

میکروکپسول های شکننده مکانیکی: اثر یونس ریم بر مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی

سارا سبزآور، علی اصغر سرابی*

تاریخ دریافت:
۹۵/۴/۳۰

تاریخ پذیرش:
۹۵/۱۰/۵

چکیده

در سال های اخیر پوشش های خود ترمیم شونده بر پایه میکروکپسول حاوی عوامل ترمیم کننده سازگار با محیط زیست، فصل جدیدی را در پوشش های آلی پلیمری به خود اختصاص داده اند. در این راستا میکروکپسول های ملامین-فرمالدهید مورد توجه قرار گرفته اند. در این پروژه سعی بر آن است، که با کپسوله کردن بازدارنده سربیم نیترات به همراه رزین هوا خشک آلکید به وسیله پوسته ملامین-فرمالدهید با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا، میزان رهایش بازدارنده سربیم نیترات را کنترل و از رزین آلکید جهت ترمیم خراشیدگی پوشش استفاده کرد. اندازه و بازده میکروکپسول سازی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی و اسپکتروسکوپی FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از سنتز میکروکپسول حاوی رزین آلکید به همراه بازدارنده سربیم نیترات، در پوشش اپوکسی استفاده شد. خود ترمیم شونده پوشش و خواص ضد خوردگی آن و حضور عوامل بازدارنده در محل خراش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. میکروکپسول هایی که با دور همزن ۸۰۰ rpm، با استفاده از پایدار کننده کلوئیدی پلی وینیل پیرولیدن سنتز شده بود، در ۷/۵ درصد وزنی با پوشش اپوکسی به کار رفت، نتایج افزایش مقاومت به خوردگی پوشش را از $1/44 \times 10^3$ تا $2/83 \times 10^8$ (Ω/cm^2) و خود ترمیم شونده آن را نشان داد.

میکروکپسول، پلیمریزاسیون درجا، بازدارنده سربیم نیترات، پلی ملامین-فرمالدهید، مقاومت به خوردگی، خود ترمیم شونده

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

قابلیت بازیابی خواص پوشش های خود ترمیم شونده در مقابل آسیب های مکانیکی و خوردگی و همچنین طول عمر بالا باعث شده امروزه این پوشش ها مورد توجه محققان قرار گیرد [۱-۵]. خود ترمیم شونده گی پاسخ خود به خودی ماده برای ترمیم پیوستگی پوشش است، این پاسخ به شرایط محیطی مانند تغییر pH در طول فرایند خوردگی یا یک آسیب خارجی اعمال شده به سیستم مانند نیروی مکانیکی است. واکنش خود ترمیم شونده موجب بازسازی عملکرد پوشش می شود. پلیمر های خود ترمیم شونده به دو دسته ذاتی و غیرذاتی تقسیم می شوند. مواد خود ترمیم شونده ذاتی توانایی بهبود آسیب را خودشان دارند، چرا که شیمی یا فیزیک آنها بازگشت پذیر است. در مورد دسته غیرذاتی رزین به خودی خود ترمیم شونده نیست و باید عامل ترمیم کپسوله شده و درون ماتریس پخش شود. در مقایسه با دسته ذاتی دارای کاربرد آسان در بیشتر سیستم های پلیمری و توانایی بهبود آسیب بزرگتر است. یک سیستم بیرونی مزایایی شامل: در دسترس بودن کاتالیست، قیمت ارزان، عدم سمیت برای محیط زیست، پایداری، فرآیند آسان را داراست. برای رسیدن به خود ترمیم شونده گی راه کار های مختلف مد نظر است: کپسوله کردن، شیمی بازگشت پذیر، شبکه مویرگی، پلی یون ها و الیاف تو خالی، که به علت کاربرد آسان و پاسخ گویی سریع امروزه بیشتر از کپسوله کردن استفاده می شود [۶]. کاربرد میکرو کپسول ها در ذخیره و حمل عامل خود ترمیم کننده، برای جلوگیری از رشد نقص و بهبود اغلب خواص ماده خود ترمیم شونده است، که می تواند توسط عوامل خارجی مانند آسیب مکانیکی و یا تغییر pH شکسته شود و خروج ماده خود ترمیم کننده را ممکن سازد. در این بین پوشش های پلیمری خود ترمیم شونده برای حفاظت بیشتر سطوح مورد توجه قرار گرفته است. در نسل اول پوشش های خود ترمیم شونده بر پایه میکرو کپسول، از کپسول های حاوی دی سیکلو پنتا دی ان در حضور کاتالیزور گرابس استفاده شد [۷]. سپس میکروکپسول های حاوی اپوکسی [۸] که با استفاده از پلیمریزاسیون درجا اوره-فرمالدهید تولید شده بودند، برای بهبود ترک ها استفاده شد. پس از آن آمین ها [۹]، روغن بزرک [۱۰]، ایزوسیانات ها [۱۱] برای استفاده در پوشش های خود ترمیم شونده بررسی شدند. اخیرا استفاده از میکروکپسول هایی که به عامل اضافی مانند کاتالیست نیاز ندارند، برای اجتناب از تغییر خواص ماتریس توسط کاتالیست، مورد توجه قرار گرفته اند [۱۲، ۱۳]. همچنین خود ترمیم شونده گی پوشش های بر پایه میکروکپسول تحت تاثیر عوامل مختلف مانند غلظت میکروکپسول [۱۴]، اندازه آن ها [۱۵] و مواد پوسته [۱۶]

