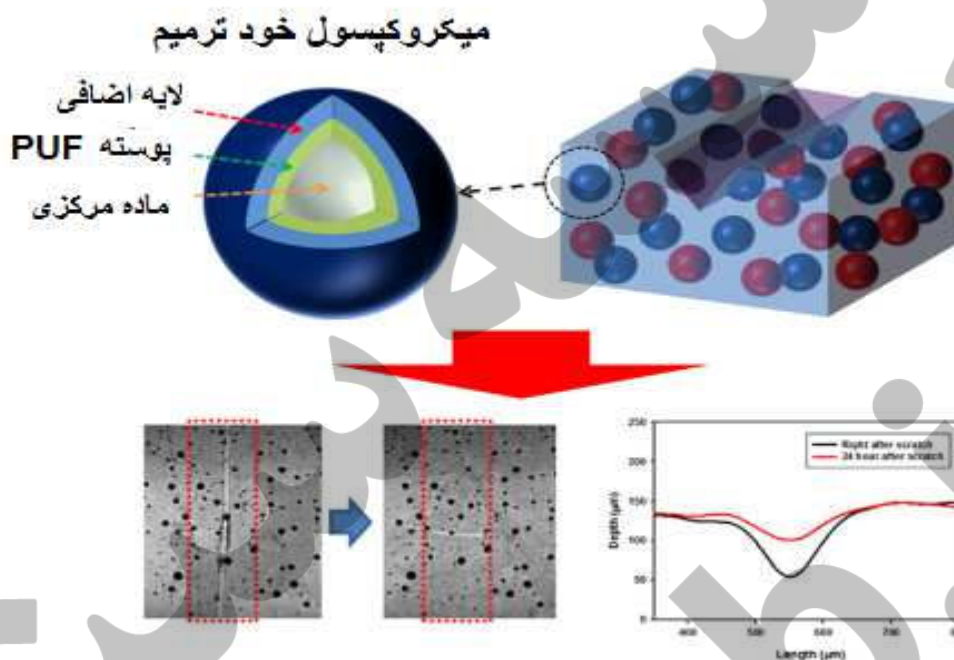


ماتریس پلی اورتان دارای میکرو کپسول های خود ترمیم مبتنی بر PDMS با

پایداری حرارتی و مکانیکی بالا

چکیده تصویری



چکیده :

برای توسعه لایه های پوستی خود ترمیم از پانل های ابزاری در خودرو هاف میکرو کپسول های پایدار حرارتی و مکانیکی حاوی عوامل ترمیم کننده تهیه شده و در ماتریس پلی اورتان قرار داده شدند. دو میکرو کپسول پلی اوره- فرمالدهید (PUF) متفاوت حاوی پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) / کاتالیزور Pt (pt) یا کراس لینکر پیوند دهنده تقاطعی) با استفاده از اسپارش امولسیون سنتز شدند. با این حال، میکرو کپسول های حاصله از نظر مکانیکی و حرارتی ضعیف بودند. بیش از 40 درصد میکرو کپسول ها در طی فرایند شست و شو و خشک سازی تجزیه شدند و تجزیه کپسول در 200 درجه شروع شد. این خواص میکرو کپسول های به شدت تحت تاثیر کاهش اندازه کپسول و رسوب یک لایه اوره-فرمالدهید اضافی در طی واکنش و افزودن اجزای بیشتر اوره بود. تحت شرایط بهینه، تنها 10 درصد از میکرو کپسول ها پس از یک فرایند شست و شو و خشک سازی شکسته شدند و دمای تجزیه به 250 درجه افزایش یافت. دو میکرو کپسول بهینه و متفاوت به طور موفق در ماتریس PU قرار داده شدند

و توانستند با ترک خوردگی ماتریس بشکنند و این موجب آزاد سازی عامل ترمیم کننده به مناطق هدف از طریق اثرات شعریه شد. در نهایت، نتایج نشان داد که بخش های ترک خورده از طریق فعل و انفعالات شیمیایی و فیزیکی درون سیستم ترمیم، ترمیم شدند.

