

A Brief Review on Modification of Poly(urea-formaldehyde) Microcapsules to Improve the Performance of Self-healing Composite Systems

Tina Rabiee^{*1}, Mahmood Masoomi¹, Saied Nouri Khorasani¹,
Rasoul Esmaeely Neisiany²

1. Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box
84156-83111, Isfahan, Iran

2. Department of Materials and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Hakim
Sabzevari University, P.O.Box 397, Sabzevar, Iran

Received: 5 March 2019, accepted: 7 October 2019

Abstract

Nowadays, the microencapsulation of materials is used extensively in different fields and industries including agriculture, food and pharmaceuticals, coatings, and cosmetics. One of the most important applications of microcapsules is preparation of self-healing polymer composites. Poly(urea-formaldehyde) (PUF) microcapsules have received a lot of attention due to their suitable properties in the preparation of these systems. However, in some cases, these microcapsules do not have the ability to interact properly with the polymer matrix. As a result, they reduce the mechanical properties of the matrix as well as prevent the proper transfer of applied stress to the microcapsules (and thus reduce self-healing performance). Modification of microcapsules in order to reinforce the interaction of the matrix-microcapsule as well as improving their properties is an effective approach to decrease the mechanical properties reduction and improve stress transfer to the microcapsules. According to the literature, the modification methods of PUF microcapsules can be classified into 4 main groups including; modification via silane coupling agents, modification during synthesis, modification by using nanoparticles, and preparation of multishell microcapsules via layer-by-layer deposition method. In this review, microcapsules and factors affecting their effectiveness, methods of encapsulation, and microcapsule based self-healing systems are explained briefly. PUF microcapsules and their modification methods are also discussed.

Key Words

chemical modification methods,
poly(urea-formaldehyde)
microcapsules,
mechanical properties,
self-healing materials,
polymer composites

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: t.rabiee@ce.iut.ac.ir

مروری کوتاه بر اصلاح میکروکپسول‌های پلی (اوره-فرمالدهید) برای بهبود کارایی سامانه‌های کامپوزیتی خودترمیمی

تینا ربیعی^{۱*}، محمود معصومی^۱، سعید نوری خراسانی^۱، رسول اسمعیلی نیسیانی^۲
 ۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱
 ۲- سبزوار، دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد و پلیمر، صندوق پستی ۳۹۷

دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۱۵

امروزه میکروکپسولی کردن مواد به‌طور گسترده در زمینه‌ها و صنایع مختلف از جمله کشاورزی، مواد غذایی و دارویی، پوشش‌ها و مواد آرایشی استفاده می‌شود. از مهم‌ترین کاربردهای میکروکپسول‌ها، تهیه کامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم است. میکروکپسول‌های پلی (اوره-فرمالدهید) (PUF) به دلیل ویژگی‌های مناسب در تهیه این سامانه‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما این میکروکپسول‌ها، در برخی موارد قابلیت برهم‌کنش مناسب با ماتریس پلیمری را ندارند. در نتیجه، موجب کاهش خواص مکانیکی ماتریس و همچنین جلوگیری از انتقال مناسب تنش وارد شده به میکروکپسول‌ها (و در نتیجه کاهش عملکرد خودترمیمی) می‌شوند. اصلاح میکروکپسول‌ها به‌منظور بهبود برهم‌کنش‌های ماتریس-میکروکپسول و همچنین بهبود خواص آن‌ها، رویکرد مؤثری برای کم‌کردن مقدار کاهش خواص مکانیکی و انتقال بهتر تنش به میکروکپسول‌هاست. با توجه به مطالعات موجود در منابع روش‌های اصلاح میکروکپسول‌های PUF را می‌توان به ۴ دسته کلی اصلاح با استفاده از عوامل جفت‌کننده سیلانی، در حین سنتز، با استفاده از نانوذرات و تهیه میکروکپسول‌های با پوسته چندلایه با استفاده از روش رسوب‌دهی لایه‌به‌لایه تقسیم‌بندی کرد. در این مطالعه، ابتدا مختصری درباره میکروکپسول‌ها و عوامل مؤثر بر کارایی آن‌ها، روش‌های کپسولی کردن و سامانه‌های خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌ها مرور شده و سپس به‌طور ویژه، میکروکپسول‌های PUF و روش‌های اصلاح آن‌ها بررسی می‌شود.

بسپارش
 فصلنامه علمی
 سال دهم، شماره ۱
 صفحه ۱۸-۳، ۱۳۹۹
 ISSN: 2252-0449

چکیده



تینا ربیعی



محمود معصومی



سعید نوری خراسانی



رسول اسمعیلی نیسیانی

واژگان کلیدی

روش‌های اصلاح شیمیایی، میکروکپسول‌های پلی (اوره-فرمالدهید)، خواص مکانیکی، مواد خودترمیم، کامپوزیت‌های پلیمری

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
 t.rabiee@ce.iut.ac.ir

تهیه میکروکپسول‌ها به دهه ۱۹۵۰ بازمی‌گردد که Green و Schleicher رنگ‌دانه‌های میکروکپسولی‌شده را با کومش پیچیده (complex coacervation) ژلاتین و صمغ عربی برای ساخت کاغذ نسخه‌برداری بی‌کاربن تهیه کردند. تا به امروز، کاغذ نسخه‌برداری بی‌کاربن از مهم‌ترین محصولات فناوری میکروکپسولی‌کردن بوده و همچنان به‌طور تجاری تولید می‌شود. افزون بر تهیه کاغذ نسخه‌برداری بی‌کاربن، از فرایند کپسولی‌کردن در صنایع مختلف از جمله پوشش و رنگ، کشاورزی، مواد غذایی و دارویی، لوازم آرایشی و همچنین با اهداف مختلف از جمله جداسازی اجزای ناسازگار، تبدیل ماده مایع به میکروکپسول‌های جامد (به‌منظور انتقال و جابه‌جایی آسان‌تر)، بهبود پایداری (محافظت مواد کپسولی‌شده در برابر اکسایش و واکنش‌های احتمالی شیمیایی در محیط)، پوشاندن بو و طعم مواد کپسولی‌شده، محافظت در برابر محیط مجاور، رهایش کنترل‌شده و هدفمند اجزای فعال، جابه‌جایی آسان‌تر و ایمن‌تر مواد چسبنده و سمی و به تأخیراندازی تبخیر مواد فرار نیز به‌طور گسترده استفاده می‌شود [۱].

از مهم‌ترین کاربردهای این فرایند، تهیه سامانه‌های پلیمری خودترمیم برپایه میکروکپسول است. اولین بار White و همکاران [۲] با تهیه سامانه خودترمیم کپسول-کاتالیزگر از این روش استفاده کردند. این سامانه شامل کپسول‌های PUF حاوی مونومر دی‌سیکلوپنتادیان (DCPD) و کاتالیزگر Grubbs به‌طور پراکنده در ماتریس اپوکسی بود. نتیجه کار بازیابی حدود ۷۵٪ چقرمگی نمونه ترمیم‌شده نسبت به نمونه اولیه بود. پس از این کار پژوهشی، تهیه این سامانه‌ها به‌طور گسترده مورد توجه پژوهشگران قرار گرفت.

به‌طور کلی، افزودن پرکننده‌های ذره‌ای از قبیل کپسول‌ها به ماتریس پلیمری می‌تواند تاثیر زیادی بر خواص مکانیکی آن داشته باشد. پرکننده‌های ذره‌ای می‌توانند براساس پدیده‌هایی از جمله ایجاد میکروتکرک، اتصال ترک (crack pinning)، پل‌زنی و انحراف آن به افزایش چقرمگی شکست کامپوزیت حاصل منجر شوند. ویژگی‌های پرکننده چقرمه‌ساز، کسر حجمی و چسبندگی پرکننده به ماتریس پلیمری عوامل مهمی در تعیین مقدار چقرمه‌سازی هستند. افزون بر چقرمگی شکست، میکروکپسول‌ها بر مدول کشسانی و استحکام کششی نهایی کامپوزیت نیز اثرگذار هستند [۳]. برای مثال، با افزایش درصد حجمی میکروکپسول‌های پلی‌(اوره-فرمالدهید) (PUF) با اندازه حدود $180 \mu\text{m}$ تا مقدار ۳۰٪ حجمی، کاهش استحکام کششی نهایی از مقدار ۳۹ MPa

اندازه‌گیری‌شده برای ماتریس اپوکسی بدون میکروکپسول به مقداری تا ۱۲ MPa برای نمونه‌های کامپوزیتی گزارش شده است [۴]. اصلاح میکروکپسول‌های تهیه‌شده به‌منظور بهبود برهم‌کنش میکروکپسول-ماتریس (با تمرکز بر فصل مشترک آن‌ها)، رویکرد موثری برای بهبود خواص این کامپوزیت‌هاست. بررسی مطالعات پیشین نشان می‌دهد، بهبود این برهم‌کنش، افزون بر کاهش خواص ماتریس در اثر ورود میکروکپسول‌ها، انتقال بهتر تنش اعمال‌شده بر کامپوزیت از ماتریس به میکروکپسول‌ها را به‌منظور شکست پوسته باعث می‌شود. در نتیجه، ضخامت پوسته را نسبت به حالت قبلی می‌توان در مقادیر بیشتری تنظیم کرد و طول عمر بیشتر میکروکپسول‌ها را انتظار داشت. برای دستیابی به اصلاح مؤثر میکروکپسول‌ها، ابتدا باید شناخت مناسبی در ارتباط با آن‌ها داشت، بنابراین در ادامه به‌طور مختصر به بررسی آن‌ها پرداخته می‌شود.

انواع میکروکپسول‌ها

در فرایند میکروکپسولی‌کردن مواد جامد، مایع یا گاز به‌وسیله تشکیل پوشش نازکی از ماده پوسته پیرامون آن‌ها، در ذرات یا قطره‌های میکروسکوپی کپسولی می‌شوند. اندازه میکروکپسول‌ها می‌تواند از چند میکرون تا چند میلی‌متر متغیر باشد [۵]. میکروکپسول‌ها را می‌توان براساس ریزساختار آن‌ها دسته‌بندی کرد. ریزساختار میکروکپسول‌ها به‌طور عمده به نوع ماده هسته و فرایند تشکیل پوسته بستگی دارد. همان‌طور که در شکل ۱ نیز نشان داده شده است، به‌طور کلی انواع ریزساختارهای میکروکپسول‌ها را می‌توان در سه دسته زیر در نظر گرفت [۵، ۱]:

- تک‌هسته-تک‌مغزی (mononuclear-monocore): در این ریزساختار هسته با لایه‌ای از پوسته پوشش داده می‌شود.
 - چندهسته-چندمغزی (polynuclear-polycore): در این حالت میکروکپسول حاصل دارای تعداد زیادی هسته درون ساختار پوسته است.
 - نوع ماتریسی: در این حالت ماده هسته به‌طور همگن درون ماده پوسته توزیع و کپسولی می‌شود.
- یادآور می‌شود، میکروکپسول‌ها بر اساس تعداد لایه‌های پوسته نیز



تک‌هسته

چندهسته

زمینه‌ای

شکل ۱- انواع ریزساختارهای میکروکپسول‌ها [۱].

