

تولید و مشخصه‌یابی میکروکپسول‌های حاوی رزین اپوکسی ۸۲۸ جهت استفاده در پوشش‌های خودترمیم‌شونده

طاهره ابراهیمی صدرآبادی، سعیدرضا اله کرم*، ناصر توحیدی

پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۰/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۲/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۴/۲۱

چکیده در یک دهه گذشته تحقیقات گسترده‌ای در زمینه پوشش‌های خودترمیم‌شونده صورت گرفته است. در مقاله حاضر به تولید و مشخصه‌یابی میکروکپسول‌های حاوی رزین اپوکسی (به عنوان ماده ترمیم‌کننده) پرداخته شده است. ماده تشکیل‌دهنده پوسته میکروکپسول‌ها اوره-فرمالدهید است که با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا تولید شده است. این کپسول‌ها جهت استفاده در پوشش‌های خودترمیم‌شونده حاوی میکروکپسول ساخته شده‌اند. بررسی خواص مختلف میکروکپسول‌های تولیدی با استفاده از ابزارهای مختلفی نظیر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، آنالیز توزین حرارتی (TGA) و گرماسنجی افتراقی (DSC) صورت گرفت. نتایج به‌دست آمده حاکی از تولید موفقیت‌آمیز این میکروکپسول‌ها است. قطر میکروکپسول‌های تولیدی به طور متوسط ۱۰۰ میکرون است و دارای سطح خارجی مملو از نانوذرات اوره-فرمالدهید می‌باشد که به چسبندگی بیشتر این میکروکپسول‌ها به زمینه دلخواه کمک می‌نماید. میکروکپسول‌های تولیدی دارای پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب جهت کاربردهای مختلف در زمینه پوشش‌های خودترمیم‌شونده هستند.

کلمات کلیدی: میکروکپسول، اپوکسی، خودترمیم‌شونده، پوشش هوشمند.

Synthesis and Characterization of Microcapsules Containing Epoxy Resin (Epon 828) for Self-healing Coatings

Tahere Ebrahimi Sadrabadi, Saeid reza Allah karam*, Naser Towhidi

University of Tehran, College of Engineering, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran, Iran.

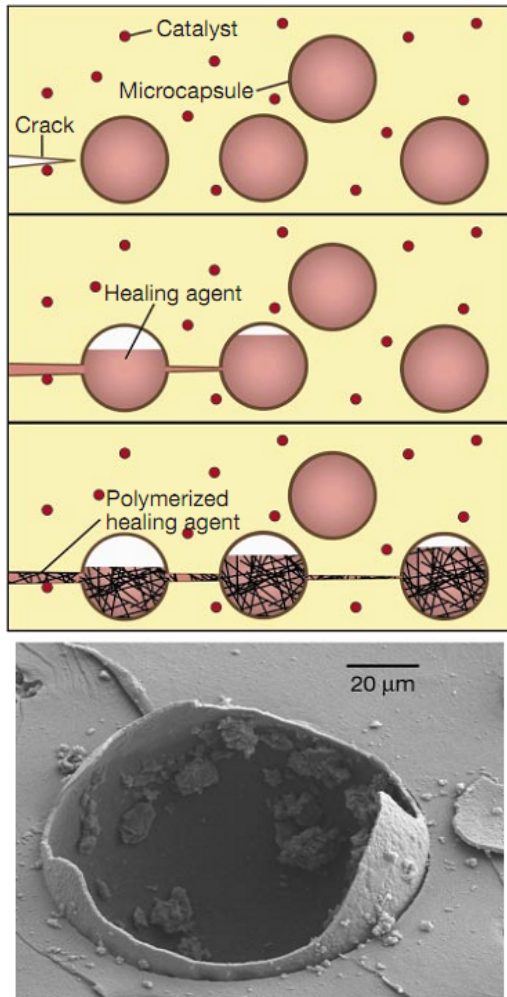
Abstract In the field of coatings, extensive laboratory research has been conducted in the last decade. In the present work, effectiveness of epoxy resin filled microcapsules was investigated for future using in healing of cracks generated in coatings. Microcapsules were prepared by in situ polymerization of urea-formaldehyde resin to form shell over epoxy resin droplets. The optimal process parameters for synthesizing the microcapsules were selected. The as-synthesized microcapsules were studied by various characterizations techniques, including scanning electron microscope (SEM), Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

The results indicate that microcapsules containing epoxy resins can be synthesized successfully. The average size is around 100 μm . The rough outer surface of microcapsule is composed of agglomerated urea-formaldehyde nanoparticles. The microcapsules basically exhibit good storage stability at room temperature, and they are chemically stable before the heating temperature is up to approximately 250 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords: Microcapsule, Epoxy, Self-healing, Smart coating.