1- مقدمه

مواد خود ترمیم، که از سیستم های زیستی و بیولوژیکی الهام گرفته اند، توانایی ترمیم آسیب دیدگی خفیف را بدون نیاز به تشخیص و یا هر گونه مداخله دستی نشان می دهند. مواد خود ترمیم قرار داده شده در محصولات پلیمری مختلف به فراوانی در زمینه های ساختاری مختلف نظیر هوا سازی، خودرو سازی، صنایع دفاعی و ساختمانی استفاده می شوند. این مواد هوشمند می توانند به طور معنی داری موجب افزایش طول عمر و ایمنی محصولات پلیمری شوند (1-4). اگرچه چندین راهبرد های خود ترمیم درونی و بیرونی (مبتنی بر کپسول و عروقی)، مطالعه شده اند، خود ترمیم مبتنی بر عوامل ترمیم میکرو کپسوله شده، در آینده نزدیک از اهمیت زیادی برخوردار خواهد بود زیرا میکرو کپسول ها را می توان به آسانی در ماتریس پلیمر با استفاده از فنون ترکیبی موجود بدون تغییر ساختار شیمیایی اولیه پلیمر قرار داد. به علاوه این خود ترمیمی می تواند به ترمیم ترک های بزرگ کمک کند (5-8). معمولاً، آسیب مکانیکی وارد شده به مواد موجب شکستگی میکرو کپسول ها شده و عوامل ترمیم کننده را وارد منطقه آسیب دیده می کند. سپس ترک، از طریق بسپارش و واکنش بین عوامل مختلف، ترمیم می شود.

اخیراً، تلاش های زیادی برای استفاده از مواد خود ترمیم بر روی قطعات درونی و بیرونی خودرو ها از جمله پانل های پلاستیکی و یا رنگ، صورت گرفته است زیرا مهندسی هوش هیجانی برای رایت مشتری از اهمیت زیادی برخوردار است (9-11). برای مثال، در صورتی که کاربران و استفاده کننده های خودرو ها با یک خراش بر روی لایه پوسته پانل مواجه شوند (که متشکل از بیرونی ترین لایه پوسته، لایه درونی و لایه مرکزی است)، هیجان و احساس بینایی و لامسه او می تواند به شدت تحت تاثیر قرار گیرد. در میان مواد پلیمری مختلف در خودروها، رزین PU متشکل از پیوند اورتان (NH-COO) برای لایه پوست استفاده شده است زیرا موجب کاهش احتمال خراش به دلیل الاستیسیته درونی می شود (12). با این حال، خسارت خارجی نظیر خراش بر روی لایه پوسته مبتنی بر PU، هنوز اجتناب ناپذیر است که موجب تضعیف حالت روحی کاربر می شود.

به منظور حفاظت از لایه PU در برابر خراش ها، دو رویکرد کشف شده است. اولین مورد، بهبود مقاومت خراش لایه پوست با استفاده از ذرات سرامیکی با اندازه نانو برای بهبود سختی و مقاومت پوسته روشن و دوم بازیابی و ترمیم خراش ها با بهبود ویژگی الاستیک رزین های PU می باشد. با این حال، اولین رویکرد، وقتی که خراش رخ دهد موثر نیست و دومین رویکرد بسته به میزان خراش، می تواند محدود باشد. از این روی، استفاده از مواد خود ترمیم مبتنی بر میکرو کپسول در رزین PU می تواند شیوه ای خوب و بهتر برای کاهش حضور خراش ها بوده و مانع از نارضایتی مشتری می شود.

لایه های پوسته مبتنی بر پلی اورتان یا از طریق قالب گیری تزریق واکنشی و یا از طریق قالب گیری دوغاب پودری تولید می شوند که اغلب شامل تنش برشی بالا و دمای بالا است. به علاوه، برای قرار دادن میکرو کپسول های خود ترمیم در رزین های پلی اورتان، فرایند شست و شو و خشک سازی بایستی انجام شود، زیرا رطوبت می تواند با رزین پلی اورتان واکنش دهد و تولید فوم اورتان با یک سطح زبر کند. از این روی، میکرو کپسول های خود ترمیم بایستی دارای خواص مکانیکی و حرارتی کافی برای مقاومت به فرایندهای شست و شو و خشک سازی و قالب گیری باشد و این خواص از طریق افزایش ضخامت پوسته و یا معرفی مواد غیر آلی در پوسته حاصل می شود (19-23).

در این مطالعه، یک ماتریس مبتنی بر پلی اورتان با یک قابلیت خود ترمیمی با استفاده از دو میکرو کپسول در ماتریس برای کاربرد های آینده در لایه های پوست پانل ها در خودروها تهیه شد. یک میکرو کپسول با پلی دی متیل سیلوکسان PDMS و کاتالیزور پلاتینوم پر شده و دیگر میکرو کپسول با یک کراس لینکر پر شد.