می‌توانند تک‌لایه یا چندلایه باشند.

افزون بر ریزساختار، شناخت عوامل مؤثر بر کارایی میکروکپسول‌ها به منظور کنترل خواص و ویژگی‌های آن‌ها نیز اهمیت بسیاری دارد. در ادامه تعدادی از مهم‌ترین آن‌ها بررسی می‌شوند.

عوامل مؤثر بر کارایی میکروکپسول‌ها

اندازه، ضخامت پوسته و غلظت میکروکپسول‌ها عوامل مؤثری بر عملکرد آن‌ها در ماتریس‌های پلیمری هستند. اندازه میکروکپسول‌ها با توجه به اثر آن بر چقرمگی کامپوزیت و همچنین درصد پرشدگی و مقدار ماده ترمیم کپسولی شده، نقش مهمی بر کارایی سامانه دارند. اندازه میکروکپسول‌ها به طور عمده بر سرعت همزدن حین فرایند کپسولی کردن اثرگذار است. افزون بر این، نوع مواد به کار رفته برای فرایند و روش کپسولی کردن نیز بر اندازه میکروکپسول‌ها مؤثر هستند. عامل دیگر، ضخامت پوسته میکروکپسول‌هاست. اگر ضخامت پوسته کم باشد، میکروکپسول پایداری و ماندگاری مناسبی ندارد و پیش از زمان مدنظر (و حتی حین فراوری) شکست پوسته و خروج ماده هسته را در پی دارد. از طرفی، ضخامت زیاد پوسته با وجود ماندگاری بیشتر میکروکپسول، باعث می‌شود تا انرژی بیشتری برای شکست پوسته مورد نیاز باشد. ممکن است در شرایط عملیاتی، به دلیل ناکافی بودن انرژی واردشده، شکست در زمان مدنظر اتفاق نیفتد و ماده هسته هنگام نیاز در دسترس قرار نگیرد [۶،۷]. غلظت میکروکپسول‌ها در ماتریس پلیمری نیز بسیار حائز اهمیت است. برای مثال، در صورت ایجاد ترک در کامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم، اگر مقدار مناسبی از میکروکپسول‌ها در محل ایجاد ترک وجود نداشته باشند تا عامل ترمیم به طور کامل ترک ایجادشده را پر کند، ترمیم کامل و مؤثری انجام نمی‌شود. اما، افزایش غلظت میکروکپسول‌ها در ماتریس پلیمری موجب کاهش برخی از خواص کامپوزیت می‌شود و در نهایت محدودیت کاربرد آن را در پی دارد. این موضوع در مطالعات بسیاری نشان داده شده و بهینه کردن غلظت میکروکپسول‌ها در ماتریس پلیمری با توجه به هدف کپسولی کردن مواد و مقدار کاهش خواص کامپوزیت مورد توجه قرار گرفته است [۸،۹]. افزون بر عوامل گفته شده، ماهیت و خواص مواد به کار رفته به عنوان هسته و پوسته میکروکپسول‌ها از جمله گرانروی ماده هسته و زبری سطح، استحکام شکست، کشسانی و سایر ویژگی‌های ماده پوسته نیز در نحوه عملکرد آن‌ها بسیار اثرگذار هستند.

با توجه به تأثیر روش تهیه میکروکپسول‌ها بر اندازه و ویژگی‌های

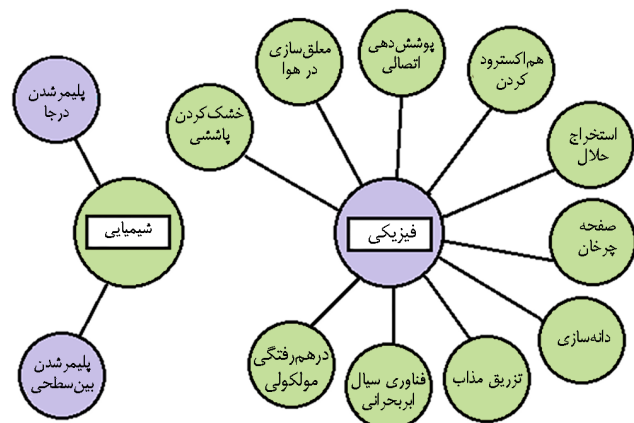
آن‌ها، در ادامه انواع روش‌های کپسولی کردن معرفی می‌شوند. بررسی نحوه انجام، شرایط و سازوکار هریک از این روش‌ها خارج از موضوع این مطالعه است و علاقه‌مندان برای کسب اطلاعات بیشتر به منابع موجود ارجاع داده می‌شوند [۱،۵].

انواع روش‌های میکروکپسولی کردن

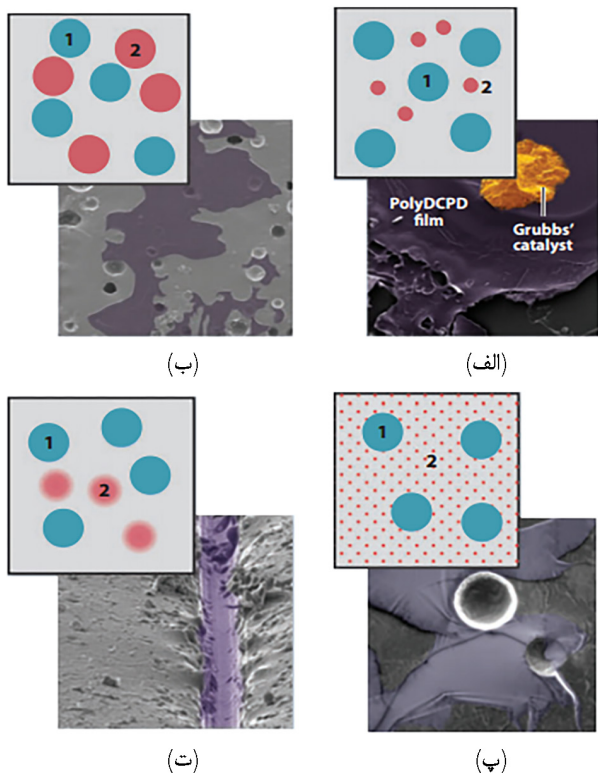
گرچه میکروکپسولی کردن مواد روش‌های مختلفی دارد، اما در تمام آن‌ها یک اصل مشترک صادق است، ماده هسته درون پوششی از ماده پوسته محبوس و کپسولی می‌شود. به طور کلی، می‌توان این روش‌ها را به دو دسته اصلی شیمیایی و فیزیکی تقسیم‌بندی کرد. دسته اول شامل روش‌هایی است که در آن‌ها مواد اولیه به صورت مونومر یا پیش‌پلیمر هستند. در این روش‌ها، هنگام تشکیل میکروکپسول واکنش‌های شیمیایی نیز رخ می‌دهند. دسته دوم شامل روش‌هایی است که در آن‌ها مواد اولیه پلیمر هستند. در نتیجه در این روش‌ها واکنش شیمیایی انجام نمی‌شود و فقط ساخت شکل مدنظر اتفاق می‌افتد [۱،۵]. انواع روش‌های میکروکپسولی کردن در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.

معمول‌ترین روش‌های کپسولی کردن مواد برای تهیه سامانه‌های خودترمیم روش‌های درجا، بین‌سطحی و روش‌های مبتنی بر استفاده از حالت مذاب ماده هستند [۱۰]. اما به طور کلی، انتخاب روش میکروکپسولی کردن به ماهیت ماده مونومر-پلیمر به کار رفته بستگی دارد. بنابراین، ترکیب مناسبی از مواد اولیه و روش‌های سنتز را برای تولید انواع میکروکپسول‌ها با مشخصه‌های ساختاری و ریزساختاری مدنظر می‌توان استفاده کرد [۱].

همان‌طور که در بخش مقدمه نیز گفته شد، یکی از کاربردهای مهم فرایند کپسولی کردن مواد (که در این مطالعه نیز مدنظر است) در تهیه سامانه‌های خودترمیم پلیمری است. بنابراین، در ادامه به



شکل ۲- انواع روش‌های میکروکپسولی کردن [۵].



شکل ۴- چهار نوع اصلی سامانه‌های خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌ها [۱۰].

هسته میکروکپسول استفاده می‌شوند، بیشتر به حالت مایع هستند تا بتوانند به واسطه نیروی موینگی در طول ترک ایجاد شده جریان پیدا کنند [۱۱]. در شکل ۳ نمایی از مراحل فرایند ترمیم سامانه خودترمیم کپسول-کاتالیزگر به عنوان مثالی از سامانه‌های خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌ها در پاسخ به ترک ایجاد شده در سامانه نشان داده شده است.

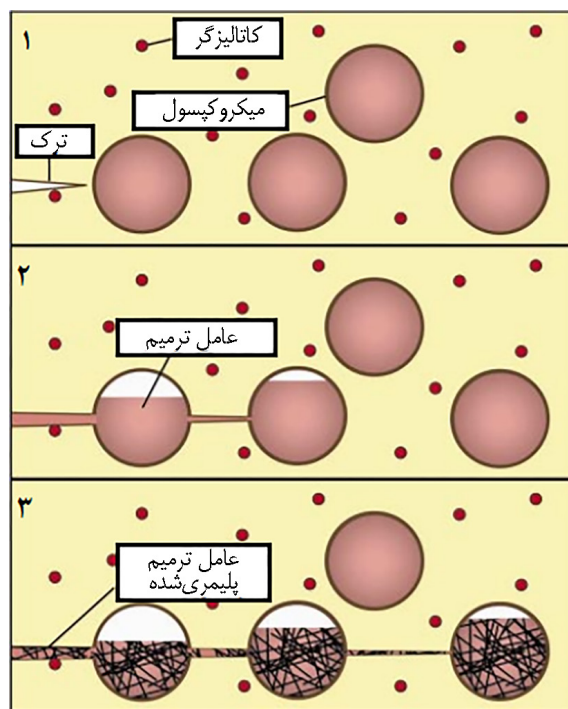
همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، سامانه‌های خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌ها را می‌توان به ۴ دسته کلی تقسیم‌بندی کرد. در سامانه‌های کپسول-کاتالیزگر عامل ترمیم کپسولی شده و کاتالیزگر در ماتریس پراکنده می‌شوند. در این سامانه‌ها پس از ایجاد ترک در ساختار کامپوزیت، پوسته میکروکپسول‌ها شکسته و عامل ترمیم در ترک جاری شده و در مجاورت کاتالیزگر پلیمر می‌شود و ترک را پر می‌کند [۱۰]. به عنوان مثال، برای سامانه کپسول-کاتالیزگر می‌توان به سامانه دی‌سیکلوپنتادی‌ان-کاتالیزگر Grubbs در کار White و همکاران [۲] اشاره کرد. در سامانه چندکپسولی هم عامل ترمیم و هم گونه پلیمرکننده، کپسولی شده و در ماتریس پراکنده می‌شوند. این روش می‌تواند به کپسولی کردن هر تعداد از اجزای فعال در کپسول‌های متفاوت و مجزا گسترش یابد [۱۰]. برای مثال، می‌توان به سامانه خودترمیم چندکپسولی شامل کپسول‌های حاوی رزین

سامانه‌های خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌ها و انواع سازوکار آن‌ها پرداخته می‌شود.