۱- مقدمه

با یک زمینه پلیمری همگن را مورد آزمایش قرار دادند. برون و همکاران [۲۰] نشان دادند که اضافه کردن میکروکپسولها چقرمگی شکست ماده را تا ۱۲۷٪ افزایش می‌دهد. این مقدار، به اندازه و نسبت حجمی میکروکپسولها بستگی دارد. اثرات اندازه کپسولها بر کارایی پلیمرهای خودترمیم هم‌چنین توسط رول و همکاران [۲۱] مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه تحقیقات آزمایشگاهی نشان‌دهنده قابلیت بالای مواد خودترمیم با روش میکروکپسولها (در مقایسه با روش استفاده از الیاف توخالی) در مواد مرکب پلیمری می‌باشد. سازوکار عمل در مواد خودترمیم‌شونده بر پایه میکروکپسول در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. فرایند خودترمیمی با سیستم میکروکپسولها: (a) مراحل مختلف خودترمیمی با میکروکپسولها، (b) تصویر میکروکپسول پس از شکست [۲].

مطالعات صورت گرفته نشان می‌دهد که مونومرهای اپوکسی می‌توانند هم به عنوان زمینه و هم ماده‌ی تشکیل دهنده کپسول (محتوای کپسول و پوسته) موثر باشند. سازگاری بالای

به تقلید از سازوکار طبیعی ترمیمی بدن موجودات، واحدهای مصنوعی خودترمیمی، از مخازن و ماده ترمیم‌کننده تشکیل شده‌اند. این واحدها درون ماده زمینه قرار داده می‌شوند تا عمل خودترمیمی را به وجود آورند. زمانی که ترک ایجاد شده سازه این مخازن را دچار شکست می‌کند، ماده خود ترمیم‌کننده با استفاده از عمل موینگی به درون ترک رها می‌گردد. در ادامه، بین ماده ترمیم‌کننده و ماده زمینه واکنش شیمیایی انجام شده و موجب می‌گردد که صفحات ترک به یکدیگر چسبیده و شکل نوک ترک را تغییر دهد. در اثر این فرایند ترمیمی، پیشرفت ترک می‌تواند متوقف شود [۱].

توسعه مواد خودترمیم نیازمند همکاری دانشمندان علوم مختلفی هم‌چون پلیمر، مواد، مکانیک و شیمی است تا بتوانند ماده ترمیمی بهینه و مخازن مناسبی را برای هر کاربرد خاص پیدا کنند. توسعه مواد شیمیایی که قابلیت به وجود آمدن اتصالات شیمیایی جدید و ترمیم‌کنندگی ترک را داشته باشند و هم‌چنین پیدا کردن کاتالیست‌هایی که بتوانند سرعت ترمیم را افزایش دهند بر عهده پژوهشگران رشته‌های ذکر شده می‌باشد. مطالعات در این زمینه توسط محققین مختلف انجام گرفته است و نتایج رضایت‌بخشی نیز به دست آمده است [۱۳-۲].

دو سیستم مخازن ماده ترمیمی که در حال حاضر به‌طور وسیع مورد تحقیق و توسعه قرار گرفته‌اند شامل الیاف توخالی و میکروکپسولها می‌باشد. به دلیل اهمیتی که این دو سیستم دارند تحقیقات زیادی بر روی آنها انجام گرفته و از سوی مراکز مهم و استراتژیکی نظیر مرکز تحقیقات و پژوهش نیروی هوایی ارتش آمریکا (AFOSR) (کسلر و وایت [۱۴]، کسلر و همکاران [۱۵]، کسلر و همکاران [۱۶] و [۱۷])، هم‌چنین آژانس هوایی اروپا (ESA) (ترسک و همکاران [۱۸]) حمایت مالی شده‌اند. علی‌رغم تحقیقات انجام شده در گذشته، در حال حاضر نیز مسایل و محدودیت‌های زیادی در زمینه مخازن دربرگیرنده ماده ترمیمی وجود دارد که باید مورد بررسی قرار گرفته و راه‌حل مناسب ارایه گردد.

روش میکروکپسول اولین بار توسط کسلر و وایت [۱۴] در مواد مرکب مورد استفاده قرار گرفت. برون و همکاران [۱۹] مفهوم مواد خودترمیم با استفاده از روش میکروکپسول

میکروکپسول‌ها تا رسیدن به دمای اتاق خنک شدند. سپس، با آب دی‌یونیزه و استون شسته شده و بعد از فیلتراسیون به مدت ۲۴ ساعت در معرض هوا خشک شدند.

۲-۲-۲ مشخصه‌یابی میکروکپسول‌های تولید شده

۱-۲-۲-۲ ارزیابی با میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت بررسی اندازه و مورفولوژی میکروکپسول‌ها از تصاویر SEM^۱ دستگاه SEM مدل MIRA3 TESCAN استفاده شد. نمونه‌ها به دلیل عایق بودن، پیش از تصویرگیری توسط طلا پوشش داده شدند.