میکروکپسول ها قرار می گیرد. با افزایش اندازه میکروکپسول ها مقدار عامل ترمیم کننده که با ایجاد خراش در دسترس قرار می گیرد بیشتر خواهد بود، در نتیجه می تواند ترک های بزرگ تری را بهبود بخشد، با این حال در صنعت پوشش ضخامت محدود است و به همین علت اندازه میکرو کپسول ها نباید بیشتر از ۲۰۰ میکرومتر باشد [۱۵]. همین طور از مواد و ساختارهای متفاوتی مانند: پلی اوره و پلی یورتان، پلی استایرن، پلی ملامین فرمالدهید و پلی اوره فرمالدهید برای کپسوله کردن عامل ترمیم کننده استفاده می شود [۱۷]. در این میان پلی ملامین فرمالدهید و پلی اوره فرمالدهید به علت قیمت منطقی، مقاومت کافی و انبار داری طولانی مورد توجه قرار گرفته اند. همین طور پلی ملامین فرمالدهید به علت وجود حلقه تری آزین و تشکیل شبکه ۳ بعدی دارای مقاومت مکانیکی و حلالی بهتری نسبت به پلی اوره فرمالدهید است [۱۸]. در این تحقیق، از رزین هوا خشک آلکید تک جزئی به عنوان عامل ترمیم کننده به همراه بازدارنده خوردگی سریم نیترات استفاده شد تا علاوه بر ترمیم پوشش با بازده بالا، خواص ضد خوردگی پوشش بهبود یابد و همین طور با کپسوله کردن بازدارنده نمک سریم طول عمر حضور آن در پوشش افزایش می یابد. میکروکپسول ها توسط پلیمریزاسیون درجا ملامین-فرمالدهید در امولسیون روغن در آب کپسوله می شود. به این ترتیب با اضافه کردن میکروکپسول به ماتریس اپوکسی، پوششی مقاوم به خوردگی و خود ترمیم شونده به دست می آید.

۲) کارهای آزمایشگاهی:

۱) مواد:

ملامین با خلوص ۹۹/۵ از پترو شیمی اومیه (ایران)، آلکید بلند و خشک کن کبالت از سیماب رزین (ایران)، پلی وینیل پیرولیدن با وزن مولکولی ۲۷۰۰ و فرمالدهید با خلوص ۳۷ درصد از شرکت مرک^۱، سریم نیترات از اپلی کم^۲، رزین اپوکسی EPIKOTE ۸۲۸ و سخت کننده EPIKURE F۲۰۵ از رنگ خوش (ایران) و سدیم لوریل سولفات از صنایع گدریج^۳ تهیه شدند.

۲) روش کار:

۱) تهیه میکروکپسول پلی ملامین فرمالدهید حاوی رزین آلکید و یون بازدارنده سریم:

ابتدا محلول های سدیم لوریل سولفات^۴ و پلی وینیل پیرولیدن^۵ تهیه شد. جهت تهیه محلول سدیم لوریل سولفات ابتدا ۰/۱۵ گرم سدیم لوریل سولفات به ۳۰ گرم آب دیونایز شده در بشر ۱۰۰ میلی لیتر اضافه شد و پس از هم زدن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد برای ۱۵ دقیقه محلول

1 Merck

2 Applichem

3 Godrej industries

4 Sodium Lauryl Sulfate (SLS)

5 Poly Vinyl Pyrrolidone (PVP)

۵، ۷/۵ و ۱۰ در رزین اپوکسی با دور ۱۰۰۰ rpm همزن پخش شده و سپس توسط فیلم کش با ضخامت ۲۵۰ میکرون بر روی صفحات فولادی آماده سازی شده اعمال شدند.

۳(۲)۲) آزمون ها:

به منظور بررسی مورفولوژی سطح میکروکپسول و همچنین فرآیند خود ترمیم شونده پوشش اپوکسی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ Camscan MV2300 و MIRA-TESCAN مجهز به آنالیز عنصری^۲ مورد استفاده قرار گرفت. پیش از انجام آزمون بر روی نمونه ها یک لایه پوشش طلا اعمال گردید. تصویر برداری از نمونه ها در بزرگنمایی های ۵ هزار، ۱۰ هزار، ۵۰ هزار و ۱۰۰ هزار برابر انجام شد. از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی^۳ (melter Toledo)، برای بررسی میکروکپسول و اثبات حضور فاز روغنی آلکید درون پوسته ملامین-فرمالدهید استفاده شد. آنالیز طیف سنجی تبدیل فوری به مادون قرمز به منظور شناسایی گروه های عاملی پلیمر ملامین-فرمالدهید، برای اطمینان از واکنش پلیمریزاسیون انجام گرفت. نمونه ها بعد از اختلاط با پتاسیم برماید^۴ به صورت قرص در آمده و طیف عبوری ذرات در محدوده ۱-cm⁻¹ ۴۰۰-۴۰۰۰ توسط دستگاه Botmem Hartman and Brawn بررسی شد. رفتار مقاومت به خوردگی پوشش ها توسط آزمون ایمپدانس الکتروشیمیایی^۵ (Autolab) PGSTAT ۳۰۲N مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، سیستم سه الکترودی متداول به ترتیب شامل الکتروکد کمی پلاتین، الکتروکد مرجع نقره/نقره کلرید و نمونه مورد مطالعه به عنوان الکتروکد کار در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید استفاده گردید. محدوده ی فرکانسی انجام آزمون ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰ کیلو هرتز در نظر گرفته شد و نیز محدوده نوسانات ولتاژی ۱۰ ± میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز برای این آزمون در نظر گرفته شد. آزمون تمامی نمونه ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید، برای سطحی با مساحت یک سانتیمتر مربع انجام گرفت. جهت آنالیز نتایج بدست آمده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از نرم افزار Nova ۱،۱۰۶ استفاده شد.