سامانه‌های خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌ها

در یک دسته‌بندی کلی، سامانه‌های خودترمیم بر اساس نحوه عمل ترمیم به دو دسته ترمیم‌پذیر ذاتی (intrinsic) و ترمیم‌پذیر غیرذاتی (extrinsic) تقسیم‌بندی می‌شوند. در دسته اول، پیوندهای برگشت‌پذیر موجود در ساختار ماتریس پلیمری عمل ترمیم را امکان‌پذیر می‌سازند. خودترمیمی ذاتی می‌تواند با استفاده از واکنش‌های برگشت‌پذیر گرمایی، پیوندهای هیدروژنی، جفت‌شدن یونومری، یک فاز گرمانرم قابل ذوب پراکنده و نفوذ مولکولی انجام شود. در دسته دوم، عمل ترمیم بر پایه رهایش عامل ترمیم استوار است. سامانه‌های ترمیم‌پذیر غیرذاتی با استفاده از قرارگیری عامل ترمیم میکرو-نانوکپسولی شده یا الیاف دربرگیرنده عامل ترمیم در یک، دو یا سه بعد در ماتریس پلیمری عمل ترمیم را میسر می‌سازند [۱۰].

در سامانه‌های خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌ها، میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم به‌طور یکنواخت در یک بستر پلیمری پخش می‌شوند. هنگام قرارگیری در معرض عوامل محرک، ترکیب فعال حبس شده درون میکروکپسول‌ها با یک سازوکار مشخص آزاد و باعث ترمیم محل آسیب‌دیده می‌شود [۱۰]. موادی که به‌عنوان



شکل ۳- مراحل فرایند ترمیم یک سامانه خودترمیم بر پایه میکروکپسول (سامانه میکروکپسول-کاتالیزگر) پس از ایجاد ترک [۲].

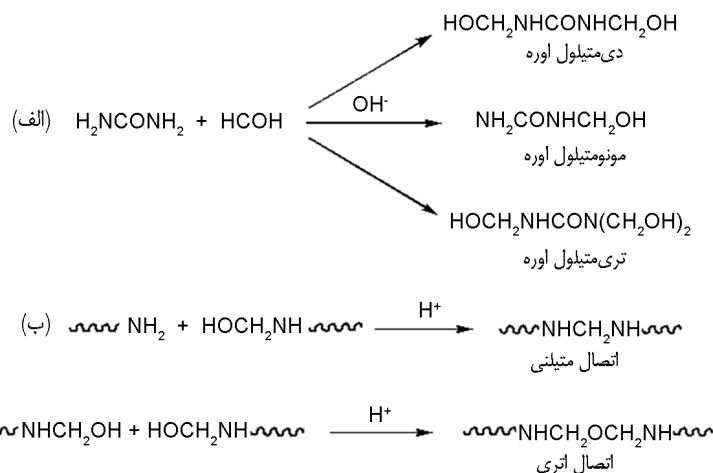
میکروکپسول‌های پلی (اوره-فرمالدهید)

به‌طور کلی، پلیمرشدن اوره-فرمالدهید هم با استفاده از کاتالیزگر اسیدی و هم کاتالیزگر بازی امکان‌پذیر است. این فرایند به‌طور معمول به‌صورت دومارحله‌ای انجام می‌شود که مرحله اول تحت شرایط بازی و مرحله دوم در شرایط اسیدی است. در شرایط بازی، مجموعه‌ای از واکنش‌های افزایشی فرمالدهید به گروه‌های آمینوی اوره منجر به تشکیل پیش‌پلیمر می‌شوند. در این مرحله مونو، دی و تری‌متیلول اوره‌ها تشکیل می‌شوند، اما تترا‌متیلول اوره‌ها به‌طور کمی در این شرایط حاصل نمی‌شوند. نمای کلی از واکنش‌های تشکیل پیش‌پلیمرهای اوره-فرمالدهید در شکل ۵ نشان داده شده است. زمان فرایند، نسبت آمین-فرمالدهید و pH محیط واکنش، تعیین‌کننده ترکیب شیمیایی و ساختار این پیش‌پلیمرهاست و اهمیت زیادی در پایداری میکروکپسول‌ها دارد. اگر فرایند مدت زیادی طول بکشد یا مقدار pH خیلی زیاد باشد، پلیمرشدن متیلول اوره‌ها آغاز شده و به تشکیل پیش‌پلیمرهای پخت‌شده منجر می‌شود که برای تشکیل پوسته میکروکپسول‌ها دیگر قابل استفاده نیست. کارایی میکروکپسول‌ها افزون بر عوامل اثرگذار بر سینتیک واکنش (از جمله دما و pH) می‌تواند به‌شدت تحت تاثیر ماهیت ماده هسته، نسبت اولیه واکنشگرها، سرعت همزدن و نوع همزن و تمیز بودن ظروف نیز قرار گیرد [۶].

در روش عمومی میکروکپسولی کردن درجا، بلافاصله پس از افزودن محلول پیش‌پلیمر به امولسیون پایدارشده قطره‌های ماده هسته و اسیدی کردن محیط، مرحله تراکم (مرحله دوم) به سرعت آغاز می‌شود. عوامل فعال سطحی نیز در این فرایند پلیمرشدن استفاده

پلی (دی‌متیل سیلوکسان) (PDMS) با پوسته PUF و کپسول‌های دارای کاتالیزگر بر پایه قلع با پوسته پلی‌یورتانی درون پوشش اپوکسی به‌منظور تهیه پوشش بازدارنده خوردگی اشاره کرد [۱۲]. در سامانه گروه عامل نهن، عامل ترمیم به‌صورت کپسولی یا ذره‌ای در محیط پراکنده می‌شود و گونه پلیمرکننده گروه عامل فعال باقی‌مانده در ماتریس یا محرک محیطی است [۱۰]. مثالی برای این سامانه می‌توان به خودترمیمی پایه‌حلالی در کار Caruso و همکاران اشاره کرد [۱۳]. در سامانه جدایش فازی، عامل ترمیم یا گونه پلیمرکننده درون ماتریس جدایش فازی می‌یابند [۱۰]. برای این مورد نیز می‌توان به سامانه جدایش فاز PDMS حاوی گروه عامل انتهایی هیدروکسی و پلی (دی‌اتوکسی-سیلان) درون یک ماتریس اپوکسی وینیل استری، به‌منظور بازیابی یک‌پارچگی مکانیکی سامانه اشاره کرد [۱۴].

از میکروکپسول‌های پرکاربرد در تهیه سامانه‌های خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌ها، میکروکپسول‌های PUF هستند. این میکروکپسول‌ها شامل پوسته شبکه‌ای شده و نامحلول در آب هستند. مزیت خیلی خوب این میکروکپسول‌ها قیمت و ایمنی مناسب مواد اولیه برای تهیه آن‌هاست که سبب می‌شود، برای تولید در مقیاس زیاد و تهیه پوشش‌های خودترمیم ضدخوردگی کارآمد مناسب باشند [۶]. استفاده از این میکروکپسول‌ها در تهیه کامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم در منابع به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۱۱، ۱۵]. در ادامه این مطالعه به بررسی این میکروکپسول‌ها و مطالعات انجام‌شده در ارتباط با اصلاح آن‌ها به‌منظور بهبود برهم‌کنش با ماتریس پلیمری مدنظر پرداخته می‌شود.



شکل ۵- نمایی از واکنش‌های: (الف) تشکیل پیش‌پلیمرهای اوره-فرمالدهید در محیط قلیایی و (ب) فرایند تراکم در محیط اسیدی که در نهایت به تشکیل یک شبکه پلیمری منجر می‌شود [۶].

اصلاح میکروکپسول‌های پلی (اوره-فرمالدهید)

به‌طور کلی، روش‌های اصلاح میکروکپسول‌های PUF را می‌توان به ۴ دسته اصلاح سطح میکروکپسول‌ها با استفاده از عامل جفت‌کننده، اصلاح پوسته در حین سنتز، اصلاح با استفاده از نانوذرات و لایه‌نشانی از جنس سایر پلیمرها و در واقع تهیه میکروکپسول‌های با پوسته چندلایه تفکیک کرد. در ادامه هر یک از این روش‌ها به‌طور جداگانه بررسی می‌شوند.

اصلاح سطح با استفاده از عامل جفت‌کننده

شتاب‌دهنده‌های چسبندگی یا عوامل جفت‌کننده، مواد شیمیایی هستند که در فصل مشترک دو ترکیب (معمولاً یک ترکیب آلی و یک ترکیب معدنی) به‌منظور بهبود چسبندگی بین دو ماده عمل می‌کنند. یک عامل جفت‌کننده به‌طور مؤثر در ناحیه بین‌سطحی دو ماده عمل می‌کند و دو ماده غیرمشابه را به‌شکل فیزیکی و شیمیایی به‌خوبی پیوند می‌دهد. استفاده از عوامل جفت‌کننده، نه تنها نیروهای فیزیکی و شیمیایی در فصل مشترک را تغییر می‌دهد، بلکه حالتی از پل‌سازگاری یا چسبی ایجاد می‌کنند که چسبندگی بسیار بیشتری را باعث می‌شود. افزون بر این، عوامل جفت‌کننده می‌توانند باعث بهبود مقاومت به نیروهای محیطی یا سایر نیروهای مخرب از قبیل گرما و رطوبت شوند. چرا که این نیروهای مخرب اغلب روی محل پیوند عمل می‌کنند تا بر استحکام چسبندگی غلبه کنند. ماهیت فیزیکی و شیمیایی ذاتی عوامل جفت‌کننده سیلانی آلی به‌گونه‌ای است که آن‌ها را به عمده‌ترین و پرکاربردترین مواد شیمیایی برای این منظور تبدیل کرده است. نوعی عامل جفت‌کننده سیلانی دارای ساختار کلی شامل یک اتم سیلیکون و چهار استخلاف متصل به آن است. متداول‌ترین ساختار جفت‌کننده‌های سیلانی دارای سه استخلاف آلکوکسی (متوکسی یا اتوکسی) فعال در برابر جزء معدنی و یک استخلاف آلی از جمله آلکیل، آریل یا ساختارهای آلی دارای گروه‌های عاملی فعال در برابر جزء آلی است (گرچه برخی اوقات ممکن است شامل دو استخلاف آلکوکسی و دو استخلاف آلی باشد). استخلاف آلی می‌تواند به‌طور فعال (آمین، اپوکسی، متاکریلات و غیره) یا غیرفعال (متیل، بوتیل، اکتیل، فنیل و غیره) باشد. سیلیکون و کربن در یک گروه از جدول تناوبی هستند، اما ترکیبات سیلیکونی تفاوت‌های چشمگیری در فعالیت شیمیایی نسبت به مشابه‌های پایه‌کربنی خود دارند. سیلیکون نیز مانند کربن می‌تواند در پایدارترین حالت با چهار استخلاف پیوند برقرار کند، اما سیلیکون الکترومثبت‌تر از کربن است و پیوندهای دوگانه پایدار تشکیل نمی‌دهد. اما ماهیت الکترومثبت اتم سیلیکون سبب