به منظور بهبود خواص مکانیکی و حرارتی، لایه های اوره-فرمالدهید بر روی میکرو کپسول های مبتنی بر PUF، اوره-فرمالدهید رسوب یافتند و اندازه میکرو کپسول تنظیم شد. پس از تحلیل خاص مختلف میکرو کپسول، ظرفیت خود ترمیمی ماتریس پلی اورتان ارزیابی شد.

2-آزمایش

1-2 ماد

پلی متیل سیلوکسان (HSF-40)، در کاتالیزور پلاتینوم (CATA 12070) و کراس لینکر (TSF 484) از شرکت هانسول خریداری شد. دیسیکلوپنتادیان از شرکت سیکما الدرین خریداری شد. اوره، امونیوم کلرید و فرمالدهید از

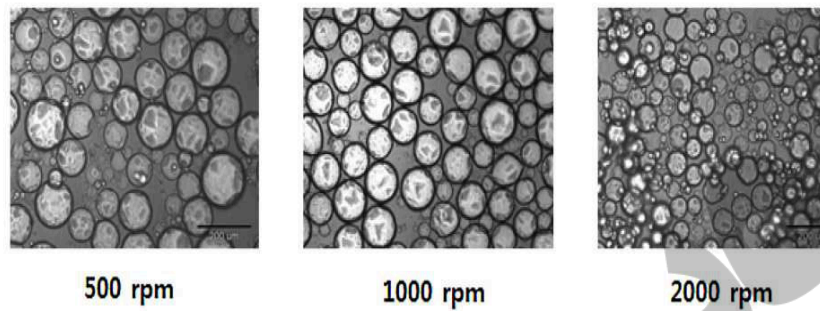
سامچون کمیکال خریداری شد. سدیم لوریل سولفات از داکسان خریداری شد. ریزنوسینول از شرکت جانسی ژاپن خریداری شد. محلول های پلیول و ایزوسیانات از گانگمن خریداری شد.

2-2 تهیه میکرو کپسول های خود ترمیم

در این مطالعه، دو میکرو کپسول متفاوت حاوی ترکیبی از PDMS/Pt یا یک کراس لینکر توسط بسپارش در یک امولسیون روغن در آب با استفاده از روش مشابه توصیف شده در مطالعات قبلی تولید شد (24-25). در دمای اتاق، 1.25 گرم SLS در 125 میلی لیتر آب مقطر در بشر حل شد. سپس، 2.5 گرم اوره، 0.25 گرم امونیوم کلرید و 0.25 گرم رزوکرینونول در محلول حل شد. پس از 5 دقیقه ترکیب در میکسر دیجیتالی، بخار 20 میلی لیتری از محلول ترکیب کاتالیزور PDMS و پلاتینوم یا محلول کراس لینکر برای تشکیل امولسیون افزوده شد. اسیدیته با افزودن قطره ای اسید فرمیک به 3.5 تنظیم شد. در این نقطه، سرعت هم زنی از 500 به 2000 دور بر دقیقه به مدت 5 دقیقه رسید تا اندازه میکرو کپسول تعدیل شود. در نهایت، 7 گرم از 37 درصد وزنی محلول ابی فرمالدهید افزوده شد. امولسیون به میزان 1 درجه در دقیقه تا دمای هدف 60 درجه حرارت دهی شد. پس از یک ساعت واکنش بین فرمالدهید و اوره با هم زنی پیوسته، میکرو کپسول PUF حاوی کاتالیزور یا کراس لینکر PDMS/PT تولید شد.

3-2 میکرو کپسول های تقویت شده از نظر مکانیکی و حرارتی

به منظور بهبود پایداری مکانیکی و حرارتی میکرو کپسول ها، یک جزء اضافی اوره به میکرو کپسول های PUF افزوده شد. مقدار اوره افزوده از 0 تا 20 درصد وزنی متغیر بود. سه ساعت پس از افزودن اوره، سوسپانسیون میکرو کپسول جدا شده و با آب مقطر تحت شرایط خلا با فیلتر شست و شو شده و به مدت 24 ساعت خشک شد. برای مشاهده پوسته های میکرو کپسول با میکروسکوپ SEM، ماده هسته یا مرکزی درون میکرو کپسول ها به DCPD تغییر یافت که فرار تر از ترکیب PDMS/Pt یا کراس لینکر است. میکرو کپسول های حاوی هسته DCPD درون لوله کربنی ریخته شده و تحت دمای شبانه 180 درجه برای تبخیر مواد مرکزی قرار گرفتند.