۲-۲-۲-۲ طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

به منظور شناسایی ترکیبات سنتز شده و گروه‌های عاملی مورد نظر در ساختارهای حاصل، از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز با روش قرص KBr استفاده گردید. دستگاه مورد استفاده، طیف مادون قرمز فوریه مدل PerkinElmer است. محدوده طول موج انتخاب شده $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ است.

۳-۲-۲-۲ محاسبه محتوای هسته و بازده کپسول سازی

مقدار رزین اپوکسی کپسوله شده در میکروکپسول‌ها با روش استخراجی بر پایه قاعده انحلال انتخابی و با استفاده از حلال استون، محاسبه شد. در ابتدا، وزن دقیق میکروکپسول‌های سنتز شده (W_1) به دست آمد. سپس، میکروکپسول‌ها به دقت در هاون خرد شدند. در ادامه، میکروکپسول‌های خرد شده و مواد متصل به دیواره و دسته هاون جمع‌آوری و در معرض استون و تحت شرایط اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه، قرار گرفتند. در این مرحله مواد باقی‌مانده (مواد تشکیل دهنده پوسته کپسول‌ها) چندین بار شسته و در نهایت، در کوره خلاء به طور کامل خشک شد. وزن نهایی مواد باقی‌مانده اندازه‌گیری و به عنوان W_2 یادداشت شد. در انتها، درصد ماده تشکیل دهنده هسته میکروکپسول‌ها (رزین اپوکسی) از رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$\text{رابطه (۱)} \quad \% = \frac{(W_1 - W_2)}{W_1} \times 100$$

دهنده هسته میکروکپسول‌ها

ماده اپوکسی با زمینه اپوکسی مهمترین مزیت این سیستم‌ها است که باعث چسبندگی خوب فیلم تازه تشکیل شده با زمینه و در صورت استفاده از اپوکسی به عنوان عامل کپسول کردن، باعث چسبندگی خوب پوسته کپسول با زمینه می‌شود [۲۲]. در هر دو مورد، بهبود اثر ترمیم قابل انتظار است [۲۳]. با توجه به موارد مطرح شده سیستم‌های خودترمیم‌شونده برپایه میکروکپسول که از رزین اپوکسی به عنوان ماده ترمیم‌شونده استفاده شود، پتانسل خوبی جهت استفاده در پوشش‌های مقاوم به خوردگی دارد. از این‌رو، در این تحقیق به تولید میکروکپسول‌های حاوی رزین اپوکسی ۸۲۸ پرداخته شده و خواص آن مورد بررسی قرار گرفته است. می‌توان از این میکروکپسول‌ها در پوشش‌های هوشمند خودترمیم‌شونده آتی استفاده نمود.

۲- روش تحقیق

۱-۲-۲ تولید میکروکپسول‌های پلی اوره فرمالدهید حاوی

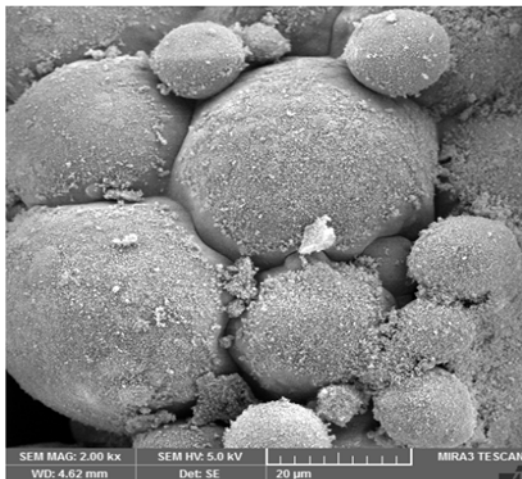
رزین اپوکسی

به‌طور کلی روند کپسوله کردن یک رزین در ابعاد میکرو بسیار فرایند پیچیده و زمان‌بری بوده و مستلزم انجام آزمون‌های متعدد در شرایط مختلف آزمایشگاهی است. انتخاب ماده مناسب جهت تشکیل هسته و پوسته میکروکپسول‌ها بسیار حائز اهمیت می‌باشد. میکروکپسول‌ها با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجای رزین اوره فرمالدهید جهت تشکیل پوسته کپسول بر روی قطرات رزین اپوکسی ساخته شدند. پنج گرم اوره، ۰/۵ گرم رزورسینول و ۰/۵ گرم آمونیوم کلراید در یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۲۰۰ میلی لیتر آب دی‌یونیزه مخلوط و در حضور هم‌زن مکانیکی حل شدند. بعد از حل شدن اوره، pH محلول با استفاده از محلول ۳/۵ درصد وزنی اسید هیدروکلریک در آب دی‌یونیزه شده در حدود عدد ۳/۵ ثابت نگه داشته شد. سپس، ۲۰ گرم رزین اپوکسی جهت تشکیل یک امولسیون اضافه گردید و جهت پایدار شدن به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. بعد از این مرحله، ۱۲/۶۷ گرم محلول آبی فرمالدهید اضافه گردید. امولسیون به مدت سه ساعت در دمای ۶۰ درجه و با سرعت هم‌زن ۵۰۰ دور بر دقیقه باقی ماند. سوسپانسیون به‌دست آمده از

