

Mechanical Properties of a Water-Based Acrylic Coating Containing Microcapsules of Rapeseed Oil - Ethyl Cellulose

Seý dM j tab Mirab d n

Department of Colour, Resin and Surface Coatings, Faculty of Processing,
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 8 June 2013, accepted 27 August 2013

ABSTRACT

Rapeseed oil-filled ethyl cellulose microcapsules were prepared using a two-step solvent evaporation method. The prepared oil-filled microcapsules were characterized by; optical microscopy, scanning electron microscopy and particle size analyzer. The mechanical properties of carboxylated styrene/butadiene copolymer latex films containing various levels of microcapsules were studied using DMTA and tensile strength measurements. The characterization test results showed that rapeseed oil-contained microcapsules with a regular spherical shape, diameter range of 10-45 μm , and a relatively rough porous shell were successfully prepared. The results also revealed that the overall mechanical properties of the latex films containing oil-filled microcapsules improved, due to reinforcing effect of capsules within the latex films; with the best results using 1-2 wt% of oil-filled microcapsules. The improved results were obtained in reinforcing the samples before tests such as tensile tension, capsule rupturing and the oil release within the polymeric network by maintaining the integrity of the films by plasticization of the surrounding polymeric network, increased elongation-at-break, and enhanced resistance against tear or break. With further increasing of microcapsules content up to 3 wt%, there was a drop in overall mechanical properties of latex films, due to possible aggregation of microcapsules, presence of free rapeseed oil within the latex film and weak polymer/microcapsules interface. A proper distribution and dispersion of oil-filled microcapsules within the latex film, and rupture of sufficiently large microcapsules under stress, oil release within the polymeric network and easy movement of the chains were the main requirements for achieving latex film with good mechanical properties.

Keywords:

microcapsule,
water-based coating,
self-healing,
plasticizing,
physical-mechanical
properties

خواص مکانیکی پوشش آکرلی آب‌پایه حاوی میکروکپسول‌های اتیل سلولوز - روغن کُزا

سید مجتبی میرعابدینی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه رنگ، رزین و پوشش‌های سطح،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۹۲/۳/۱۸، پذیرش: ۹۲/۶/۵

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و ششم، شماره ۴،

صفحه ۳۵۸-۳۴۹، ۱۳۹۲

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در این پژوهش، ابتدا میکروکپسول‌های تشکیل شده از جداره اتیل سلولوز و هسته روغن کُزا به روش دومرحله‌ای تبخیر حلالی تهیه شدند. شکل‌شناسی میکروکپسول‌های سنتز شده با به‌کارگیری روش‌های متداول از قبیل میکروسکوپی نوری، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و تعیین اندازه ذرات و توزیع آنها بررسی شد. سپس، خواص مکانیکی پوشش آکرلی آب‌پایه بر پایه کاپلیمر بوتادی‌ان - استیرن کربوکسیل‌دار شده حاوی درصد‌های مختلفی از میکروکپسول با اندازه‌گیری استحکام کششی و آزمون دینامیکی - مکانیکی بررسی شد. نتایج آزمون‌های شکل‌شناسی نشان داد، میکروکپسول‌های کروی شکل منظم با قطر تقریبی $10\ \mu\text{m}$ تا $45\ \mu\text{m}$ ، حاوی روغن کُزا با پوسته‌ای نسبتاً زبر و متخلخل با موفقیت تهیه شد. همچنین، خواص عمومی مکانیکی فیلم لاتکس حاوی میکروکپسول‌های دارای روغن، بهبود یافت. بهترین نتیجه خواص مکانیکی با افزودن ۱٪ تا ۲٪ وزنی میکروکپسول‌های دارای روغن به دست آمد. این نتایج به دلیل اثر تقویت‌کنندگی میکروکپسول‌ها در فیلم لاتکس، پیش از کشش و اثر نرم‌کنندگی روغن آزاد شده بین زنجیرهای پلیمری، افزایش ازدیاد طول تا پارگی، افزایش مقاومت در برابر شکست و تخریب فیلم در زمان اعمال کشش و تنش است. با افزایش درصد وزنی میکروکپسول‌ها در فیلم لاتکس (۳٪ وزنی) خواص عمومی فیلم لاتکس، به دلیل افزایش احتمال تجمع ذرات میکروکپسول، وجود روغن آزاد در فیلم و فصل مشترک ضعیف پلیمر و میکروکپسول کاهش یافت. توزیع یکنواخت و پخش مناسب میکروکپسول‌های حاوی روغن خشک‌شونده در فیلم لاتکس و پاره‌شدن میکروکپسول‌های به اندازه کافی بزرگ در زمان بروز تنش و رهاسازی روغن بین زنجیرهای پلیمر برای تسهیل حرکت آنها روی هم، از شرط‌های لازم برای حصول خواص مکانیکی مناسب فیلم لاتکس است.

واژه‌های کلیدی

میکروکپسول،

پوشش آب‌پایه،

خودترمیم‌شوندگی،

نرم‌کنندگی،

خواص فیزیکی - مکانیکی

مقدمه

پوشش‌های پلیمری معمولاً در طیف گسترده‌ای از مصارف تزئینی، صنعتی و کاربردی استفاده می‌شوند. با وجود این، در بسیاری از کاربردها پوشش‌های پلیمری دچار ضربه، آسیب و صدمات ناخواسته‌ای می‌شوند که ادامه کاربری مناسب آنها را با مشکل روبه‌رو می‌سازد [۱، ۲]. در موارد متعددی هم، آسیب‌های فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های پلیمری طی فرایند نهایی ساخت محصول، رخ می‌دهد. بروز این آسیب‌ها، افزون بر از بین بردن زیبایی پوشش و محصول مدنظر، موجب افزایش نفوذپذیری رطوبت، اکسیژن و سایر گازها و عوامل مضر می‌شود. در نتیجه، نفوذ سریع عوامل گفته شده به زیرلایه پوشش موجب کاهش مقاومت در برابر خوردگی برای پوشش‌های حفاظتی، افزایش نفوذپذیری برای پوشش‌های بسته‌بندی و در مجموع کاهش خواص عمومی پوشش می‌شود [۳]. روش‌های مرسوم متعددی برای بهبود مقاومت‌های فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های پلیمری وجود دارد. برخی از این روش‌ها عبارت از افزایش ضخامت پوشش [۳] و استفاده از نانوپوشش‌ها و نانوذرات عامل‌دار [۴-۶]، پلیمرهایی با چگالی شبکه بیشتر [۷] و لاتکس‌های عامل‌دار هسته-پوسته شبکه‌ای‌شونده در پوشش‌های آب‌پایه است [۸]. اکثر روش‌های نام‌برده، موجب افزایش هزینه‌ها می‌شوند. از میان روش‌های متعددی که برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های پلیمری در دسترس است [۸-۳]، استفاده از مواد ترمیم‌شونده در فرمول‌بندی پوشش، ایده نسبتاً جدیدی است که در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای به آن شده است [۹، ۱۰].