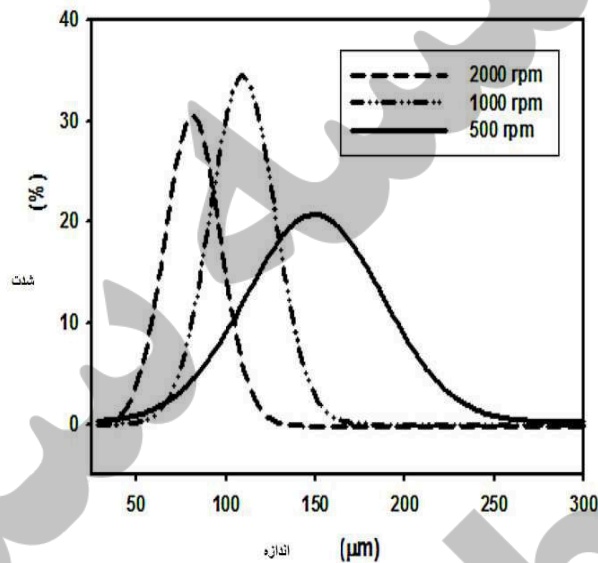


500 rpm

1000 rpm

2000 rpm

(a)



(b)

شکل 1: تهیه میکروکپسول های مبتنی بر PUF: الف: تصاویر نوری ب: توزیع اندازه میکرو کپسول های تهیه شده در سرعت های هم زنی مختلف

4-2 ماتریس پلی اورتان قرار گرفته در درون میکرو کپسول

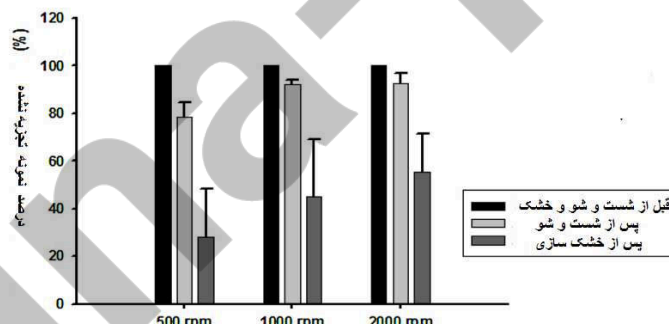
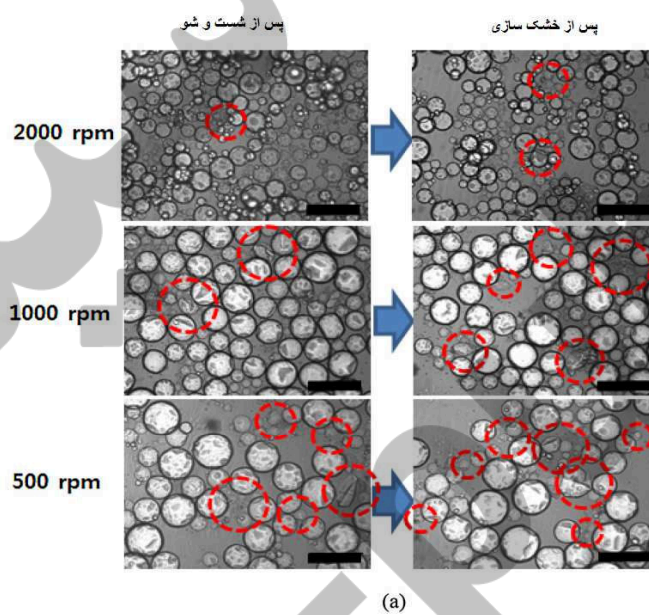
میکرو کپسول های خود ترمیم تهیه شده حاوی ترکیب PDMS/Pt و یا کراس لینکر درون ماتریس PU قرار داده شد. ماتریس پلی اورتان با ترکیب پلیپول و سیانات سنتز شد. در ابتدا، ترکیب میکرو کپسول (ترکیب PDMS/Pt و کسپول های کراس لینکر) درون محلول پلی یول قرار گرفته و کاملاً ترکیب شد. در این مرحله، نسبت وزنی بین دو میکرو کپسول 9:1 با درصد وزنی میکرو کپسول در ماتریس PU بود. پس از ترکیب کامل میکرو کپسول با محلول پلیول، محلول ایزو سیانات افزوده شده و در آن داغ به مدت 24 ساعت برای واکنش پلی اورتان قرار داده شد.