¹ Secondary Electron

۲-۴-۲ آزمون‌های حرارتی

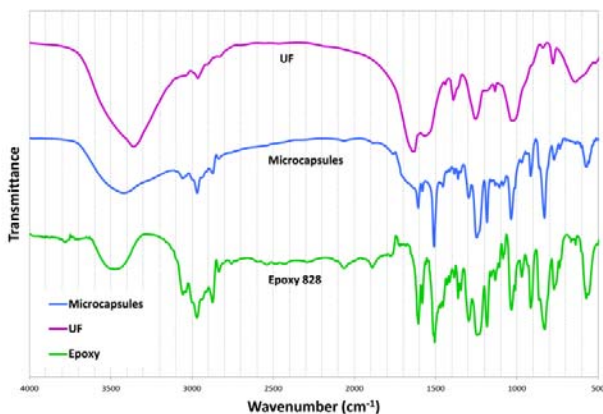
ذخیره‌سازی میکروکپسول‌ها و توزیع آن‌ها در زمینه پوشش، نکته‌ای مثبت به‌شمار می‌رود. همان‌طور که مشاهده می‌شود سطح خارجی میکروکپسول‌ها خشن و نامنظم می‌باشد و بعضی نانو ذرات کوچک به آن متصل شده است. این نانو ذرات آگلومره‌هایی از ماده تشکیل‌دهنده پوسته (پلی اوره-فرمالدهید) هستند. وجود این نانو ذرات موجب افزایش سطح خارجی میکروکپسول‌ها و در نتیجه، چسبندگی سطحی بیشتر آن‌ها می‌شود.



شکل ۲. شمای کلی میکروکپسول‌ها.

۲-۳ بررسی ترکیب شیمیایی میکروکپسول‌ها

طیف‌های FTIR مربوط به اپوکسی پخت‌نشده (اپون ۸۲۸)، میکروکپسول‌های حاوی اپوکسی (به عنوان ماده هسته)، و رزین اوره-فرمالدهید (ماده پوسته) در شکل ۳ جمع‌آوری شده‌اند. براساس این شکل می‌توان ملاحظه نمود که طیف مربوط به میکروکپسول‌ها، پیک‌های مشابهی از اپوکسی و اوره-فرمالدهید را در خود جای داده است.



شکل ۳. طیف مادون قرمز فوریه نمونه میکروکپسول‌ها، ماده تشکیل‌دهنده پوسته (اوره فرمالدهید) و ماده تشکیل‌دهنده هسته (رزین اپوکسی ۸۲۸).

تغییرات جرم نمونه برحسب تغییرات دما توسط دستگاه آنالیز توزین حرارتی اندازه‌گیری گردید. به منظور بررسی نحوه تخریب نمونه‌ها از دستگاه مدل PerkinElmer استفاده شد. حدود پنج میلی‌گرم پودر توسط دستگاه TGA، با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه از دمای محیط تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن با نرخ ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه حرارت داده شد. در نهایت، تغییرات جرم اندازه‌گیری و ثبت گردید.

جهت بررسی رفتار حرارتی میکروکپسول‌ها گرماسنج افتراقی مدل Perkins Elmer استفاده شد. این دستگاه با اعمال جریان گرمایی هرگونه اثری را که با تغییر آنتالپی همراه باشد شناسایی می‌نماید. در حقیقت، این کالری‌تر اختلاف جریان گرمایی بین مرجع و نمونه موردنظر با وزن حدود پنج میلی‌گرم را در دماهای یکسان برحسب دما ثبت می‌کند. در ابتدا، به منظور کالیبره کردن دستگاه، دمای ذوب ایندیم اندازه‌گیری شد. سپس، نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه از دمای محیط تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن با نرخ ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه حرارت داده شد.

۲-۵-۲ اندازه‌گیری مقاومت به حلال

در حالتی که میکروکپسول‌های حاوی مواد ترمیم‌کننده یکی از اجزای اصلی پوشش‌های پلیمری (که می‌توانند به روش استفاده از حلال ساخته شوند) هستند، مقاومت در برابر حلال در این میکروکپسول‌ها بسیار پارامتر مهمی است. از آن جا که استون یک حلال متداول در ساخت کامپوزیت‌های پلیمری با استفاده از روش تر است، می‌توان از این ماده برای بررسی مقاومت به حلال میکروکپسول‌ها استفاده نمود. به این منظور، میکروکپسول‌ها در زمان‌های مختلف (۲۴h، ۴۸h، یک هفته و دو هفته) در استون قرار داده شده و مورد بررسی‌های میکروسکوپی قرار گرفتند.