۳) نتایج و بحث:

۳(۱) بررسی پلیمریزاسیون پلی-ملامین-فرمالدهید

توسط طیف تبدیل فوری به مادون قرمز:

شکل ۱ طیف مادون قرمز میکروکپسول و رزین آلکید را نشان می دهد. در طیف مادون قرمز پیک های مشخصه پوسته ملامین-فرمالدهید، پیک گروههای N-H و O-H در ۳۷۰۰-۱۳۰۰۰ cm⁻¹، پیک حلقه تری آزین در ۱۸۰۰-۸۵۰ cm⁻¹، پیک N-H خمشی در ۱۵۶۰-۱۶۴۰ cm⁻¹، پیک C-N کششی در ۱۱۵۰ cm⁻¹ و

شفاف سدیم لوریل سولفات تهیه گردید. محلول پلی وینیل پیرولیدن نیز به شیوه مشابه با افزودن ۲ گرم پلی وینیل پیرولیدن به ۳۰ گرم آب دیونایز شده در بشر ۱۰۰ میلی لیتری و همراه با هم زدن محلول در دمای محیط (۲۰ درجه سانتیگراد) به مدت ۱۵ دقیقه تهیه شد. جهت تهیه محلول پری پلیمر ملامین-فرمالدهید، ۳/۸۱ گرم ملامین، ۷/۸۱۶ گرم فرمالدهید ۳۷ درصد و ۷۰ گرم آب دیونایز شده در بشر ۲۵۰ میلی لیتری توسط هیتر استیرر در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۳۰ دقیقه در pH ۹~ قلیایی مخلوط شد تا محلولی شفاف حاصل شود. در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری مستقر شده در حمام آب روی هیتر مجهز به حسگر دما، ابتدا محلول های سدیم لوریل سولفات و پلی وینیل پیرولیدن تهیه گردیدند و بعد از آن به مخلوط خنک شده پری پلیمر اضافه گردید. سپس دور همزن افزایش یافته و ۳۰ میلی لیتر محلول الکید رزین به همراه بازدارنده سریم توسط پیت ۲۰ میلی لیتری با جریان پیوسته به سیستم اضافه شد و اجازه داده شد تا برای ۱۵ دقیقه در این شرایط باقی بماند تا امولسیون پایداری تهیه گردد. دمای حمام آب پس از ۴۵ دقیقه به ۸۶ درجه سانتیگراد رسانده شد که معادل ۷۷ درجه سانتیگراد دمای محلول داخل بشر می باشد و pH محلول به آرامی اسیدی شد و در حدود ۴/۵-۵ ثابت نگه داشته شد. محلول در این دما برای مدت ۶ ساعت باقی ماند تا فرآیند تشکیل پوسته به آرامی صورت گیرد. برای جبران آب تبخیر شده، هر ۲ ساعت ۱۰ گرم آب دیونایز شده به داخل بشر اضافه شد تا آب تبخیر شده، جبران شود. بعد از پایان واکنش اجازه داده شد، تا محتویات بشر به تدریج خنک گردند. میکروکپسول های شناور شده با اسپاتول از باقی مواد جداسازی شد. سپس با استفاده از بوختر خلاء و آب داغ محصول به دست آمده شستشو شده تا رزین سطحی روی میکروکپسول ها شسته شوند. سپس میکروکپسول ها برای مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردیدند.

۳(۲)۲) استفاده از میکروکپسول های سنتز شده در پوشش اپوکسی: نمونه های فولادی از ورق روغنی فولاد مبارکه اصفهان با کد St^{۳۷} به ابعاد ۱۲×۸×۱ میلیمتر مکعب برش داده شدند. از محلول هیدروکسید سدیم برای چربی زدایی از سطح نمونه ها استفاده شد. آماده سازی دستی با استفاده از سنباده ها، با مش ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ انجام شد. در ادامه با استفاده از آب گرم و استون نمونه ها مجدداً شست و شو داده شدند و برای ایجاد پوشش بر روی آنها آماده شدند. در ادامه میکروکپسول های سنتز شده با درصد های وزنی ۲/۵