5-2 ارزیابی عملکرد خود ترمیمی

عملکرد خود ترمیمی ترکیب PU قرار داده شده در میکرو کپسول پس از خراش بر روی ماتریس پلی اورتان با استفاده از کاتر، کراس هچ بررسی شد. برش ها توسط نوک چاقو با نیروی 15 نیوتون اعمال شدند. پس از برس، مواد هسته ای میکرو کپسول ها بیرون ریخته شده و ترک پر شد. تغییرات در مورفولوژی ماتریس PU پس از خراش توسط میکروسکوپ نوری تایید شده و پروفیل های عمقی با میکروسکوپ دیجیتالی اندازه گیری شد

6-2 شناسایی

اندازه میکرو کپسول با آنالیزور پراش نور لیزر اندازه گیری شده و رفتار تجزیه حرارتی میکرو کپسول ها با استفاده از تحلیل ترموگراویمتری تعیین شد. مورفولوژی سطحی و ضخامت دیواره پسته میکرو کپسول ها با SEM تحلیل شد. مقدار فرمالدهید با استفاده از طیف سنج وزنی کراماتوگرافی تحلیل شد.



شکل 2: شکستگی میکرو کپسول ها پس از فرایند شست و شو و خشک سازی، الف: تصاویر نوری میکروکپسول های تهیه شده در سرعت های هم زنی مختلف پس از شست و شو و خشک سازی ب: درصد میکروکپسول های تجزیه نشده پس از فرایند شست و شو و خشک سازی

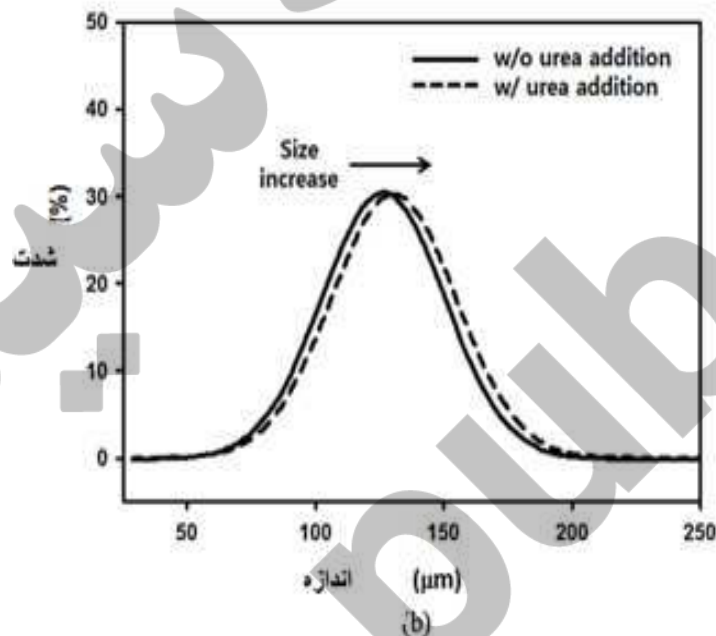
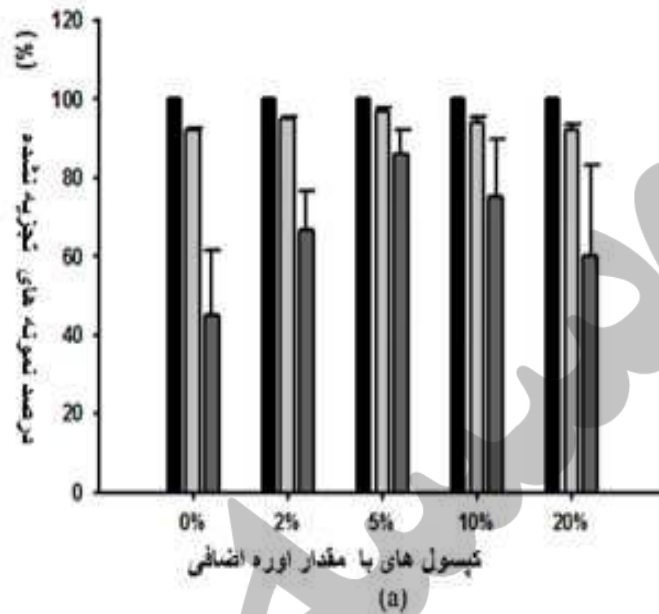
فرماف دهید با مشتق سازی با (2,3,4,5,6)-0-پنتتافلوزوبنزیل هیدروکسی الامین هیدروکسی کلرید تحلیل شد. کاتر کراس هچ برای انجام تست های اسکراچ و خود ترمیمی استفاده شد. پس از اعمال اسکراچ ها، میکروسکوپ نوری و دیجیتال برای بررسی تغییرات در مورفولوژی سطحی و پروفیل های عمقی ماتریس پلی اورتان، استفاده شد.

