. 中国公路学报, 2013, 26(4): 16-22.  
HUANG Ming, WANG Xiang, HUANG Wei-dong. Analysis of influencing factors for self-healing of fatigue performance of asphalt rubber mixture[J]. China Journal of Highway and Transport, 2013, 26(4): 16-22.
- [32] SU Jun-feng, WANG Xin-yu, HUA Dong. Micromechanical properties of melamine-formaldehyde microcapsules by nano indentation; Effect of size and shell thickness[J]. Materials Letters, 2014, 89: 1-4.
- [33] SAMADZADEH M, BOURA S H, PEIKARI M, et al. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68(3): 159-164.
- [34] GARCIA A. Self-healing of open cracks in asphalt mastic[J]. Fuel, 2012, 93: 264-272.
- [35] SU J F, SCHLANGEN E, WANG Y Y. Investigation the self-healing mechanism of aged bitumen using microcapsules containing rejuvenator[J]. Construction and Building Materials, 2015, 85: 49-56.
- [36] GARCIA A, SCHLANGEN E, VAN DE VEN M. Properties of capsules containing rejuvenators for their use in asphalt concrete[J]. Fuel, 2011, 90(2): 583-591.
- [37] SHIRZAD S, HASSAN M M, AGUIRRE M A, et al. Evaluation of sunflower oil as a rejuvenator and its microencapsulation as a healing agent[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2016, 28(11): 04016116.
- [38] KARLSSON R, ISACSSON U. Laboratory studies of diffusion in bitumen using markers[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(13): 2835-2844.
- [39] 沈凡, 赵明宇, 卢吉, 等. 改性再生剂在老化沥青中的扩散规律研究[J]. 功能材料, 2014, 45(21): 21064-21067.  
SHEN Fan, ZHAO Ming-yu, LU Ji, et al. Diffusion of modifying rejuvenator on aged asphalt binder[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(21): 21064-21067.
- [40] 丁录玲, 黄晓明. 沥青再生剂扩散机理与扩散模拟试验研究[J]. 交通科技, 2009(5): 75-78.  
DING Lu-ling, HUANG Xiao-ming. Diffusion mechanism of asphalt rejuvenation agent and research on diffusion simulation test[J]. Transportation Science & Technology, 2009(5): 75-78.
- [41] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794-797.
- [42] MIHASHI H, NISHIWAKI T. Development of engineered self-healing and self-repairing concrete-state-of-the-art report[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2012, 10(5): 170-184.
- [43] PELLETIER M M, BROWN R, SHUKLA A, et al. Self-healing concrete with a microencapsulated healing agent[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40: 1-21.
- [44] YANG Zheng-xian, JOHN Hollar, HE Xiao-dong, et al. A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules[J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(4): 506-512.