White و همکاران [۱۰] در سال ۲۰۰۱، روش جدیدی را برای تعمیر و حفظ خواص مکانیکی پوشش گرماسخت پلیمری معرفی کردند. در این پوشش، از مواد ترمیم‌کننده‌ای استفاده شد که به شکل بسته‌های کاملاً جدا از ماتریس پلیمری، درون کپسول‌های کروی شکل حبس شده بودند. پس از بروز خراش، ترک، آسیب و انتشار آنها، جداره کپسول‌ها شکسته می‌شود و مواد ترمیم‌کننده به محل آسیب دیده جاری شده و پس از پخت و جامدشدن، ترمیم پوشش انجام می‌شود [۹-۱۴]. در سال‌های اخیر توجه زیادی به تهیه و استفاده از میکروکپسول‌هایی با جداره اوره - فرمالدهید و هسته دی‌سیکلوپنتادیان (DCPD) در پوشش‌های گرماسخت، به‌ویژه بر پایه اپوکسی شده است. در این سامانه، پس از بازشدن جداره کپسول، مواد ترمیم‌کننده DCPD در مجاورت کاتالیزور Grubbs [۱۱]، ۱۵-۱۸ شبکه‌ای شده و با انجام واکنش حلقه‌گشا و ضمن ترمیم ترک، از رشد آن نیز جلوگیری می‌کند. تاکنون سامانه‌ها و پوشش‌های خودترمیم‌شونده مختلفی از قبیل پیوندهای اپوکسی [۱۰، ۱۹، ۲۰]،

پلی‌یورتان‌ها و ایزوسیانات‌ها [۲۱]، ساختارهای سیلوکسانی برای ماتریس وینیل استری [۲۲] و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان [۲۳] تهیه و به‌کار گرفته شده‌اند. از آنجا که ماهیت بیشتر سامانه‌های خودترمیم‌شونده بر پایه انجام واکنش‌های شبکه‌ای شدن با ماتریس پلیمری است، استفاده از آنها در پوشش‌های آب‌پایه و لاتکس‌های پلیمری، با محدودیت روبه‌روست و مطالعات کمی هم در این باره تاکنون انجام شده است [۲]. بنابراین در پژوهش حاضر و در ادامه مطالعات پیشین [۲۴]، ضمن معرفی روش نسبتاً جدیدی برای تهیه میکروکپسول‌های حاوی روغن گیاهی کلزا، کاربرد آنها در پوشش آکریلی آب‌پایه و اثر افزودن میکروکپسول‌های تهیه شده بر خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش بررسی شده است. همچنین، با توجه به ماهیت هسته روغنی میکروکپسول‌ها، افزون بر قابلیت ترمیم‌کنندگی به دلیل خاصیت خشک‌شوندگی روغن به سازوکار نرم‌کنندگی نیز توجه شده است.

تجربی

مواد

اتیل سلولوز (EC)، روغن کلزا (RO)، سدیم دودسیل سولفات (SDS) و اتیل استات (EA) از شرکت Sign a-Ald ich (کانادا) خریداری شد. لاتکس استیرن بوتادیان با نام تجاری Styronal ND 656 با مقدار جامد ۵۰٪ وزنی از شرکت BASF (آمریکا) تهیه شد. سایر مواد شیمیایی از نوع آزمایشگاهی بوده و بدون خالص‌سازی استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

از همزن مکانیکی - رقمی Warton Caframo BDC (کانادا)، با قابلیت تنظیم سرعت استفاده شد. اندازه ذرات میکروکپسول‌ها و توزیع آنها با استفاده از دستگاه Multisizer 3 Particle Size Analyzer ساخت شرکت Coulter Counter (آمریکا)، شکل و شکل‌شناسی میکروکپسول‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ نوری Leica DMLA از شرکت Leica Micro y tems (آلمان) و میکروسکوپ الکترونی پویشی HITACHI S-2500 (ژاپن) معین و بررسی شد. دستگاه کشش Sintech 1 و دستگاه PL مدل Pb gn er Lab ato y برای انجام آزمون خواص مکانیکی به‌کار گرفته شد.

تهیه میکروکپسول‌ها

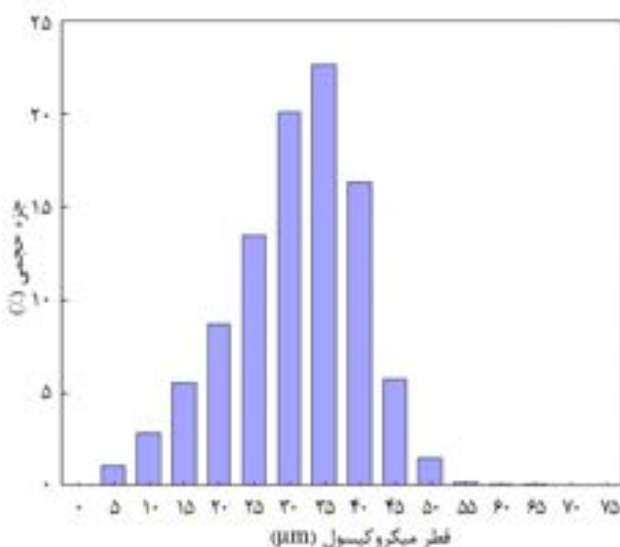
میکروکپسول‌های EC، با نسبت ۷۰:۳۰ پوسته:هسته (RO:EC) به

استحکام کششی نمونه‌های تهیه شده، مطابق با روش شرح داده شده در استاندارد ASTM D638 بررسی شد. نمونه‌های آزمون استحکام کششی با ابعاد $15 \times 15 \times 1.0$ mm تهیه و آزمون با سرعت کشش 50 mm/min در دمای $23 \pm 2^\circ\text{C}$ انجام شد. برای هر نمونه ۷ تکرار صحیح انجام و میانگین مقادیر ثبت شد. برای مقایسه، نمونه حاوی ۱ درصد وزنی میکروکپسول فاقد روغن (۱٪ EC-Non-Oil) نیز بررسی شد. آزمون DMTA روی نمونه‌هایی با ابعاد $15 \times 10 \times 3$ mm و سرعت گرمادهی 50°C/min ، در محدوده دمایی 10°C تا 90°C و بسامد 1 Hz زیر جو نیتروژن انجام شد.