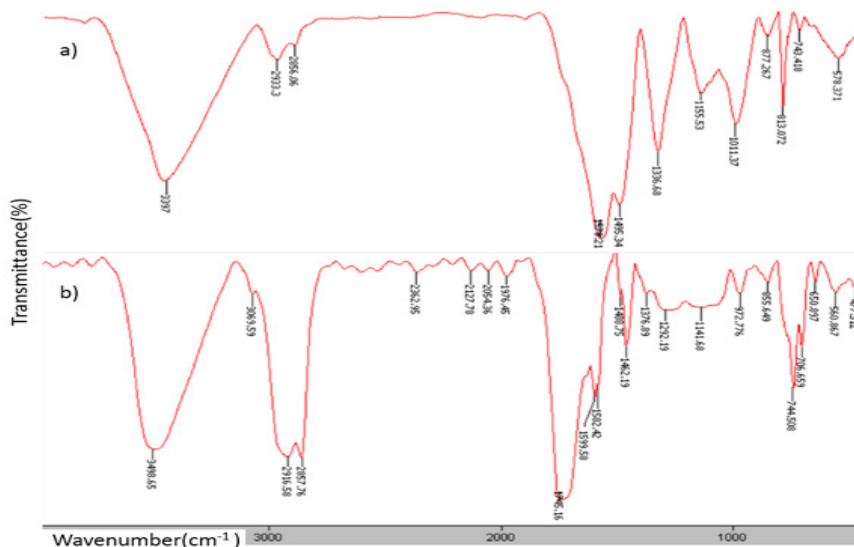
1 Scanning Electron microscope

4 KBr

2 Energy Dispersive X-ray (EDX)

5 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)



شکل ۱) طیف FTIR (a) میکروکپسول (b) رزین آلکید (هسته کپسول)

مورد استفاده قرار گرفت. چهار مرکب مختلف که از نظر غلظت پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات، ایزوپروپیل الکل، آب و کمک حلال (۵۵ درصد وزنی) یکسان ولی از نظر ساختار، ممان دوقطبی و نقطه جوش کمک حلال با هم متفاوت بودند فرمول بندی شدند که اطلاعات آن ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

تمامی مرکب ها به مدت ۱۰ دقیقه در التراسونیک قرار گرفتند و سپس با استفاده از دو فیلتر سرسرنگی با اندازه مش ۰/۴۵ و ۰/۲ میکرومتر به ترتیب فیلتر شدند.

۳(۲) چاپ مرکب حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات بر روی پلی اتیلن ترفتالات

در ابتدا قبل از انجام عمل چاپ، زیرایندهای پلی اتیلن ترفتالات که توضیح آن در بخش ۲-۱ داده شد به ترتیب با آب دیونیزه، استون و ایزوپروپیل الکل هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه شستشو داده شدند و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه خشک شدند.

مرکب ها بر روی پلی اتیلن ترفتالات به صورت یک لایه و سه لایه چاپ شدند. از آنجا که در مطالعات قبلی بهترین دما جهت خشک شدن لایه چاپ شده دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد ذکر شده است [۱۶]، بنابراین تمامی نمونه های چاپ شده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد در آون خلا خشک شد.

۳) نتایج و بحث

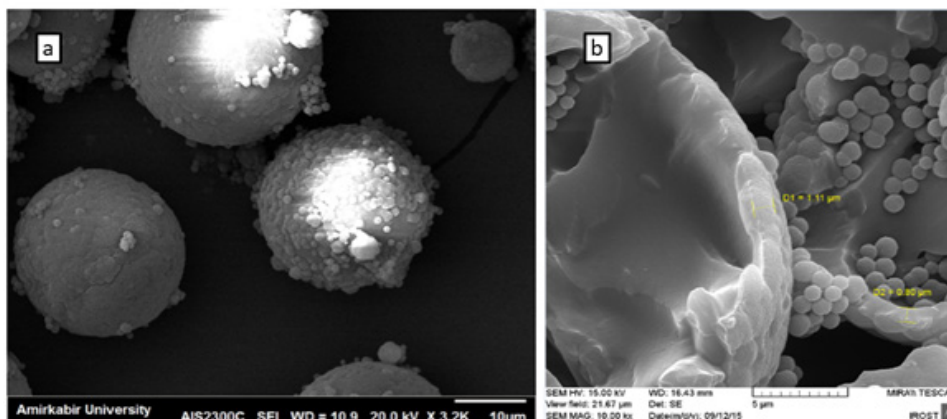
۳(۱) رئولوژی مرکب های جوهر افشان بر پایه پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات

شکل ۳ تغییرات رئولوژی چهار مرکب ساخته شده را نسبت به

پیک گروه اتري (C-O-C) در 1050 cm^{-1} مشاهده می شوند. پیک خمشی خارج از صفحه C-H = در $750-850 \text{ cm}^{-1}$ ، پیک کربونیلی پیوند استری در 1740 cm^{-1} و پیک های sp^2 C-H و sp^2 در محدوده $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$ در مقایسه با رزین آلکید ناشی از گروه های O-H و N-H پلی ملامین-فرمالدهید می باشد. از آنجایی که نسبت هسته (رزین آلکید) به پوسته (پلی ملامین-فرمالدهید) زیاد می باشد، لذا پیک غالب در میکرو کپسول مربوط به رزین آلکید است، که نشان دهنده بازده بالای میکروکپسول سازی است [۱۹].