می‌شوند. این عوامل براساس دافعه الکتروستاتیک و برهم‌کنش‌های فضایی از انعقاد و تجمع قطره‌های ماده هسته جلوگیری می‌کنند. استفاده از پلیمرها و کوپلیمرهای آنیونی به‌عنوان عامل فعال سطحی نیز می‌تواند رسوب‌دهی پوسته کپسول اوره-فرمالدهید را بهبود بخشد. واکنش تراکم با تشکیل پل‌های اتری به‌وسیله واکنش دو گروه متیلول و تشکیل اتصالات متیلنی قوی‌تر بر اساس چند واکنش محتمل بین گروه‌های متیلول و آمینو پیش می‌رود که در شکل ۵ نشان داده شده است. محصولات واکنش تراکم بر سطح قطره‌های ماده هسته رسوب می‌کنند. با ادامه واکنش، پوسته شبکه‌ای شده و نامحلول در آب کپسول را تشکیل می‌دهند. همان‌طور که در شکل مشخص است، با توجه به واکنش‌های انجام‌شده برای تهیه پوسته، سطح میکروکپسول‌ها دارای گروه‌های عاملی هیدروکسی باقی‌مانده است که امکان واکنش‌های بعدی (به‌ویژه اصلاح سطح میکروکپسول‌ها) را فراهم می‌سازد [۶].

لازم به ذکر است، برخی از پژوهشگران این روند را در فرایند تک‌مرحله‌ای پلیمرشدن بین‌سطحی اوره-فرمالدهید در شرایط اسیدی نیز گزارش کرده‌اند. تفاوت کلیدی این روش با روش پیشین این است که پلیمرشدن اوره و فرمالدهید در مجاورت امولسیون ماده هسته پایدارشده آغاز می‌شود [۶].

با توجه به اینکه در برخی از سامانه‌های خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌ها چسبندگی بین‌سطحی و برهم‌کنش ضعیف میکروکپسول-ماتریس پلیمری به محدودیت کاربرد منجر می‌شود و به شدت بر خواص مکانیکی و خودترمیمی کامپوزیت حاصل اثرگذار است [۱۶]، استفاده از روش‌های اصلاح میکروکپسول‌ها، به‌ویژه اصلاح سطح آن‌ها برای مقابله با این مورد مفید است. شیمی سطح میکروکپسول‌های PUF امکان اصلاح سطح مؤثر این میکروکپسول‌ها را برای بهبود برهم‌کنش در فصل مشترک میکروکپسول-ماتریس، با توجه به ماهیت شیمیایی و گروه‌های عاملی ماتریس پلیمری مدنظر، فراهم می‌سازد.

از آنجا که پوشش‌های اپوکسی، از پوشش‌های پرمصرف در صنعت هستند، بیشتر مطالعات موجود در منابع برای تهیه پوشش‌های خودترمیم برپایه میکروکپسول‌های PUF اصلاح‌شده، در ارتباط با این پوشش‌ها هستند. اصلاح این میکروکپسول‌ها با توجه به ماهیت شیمیایی، گروه‌های عاملی و سازوکار پخت ماتریس اپوکسی انجام می‌گیرد. یادآور می‌شود، هسته میکروکپسول‌های یادشده اغلب از دی‌سیکلوپنتادیان [۸،۱۷]، رزین اپوکسی [۱۸]، روغن‌های طبیعی [۱۹،۲۰] و سایر مواد از جمله آمین‌های فعال [۲۱] تشکیل شده است.

گروه‌های عاملی متفاوت نیز استفاده کرد. با توجه به مطالب پیش گفته استفاده از عوامل جفت‌کننده سیلانی روش ساده‌ای برای اصلاح خواص فیزیکی و شیمیایی سطح میکروکپسول و فصل مشترک میکروکپسول-ماتریس را برای مدت طولانی فراهم می‌کند. فرایند اتصال می‌تواند با واکنش شیمیایی بین سه گروه آلکوکسی، مولکول‌های سیلان و گروه‌های هیدروکسی سطح مدنظر انجام گیرد. این در حالی است که سایر گروه‌های عاملی مولکول‌های سیلان، که عمدتاً اتیلن، آمین، اپوکسی و غیره هستند، دست‌نخورده باقی می‌مانند و امکان واکنش‌های بعدی با ماتریس پلیمری را میسر می‌سازند [۲۳].

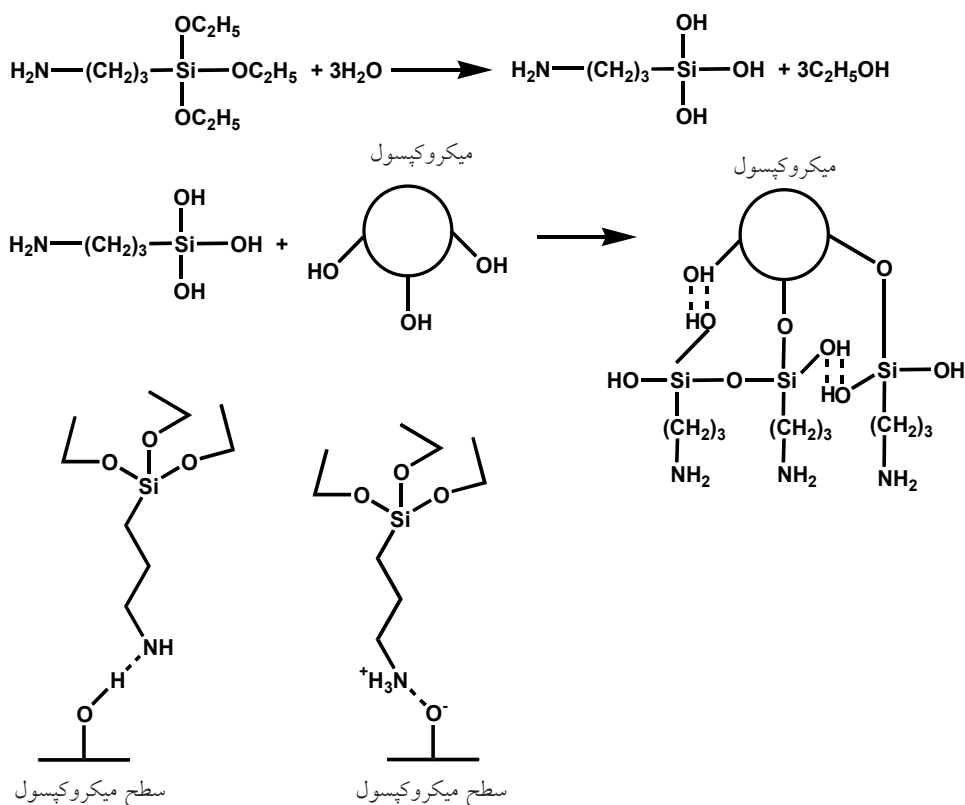
برای مثال Li و همکاران [۱۶] میکروکپسول‌های PUF را با استفاده از روش پلیمرشدن درجا برای کپسولی کردن عامل ترمیم ماتریس اپوکسی تقویت شده با الیاف تهیه و سطح آن‌ها را با استفاده از یک عامل جفت‌کننده سیلانی (۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان، با نام تجاری KH550) اصلاح کردند. ساختار این عامل جفت‌کننده و انواع برهم‌کنش‌های آن با سطح میکروکپسول‌های PUF توسط این پژوهشگران بررسی و در شکل ۶ نیز نشان داده شده است.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیرقرمز (FTIR) و طیف‌سنجی فوتوالکترونی تابش ایکس (XPS) اتصال محکم این دو را با

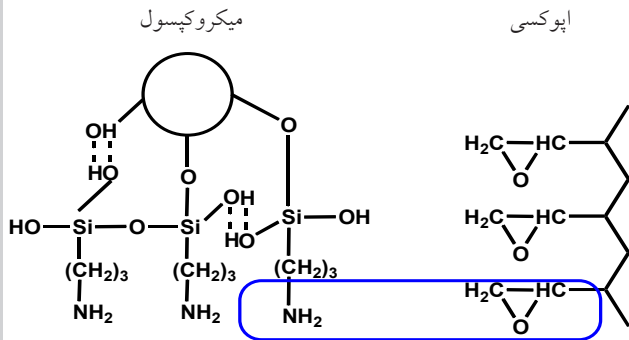
فعالیت زیاد استخلاف‌های متصل به آن، به‌ویژه در برابر ترکیبات معدنی، می‌شود. یک مولکول سیلیکون می‌تواند طوری سنتز شود که دارای فعالیت دوگانه باشد، یعنی هم در برابر ترکیبات آلی و هم ترکیبات معدنی فعالیت داشته باشد. همین ویژگی سبب می‌شود، از این ترکیبات به‌عنوان عوامل جفت‌کننده استفاده شود. ترکیبات سیلیکونی مونومری تحت عنوان سیلان شناخته می‌شوند.

گروه‌های آلکوکسی روی سیلیکون می‌توانند در مجاورت مقداری آب اضافه‌شده یا باقی‌مانده بر سطح فلز آبکافت شوند و سیلانول‌ها را تشکیل دهند. سیلانول‌ها با گروه‌های هیدروکسی فلز روی سطح معدنی کوئوردینه می‌شوند تا پیوند اکسان را با حذف مولکول آب تشکیل دهند. تراکم سیلانول‌های سیلان با سایر سیلانول‌ها در فصل مشترک، ساختار چندمولکولی از سیلوکسان شبکه‌ای بر سطح معدنی را به‌دست می‌دهد. از سوی دیگر، هنگامی که عامل جفت‌کننده سیلانی به سطح معدنی متصل می‌شود، شیمی سطح تغییر می‌کند و مشخصات فعالیت سطحی گروه آلی متصل به عامل جفت‌کننده سیلانی را پیدا می‌کند [۲۲].