نتایج و بحث

شکل‌شناسی میکروکپسول‌های تهیه شده

در شکل ۱ توزیع اندازه ذرات میکروکپسول‌های تهیه شده در نسبت هسته:پوسته (RO:EC) $70:30$ با سرعت همزن 800 rpm نشان داده شده است. اندازه متوسط ذرات میکروکپسول‌ها حدود $34/0 \mu\text{m}$ با ضریب انحراف (CV) $8/5\%$ به دست آمد. مقدار CV که از تقسیم انحراف معیار استاندارد بر متوسط قطر ذرات به دست می‌آید، نشان می‌دهد حدود تغییرات نتایج در محدوده قابل قبولی قرار دارد. با افزایش سرعت به 1400 rpm ، قطر متوسط ذرات به $18/8 \mu\text{m}$ کاهش می‌یابد [۲۵]. همچنین نتایج نشان می‌دهد، می‌توان با تغییر سرعت اختلاط، قطر متوسط میکروکپسول‌ها را کنترل کرد. عملکرد، خواص



شکل ۱ - جزء حجمی و متوسط قطر ذرات میکروکپسول تهیه شده در نسبت $70:30$ پوسته : هسته با سرعت همزن 800 rpm .

روش دوم مرحله‌ای تبخیر حلالی تهیه شدند [۲،۲۴]. در مرحله اول، $0/9 \text{ g}$ پودر EC در 18 mL حلال EA تحت همزن مغناطیسی به مدت حدود 60 min در دمای محیط حل شد. پس از انحلال $2/1 \text{ g}$ از RO در 21 mL از EA به‌طور مجزا به محلول اتیل سلولوز در اتیل استات اضافه و به مدت 15 min با همزن مغناطیسی همزده شد (فاز حلالی، محلول ۱). در ظرف دیگری، $0/3 \text{ g}$ از SDS و $0/1 \text{ g}$ از SDS و $0/1 \text{ g}$ از SDS و $0/1 \text{ g}$ از SDS (فاز امولسیون، محلول ۲). سامانه با همزن مکانیکی با سرعت 800 rpm به دمای $23 \pm 5^\circ\text{C}$ رسانده شد. پس از آن با سرعت ثابت 800 rpm به مدت 90 min همزده شد. در نهایت، میکروکپسول‌های تهیه شده، با آب مقطر چند مرتبه شست‌وشو و تعلیقی از 50% وزنی میکروکپسول در آب مقطر تهیه شد.

شکل‌شناسی میکروکپسول‌های تهیه شده

اندازه ذرات میکروکپسول‌های تهیه شده و توزیع آنها با استفاده از دستگاه بررسی اندازه ذرات مجهز به لوله دیافراگم 280 میکرومتری بررسی و معین شد. بدین منظور، $0/05 \text{ g}$ میکروکپسول به 250 mL آب مقطر اضافه شد. پس از پخش ذرات با استفاده از همزن مغناطیسی، به‌طور مجزا، سه مرتبه اندازه‌گیری انجام و متوسط نتایج ثبت شد. شکل‌شناسی و شکل ظاهری میکروکپسول‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری و الکترونی بررسی شد. از روش خشک‌کردن انجمادی برای نمونه‌سازی آزمون SEM استفاده شد [۲۴]. پس از قراردادن لایه‌ای از میکروکپسول روی صفحه نگه‌دارنده نمونه، لایه نازکی از طلا (حدود 10 m) روی نمونه‌ها پوشش داده شد. سپس، تصاویر SEM در حالت الکترون ثانویه و ولتاژ 10 kV ، زیر جو آرگون تهیه شد.

خواص فیزیکی - مکانیکی لاتکس‌های حاوی میکروکپسول

به مقدار مشخصی از لاتکس، مقادیر مختلفی از تعلیق میکروکپسول‌های تهیه شده اضافه شد. به نحوی که درصد‌های وزنی میکروکپسول نسبت به لاتکس به ترتیب برابر $0/5$ ، $1/0$ ، $2/0$ و $3/0$ شد. سپس، تعلیق‌های تهیه شده به مدت 30 min با همزن مغناطیسی مخلوط شد. پس از هواگیری، فیلم‌هایی از لاتکس روی شیشه از پیش تمیز شده و چربی‌گیری شده با استون در حمام فراصوتی با فیلم کش میله‌ای و با ضخامت فیلم تر $200 \mu\text{m}$ اعمال و به مدت 1 h در گرم‌خانه با دمای 50°C قرار داده شد. پس از آن، فیلم تشکیل شده به آرامی از روی سطح جدا و به مدت 48 h در شرایط کنترل شده دما و رطوبت قرار داده شد تا فرایند تشکیل فیلم کامل شود.

در شکل ۳- الف و ۳- ب، تصاویر SEM میکروکپسول‌های تهیه شده در ۸۰۰ rpm نشان داده شده است. طبق تصاویر، میکروکپسول‌های تهیه شده کاملاً کروی و متخلخل هستند. تخلخل سطحی، ناشی از فرایند تبخیر حلال حبس شده در داخل میکروکپسول‌ها در زمان شکل‌گیری آنهاست. ساختار متخلخل سطح میکروکپسول‌ها نقش مهمی در خواص ترمیم‌کنندگی آنها ایفا می‌کند. میکروکپسول‌های با تخلخل و حفره‌های بیشتر در سطح، موجب آزاد شدن مواد هسته (در اینجا روغن) در فشار مکانیکی نسبتاً کم می‌شوند. با وجود این، لازم است که میکروکپسول‌های حاوی روغن، در برابر تنش‌های مکانیکی اعمال شده در شرایط پردازش از مقاومت لازم برخوردار باشند تا از انتشار زودرس آنها جلوگیری شود. به‌طور معمول، شکستگی میکروکپسول‌ها شروع روند ترمیم است. بنابراین، تهیه میکروکپسول‌هایی با ضخامت دیواره و خواص مکانیکی مناسب ضروری است [۲۸].