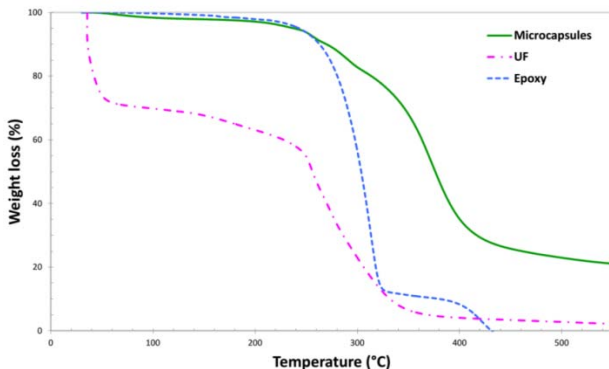
۳- نتایج و بحث

۳-۱-۱ بررسی مورفولوژی و اندازه میکروکپسول‌ها

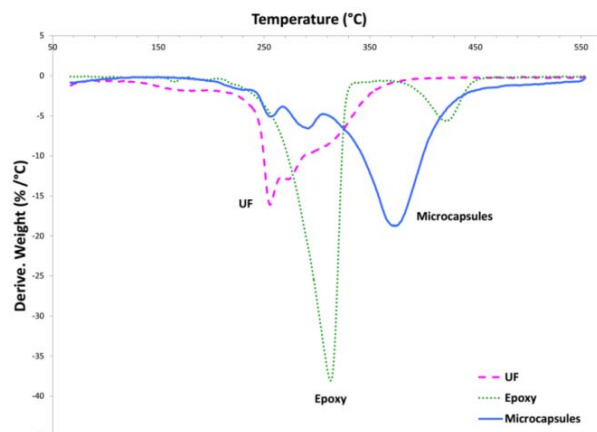
شکل ۲ یک نمای کلی از میکروکپسول‌های تولیدی را نمایش می‌دهد. تصاویر نشان می‌دهد که کپسول‌ها ظاهری کروی دارند (شکل ۲). شکل کروی آن‌ها برای بهبود خاصیت

سانتی‌گراد ظاهر شده است. این در شرایطی است که اپوکسی در دمای ۲۲۵ درجه شروع به تخریب می‌نماید و بیشینه سرعت تجزیه در آن، در دمای ۳۱۵ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد.

کاهش وزن میکروکپسول‌ها در محدوده دمایی ۲۲۵ تا ۴۴۵ درجه سانتی‌گراد رخ داده است. به‌طور کلی با افزایش دما، سه مرحله اصلی کاهش وزن برای میکروکپسول‌ها اتفاق می‌افتد. درجه حرارت مربوط به بیشینه تخریب در محدوده ۳۰۰ تا ۴۴۵ درجه سانتی‌گراد است و بیشترین سرعت تجزیه در دمای ۳۷۳ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمده است. این موارد در نتیجه تخریب حرارتی ماده پوسته میکروکپسول‌ها (رزین اوره فرمالدهید) و همچنین هسته میکروکپسول‌ها (اپوکسی) است. دلیل اصلی افت وزن میکروکپسول‌ها در دماهای مختلف، از بین رفتن فرمالدهید آزاد و نفوذ مواد هسته میکروکپسول‌ها از میان پوسته است [۲۴].



شکل ۴. آنالیز توزین حرارتی میکروکپسول‌ها و همچنین ماده تشکیل‌دهنده هسته و پوسته آن‌ها.



شکل ۵. مشتق نتایج آنالیز توزین حرارتی میکروکپسول‌ها و همچنین ماده تشکیل‌دهنده هسته و پوسته آن‌ها.

مطابق با شکل، در طیف مربوط به میکروکپسول‌ها و در محدوده $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب‌های قوی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده مدهای کشش AOH و NH رزین اوره فرمالدهید است. پیک‌های مورد توجه دیگر مرتبط با اوره-فرمالدهید مربوط به گروه‌های آمین هستند که در محدوده $1600-1630 \text{ cm}^{-1}$ و $1530-1600 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشند. به‌علاوه پیک‌های مرتبط با اپوکسی نظیر گروه‌های اپوکساید در 913 cm^{-1} و 831 cm^{-1} و همچنین پیک ارتعاشی کششی حلقه بنزن ظاهر شده در 1248 cm^{-1} و 1510 cm^{-1} نیز در طیف مربوط به میکروکپسول‌ها قابل شناسایی است [۲۴].

طیف‌های FTIR اوره فرمالدهید و رزین اپوکسی نیز با آنچه در مقالات گزارش شده است مطابق است. تمامی نتایج فوق حاکی از این است که رزین اپوکسی با موفقیت در میکروکپسول‌هایی با پوسته اوره-فرمالدهید محصور شده است.