3- نتایج و بحث

میکروکپسول های پلی اورتان حاوی عامل کراس لینکر PDMS/Pt، توسط پلیمیریزاسیون امولسیون تهیه شد. اندازه میکرو کپسول ها را می توان با تغییر سرعت هم زنی که در شکل 1 الف نشان داده شده است تنظیم شد. اندازه میکرو کپسول با افزایش سرعت همزنی کاهش یافت. تحلیل اندازه نشان داد که میکرو کپسول های با قطر 165،120 و 80 میکرو متر با سرعت هم زنی 500، 1000 و 2000 دور بر دقیقه تولید شد. شکل 1 ب نشان می دهد که توزیع اندازه میکرو کپسول با افزایش در سرعت هم زنی، کاهش می یابد. دلیل این است که سرعت هم زنی بالاتر موجب تسهیل تشکیل یک امولسیون همگن شده و در نهایت توزیع اندازه را باریک تر می کند. برای کاربرد های عملی، میکرو کپسول ها تحت فرایند شست و شو قبل از قرار گیری در ماتریس های مختلف نظیر پلی اورتان قرار می گیرد. با این حال، میکرو کپسول های حاصله از نظر مکانیکی ضعیف بوده و تحت این فرایند ها به آسانی می شکنند. که در شکل 2 الف نشان داده شده است. داده های کمی نشان می دهد که درصد بالاتری از کپسول های شکسته شده پس از شست و شو و خشک سازی با کاهش اندازه میکرو گپسول مشاهده شدند و این نشان می دهد که میکرو کپسول های کوچک تر دارای پایداری مکانیکی بهتری هستند. سرعت هم زنی بیش از 2000 دور بر دقیقه، تولید میکرو کپسول های کوچک تری با اندازه توزیع باریک تر شده و اثر مثبت بر روی پایداری کپسول دارد. با این حال، با کوچک تر شدن اندازه میکرو کپسول، کارایی کپسوله سازی PDMS درون میکروکپسول کاهش یافت. از این روی، کاهش کارایی ترمیمی برای میکرو کپسول های تهیه شده با استفاده از سرعت هم زنی بالاتر از 2000 دور بر دقیقه مشاهده شد.

به منظور بهبود بیشتر پایداری مکانیکی میکرو کپسول ها، اجزای اضافی اوره به میکرو کپسول های PUF افزوده شد. یک نسبت مولی 1:2 اوره به فرمالدهید برای تشکیل میکرو کپسول های پلی اورتان استفاده می شود. با این حال، در این آزمایش، نسبت مولی اولیه بهینه تقریباً 1:2.1 بود و این نشان می دهد که فرمالدهید پس از تشکیل پوسته های PUF باقی می ماند. از این روی افزای ش اوره می تواند با فرمالدهید در فاز پیوسته واکنش داده و تولید یک لایه اضافی UF بر روی پوسته PUF می کند و این موجب بهبود خواص مکانیکی میکرو کپسول ها کی شود. مقادیر مختلف اوره به محلول واکنشی افزوده شده و پایداری مکانیکی میکرو کپسول های حاصله با شمارش کپسول های شکسته در طی فرایند شست و شو و خشک سازی ارزیابی شد. با افزایش مقدار اوره، پایداری مکانیکی میکرو کپسول ها نیز بهبود یافت. با این حال، اوره اضافی 10 و 20 درصد وزنی به طور معنی داری موجب کاهش تولید میکرو کپسول به دلیل رسوب اوره شد. از این روی نتیجه گرفته می شود که 5 درصد وزنی از اوره اضافی، یک مقدار بهینه برای این مطالعه است و این می تواند ناشی از این باشد که نسبت مولی اوره به فرمالدهید برابر با 1:2 مقدار نظری با اوره افزوده شده است. رسوب لایه UF اضافی منجر به افزایش خفیف در اندازه میکرو کپسول شد (شکل 3 ب).