شکل‌شناسی میکروکپسول‌ها به‌طور عمده به نوع مواد هسته، فرایند رسوب و جامد شدن پوسته و مقدار امتزاج‌پذیری فاز حلالی در فاز امولسیون، بستگی دارد. میکروکپسول‌ها ممکن است، شکل منظم یا نامنظم داشته باشند و براساس شکل‌شناسی، تک‌هسته‌ای، چندهسته‌ای یا ماتریسی باشند [۱۴]. میکروکپسول‌های تک‌هسته‌ای کروی شکل با مواد هسته احاطه شده به وسیله پوسته‌ای پیوسته بوده و میکروکپسول‌های چندهسته‌ای شامل تعدادی از قطره‌های کوچک از مواد هسته هستند. در میکروکپسول‌های ماتریسی، مواد هسته به‌طور یکنواخت در مواد پوسته توزیع شده‌اند. هر قدر میکروکپسول‌ها ماتریسی‌تر باشند، استحکام آنها بیشتر و هر قدر تک‌هسته‌ای‌تر باشند، قابلیت آزادسازی مواد ترمیم‌کننده آنها بیشتر می‌شود. در شکل ۳- ج و ۳- د، تصاویر SEM سطح مقطع پوشش حاوی دو نوع میکروکپسول با شکل‌شناسی ماتریسی و تک‌هسته‌ای نشان داده شده است.

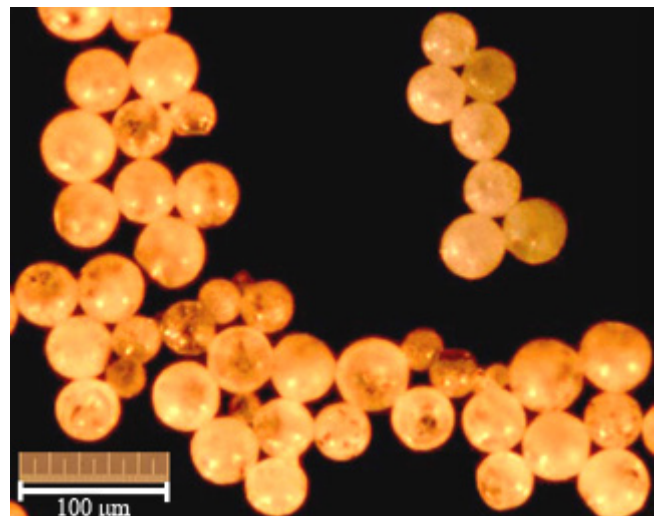
خواص فیزیکی - مکانیکی پوشش لاتکسی حاوی مقادیر مختلف میکروکپسول

در شکل‌های ۴ و ۵، منحنی‌های تنش - کرنش و نتایج اندازه‌گیری استحکام کششی برای فیلم‌های لاتکس حاوی مقادیر مختلف از میکروکپسول‌های تهیه شده نشان داده شده است. در جدول ۱ نیز نتایج آزمون کشش آمده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، منحنی‌های تنش - کرنش نمونه فیلم لاتکس از سه ناحیه تشکیل شده است. اولین بخش منحنی تنش - کرنش، که در آن تغییر شکل کشسان رخ می‌دهد، برای نمونه‌های مختلف کرنش، بین ۵

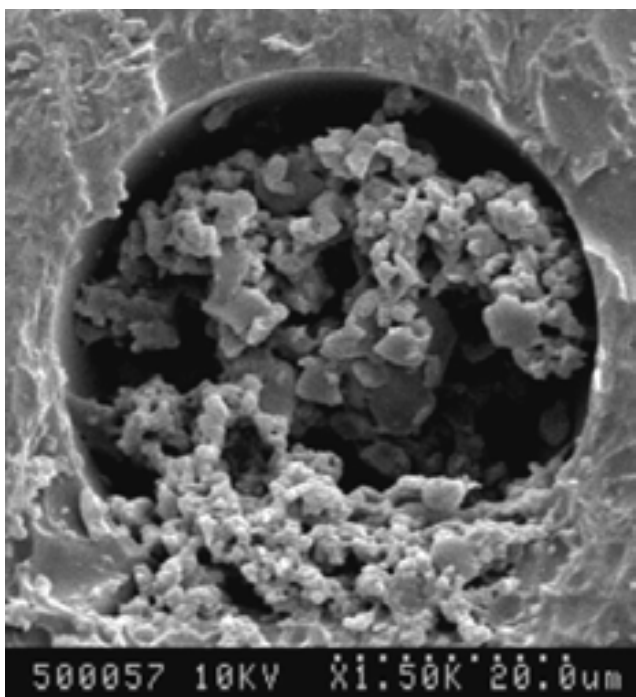
مکانیکی و ظاهر میکروکپسول‌ها تحت تأثیر اندازه ذرات آنها قرار دارد [۲۶، ۲۷].

با افزایش سرعت، تنش بیشتری به میسل‌های شکل گرفته کپسول در محلول وارد شده و در نتیجه، اندازه آنها کوچک‌تر می‌شود. هر قدر اندازه ذرات کپسول‌ها بزرگ‌تر باشد، مقدار مواد ترمیم‌کننده بیشتری (در اینجا روغن خشک‌شونده) در زمان لازم آزاد می‌شود [۲۷]. اما، به دلیل محدود بودن ضخامت پوشش، هر قدر مقدار کپسول‌ها کوچک‌تر باشد، فیلم پوشش از یکنواختی بیشتری برخوردار است. تجربه نشان داده است، اگر اندازه کپسول کوچک‌تر از یک سوم ضخامت پوشش باشد، تغییر در خواص فیزیکی و ظاهری پوشش کمتر می‌شود. بنابراین، می‌توان از میکروکپسول‌های تهیه شده در این پژوهش در پوشش‌هایی با ضخامت فیلم خشک بیش از $100 \mu\text{m}$ استفاده کرد. از سوی دیگر، با افزایش اندازه ذرات، یکنواختی فیلم پوشش کاهش یافته و خواص فیزیکی - مکانیکی آن تغییر می‌کند.