۳-۳ تعیین محتوای میکروکپسول‌ها

تحت شرایط بهینه، درصد وزنی محتوای هسته که با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید ۸۶ درصد به‌دست آمد. جهت بررسی پایداری این ذخیره‌سازی با گذشت زمان، پس از گذشت ۱۰ ماه از تولید این میکروکپسول‌ها نیز دوباره از معادله ۱ استفاده گردید و درصد وزنی محتوای هسته به‌دست آمد. با توجه به نتایج حاصل گذشت این مدت زمان تغییر چشم‌گیری در این محتوا نداشته و کماکان اعداد بالای ۸۰ درصد به‌دست آمدند.

۳-۴ بررسی رفتار حرارتی میکروکپسول‌ها

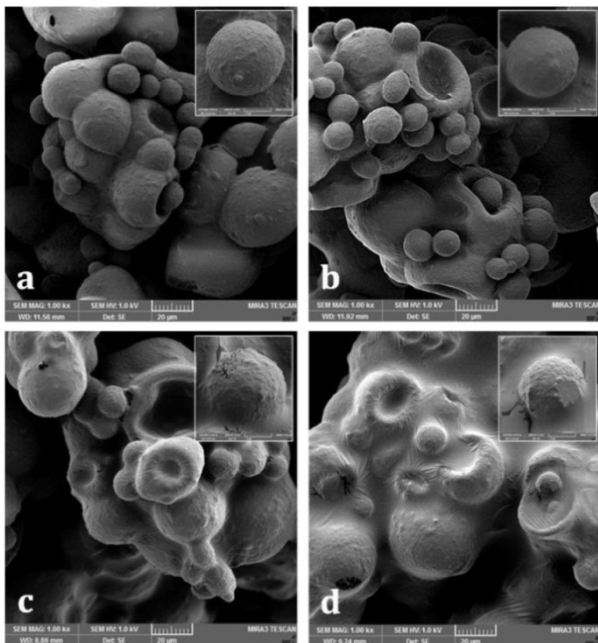
به منظور دستیابی به دماهای مربوط به انتقال فاز و تجزیه حرارتی میکروکپسول‌ها می‌توان از نتایج آنالیز توزین حرارتی بهره گرفت. شکل ۴ و ۵ منحنی‌های حاصل از این آزمون را برای میکروکپسول‌ها، ماده تشکیل‌دهنده هسته (اپوکسی ۸۲۸) و ماده تشکیل‌دهنده پوسته (پلی اوره فرمالدهید) نشان می‌دهد.

مطابق با شکل‌های ۴ و ۵، کاهش وزن در دمای مابین ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌طور عمده به دلیل تجزیه پوسته میکروکپسول‌ها (پلی اوره-فرمالدهید) می‌باشد و بیشترین سرعت کاهش وزن این پیک در دمای ۲۵۴ درجه

نتایج حاصل از هر دو آزمون TGA و DSC می‌توان نتیجه گرفت که میکروکپسول‌های تولیدی تا دماهای بالا نه دچار تجزیه و نه دچار واکنش دیگر شده‌اند. لذا می‌توان گفت این میکروکپسول‌ها از نقطه نظر خواص حرارتی در شرایط بسیار مناسبی قرار دارند.

۳-۵ بررسی مقاومت به حلال میکروکپسول‌ها

به منظور بررسی مقاومت به حلال، میکروکپسول‌ها در زمان‌های مختلف (۲۴h، ۴۸h، یک هفته و دو هفته) در استون قرار داده شده و سپس، مورد بررسی‌های میکروسکوپی قرار گرفتند. در تصاویر شکل ۷ رابطه میان مورفولوژی میکروکپسول‌ها و زمان قرارگیری در معرض استون، نشان داده شده است.



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی میکروکپسول‌ها پس از قرارگیری در معرض حلال استون در زمان‌های مختلف: a: ۲۴h، b: ۴۸h، c: یک هفته و دو هفته (d).

مطابق شکل با افزایش زمان، سطح میکروکپسول‌ها دچار چین و چروک شده و تعداد میکروکپسول‌های تغییرشکل یافته به تدریج افزایش می‌یابد. تغییرشکل میکروکپسول‌ها در اثر انتشار مواد هسته از دیواره پوسته به خارج و در نتیجه، انقباض پوسته ایجاد می‌گردد [۲۶ و ۲۷].