افزون بر بهبود برهم‌کنش و چسبندگی بین سطحی بین دو ماده آلی و معدنی، از عوامل جفت‌کننده سیلانی می‌توان برای بهبود سازگاری و برهم‌کنش بین سطحی دو ماده پلیمری با ماهیت و



شکل ۶- سازوکار برهم‌کنش عامل جفت‌کننده سیلانی با سطح میکروکپسول‌های PUF [۱۶].

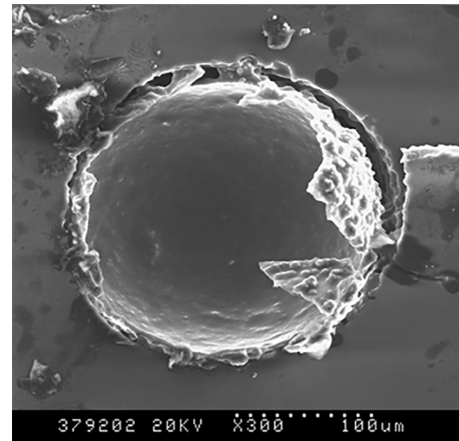


شکل ۸- سازوکار عمل میکروکپسول‌های PUF اصلاح شده و ماتریس پلیمری [۱۶].

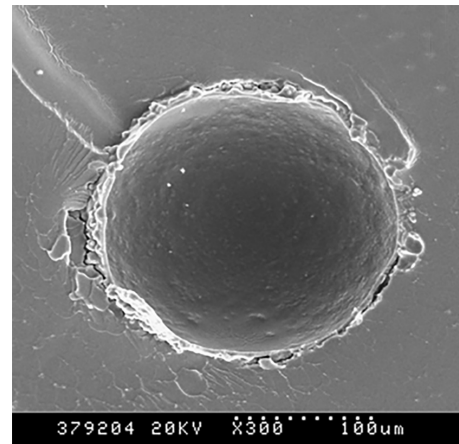
Wang و همکاران [۲۴] با استفاده از روش پلیمر شدن درجا دی‌سیکلوپنتادی‌ان (DCPD) را با پوششی از PUF کپسولی کردند. این گروه پژوهشی با استفاده از عامل جفت‌کننده سیلانی گاما‌گلیسییدوکسی‌پروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (با نام تجاری KH560)، سطح میکروکپسول‌های تهیه شده را با هدف بهبود برهم‌کنش‌ها و اتصالات بین‌سطحی بین ماتریس و میکروکپسول‌های PUF، اصلاح کردند. همان‌طور که در شکل ۹ نیز سازوکار فرایند اصلاح شیمیایی میکروکپسول‌های PUF به‌وسیله KH560 نشان داده شده است. این عامل جفت‌کننده حاوی گروه‌های عاملی اپوکسی است که قابلیت واکنش‌ها و برهم‌کنش‌های بعدی را برای میکروکپسول‌های اصلاح شده فراهم می‌کند.

گروه‌های اپوکسی در سطح میکروکپسول‌های PUF اصلاح شده قابلیت برهم‌کنش مناسب با ماتریس اپوکسی را ایجاد می‌کنند و با وارد کردن عامل پخت آمینی به‌طور کووالانسی با ماتریس پلیمری پیوند برقرار می‌کنند. بدین دلیل، این گروه در کار پژوهشی بعدی [۲۵] میکروکپسول‌های اصلاح شده را وارد ماتریس اپوکسی (با نام تجاری TDE-85) کرده و نحوه برهم‌کنش سطح میکروکپسول‌ها را با ماتریس پلیمری بررسی کردند. سازوکار این برهم‌کنش‌ها در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

پس از شکست نمونه‌های حاوی میکروکپسول‌ها (اصلاح شده و نشده)، سطح شکست نمونه‌ها با استفاده از SEM بررسی شده است (شکل ۱۱). نتایج حاکی از چسبندگی بین‌سطحی، مناسب سطح میکروکپسول‌های اصلاح شده با ماتریس اپوکسی است. همچنین، بررسی استحکام کششی نمونه‌ها (شکل ۱۲-الف) نشان می‌دهد، افزایش درصد جرمی میکروکپسول‌ها موجب کاهش استحکام کششی کامپوزیت شده است. علت آن را می‌توان به اندازه میکروکپسول‌ها و چسبندگی یا اتصال ضعیف بین میکروکپسول‌ها و ماتریس پلیمری در فصل مشترک آن‌ها مرتبط دانست. اما در



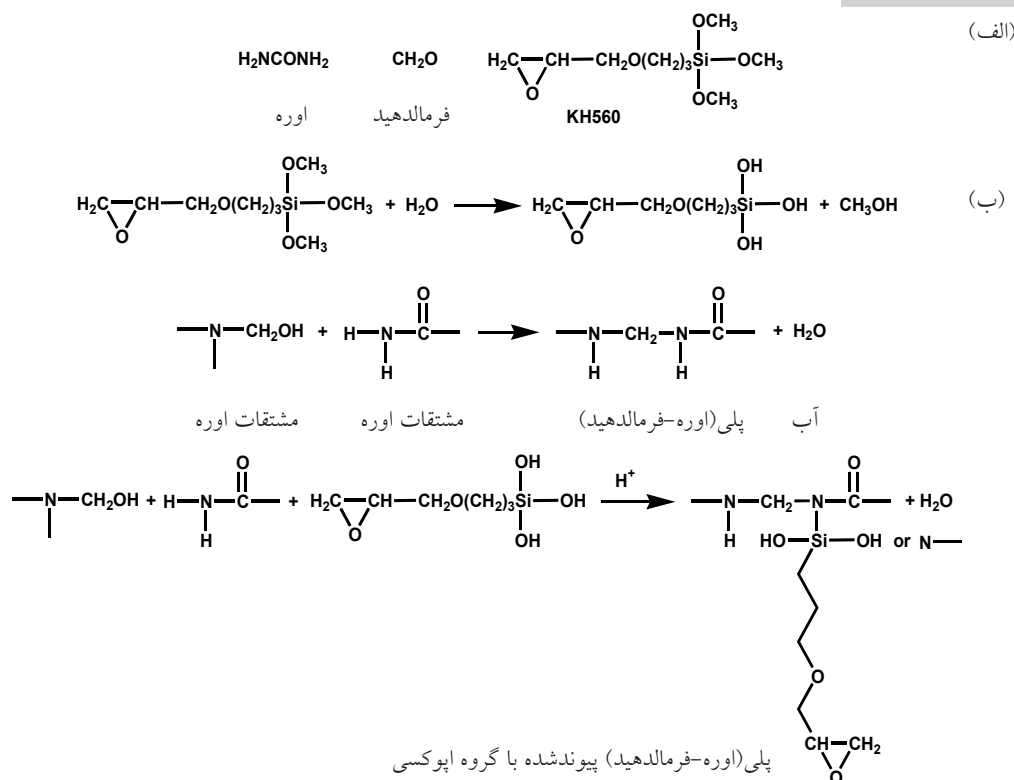
(الف)



(ب)

شکل ۷- تصاویر SEM میکروکپسول‌های PUF شکسته شده در ماتریس پلیمری: (الف) پیش و (ب) پس از اصلاح [۱۶].

شناسایی پیوندهای بین گروه‌های سیلانی عامل جفت‌کننده و همچنین گروه‌های هیدروکسیل سطح میکروکپسول با مشاهده پیک‌های مربوط جدید در نمونه اصلاح شده تایید کرده‌اند. تشکیل لایه اصلاحی نیز با میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) تایید شده است. مشاهده و بررسی سطح شکست نمونه‌های کامپوزیتی حاوی میکروکپسول‌های تهیه شده با SEM (شکل ۷) حاکی از چسبندگی بین‌سطحی مناسب سطح میکروکپسول‌های اصلاح شده و ماتریس اپوکسی است. با توجه به این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت، عامل جفت‌کننده سیلانی نقش مهمی در بهبود کارایی و برهم‌کنش میکروکپسول‌های پلیمری تهیه و اصلاح شده در ماتریس اپوکسی داشته است. این بهبود عملکرد ناشی از گروه عامل‌های آمینی ایجاد شده در سطح میکروکپسول‌ها به‌واسطه واکنش با عامل جفت‌کننده است که می‌توانند وارد واکنش با گروه عامل‌های اپوکسی ماتریس اپوکسی شوند و برهم‌کنش بسیار قوی‌تری با ماتریس پلیمری داشته باشند (شکل ۸).



شکل ۹- (الف) ساختار شیمیایی مواد به کار رفته و (ب) سازوکار واکنش رزین اوره-فرمالدهید و KH560 برای تهیه میکروکپسول‌های PUF پیوندشده با گروه عاملی اپوکسی [۲۴].

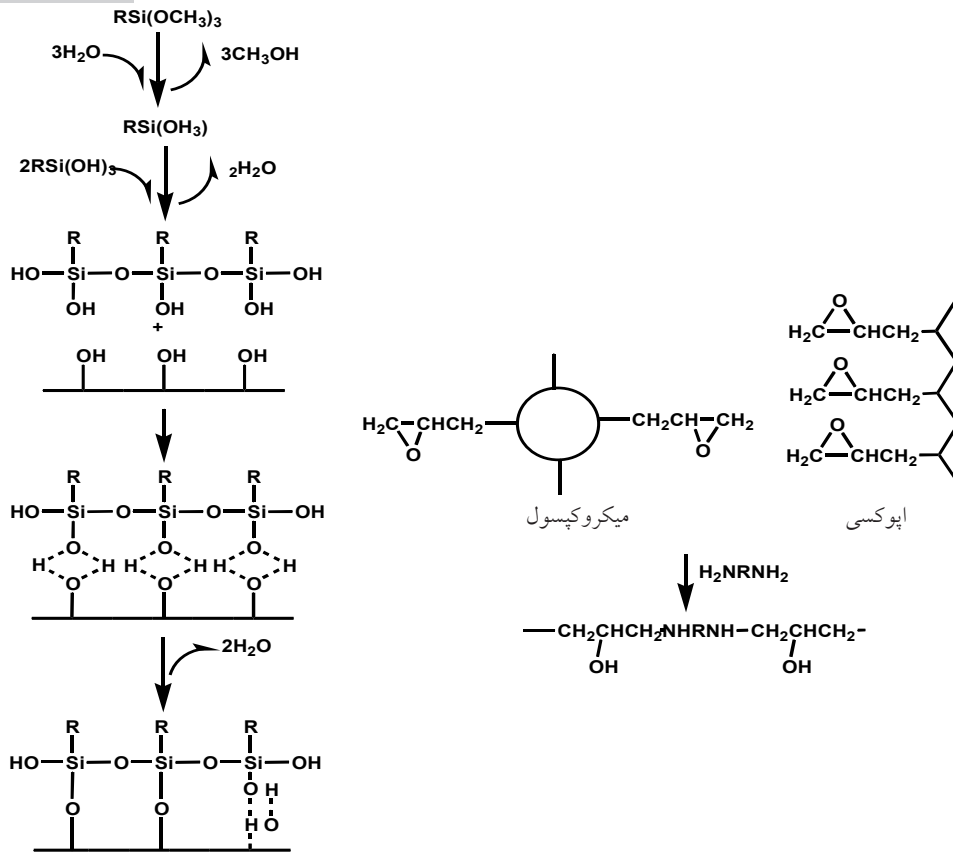
میکروکپسول (اصلاح شده و نشده) مقادیر استحکام ضربه‌ای کمتر از مقدار استحکام ضربه‌ای ماتریس در نبود میکروکپسول است. با توجه به شکل ۱۲-ب مشخص است، تمام ساختارهای کامپوزیتی حاوی میکروکپسول‌های اصلاح شده، استحکام ضربه‌ای بیشتری از هم‌ترازهای اصلاح نشده آن‌ها نشان می‌دهند. برای سامانه کامپوزیتی حاوی میکروکپسول‌های PUF اصلاح شده، لایه بین‌سطحی انعطاف‌پذیری تشکیل می‌شود و چسبندگی بین‌سطحی نیز بهبود یافته و در نتیجه چقرمگی کامپوزیت حاصل بهبود می‌یابد. این مشاهدات حاکی از آن هستند که در مجاورت عامل جفت‌کننده اتصال بین‌سطحی میان ماتریس و پرکننده افزایش می‌یابد و منجر به انتقال تنش بهتر و راحت‌تر می‌شود.