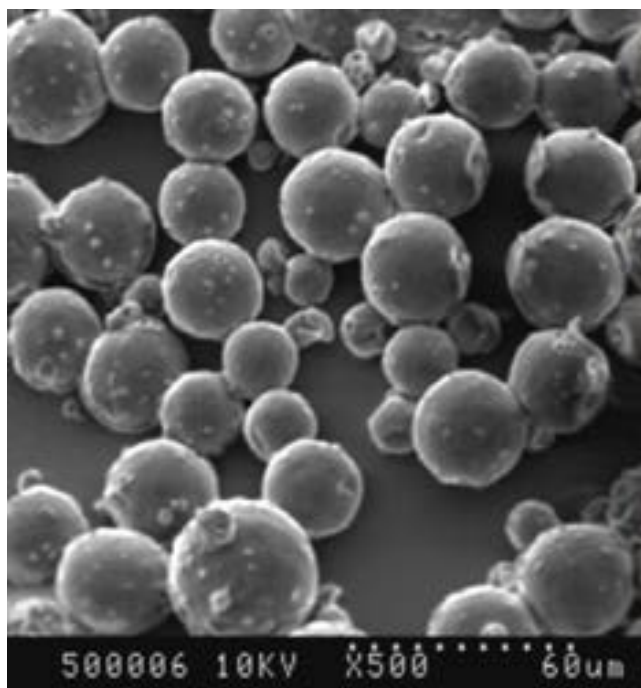
یک‌پارچگی دیواره میکروکپسول‌های تهیه شده، تشکیل تجمع ذرات، شکل و اندازه میکروکپسول‌ها با استفاده از تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM)، بررسی شد. در شکل ۲، تصویر حاصل از میکروسکوپ نوری نمونه کپسول تهیه شده در سرعت اختلاط ۸۰۰ rpm نشان داده شده است. همان‌طور که در این تصویر مشاهده می‌شود، میکروکپسول‌ها کاملاً کروی‌اند، هیچ اتصال با یکدیگر ندارند و اندازه ذرات آنها بین $5 \mu\text{m}$ تا $50 \mu\text{m}$ متغیر است. همچنین، هیچ روغن آزادی در اطراف کپسول‌ها مشاهده نمی‌شود. این موضوع نشان‌دهنده احاطه کامل روغن به وسیله جداره اتیل سلولوز است [۱].



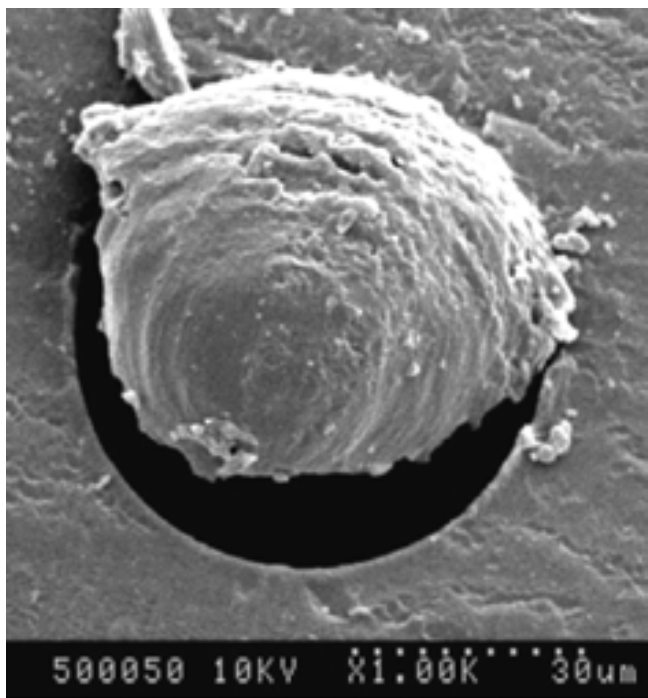
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ نوری میکروکپسول‌های تهیه شده.



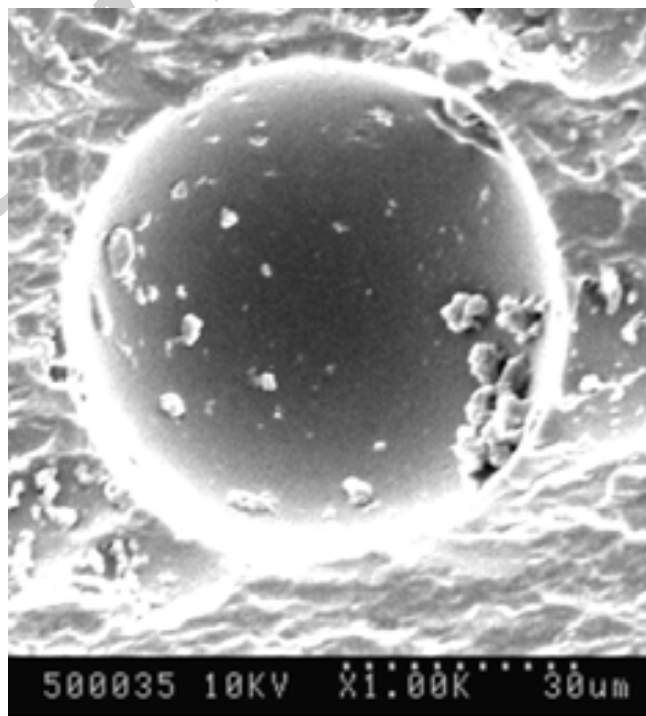
(ج)



(الف)



(د)

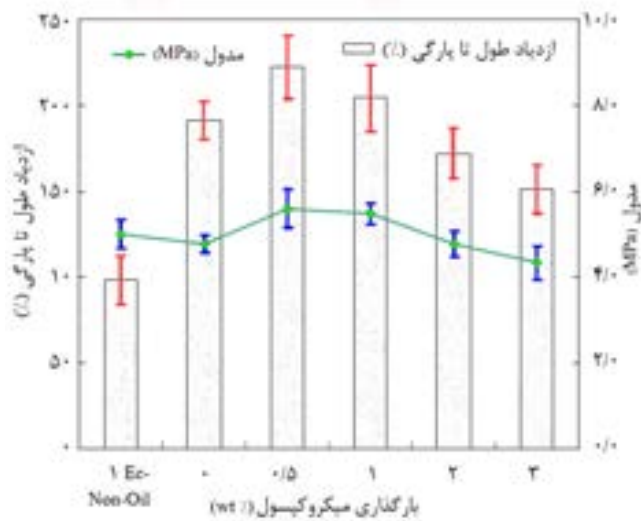


(ب)

شکل ۳ - تصاویر SEM: (الف) میکروکپسول‌های اتیل سلولوز- روغن کلزا تهیه شده با سرعت همزن ۸۰۰ rpm و نسبت پوسته : هسته ۳۰ : ۷۰، (ب) سطح مقطع پوشش حاوی میکروکپسول پیش از پاره شدن، (ج) سطح مقطع پوشش حاوی میکروکپسول ماتریسی پس از پاره شدن و (د) سطح مقطع پوشش حاوی میکروکپسول تک‌هسته‌ای پس از پاره شدن.