۳(۲) مورفولوژی:

شکل ۲-a تصویر میکروسکوپ الکترونی میکروکپسول های سنتز شده را نشان می دهد و ضخامت دیواره آن ها در تصویر میکروسکوپ الکترونی کپسول های شکسته شده در شکل ۲-b مشاهده می شود. میکروکپسول های سنتز شده، تقریباً کروی شکل اند، سطح خارجی کپسول ها تقریباً صاف و اندازه میکروکپسول های سنتز شده حدود $25-35 \mu\text{m}$ است، ضخامت دیواره میکروکپسول های شکسته شده در حدود $0.8-1 \mu\text{m}$ می باشد، که می تواند از خروج روغن جلوگیری کند و در فرآیند اعمال می تواند خواص مکانیکی خود را حفظ کند [۲۰، ۲۱]. علت صافی سطح میکروکپسول ها میتواند کنترل pH و همچنین جلوگیری از کاهش ناگهانی آن در طی پلیمریزاسیون ملامین-فرمالدهید توسط پلی وینیل پیرولیدین باشد، که به علت ساختار آلکیل پیرولین که در شکل ۳ نشان داده شده است، دارای جزیی بار مثبت است و از کاهش ناگهانی pH جلوگیری میکند، ضمناً با ایجاد کمپلکس با سدیم لوریل سولفات توسط پیوند هیدروژنی، سبب پایداری امولسیون با تغییرات pH می گردد [۲۲، ۲۳]. آب به عنوان رقیق کننده ی مرکب و پایین آورنده ی گرانیوی



شکل ۲ (a) تصویر SEM میکروکپسول های سنتز شده که توسط پلیمریزاسیون امولسیون درجا، با استفاده از امولسیفایر سدیم لوریل سولفات و پایدار کننده کلوییدی پلی وینیل پیرولیدین در PH حدود ۶ سنتز شده است که گروهی شکل اند، (b) تصویر SEM دیواره میکروکپسول های شکسته شده و ضخامت پوسته میکروکپسول

۳ (۴) بررسی آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی:

به منظور بررسی بهتر خواص ضد خوردگی پوشش های اپوکسی حاوی میکروکپسول های آلکید به همراه بازدارنده سریم نیترات، آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی پوشش خراشیده شده، با درصدهای مختلف ۰، ۲/۵، ۵ و ۷/۵ درصد میکروکپسول انجام شد. پوشش های اپوکسی بعد از پخت شدن کامل خراشیده شده و به آن ها زمان داده شد، تا بهبود یابند. سپس در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید غوطه ور شدند. برای آزمون از سیستم ۳ الکترودی معمول استفاده شد، که نمونه های فلزی پوشش داده شده به عنوان الکترود کار مورد بررسی قرار گرفت. مدول امپدانس (Z_{mod}) و زاویه ی فاز ی مدار توسط دستگاه با تغییر فرکانس از 10^{-2} تا 10^4 هرتز ثبت گردید. نمودار نایکوئیست پوشش اپوکسی بدون میکروکپسول در شکل ۵ آمده است. همچنین شکل ۶، مدول امپدانس اپوکسی بر پایه میکروکپسول آلکید حاوی بازدارنده سریم را بعد از ۳۰ روز غوطه وری در محلول خورنده ۳/۵ درصد سدیم کلرید نشان می دهد، که پوشش حاوی ۷/۵ درصد میکروکپسول مقاومتی در حدود $2.83 \times 10^8 (\Omega/cm^2)$ را بعد از غوطه وری نشان می دهد که نسبت به نمونه بدون میکروکپسول در حدود $1.44 \times 10^3 (\Omega/cm^2)$ است افزایش چشمگیری داشته است. از مدارهای معادل برای انطباق داده های EIS و آنالیز آن ها استفاده شد. با وجود اینکه ربط دادن طیف امپدانس به هر جزء مدار بسیار پیچیده است، اما داده های EIS می توانند، اطلاعات بسیار مهمی را در مورد رفتار خود ترمیم شوندگی پوشش بدهد. در صورتی که رفتار خود ترمیم شوندگی در منطقه آسیب دیده اتفاق بیفتد، مقاومت ترمیم شوندگی و ظرفیت

سرعت برشی نمایش می دهد. ثابت بودن تغییرات گرانیوی نسبت به مقادیر مختلف سرعت برشی نشان دهنده رفتار نیوتنی مرکب حاوی پلی اتیلن دی اکسی تیوفن: پلی استایرن سولفونات است. جدول ۲ نشان دهنده گرانیوی مرکب ها در بالاترین فرکانس برشی $(S^{-1}) 1000$ است که نتایج نشان می دهد، تمام مرکب ها دارای گرانیوی مناسب (بین $0.001 - 0.13 Pa.s$) برای هد چاپگر مورد استفاده هستند.

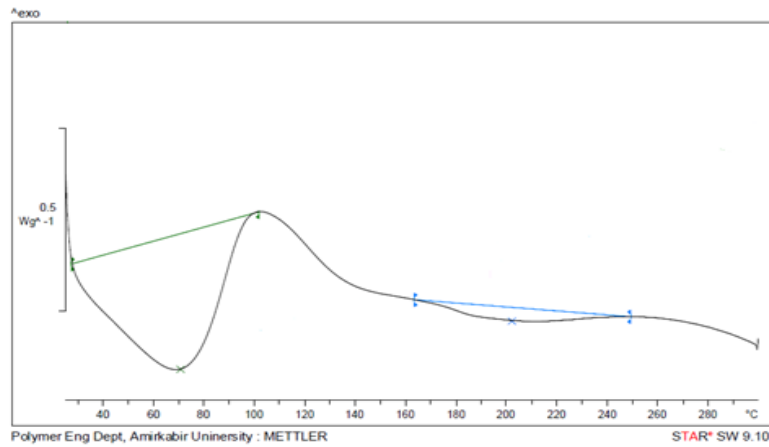
نتایج نشان می دهند که حضور کمک حلال های مختلف تاثیر زیادی بر گرانیوی مرکب ندارند و با وجود هریک از کمک حلال ها، گرانیوی همچنان در محدوده مجاز برای چاپگر جوهرافشان قرار دارد.