اصلاح میکروکپسول‌های پلی (اوره-فرمالدهید) در حین سنتز

روش دیگر برای اصلاح پوسته میکروکپسول‌ها، وارد کردن یک ماده فعال دیگر به محیط واکنش تشکیل ساختار پوسته است. در این باره شیمی و ساختار پوسته دست‌خوش تغییر می‌شوند. این ماده فعال با تشکیل اتصالات کووالانسی وارد ساختار پوسته می‌شود و خواص آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد. Tong و همکاران [۲۶] اصلاح میکروکپسول‌های PUF حاوی رزین اپوکسی را با وارد کردن

نمونه‌های دارای میکروکپسول‌های اصلاح شده، به دلیل برهم‌کنش بهتر ماتریس و میکروکپسول، استحکام کششی در مقادیر بیشتری نسبت به نمونه‌های حاوی میکروکپسول‌های اصلاح نشده قرار می‌گیرد (با توجه به درصد جرمی میکروکپسول‌ها در سامانه، حدود ۳-۷ MPa بیشتر). استحکام ضربه‌ای یکی دیگر از خواص مکانیکی مهم بوده که ممکن است در برخی موارد پیش‌بینی آن در یک پلیمر پر شده دشوار باشد، مانند استحکام کششی (اما به گونه‌ای پیچیده‌تر)، استحکام ضربه‌ای نیز به مقدار چسبندگی پلیمر-پرکننده بسیار بستگی دارد. نمودار استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های اپوکسی-میکروکپسول تهیه شده برحسب درصد جرمی پرکننده یا همان میکروکپسول‌ها در شکل ۱۲-ب نشان داده شده است.

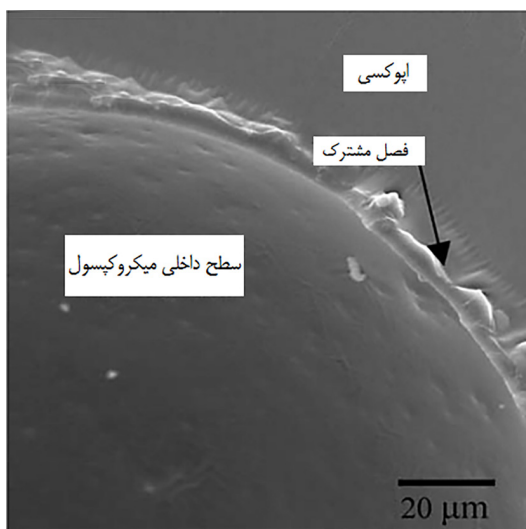
همان‌طور که مشخص است، مقادیر استحکام ضربه‌ای تا ۱۰٪ وزنی میکروکپسول به‌طور تقریباً خطی افزایش می‌یابد و در مقایسه با استحکام ضربه‌ای ماتریس مقادیر بیشتری دارد. استحکام‌های ضربه‌ای ماتریس حدود $9/3 \text{ kJ/m}^2$ ، سامانه حاوی ۱۰٪ جرمی میکروکپسول‌های اصلاح نشده حدود $11/3 \text{ kJ/m}^2$ و سامانه حاوی ۱۰٪ جرمی میکروکپسول‌های اصلاح شده حدود $12/2 \text{ kJ/m}^2$ است. پس از آن، با افزایش درصد جرمی میکروکپسول استحکام ضربه‌ای کاهش می‌یابد، به طوری که در سامانه‌های حاوی ۲۰٪ جرمی



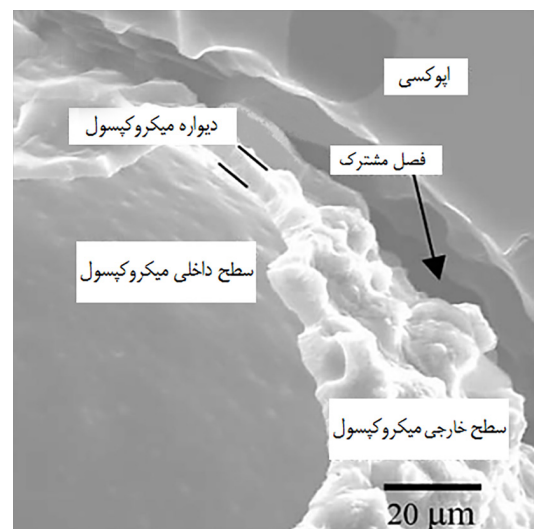
شکل ۱۰- سازوکار واکنش عامل جفت‌کننده سیلانی با سطح میکروکپسول‌های PUF و سازوکار عمل میکروکپسول‌های اصلاح‌شده با ماتریس اپوکسی [۲۵].

ملامین، نسبت به حالت اصلاح‌نشده، پایداری گرمایی در محیط آبی بهبود می‌یابد. ساختار مولکولی ملامین در شکل ۱۳ نشان داده

ملامین در ساختار پوسته اوره-فرمالدهید گزارش کردند. مطالعات آن‌ها نشان می‌دهد، برای میکروکپسول‌های PUF اصلاح‌شده با

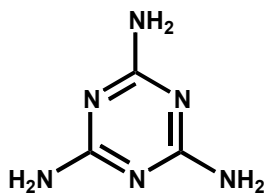


(ب)



(الف)

شکل ۱۱- تصاویر SEM نمونه‌های شکسته‌شده کامپوزیت: (الف) بدون و (ب) با استفاده از عامل جفت‌کننده سیلانی به منظور اصلاح شیمیایی سطح [۲۵].



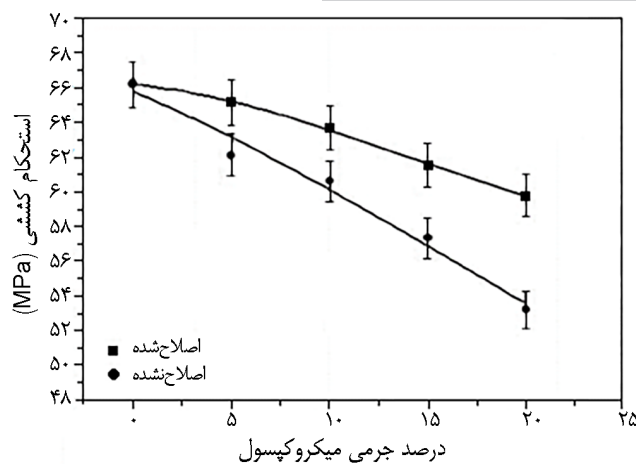
شکل ۱۳- ساختار مولکولی ملامین [۶].

سنتز این رزین‌هاست. این پژوهشگران اثر pH را نیز در پژوهش خود بررسی و مشاهده کردند، با کاهش pH محیط واکنش، ذرات با اندازه کوچک‌تر حاصل می‌شوند که ناشی از شدت واکنش بیشتر و ایجاد ساختار فشرده‌تر است. البته مقدار pH کمتر از ۳ باعث آسیب دیدن میکروکپسول‌های حاصل می‌شود. با توجه به نتایج آزمون زاویه تماس آب با سطح، افزایش آب‌گریزی سطح میکروکپسول‌ها (افزایش مقدار زاویه تماس آب از ۲۳° به ۵۰°) در اثر اصلاح موجب بهبود مقاومت در محیط آبی این میکروکپسول‌ها می‌شود. همچنین بهبود مقاومت گرمایی، حلالی، اسیدی و بازی میکروکپسول‌های اصلاح‌شده که به دلیل وجود حلقه تری‌آزین در ملامین است، به زمان انبارش بیشتر این میکروکپسول‌ها در دمای معمولی منجر می‌شود.

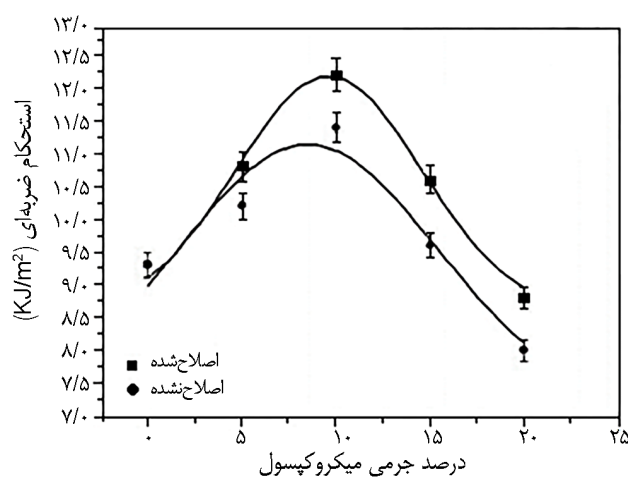
یادآور می‌شود، افزون بر اصلاح ساختار پوسته با استفاده از ملامین، سطح میکروکپسول‌های پلی‌ملامین-اوره-فرمالدهید (PMUF) حاصل را نیز می‌توان اصلاح کرد. برای مثال Tong و همکاران [۲۷] در پژوهشی دیگر، اصلاح سطح میکروکپسول‌های PMUF را با استفاده از عامل جفت‌کننده سیلانی انجام دادند و اثر آن را بر خواص کامپوزیت‌های پلی‌استر غیراشباع بررسی کردند. نتایج حاکی از بهبود عملکرد بین‌سطحی میان میکروکپسول و ماتریس پلیمری بوده که به موجب آن خواص مکانیکی کامپوزیت به‌طور چشمگیری بهبود می‌یابد.