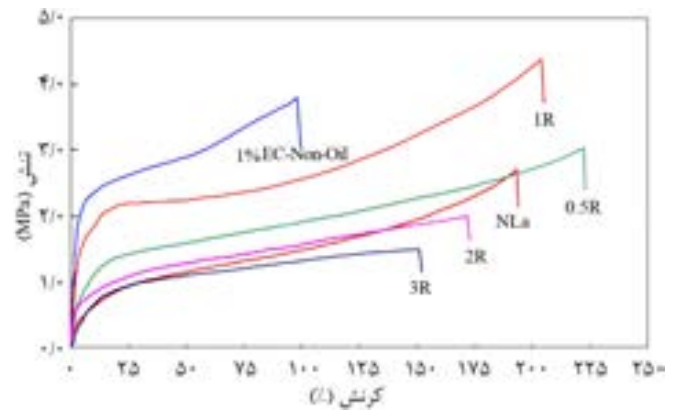
مقدار تنش را در این ناحیه نشان می دهد. این رفتار به دلیل خاصیت تقویت‌کنندگی میکروکپسول‌ها در فیلم لاتکس است. با افزایش

تا ۲۰، متفاوت است. نمونه حاوی ۱ درصد وزنی میکروکپسول‌های بدون روغن (EC-1 - b) کمترین مقدار کرنش کشسان و بیشترین



شکل ۵ - منحنی‌های تغییرات مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی برای پوشش لاتکس حاوی مقادیر مختلف وزنی از میکروکپسول.

تغییر شکل پلاستیک، در کرنش‌های کمتر رخ می‌دهد. ناحیه دوم منحنی‌های تنش - کرنش، دارای شیب کمتر و مسطح‌تر است. در آخرین ناحیه از منحنی‌های تنش - کرنش، برای ادامه کرنش و ازدیاد طول نمونه‌های آزمون، نیاز به تنش بیشتری (کرنش سخت شدن) است. برای نمونه‌های حاوی میکروکپسول‌های روغن دار، منحنی تنش - کرنش در ناحیه دوم به‌طور عمده خطی بوده و سرانجام آنها، پارگی یا شکست بدون افزایش قابل ملاحظه در مقدار تنش است. همان‌طور که در شکل ۵ و جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزودن مقدار کمی میکروکپسول به فیلم لاتکس، استحکام کششی در مقایسه با فیلم بدون میکروکپسول بهبود می‌یابد. با اضافه کردن ۱٪ وزنی میکروکپسول به ترکیب لاتکس، مدول یانگ از ۴/۷۷ MPa به ۵/۵۹ MPa افزایش و

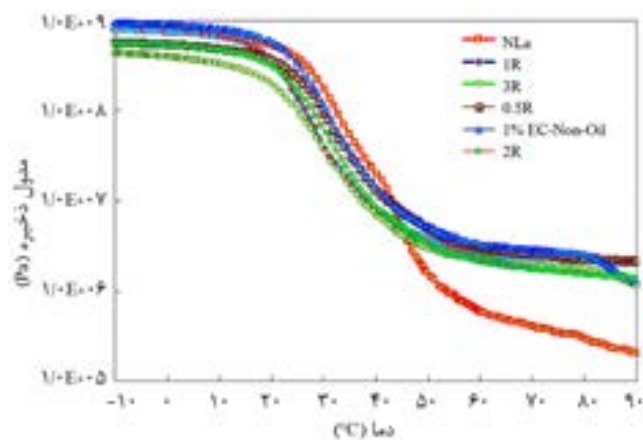


شکل ۴ - منحنی‌های تنش-کرنش پوشش لاتکس حاوی درصد‌های وزنی مختلف از میکروکپسول (NLa, R) و EC-Non-Oil، به ترتیب نشان‌دهنده فیلم لاتکس تنها، میکروکپسول حاوی روغن گلزا و میکروکپسول‌های بدون روغن و اعداد نشان‌دهنده درصد وزنی میکروکپسول در فیلم لاتکس است).

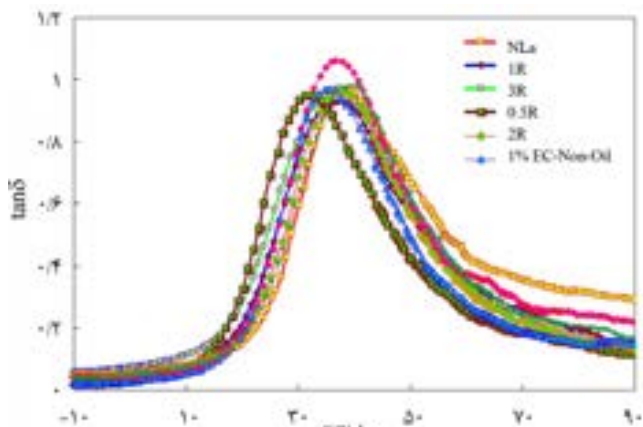
مقدار میکروکپسول‌ها در فیلم لاتکس، مقدار تنش برای ایجاد کرنشی مشخص، کاهش می‌یابد. کاهش مقدار تنش و افت خواص مکانیکی را می‌توان به وجود تجمع‌های کپسول در فیلم و نقاط ضعیف در فصل مشترک ماتریس و میکروکپسول مربوط دانست. با افزایش بیشتر درصد کرنش، منحنی‌های تنش نمونه‌ها وارد ناحیه دوم، یعنی تغییر شکل پلاستیک می‌شود که به‌طور معمول برای کرنش بیشتر، به تنش کمتری در این ناحیه نیاز است. برای نمونه‌های حاوی میکروکپسول، تغییر شکل پلاستیک در کرنش حدود ۲۰٪ تا ۷۵٪ رخ می‌دهد. در نمونه حاوی کپسول‌های بدون روغن، وجود ذرات نسبتاً سخت میکروکپسول، موجب کاهش تحرک مولکولی و مهار شدن حرکت دررفتگی مولکولی در ساختار لاتکس می‌شود. در نتیجه

جدول ۱ - خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم پوشش حاوی میکروکپسول اتیل سلولوز - روغن گلزا.