با مشاهده دقیق تصاویر می‌توان دریافت که میکروکپسول‌های کوچکتر تغییرشکل کمتری را در مقایسه با میکروکپسول‌های بزرگتر تجربه کرده‌اند. این به دلیل انقباض

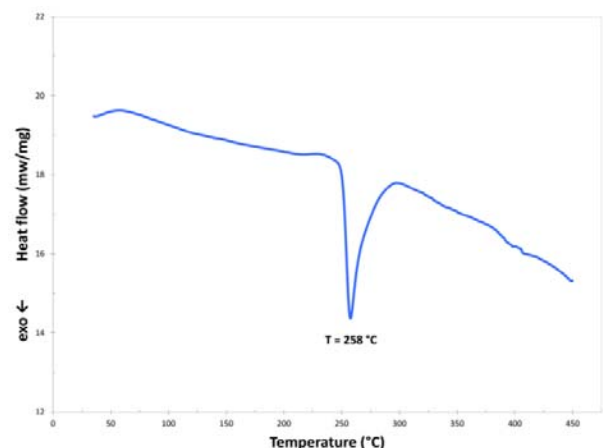
براساس نتایج حاصل، پایداری حرارتی میکروکپسول‌ها در مقایسه با اپوکسی خالص، به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. این موضوع به نقش حفاظتی پوسته اوره-فرمالدهیدی میکروکپسول‌ها نسبت داده شده است [۲۳].

پایداری حرارتی میکروکپسول‌ها نقش بسیار مهمی در کاربرد آن‌ها در پوشش‌های خودترمیم‌شونده ایفا می‌کند. شکل ۶ منحنی DSC میکروکپسول‌ها را نشان می‌دهد. دو پیک گرمایگر و یک پیک گرمازا قابل مشاهده است.

اولین پیک گرمایگر قبل از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است که به دلیل تبخیر آب و فرمالدهید آزاد می‌باشد. پیک گرمایگر دوم در دمایی بین ۲۲۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد که به دلیل تجزیه ماده پوسته میکروکپسول‌ها (اوره-فرمالدهید) می‌باشد.

یک پیک بزرگ گرمازا در محدوده دمایی بین ۲۵۰ درجه و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است که به دلیل واکنش پلیمریزاسیون ماده هسته میکروکپسول‌ها با مشتقات اوره و نیز محصولات گازی نظیر آمونیاک، مونومتیل آمین و تری‌متیل آمین حاصل از تجزیه پوسته اوره فرمالدهید و خودتراکمی (self-condensation) ماده هسته است [۲۵].

پیک ضعیف گرمایگر در محدوده دمایی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد که در منحنی DSC به‌طور کامل قابل مشاهده نیست نیز ممکن است به دلیل تجزیه بیشتر مواد باقی‌مانده باشد.



شکل ۶. آزمون گرماسنجی افتراقی میکروکپسول‌ها.

مطابق با نتایج به‌دست آمده می‌توان گفت که پایداری حرارتی میکروکپسول‌های حاوی رزین اپوکسی (اپون ۸۲۸) به‌طور کامل مطلوب است. به‌علاوه، با تجزیه و تحلیل کلی

- of dicyclopentadiene, *Royal Society Interface*, 4 (2007) 389-393.
6. Kersey, F.R., Loveless, D.M., Craig, S.L., A hybrid polymer gel with controlled rates of cross-link rupture and self-repair, *Royal Society Interface*, 4 (2007) 373-380.
 7. Wilson, G.O., Moore, J.S., White, S.R., Sottos, N.R., Andersson, H.M., Autonomic healing of epoxy vinyl esters via ring opening metathesis polymerization, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 44-52.
 8. Caruso, M.M., Blaiszik, B.J., White, S.R., Sottos, N.R., Moore, J.S., Full recovery of fracture toughness using a non-toxic solvent-based self-healing system, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 1898-1904.
 9. Blaiszik, B.J., Caruso, M.M., McLroy, D., Moore, J., White, S.R., Sottos, N.R., Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials, *Polymer*, 50 (2009) 990-997.
 10. Kryger, M.J., Ong, M.T., Odom, S.A., Sottos, N.R., White, S.R., Martinez, T.J., Moore, J.S., Masked Cyanoacrylates Unveiled by Mechanical Force, *American Chemical Society*, 132 (2010) 4558-4559.
 11. McLroy, D.A., Blaiszik, B.J., Caruso, M.M., White, S.R., Moore, J.S., Sottos, N.R., Microencapsulation of a reactive liquid-phase amine for self-healing epoxy composites, *Macromolecules*, 43 (2010) 1855-1859.
 12. Kingsbury, C.M., May, A., Davis, D.A., White, S.R., Moore, J.S., Sottos, N.R., Shear activation of mechanophore-crosslinked polymers, *Materials Chemistry*, 21 (2011) 8381-8388.
 13. Jin, H., Mangun, C.L., Stradley, D.S., Moore, J.S., Sottos, N.R., White, S.R., Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry, *Polymer*, 53 (2012) 581-587.
 14. Kessler, M.R., White, S.R., Self-activated healing of delamination damage in woven composites, *Composites A*, 32 (2001) 683-699.
 15. Kessler, M.R., Sottos, N.R., White, S.R., Self-healing structural composite materials, *Composites A*, 34 (2003) 743-753.
 16. Keller, M.W., Beiermann, B.A., White, S.R., Sottos, N.R., Fatigue of self-healing elastomer, *1st International Conference on Self-Healing Materials*, Noordwijk aan Zee, Netherlands, (2007).
 17. Keller, M.W., White, S.R., Sottos, N.R., Torsion fatigue of a self-healing poly (dimethyl siloxane) elastomer, *Polymer*, 49 (2008) 3136-3145.
 18. Trask, R.S., Bond, I., Semprinoschnig, C.O.A., Enabling self-healing capabilities – a small step to biomimetic materials, ESA Technical Note, Materials Report Number 4476, (2006).
 19. Brown, E.N., Sottos, N.R., White, S.R., Fracture testing of a self-healing polymer composite, *Experimental Mechanics*, 42 (2002) 372-379.
 20. Brown, E.N., Kessler, M.R., Sottos, N.R., White, S.R., In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene, *Microencapsulation*, 20 (2003) 719-730.
 21. Rule, J.D., Sottos, N.R., White, S.R., Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers, *Polymer*, 48 (2007) 3520-3529.
 22. Pasco, O., Garcia-Valls, R., Giamberini, M., Interfacial polymerization of an epoxy resin and carboxylic acids for the synthesis of microcapsules, *Polymer International*, 57 (2008) 995-1006.
 23. Yin, T., Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Yang, G.C., Self-healing epoxy composites – Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent, *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 201-212.