اصلاح با استفاده از نانوذرات

ورود نانوذرات در ساختار پوسته میکروکپسول‌ها خواص آن‌ها را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. پوسته میکروکپسول‌های PUF به‌واسطه وجود گروه‌های هیدروکسی، آمین و کربونیل در ساختار خود، آب‌دوست است که موجب پایداری گرمایی و خواص ضدپیری ضعیف آن‌ها می‌شود. بنابراین، استفاده کاربردی این میکروکپسول‌ها محدود می‌شود و همچنین خواص مکانیکی سامانه‌های دربرگیرنده آن‌ها نیز کاهش می‌یابد. از راه‌های بهبود خواص پوسته میکروکپسول‌ها که موجب بهبود خواص سامانه‌های دربرگیرنده آن‌ها نیز می‌شود، وارد کردن نانوذرات به درون



(الف)



(ب)

شکل ۱۲- نمودارهای استحکام: (الف) کششی و (ب) ضربه‌ای کامپوزیت‌های میکروکپسول-اپوکسی با و بدون اصلاح با KH560 برحسب درصد جرمی میکروکپسول‌ها [۲۵].

شده است. فرایند ساخت میکروکپسول‌های MUF بسیار آسان‌تر از UF است و ساختاری با چگالی شبکه‌ای شدن بیشتر به دست می‌آید که به بهبود مقاومت در محیط آبی منجر می‌شود.

این پژوهشگران نشان دادند، با وارد کردن ملامین در ساختار و همچنین افزایش غلظت آن، میکروکپسول‌های ریزتری حاصل می‌شود. در واقع، مقدار بیشتر ملامین در رزین MUF به تراکم بیشتر و ساختار با چگالی شبکه‌ای شدن افزون‌تر و در نتیجه رزین‌های با جرم مولکولی بیشتر در مقایسه با رزین‌های MUF با مقدار ملامین کمتر منجر می‌شود. بنابراین، MUF روی ماده هسته به‌طور فشرده‌تر تشکیل می‌شود و اندازه ذرات کوچک‌تری را نتیجه می‌دهد. همان‌طور که در بخش تهیه میکروکپسول‌های پلی‌اوره-فرمالدهید گفته شد، pH محیط عامل بسیار مهمی در

همچنین، روند افزایش سرعت رهایش ماده هسته از میکروکپسول‌ها عبارت است از:

اصلاح‌نشده < اصلاح‌شده با نانوالومینا > اصلاح‌شده با CNT
این روند حاکی از بهبود پایداری گرمایی و کنترل بهتر رهایش ماده هسته از ساختار میکروکپسول‌های اصلاح‌شده است. این گروه در کار پژوهشی بعدی [۳۰] اثر افزودن این نانوذرات را بر خواص میکرومکانیکی و سطحی میکروکپسول‌ها نیز بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند، با افزودن نانوذرات مدول کشسان بهبود می‌یابد که برای میکروکپسول‌های اصلاح‌شده با نانوالومینا $E=4/07 \text{ GPa}$ ، اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی $E=3/17 \text{ GPa}$ و اصلاح‌نشده $E=2/78 \text{ GPa}$ است. همچنین، به دلیل اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات، سختی میکروکپسول‌های اصلاح‌شده با نانوالومینا $H=0/15 \text{ GPa}$ ، اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی $H=0/08 \text{ GPa}$ و اصلاح‌نشده $H=0/06 \text{ GPa}$ است.

همان‌طور که گفته شد، یکی از مباحث مورد توجه در ارتباط با ویژگی‌های میکروکپسول‌ها، جلوگیری از نشت بی‌هنگام ماده هسته از ساختار پوسته است. در نتیجه با اصلاح پوسته میکروکپسول و بهبود خواص سدگری آن می‌توان از این مسئله جلوگیری کرد. برای مثال، Xiaodong و Chuanjie [۲۹] به منظور بهبود خواص سدگری میکروکپسول‌ها، پراکنش مناسب سیلیکات‌های صفحه‌ای شده درون پوسته میکروکپسول‌های PUF تهیه‌شده با پلیمر شدن درجا و دارای دی‌سیکلوپتادی‌ان به‌عنوان هسته را مدنظر قرار دادند. از آنجا که PUF قابلیت پراکنش مناسب نانوذرات خاک رس عمل‌آوری‌نشده برای تهیه میکروکپسول‌های اوره-فرمالدهید/رس را ندارد، مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده اسیدی (H-MMT) به‌عنوان کاتالیزگر مؤثر برای تراکم اوره و فرمالدهید استفاده شده است. پلیمر شدن تراکمی در شرایط فراهم‌شده به جدایی صفحه‌های رس منجر شده و با آزمون‌های پراش تابش ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تأیید شده است. خواص سدگری میکروکپسول‌ها با TGA و روش رهایش جرم (mass release method) بررسی و مشخص شده است که در مقایسه با میکروکپسول‌های بدون رس، میکروکپسول‌های نانوکامپوزیتی خواص سدگری بهتری را نشان می‌دهند.

اصلاح با لایه‌نشانی با سایر پلیمرها

افزون بر روش‌های یادشده، سطح میکروکپسول‌های PUF را می‌توان با پلیمرها یا سایر مواد لایه‌نشانی کرد. بدین ترتیب، میکروکپسول‌های چندلایه را نیز می‌توان تهیه کرد. از این نکته می‌توان

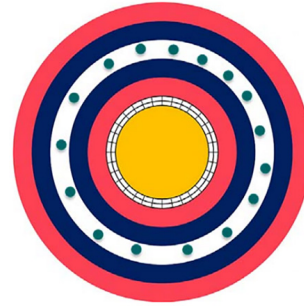
ساختار آن‌هاست. افزون بر این، از مشکلات دیگر استفاده از میکروکپسول‌ها، نشت ماده هسته از درون پوسته پیش از نیاز به ایفای نقش آن است. از راه حل‌های این مشکل، افزایش ضخامت پوسته است. اما این راهکار، مشکلات بعدی از جمله افزایش اندازه میکروکپسول‌ها و کاهش خواص کامپوزیت و همچنین نیاز به انتقال تنش بیشتر برای شکست دیواره و خروج ماده هسته را به دنبال دارد. در شرایط عملکردی ممکن است، نیروهای کمتری موجب ایجاد ترک در سامانه شوند و به واسطه آن ماده هسته برای پرکردن و ترمیم ترک در دسترس قرار نگیرد. در این شرایط، می‌توان از نانوصفحات از جمله نانوحاک رس‌ها در ساختار پوسته استفاده کرد که افزون بر بهبود خواص پوسته، مسیر نفوذ ماده هسته در ساختار پوسته به‌منظور خروج از آن را بسیار طولانی می‌کند. در نتیجه، مدت زمان حفظ ماده هسته درون پوسته را طولانی‌تر کرده و خاصیت خودترمیمی سامانه را تا مدت بیشتری حفظ می‌کند [۲۸، ۲۹].

Fereidoon و همکاران [۲۸] تهیه میکروکپسول‌های PUF را با ریزساختار بهبود دادند. همچنین، مقاومت بهتر در محیط آبی را با وارد کردن نانولوله‌های کربنی (CNT) تک‌دیواره یا نانوذرات آلومینیم اکسید به درون رزین اوره-فرمالدهید گزارش کردند که در نهایت ساختار پوسته را تشکیل می‌دهند. نتایج پژوهش‌های این گروه حاکی از آن است که وجود نانوذرات در ساختار پوسته بر مقدار ماده هسته کپسولی‌شده اثر نمی‌گذارد و حدود مقدار ۷۸٪ وزنی باقی می‌ماند. اما اندازه ذرات تشکیل شده از $168 \mu\text{m}$ برای میکروکپسول‌های اصلاح‌شده با CNT و $95 \mu\text{m}$ برای میکروکپسول‌های اصلاح‌شده با نانوالومینا کاهش می‌یابد. زاویه تماس آب با سطح میکروکپسول‌ها از مقدار 44° مشاهده شده برای میکروکپسول‌های اصلاح‌نشده، به مقدار 50° برای میکروکپسول‌های اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی افزایش یافت. این پدیده ناشی از اثر آب‌گریزی نانولوله‌های کربنی است که به مقاومت بهتر در برابر محیط آبی منجر می‌شود. از سوی دیگر، از آنجا که اغلب ماتریس‌های به‌کاررفته برای کاربرد مدنظر آب‌گریز هستند، آب‌گریز کردن سطح این میکروکپسول‌ها به برهم‌کنش بهتر آن‌ها با ماتریس کمک می‌کند. در نتیجه، خواص کامپوزیت را بهبود می‌بخشد. همچنین، در این کار پایداری گرمایی و مقدار رهایش ماده هسته با استفاده از آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) بررسی و مشخص شد، روند افزایش دمای تخریب پوسته میکروکپسول‌ها به‌صورت زیر است:

اصلاح‌شده با CNT < اصلاح‌شده با نانوالومینا > اصلاح‌نشده

نتیجه گیری

استفاده روزافزون از میکروکپسول‌ها، تنظیم و بهبود خواص آن‌ها را همواره بیش از پیش مورد توجه قرار می‌دهد. یکی از کاربردهای مهم میکروکپسول‌ها تهیه کامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم است. در تهیه سامانه‌های خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌ها موارد گوناگونی از جمله برهم‌کنش مناسب میکروکپسول-ماتریس، طول عمر میکروکپسول‌ها و خواص مختلف آن‌ها، کنترل اندازه و غلظت میکروکپسول‌ها در ماتریس پلیمری، شیمی سطح و توده پوسته میکروکپسول‌ها و غیره باید مدنظر قرار گیرند. افزودن میکروکپسول‌ها به ماتریس پلیمری در بیشتر موارد موجب کاهش خواص ماتریس می‌شود، در نتیجه داشتن برهم‌کنش مناسب میکروکپسول با ماتریس یا به‌کارگیری روش‌های اصلاح مناسب به‌منظور بهبود این نقص بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از سوی دیگر، برای بهبود عملکرد خودترمیمی سامانه، خواص میکروکپسول‌های دربرگیرنده عامل ترمیم بسیار حائز اهمیت است و رابطه مستقیمی با عملکرد خودترمیمی سامانه دارد. با بررسی مطالعات انجام‌شده در ارتباط با میکروکپسول‌های خودترمیم PUF، به‌ویژه اصلاح آن‌ها به‌منظور بهبود عملکرد سامانه‌های خودترمیم بر پایه این میکروکپسول‌ها، روش‌های اصلاح در چهار دسته کلی اصلاح با استفاده از عوامل جفت‌کننده سیلانی، در حین سنتز، با استفاده از نانوذرات و تهیه میکروکپسول‌های با پوسته چندلایه قرار می‌گیرند. با توجه به منابع موجود و ماهیت و شیمی سطح و توده پوسته میکروکپسول‌ها و همچنین ماتریس پلیمری دربرگیرنده این میکروکپسول‌ها، استفاده از روش‌های اصلاح شیمیایی رویکردی مؤثر برای بهبود برهم‌کنش‌ها در فصل مشترک این دو جزء و همچنین بهبود عملکرد خودترمیمی سامانه کامپوزیتی است. در این مطالعه، افزون بر توضیحات کلی در ارتباط با میکروکپسول‌ها و سامانه‌های خودترمیم میکروکپسولی، به گردآوری مطالعات انجام‌شده در ارتباط با اصلاح میکروکپسول‌های PUF به‌منظور بهبود عملکرد در ماتریس‌های پلیمری خودترمیم پرداخته شده است. با توجه به مطالب جمع‌آوری شده می‌توان نتیجه گرفت، با وجود اینکه افزودن میکروکپسول‌ها به ماتریس‌های پلیمری (حتی در حالت اصلاح‌شده) معمولاً باعث کاهش برخی خواص کامپوزیت‌های حاصل می‌شود، در موارد زیادی می‌توان مقدار این کاهش را با استفاده از روش اصلاح مناسب کاست و خواص مکانیکی و خودترمیمی بهتری را از کامپوزیت خودترمیم انتظار داشت.