| نتایج آزمون DMTA | | | نتایج آزمون کشش | | | | کد نمونه |
|------------------------------|------------------|----------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|------------------|
| T _g (°C) (SDT) | مدول ذخیره (MPa) | | کار شکست (SDT) (MPa) | تنش شکست (SDT) (MPa) | ازدیاد طول تا پارگی (SDT)(%) | مدول یانگ (SDT) (MPa) | |
| | در ۹۰°C | در -۱۰°C | | | | | |
| ۲۵/۴ (۰/۳) | ۱/۸۳۱ | ۸۳۵/۷ | ۳/۱۵ (۰/۱۸) | ۳/۷۹ (۰/۱۸) | ۹۸ (۱۱) | ۵/۰۰ (۰/۱۸) | 1.0 % EC-Non-Oil |
| ۲۳/۵ (۰/۵) | ۰/۸۰۲ | ۷۷۷/۳ | ۳/۸۴ (۰/۲۲) | ۲/۷۰ (۰/۲۲) | ۱۹۱ (۱۰) | ۴/۷۷ (۰/۲۲) | NLa |
| ۲۱/۷ (۰/۲) | ۲/۷۵۱ | ۸۵۱/۴ | ۴/۳۶ (۰/۱۱) | ۳/۰۳ (۰/۱۱) | ۲۲۲ (۱۴) | ۵/۹۵ (۰/۱۱) | 0.5R |
| ۲۰/۵ (۰/۵) | ۲/۰۵۱ | ۸۲۵/۸ | ۵/۸۵ (۰/۱۹) | ۴/۳۷ (۰/۱۹) | ۲۰۴ (۹) | ۵/۷۴ (۰/۱۹) | 1.0R |
| ۲۰/۳ (۰/۳) | ۱/۲۷۳ | ۵۶۱/۰ | ۲/۶۸ (۰/۲۱) | ۱/۹۹ (۰/۲۱) | ۱۵۴ (۱۳) | ۴/۷۵ (۰/۲۱) | 2.0R |
| ۱۹/۴ (۰/۵) | ۱/۱۶۱ | ۴۳۱/۴ | ۱/۵۵ (۰/۲۵) | ۱/۴۹ (۰/۲۵) | ۱۴۵ (۹) | ۴/۰۸ (۰/۲۵) | 3.0R |



(الف)



(ب)

شکل ۶ - نتایج آزمون DMTA برای نمونه‌های لاتکس حاوی درصد‌های وزنی مختلف از میکروکپسول: (الف) تغییرات مدول ذخیره بر حسب دما و (ب) تغییرات $\tan\delta$ بر حسب دما.

لاستیکی افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد. این نتایج نشان‌دهنده نقش تقویت‌کنندگی میکروکپسول‌ها در لاتکس مصرفی است.

مقادیر T_g نمونه‌های لاتکس با افزودن میکروکپسول کاهش می‌یابد (جدول ۱). کاهش T_g را می‌توان ناشی از وجود روغن در ترکیب میکروکپسول دانست و با افزودن مقدار آنها در ترکیب، مقدار روغن نیز بیشتر شده و در نتیجه T_g کاهش بیشتری می‌یابد. نتایج کلی آزمون DMTA نیز مانند آزمون کشش، اثر مثبت استفاده از مقادیر کم میکروکپسول‌های حاوی روغن را در فرمول‌بندی لاتکس مورد بررسی تأیید می‌کند.

به‌طور خلاصه و به عنوان جمع‌بندی می‌توان بیان کرد، با توزیع یکنواخت و پخش مناسب میکروکپسول‌های حاوی روغن خشک‌شونده در فیلم لاتکس در زمان ایستا، پاره‌شدن میکروکپسول‌های به اندازه کافی بزرگ در زمان بروز تنش و رهاسازی روغن بین زنجیره‌های پلیمر و تسهیل حرکت آنها روی یکدیگر، فیلم لاتکسی با خواص

ازدیاد طول تا پارگی از ۱۹۱٪ به ۲۲۲٪ افزایش یافته است. میکروکپسول‌ها به تنهایی پیش از پاره‌شدن مدول کشسانی بیشتری نسبت به فیلم لاتکس دارند. بنابراین، هر دو قدرت کششی و مدول لاتکس تحت تأثیر قرار می‌گیرند. استحکام کششی و مدول یانگ فیلم با اضافه‌کردن ۲٪ یا ۳٪ وزنی میکروکپسول کاهش می‌یابد. کاهش خواص و نوسانات مشاهده شده در آنها در بارگذاری بیشتر میکروکپسول، ممکن است به پخش نامطلوب و تجمع میکروکپسول‌ها در ماتریس، ناپیوستگی در فیلم و فصل مشترک ضعیف میکروکپسول - پلیمر مربوط باشد.

در مقایسه با فیلم‌های بدون میکروکپسول، افزودن میکروکپسول‌های حاوی روغن، موجب افزایش مدول کشسانی، کار شکست و ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. همان‌طور که اشاره شد، میکروکپسول‌ها دارای مدول بیشتری نسبت به لاتکس هستند. در نتیجه، افزودن آنها به لاتکس موجب افزایش مدول می‌شود. با وجود این، زمانی که فیلم لاتکس در معرض تنش کششی قرار می‌گیرد، جداره کپسول‌ها باز می‌شود، روغن موجود در هسته، به داخل فیلم و بین زنجیره‌های پلیمر نفوذ می‌کند و موجب سرخوردن زنجیره‌های پلیمر روی یکدیگر می‌شود. در نتیجه ازدیاد طول تا پارگی فیلم لاتکس افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، وجود مقدار حداقلی از میکروکپسول‌های حاوی روغن، اثر مثبتی بر خواص کششی فیلم لاتکس دارد.

نتایج نشان می‌دهد، با افزایش مقدار میکروکپسول در فیلم تا حدود ۲٪ وزنی، تنش و کرنش تسلیم افزایش می‌یابد. به‌نظر می‌رسد، با افزایش بیشتر میکروکپسول‌ها در ترکیب، به دلیل تجمع ذرات و همچنین وجود فصل مشترک ضعیف لاتکس و میکروکپسول، خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم حاصل کاهش می‌یابد. مدول ذخیره و منحنی‌های $\tan\delta$ برای فیلم‌های لاتکس حاوی مقادیر مختلف میکروکپسول در شکل ۶ نشان داده شده است. همچنین مقادیر مدول ذخیره در دمای 10°C - (ناحیه شیشه‌ای) و 90°C (ناحیه لاستیکی) و مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) نمونه‌های مختلف، در جدول ۱ آمده است. در ناحیه شیشه‌ای، نمونه حاوی ۱٪ وزنی میکروکپسول، مدول ذخیره نسبتاً بیشتری را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد. با افزایش دما برای تمام نمونه‌ها، کاهش تدریجی در مدول ذخیره در ناحیه انتقالی مشاهده می‌شود. برای همه نمونه‌ها، مدول ذخیره در ناحیه لاستیکی، کاهش قابل توجهی دارد که این موضوع حاکی از ماهیت گرمانرم لاتکس مصرفی است. با افزایش دما حرکت زنجیره‌ها و بخش‌های پلیمر راحت‌تر می‌شود و مدول کاهش می‌یابد. در این ناحیه، کمترین مقدار حداقل مدول ذخیره، برای نمونه لاتکس بدون میکروکپسول به‌دست آمد که نشان‌دهنده ماهیت کشسان لاتکس استفاده شده است. با افزودن میکروکپسول حتی ۵٪/۰ وزنی مقادیر مدول ذخیره در ناحیه

طول تا پارگی می‌شود. پیش از کشش، میکروکپسول‌ها در داخل فیلم لاتکس به عنوان عامل تقویت‌کننده عمل می‌کنند. وقتی فیلم در معرض کشش یا تنش قرار می‌گیرد، میکروکپسول‌های حاوی روغن باز شده و روغن بین زنجیرها و شبکه لاتکس رها می‌شود. این موضوع موجب نرم‌شدگی فیلم و افزایش ازدیاد طول می‌شود. بنابراین احتمال تخریب فیلم در تنش‌های زیاد را کاهش می‌دهد.