مورفولوژی (ریخت شناسی) و اندازه پوسته با Sem بررسی شد که در شکل 4 نشان داده شده است. میکرو کپسول های puf رسوب یافته با لایه uf دارای سطوح زبر تر و پوسته های ضخیم تری نسبت به میکرو کپسول های پلی اورتان اولیه بودند. از تصاویر SEM (در شکل 4)، ضخامت پوسته میکرو کپسول ها با قطر 110 میکرومتر حدود 100 نانومتر بود و این در مقایسه با اندازه کل میکرو کپسول ها بسیار نازک بود. از این روی، افزایش ضخامت پوسته از 100 نانومتر تا 210 نانومتر توسط افزایش اوره، اثر معنی داری بر روی تغییر اندازه میکرو کپسول نداشت که در شکل 3 ب نشان داده شده است.

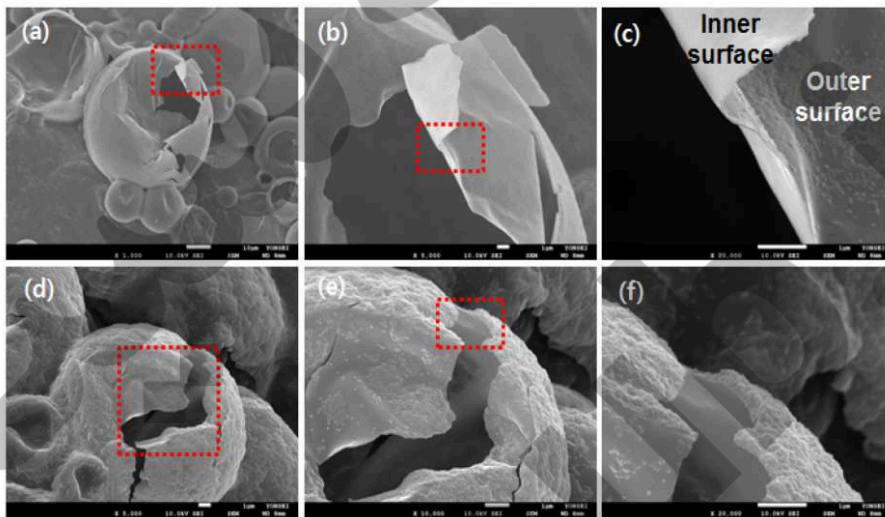


شکل 3: میکرو کپسول های پلی اورتان رسوب یافته با لایه های UF الف: درصد میکرو کپسول های تجزیه نشده پس از شست و شو و خشک سازی ب: توزیع اندازه میکرو کپسول های پلی اورتان رسوب یافته بر روی UF . میکروکپسول ها تحت 1000 دور بر دقیقه قرار گرفتند.

خواص حرارتی میکروکپسول های حاوی PDMS با TGA شناسایی شدند. منحنی های TGA نشان می دهد که هر دو میکرو کپسول ها دارای دو مرحله کاهش وزن متناظر با پوسته های کپسول در 200 تا 300 درجه و PDMS مرکزی در 450-550 درجه بودند (شکل 5). در مقایسه با PUF اولیه که در 200 درجه شروع به تجزیه کرد، پوسته های PUF رسوب یافته لایه UF افزایش دمای تجربه را نشان داد. نتایج نشان می دهد که پایداری

حرارتی میکرو کپسول ها به شدت با رسوب لایه UF بهبود یافت. در اتومبیل ها، یک پایداری حرارتی در 250 درجه امکان فرایند PSM را در دمای 240 درجه سانتی گراد می دهد.

به منظور تایید این فرضیه که اجزای اوره با فرمالدهید باقی مانده واکنش می دهد، مقدار فرمالدهید قبل و پس از افزایش اوره با استفاده از GC-MS تحلیل شد. این تحلیل با استفاده از محلول معرف PFBHA برای تجزیه فرمالدهید در نمونه ها انجام شد. همان طور که در شکل 6 نشان داده شده است، مقدار فرمالدهید پس از تشکیل میکرو کپسول های پلی اورتان کاهش یافته و با افزودن اوره، بیشتر کاهش یافت. این نتایج موید این است که واکنش بین اوره و فرمالدهید، تشکیل میکرو کپسول می دهد و واکنش بیشتر فرمالدهید باقی مانده با اوره بیشتر، تشکیل یک لایه UF بر روی میکرو کپسول های PUF می دهد.