کمتری است که این میکروکپسول‌ها در دیواره پوسته داشته‌اند. با گذشت زمان و اضمحلال بیشتر پوسته میکروکپسول‌ها، شاهد از بین رفتن مرز جدایش میان میکروکپسول‌ها و تلفیق آن‌ها در یکدیگر خواهیم بود.

با توجه به تصاویر به‌دست آمده، میکروکپسول‌ها تنها مقدار کمی از تغییر شکل را پس از قرار گرفتن در معرض دو هفته استون نشان می‌دهند که این موضوع حاکی از مقاومت به حلال بسیار مناسب میکروکپسول‌های تولیدی می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه به منظور تولید میکروکپسول‌های پلی‌اوره-فرمالدهید حاوی رزین اپوکسی از پارامترهای بهینه فرایند استفاده گردید. در فرایند پلیمریزاسیون در جای تولید میکروکپسول‌ها، پارامترهایی نظیر درجه حرارت، مقدار امولسی‌فایر، pH و سرعت هم‌زدن بر کیفیت محصول نهایی بسیار تاثیرگذار هستند. نتایج نشان داد که میکروکپسول‌های حاوی رزین اپوکسی، با اندازه متوسط ۱۰۰ میکرون، با موفقیت تولید شده است. سطح میکروکپسول‌ها زبر است که موجب افزایش سطح و بالا رفتن چسبندگی سطحی خواهد شد. میکروکپسول‌های تولیدی دارای محتوای هسته کافی، ثبات در برابر حلال و مقاومت در برابر حرارت بسیار مناسب هستند. با توجه به تمامی نتایج به‌دست آمده می‌توان گفت که میکروکپسول‌های تولیدی واجد شرایط مورد نیاز جهت استفاده در پوشش‌های خودترمیم‌شونده هستند.

مراجع

1. Bleay, S.M., Loader, C.B., Hawyes, V.J., Humberstone, L., Curtis, T., A smart repair system for polymer matrix composites, *Composites A*, 32 (2001) 1767-1776.
2. White, S., Sottos, N., Geubelle Moore, J., Kessler, M., Sriram, S., Brown, E., Viswanatham, S., Autonomic healing of polymer composites, *Nature*, 409 (2001) 794-797.
3. Chen, X., Dam, M.A., Ono, K., Mal, A., Shen, H., Nutt, S.R., Sheran, K., Wudl, F., A thermally re-mendable cross-linked polymeric material, *Science*, 295 (2002) 1698-1702.
4. Jones, F.R., Hayes, S.A., Zhang, W., Branthwaite, M., Self-healing of damage in fibre-reinforced polymer-matrix composites, *Royal Society Interface*, 4 (2007) 381-387.
5. Mauldin, T.C., Rule, J.D., Sottos, N.R., White, S.R., Moore, J.S., Self-healing kinetics and the stereoisomers

24. Yuan, L., Liang, G.Z., Xie, J.Q., Li, L., Guo, J., Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins, *Polymer*, 47 (2006) 5338–5349.
25. Yuan, L., Liang, G., Xie, J., Guo, J., Li, L., Thermal stability of microencapsulated epoxy resins with poly(ureaformaldehyde), *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 2300–2306.
26. Yuan, L., Gu, A.J., Liang, G.Z., Preparation and properties of poly (ureaformaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins, *Materials Chemistry and Physics*, 110 (2008) 417–425.
27. Tong, X.M., Zhang, T., Yang, M.Z., Zhang, Q., Preparation and characterization of novel melamine modified poly(urea-formaldehyde) self-repairing microcapsules, *Colloids and Surfaces A*, 371 (2010) 91–97.