۳ (۳) بررسی خواص دمایی میکروکپسول ها با استفاده از آزمون گرماسنجی روبشی:

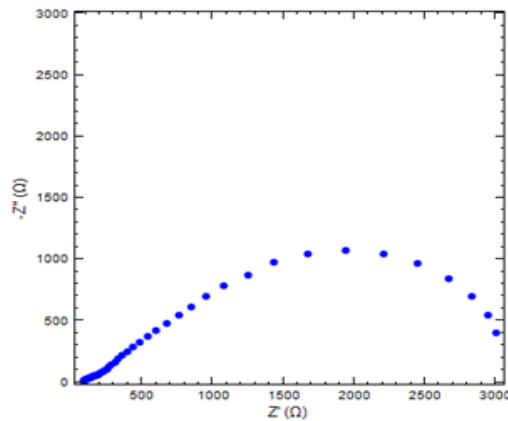
میکروکپسول ها ملامین-فرمالدهید حاوی رزین آلکید توسط آزمون گرماسنجی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج آنها که در شکل ۴ آمده است، حاکی از حضور آلکید درون میکروکپسول است. ابتدا یک پیک گرمایگر در دمای ۸۰-۷۰ درجه ی سانتیگراد مشاهده می شود که مربوط به تبخیر حلال است. در نهایت پیک گرمایگری که در حدود ۲۱۰ درجه سانتیگراد دیده می شود مربوط به تخریب رزین آلکید است. بنابر این احتمالا می توان نتیجه گرفت که داخل کپسول های مشاهده شده در تصویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۲-a) از فاز روغنی پر شده است و توده های پلیمریزه شده ملامین فرمالدهید نیستند.



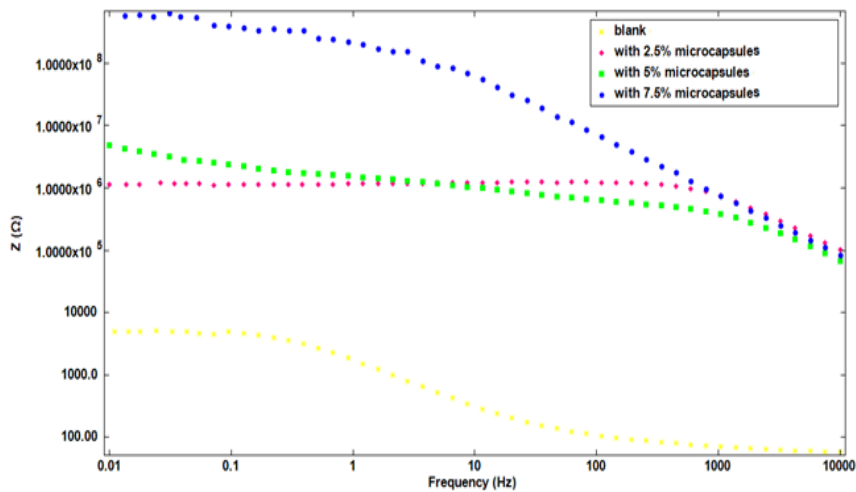
شکل ۳) ساختار پلی وینیل پیرولیدین



شکل ۴) طیف DSC میکروکپسول های سنتز شده که توسط پلیمریزاسیون امولسیون درجاء با استفاده از امولسیفایر سدیم لوریل سولفات و پایدار کننده کلوییدی پلی وینیل پیرولیدن در PH حدود ۶ سنتز شده است که کروی شکل اند.



شکل ۵) نمودار نایکوئیست پوشش اپوکسی خراشیده شده بعد از ۳۰ روز غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلراید.

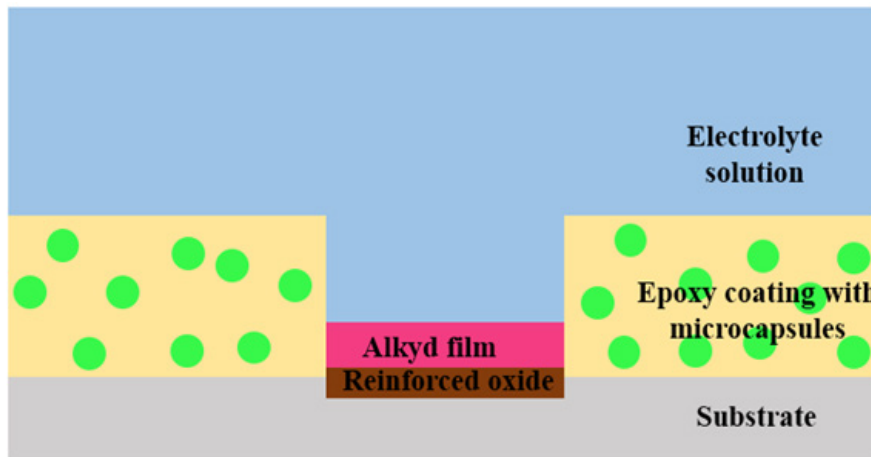


شکل ۶) نمودار مدول امپدانس پوشش خود ترمیم شونده اپوکسی بر پایه میکروکپسول بعد از ۳۰ روز غوطه وری در محلول خورنده ۳/۵ درصد سدیم نیترات.