قدردانی

از دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تورنتو و پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، به دلیل حمایت‌های مالی، در اختیار قراردادن تجهیزات و امکانات و نیز پذیرفتن برخی از هزینه‌های طرح تقدیر و تشکر می‌شود.

مراجع

1. Tong X.M., Zhang T., Yang M.Z., and Zhang Q., Preparation and Characterization of Novel Melamine Modified Poly(urea-formaldehyde) Self-repairing Microcapsules, *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspect.*, **371**, 91-97, 2010.
2. Andersson C., Järnström L., Fogden A., Mira I., Voit W., Zywicki S., and Bartkowiak A., Preparation and Incorporation of Microcapsules in Functional Coatings for Self-healing of Packaging, *Packag. Technol. Sci.*, **22**, 275-291, 2009.
3. Burnett P.J. and Rickerby D.S., The Relationship Between Hardness and Scratch Adhesion, *Thin Solid Films*, **154**, 403-416, 1987.
4. Mirabedini S.M., Sabzi M., Zohuriaan-Mehr J., Atai M., and Behzadnasab M., Weathering Performance of the Polyurethane Nanocomposite Coatings Containing Silane Treated TiO₂ Nanoparticles, *Appl. Surface Sci.*, **257**, 4196-4203, 2011.
5. Mirabedini S.M., Behzadnasab M., and Kabiri K., Effect of Various Combinations of Zirconia and Organoclay Nanoparticles on Mechanical and Thermal Properties of an Epoxy Nanocomposite Coating, *Composites: Part A*, **43**, 2095-2106, 2012.
6. Diez-Pascual A.M., Naffakh M., Marco C., and Ellis G., Mechanical and Electrical Properties of Carbon Nanotube/Poly(phenylene sulphide) Composites Incorporating Polyetherimide and Inorganic Fullerene-Like Nanoparticles, *Composites: Part A*, **43**, 603-612, 2012.
7. Chattopadhyay D.K., Panda S.S., and Raju K.V.S.N., Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Acrylate/Methacrylates UV Cured Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **54**, 10-19, 2005.
8. Pedraza E.P. and Soucek M.D., Effect of Functional Monomer on the Stability and Film Properties of Thermosetting Core-Shell Latexes, *Polymer*, **46**, 11174-11185, 2005.
9. 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.
10. 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.
11. Rule J.D., Brown E.N., Sottos N.R., White S.R., and Moore J.S., Wax Protected Catalyst Microspheres for Efficient Self-healing Materials, *Adv. Mater.*, **17**, 205-208, 2005.
12. Hennequin Y., Pannacci N., Torres C.P., Tetradis-Meris G., Chapuliot S., Bouchaud E., and Tabeling P., Synthesizing Microcapsules with Controlled Geometrical and Mechanical Properties with Microfluidic Double Emulsion Technology, *Langmuir*, **25**, 7857-7861, 2009.
13. Brown E.N., White S.R., and Sottos N.R., Retardation and Repair of Fatigue Cracks in a Microcapsule Toughened Epoxy Composite Part II: In Situ Self-healing, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2474-2480, 2005.
14. Murphy E.B. and Wudl F., The World of Smart Healable Materi-

- als, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 223-251, 2010.
15. Kessler M.R., Sottos N.R., and White S.R., Self-healing Structural Composite Materials, *Compos. Part A: Appl. Sci. ManuFact.*, **34**, 743-753, 2003.
 16. Patel A.J., Sottos N.R., Wetzel E.D., and White S.R., Autonomic Healing of Low-velocity Impact Damage in Fiber-Reinforced Composites, *Compos. Part A: Appl. Sci. ManuFact.*, **41**, 360-368, 2010.
 17. Moll J.L., White S.R., and Sottos N.R., A Self-sealing Fiber-reinforced Composite, *J. Compos. Mater.*, **44**, 2573-2585, 2010.
 18. Jin H., Miller G.M., Sottos N.R., and White S.R., Fracture and Fatigue Response of a Self-healing Epoxy Adhesive, *Polymer*, **52**, 1628-1634, 2011.
 19. Mc Ilroy 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.
 20. Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q., Chen J., Yang G.C., and Li X.M., Self-healing Polymeric Materials Using Epoxy/Mercaptan as the Healan , *Macromolecules*, **41**, 5197-5202, 2008.
 21. Yang J., Keller M.W., Moore J.S., White S.R., and Sottos N.R., Microencapsulation of Isocyanates for Self-healing Polymers, *Macromolecules*, **41**, 9650-9655, 2008.
 22. 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.
 23. Keller M.W., White S.R., and Sottos N.R., Torsion Fatigue Response of Self-healing Poly(dimethylsiloxane) Elastomers, *Polymer*, **49**, 3136-3145, 2008.
 24. Mirabedini S.M., Dutille I., and Farnood R.R., Preparation and Characterization of Ethyl Cellulose Based Core-Shell Microcapsules Containing Plant Oils, *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspect.*, **394**, 74-84, 2012.
 25. Mirabedini S.M., Farnood R.R., Yan N., Dutille I., and Gauquelin L., Tensile Properties of Water Based Acrylic Coatings Containing Oil filled Ethyl Cellulose Core-Shell Microcapsules, PPS, Niagara Falls, Canada, May 21-24, 2012
 26. Brown E.N., Sottos N.R., and White S.R., Fracture Testing of a Self-healing Polymer Composite, *Experiment. Mechanic.*, **42**, 372-379, 2002.
 27. Rule J.D., Sottos N.R., and White S.R., Effect of Microcapsule Size on the Performance of Self-healing Polymers, *Polymer*, **48**, 3520-3529, 2007.
 28. Samyn P., Deconinck M., Schoukens G., Stanssens D., Vonck L., and Van den Abbeele H., Modifications of Paper and Paper-board Surfaces with a Nanostructured Polymer Coating, *Prog. Org. Coat.*, **69**, 442-454, 2010.

Archive of STM