- پلی (اتیلن ایمین)
- پلی (استیرن سولفونات)
- بنزوتری آزول
- روغن بزرک
- پلی (اوره-فرمالدهید)

شکل ۱۴- نمایی از ساختار نهایی مورد انتظار از میکروکپسول‌های پاسخگو به محرک دوگانه [۳۱].

حتی برای تهیه سامانه‌های حاوی چند نوع هسته نیز استفاده کرد. میکروکپسول‌های PUF در تهیه سامانه‌های خودترمیم کاربرد دارند. بنابراین، با استفاده از این روش، می‌توان به رهایش کنترل‌شده‌تر عامل ترمیم با پاسخگویی متفاوت به محرک‌های محیطی مختلف دست یافت که باعث بهبود خواص و عملکرد خودترمیمی سامانه می‌شود. برای مثال Leal و همکاران [۳۱] پوشش‌های هوشمند خودترمیم بر پایه میکروکپسول‌های پاسخگو به محرک دوگانه حاوی روغن بزرک و بنزوتری‌آزول را با هدف محافظت خوردگی فعال تهیه کردند. بدین منظور، ابتدا میکروکپسول‌های PUF دربرگیرنده روغن بزرک با روش پلیمرشدن درجا تهیه شدند. سپس، بنزوتری‌آزول به عنوان دومین ماده هسته، با استفاده از فن لایه به لایه بین لایه‌های پلی‌الکترولیتی محبوس شد. در شکل ۱۴ نمایی از ساختار این میکروکپسول نشان داده شده است. میکروکپسول‌های تهیه‌شده به‌منظور تهیه پوشش‌های ضدخوردگی خودترمیم درون ماتریس اپوکسی قرار گرفته و کامپوزیت حاصل بر سطح یک فولاد کربنی اعمال شده است. نتایج حاکی از آن است که پوشش‌های حاوی این میکروکپسول‌ها در مقایسه با نمونه شاهد کارایی بسیار مناسب‌تری نشان می‌دهند که به‌دلیل رهایش پاسخگو به محرک روغن بزرک و بنزوتری‌آزول است. همچنین نشان داده شده است، سرعت رهایش بنزوتری‌آزول در محیط با $pH=5/7$ تقریباً ۵ برابر بزرگ‌تر از سرعت رهایش در $pH=9$ است. در نتیجه سازوکار تحریک برای رهایش بنزوتری‌آزول از میکروکپسول‌ها به pH محیط وابسته بوده و در واقع محرک رهایش آن تغییرات pH است. در مقابل، محرک رهایش روغن بزرک به‌طور مکانیکی است. به عبارتی، با شکست پوسته دربرگیرنده آن در اثر آسیب واردشده، روغن بزرک در محیط رها شده و به‌عنوان عامل ترمیم پوشش ایفای نقش می‌کند.

مراجع

- Dubey R., Shami T.C., and Bhasker Rao K.U., Microencapsulation Technology and Applications, *Def. Sci. J.*, **59**, 82–95, 2009.
- White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., and Viswanathan S., Autonomic Healing of Polymer Composites, *Nature*, **409**, 794–797, 2001.
- Blaiszik B.J., Sottos N.R., and White S.R., Nanocapsules for Self-Healing Materials, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 978–986, 2008.
- Rzesutko A.A., Brown E.N., and Sottos N.R., Tensile Properties of Self-Healing Epoxy, *TAM Technol. Rep.*, 1041–1055, 2003.
- Wazarkar K., Patil D., Rane A., Balgude D., Kathalewar M., and Sabnis A., Microencapsulation: An Emerging Technique in the Modern Coating Industry, *RSC Adv.*, **6**, 106964–106979, 2016.
- Nesterova T., Dam-Johansen K., and Kiil S., Synthesis of Durable Microcapsules for Self-Healing Anticorrosive Coatings: A Comparison of Selected Methods, *Prog. Org. Coat.*, **70**, 342–352, 2011.
- Murphy E.B. and Wudl F., The World of Smart Healable Materials, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 223–251, 2010.
- Brown E.N., White S.R., and Sottos N.R., Microcapsule Induced Toughening in a Self-Healing Polymer Composite, *J. Mater. Sci.*, **39**, 1703–1710, 2004.
- Behzadnasab M., Esfandeh M., Mirabedini S.M., Zohuriaan-Mehr M.J., and Farnood R.R., Preparation and Characterization of Linseed Oil-Filled Urea-Formaldehyde Microcapsules and Their Effect on Mechanical Properties of an Epoxy-based Coating, *Colloids Surf. A*, **457**, 16-26, 2014.
- Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., Moore J.S., Sottos N.R., and White S.R., Self-Healing Polymers and Composites, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**, 179–211, 2010.
- Samadzadeh M., Boura S.H., Peikari M., Kasiriha S.M., and Ashrafi A., A Review on Self-Healing Coatings Based on Micro/Nanocapsules, *Prog. Org. Coat.*, **68**, 159–164, 2010.
- Cho S.H., White S.R., and Braun P.V., Self-Healing Polymer Coatings, *Adv. Mater.*, **21**, 645–649, 2009.
- Caruso M.M., Blaiszik B.J., White S.R., Sottos N.R., and Moore J.S., Full Recovery of Fracture Toughness Using a Nontoxic Solvent-Based Self-healing System, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1898-1904, 2008.
- Cho S.H., Andersson H.M., White S.R., Sottos N.R., and Braun P.V., Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Materials, *Adv. Mater.*, **18**, 997–1000, 2006.
- Bekas D.G., Tsirka K., Baltzis D., and Paipetis A.S., Self-Healing Materials: A Review of Advances in Materials, Evaluation, Characterization and Monitoring Techniques, *Composites Part B*, **87**, 92–119, 2016.
- Li H., Wang R., Hu H., and Liu W., Surface Modification of Self-Healing Poly(urea-formaldehyde) Microcapsules Using Silane-Coupling Agent, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 1894–1900, 2008.
- Brown E.N., Kessler M.R., Sottos N.R., and White S.R., In Situ Poly(urea-formaldehyde) Microencapsulation of Dicyclopentadiene, *J. Microencapsul.*, **20**, 719–730, 2003.
- Ollier R.P., Penoff M.E., and Alvarez V.A., Microencapsulation of Epoxy Resins: Optimization of Synthesis Conditions, *Colloids Surf. A*, **511**, 27–38, 2016.
- Lang S. and Zhou Q., Synthesis and Characterization of Poly(urea-formaldehyde) Microcapsules Containing Linseed Oil for Self-Healing Coating Development, *Prog. Org. Coat.*, **105**, 99–110, 2017.
- Samadzadeh M., Boura S.H., Peikari M., Ashrafi A., and Kasiriha M., Tung Oil: An Autonomous Repairing Agent for Self-Healing Epoxy Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **70**, 383–387, 2011.
- McIlroy D.A., Blaiszik B.J., Caruso M.M., White S.R., Moore J.S., and Sottos N.R., Microencapsulation of a Reactive Liquid-Phase Amine for Self-Healing Epoxy Composites, *Macromolecules*, **43**, 1855–1859, 2010.
- Pape P.G., Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents, *Applied Plastics Engineering Handbook*, Myer K. (Ed.), Elsevier, Vol. **5**, 503-517, 2011.
- Ma P.C., Kim J.K., and Tang B.Z., Functionalization of Carbon Nanotubes Using a Silane Coupling Agent, *Carbon*, **44**, 3232–3238, 2006.
- Wang R., Li H., Hu H., He X., and Liu W., Preparation and Characterization of Self-Healing Microcapsules with

- Poly(urea-formaldehyde) Grafted Epoxy Functional Group Shell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 1501–1506, 2009.
25. Wang R., Li H., Liu W., and He X., Surface Modification of Poly(urea-formaldehyde) Microcapsules and the Effect on the Epoxy Composites Performance, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, **47**, 991–995, 2010.
26. Tong X.M., Zhang T., Yang M.Z., and Zhang Q., Preparation and Characterization of Novel Melamine Modified Poly(urea-formaldehyde) Self-Repairing Microcapsules, *Colloids Surf. A*, **371**, 91–97, 2010.
27. Tong X.M., Zhang M., Wang M.S., and Fu Y., Effects of Surface Modification of Self-Healing Poly(melamine-urea-formaldehyde) Microcapsules on the Properties of Unsaturated Polyester Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 3954–3961, 2013.
28. Fereidoon A., Ghorbanzadeh Ahangari M., and Jahanshahi M., Effect of Nanoparticles on the Morphology and Thermal Properties of Self-Healing Poly(urea-formaldehyde) Microcapsules, *J. Polym. Res.*, **20**, 151, 2013. DOI: 10.1007/s10965-013-0151-3
29. Chuanjie F. and Xiaodong Z., Preparation and Barrier Properties of the Microcapsules Added Nanoclays in the Wall, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 934–939, 2009.
30. Ghorbanzadeh Ahangari M., Fereidoon A., Jahanshahi M., and Sharifi N., Effect of Nanoparticles on the Micromechanical and Surface Properties of Poly(urea-formaldehyde) Composite Microcapsules, *Composites Part B*, **56**, 450–455, 2014.
31. Leal D.A., Riegel-Vidotti I.C., Ferreira M.G.S., and Marino C.E.B., Smart Coating Based on Double Stimuli-Responsive Microcapsules Containing Linseed Oil and Benzotriazole for Active Corrosion Protection, *Corros. Sci.*, **130**, 56–63, 2018.