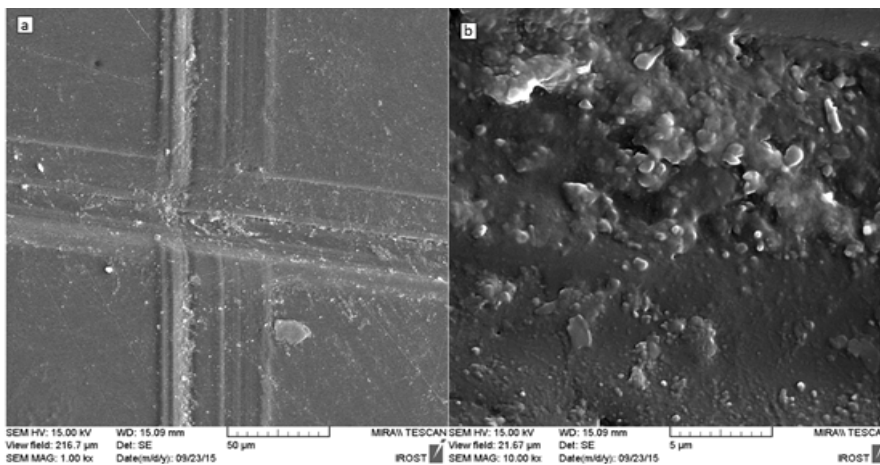
۵(۳) خواص ترمیم شونده‌گی:

بهبود شونده‌گی پوشش‌های اپوکسی بر پایه میکروکپسول با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. پوشش بدون میکروکپسول و حاوی آن بر روی نمونه‌های فلزی اعمال شد، سپس خراشیده شد و به آن زمان داده شد تا بهبود یابد. تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل ۸ و ۹ آمده است، شکل ۸ نمونه پوششی بدون میکروکپسول و شکل ۹ نمونه پوششی حاوی میکروکپسول را در منطقه خراش در بزرگنمایی‌های مختلف ۸- a و ۹- a ، ۷۰۰ برابر و ۸- b و ۹- b ، ۱۴۰۰ برابر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، لبه‌های خراش در پوشش حاوی میکروکپسول از بین رفته است، که اثباتی بر ترمیم شونده‌گی پوشش است.

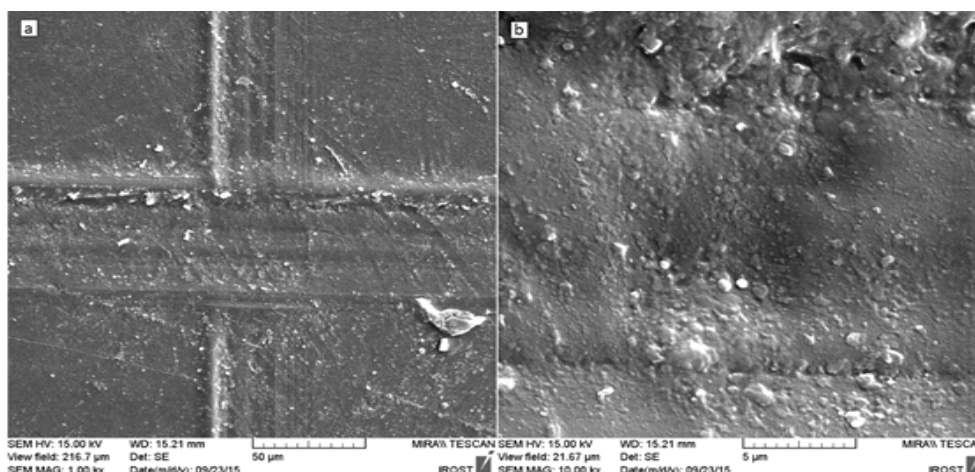
خازنی معادل آن بیشترین تغییر را نشان می‌دهند [۱۴]. به منظور بررسی طیف امپدانس الکتروشیمیایی مدل ساده شده ای بر پایه مدل‌های اثبات شده ارائه شد. زمانی که پوشش خراشیده می‌شود، فلز توسط محلول الکترولیت خورنده، دچار خوردگی می‌شود و یک لایه اکسیدی ایجاد می‌کند که مقاومت زیادی در مقابل خوردگی ندارد. اما در پوشش حاوی میکروکپسول، با اعمال نیروی مکانیکی میکروکپسول‌ها شکسته می‌شود و اجازه خروج رزین آلكید و بازدارنده نمک سریم را می‌دهد، رزین آلكید با اکسیژن هوا واکنش داده و فیلم جدیدی را در محل خراش ایجاد می‌کند. همچنین نمک سریم موجود در رزین در رطوبت نفوذ کرده حل می‌شود، و به پس زمینه رسیده و لایه غیر فعال اکسیدی سطح فلز را تقویت می‌کند. بنا بر مدل ساده شده شکل ۷ را می‌توان برای پوشش حاوی میکروکپسول در نظر گرفت [۲۴].



شکل ۷) دیاگرام شماتیک پوشش خود ترمیم شونده خراشیده شده در محلول الکترولیت



شکل ۸) تصویر SEM نمونه پوشش داده شده با اپوکسی بدون میکروکپسول



شکل ۹) تصویر SEM نمونه پوشش داده شده با اپوکسی بدون میکروکپسول

۴) نتیجه گیری:

میکروکپسول های حاوی رزین آلکید هواخشک حاوی بازدارنده سرب نیترات با استفاده از پلیمریزاسیون درجا ملامین فرمالدهید سنتز شد و با آزمون FT-IR سنتز میکروکپسول ها و حضور روغن آلکید درون آن نشان داده شد. مورفولوژی میکروکپسول ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد و میکروکپسول های کروی با سطحی نسبتاً صاف مشاهده شد. همچنین از آزمون گرماسنجی حرارتی برای بررسی حضور روغن آلکید درون میکروکپسول استفاده شد و پیک تبخیر آلکید در نمودار آن مشاهده شد. آزمون آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی برای مطالعه رفتار مقاومت به خوردگی پوشش های اپوکسی خراشیده شده حاوی میکروکپسول و بدون آن انجام شد و افزایش و ماندگاری مقاومت به خوردگی در پوشش اپوکسی حاوی میکروکپسول بعد از خراش نشان داده شد، در حالیکه مقاومت پوشش اپوکسی بدون میکروکپسول به شدت کاهش یافته بود. همچنین از پوشش اپوکسی خراشیده شده، حاوی میکروکپسول و بدون آن تصاویر میکروسکوپ الکترونی گرفته شد که ترمیم شوندگی پوشش اپوکسی حاوی میکروکپسول را نشان داد.

مراجع

- [1] D. G. Shchukin, "Container-based multifunctional self-healing polymer coatings," *Polymer Chemistry*, vol. 4, pp. 4871-4877, 2013.
- [2] S. K. Ghosh, *Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications*: John Wiley & Sons, 2009.
- [3] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, pp. 327-338, 2009.
- [4] J. A. Syrett, C. R. Becer, and D. M. Haddleton, "Self-healing and self-mendable polymers," *Polymer Chemistry*, vol. 1, pp. 978-987, 2010.
- [5] R. Trask, H. Williams, and I. Bond, "Self-healing polymer composites: mimicking nature to enhance performance," *Bioinspiration & Biomimetics*, vol. 2, p. P1, 2007.
- [6] B. Blaiszik, S. Kramer, S. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, and S. R. White, "Self-healing polymers and composites," *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, pp. 179-211, 2010.
- [7] S. R. White, N. Sottos, P. Geubelle, J. Moore, M. R. Kessler, S. Sriram, et al., "Autonomic healing of polymer composites," *Nature*, vol. 409, pp. 794-797, 2001.
- [8] L. Yuan, G. Liang, J. Xie, L. Li, and J. Guo, "Preparation and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins," *polymer*, vol. 47, pp. 5338-5349, 2006.

- [18] J.-S. Hwang, J.-N. Kim, Y.-J. Wee, J.-S. Yun, H.-G. Jang, S.-H. Kim, et al., "Preparation and characterization of melamine-formaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil," *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, vol. 11, pp. 332-336, 2006.
- [19] L.-p. LIAO, W. ZHANG, Y. ZHAO, and W.-J. LI, "Preparation and characterization of microcapsules for self-healing materials," *Chemical Research in Chinese Universities*, vol. 26, pp. 496-500, 2010.
- [20] E. N. Brown, N. R. Sottos, and S. R. White, "Fracture testing of a self-healing polymer composite," *Experimental Mechanics*, vol. 42, pp. 372-379, 2002.
- [21] M. Keller and N. Sottos, "Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer," *Experimental Mechanics*, vol. 46, pp. 725-733, 2006.
- [22] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*: John Wiley & Sons, 2012.
- [23] B. M. Folmer and B. Kronberg, "Effect of surfactant-polymer association on the stabilities of foams and thin films: sodium dodecyl sulfate and poly (vinyl pyrrolidone)," *Langmuir*, vol. 16, pp. 5987-5992, 2000.
- [24] D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M. G. Ferreira, and H. Möhwald, "Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 1672-1678, 2006.
- [9] D. A. McIlroy, B. J. Blaiszik, M. M. Caruso, S. R. White, J. S. Moore, and N. R. Sottos, "Microencapsulation of a reactive liquid-phase amine for self-healing epoxy composites," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 1855-1859, 2010.
- [10] C. Suryanarayana, K. C. Rao, and D. Kumar, "Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 63, pp. 72-78, 2008.
- [11] M. Huang and J. Yang, "Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 11123-11130, 2011.
- [12] J. L. Steinbacher, R. W. Moy, K. E. Price, M. A. Cummings, C. Roychowdhury, J. J. Buffy, et al., "Rapid self-assembly of core-shell organosilicon microcapsules within a microfluidic device," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 9442-9447, 2006.
- [13] S. H. Cho, S. R. White, and P. V. Braun, "Self-Healing Polymer Coatings," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 645-649, 2009.
- [14] M. Huang and J. Yang, "Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, pp. 168-175, 2014.
- [15] A. Kumar, L. Stephenson, and J. Murray, "Self-healing coatings for steel," *Progress in Organic Coatings*, vol. 55, pp. 244-253, 2006.
- [16] T. Szabó, L. Molnár-Nagy, J. Bognár, L. Nyikos, and J. Telegdi, "Self-healing microcapsules and slow release microspheres in paints," *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, pp. 52-57, 2011.
- [17] M. M. Caruso, B. J. Blaiszik, H. Jin, S. R. Schelkopf, D. S. Stradley, N. R. Sottos, et al., "Robust, double-walled microcapsules for self-healing polymeric materials," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 2, pp. 1195-1199, 2010.