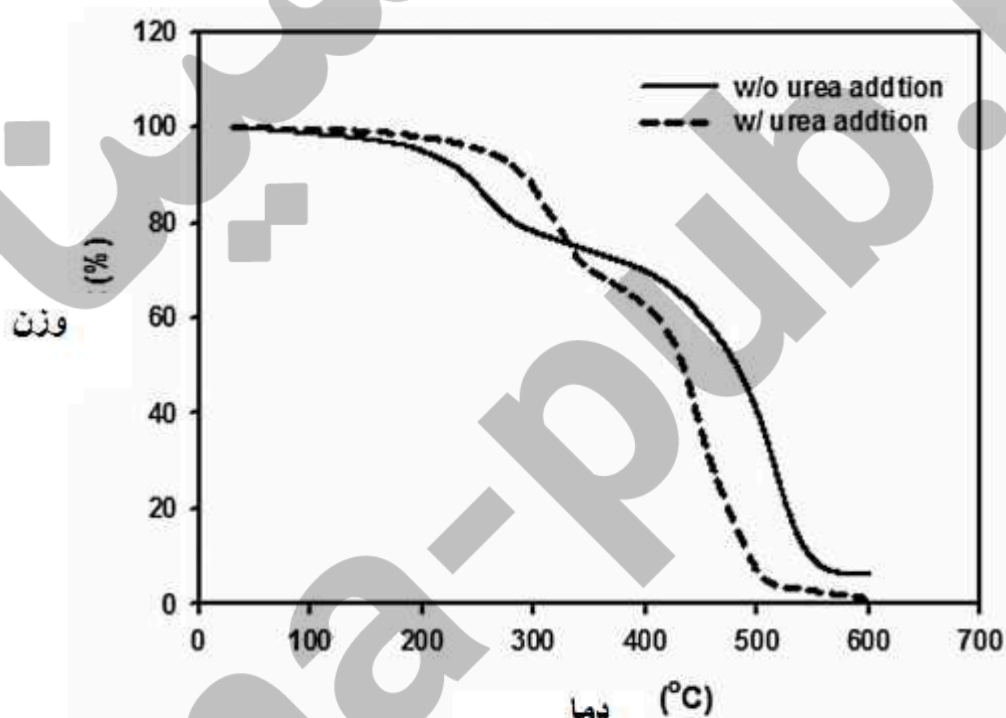


شکل 4: تصاویر SEM میکرو کپسول ها. تصاویر SEM از میکرو کپسول های PUF الف و پ: و میکرو کپسول

های PUF رسوب یافته با لایه UF در بزرگ نمایی های مختلف

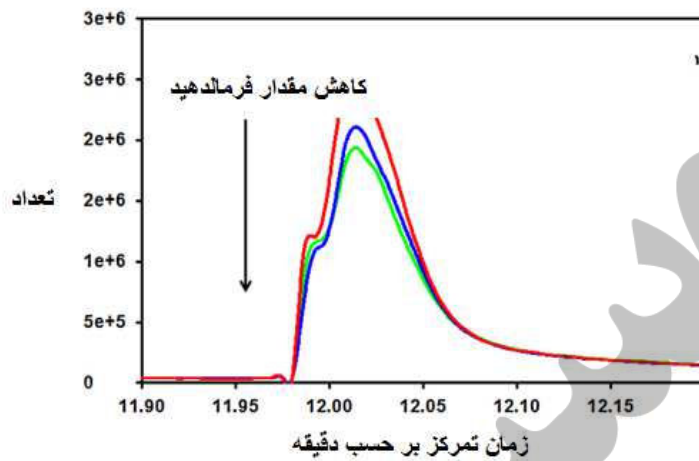
برای پوشش های خود ترمیم و یا کاربرد های ماتریسی، یک سیستم چند کپسولی در این مطالعه استفاده شد. پایدار ترین میکرو کپسول ها (2000 دور بر دقیقه و 5 درصد وزنی اوره) که هر دو ترکیب PDMS/Pt و عامل کراس لینکر را کپسوله کردند، به ماتریس PU افزوده شدند. قبل از استفاده از سیستم کپسول مضاعف، ما سعی کردیم تا یک سیستم میکرو کپسول منفرد را تست کنیم که در آن تنها کپسول های PDMS/Pt در میکرو کپسول ها، کپسوله شدند و کراس لینکر در ماتریس PU بدون کپسوله سازی، منتشر شد. با این حال، کراس لینکر توزیع شده، موجب کاهش سرعت تشکیل ماتریس PU با اختلال در واکنش بین پلی یول و ایزو سیانات شد. نمای

شماتیک ماتریس PU قرار گرفته درون میکرو کپسول و فرایند خود ترمیمی آن در شکل 7 الف نشان داده شده است. یک خراش خارجی موجب شکستگی میکرو کپسول و آزاد سازی مواد مرکزی می شود. در این سیستم، واکنش ترمیم دهنده، یک هیدروزیلاسیون کاتالیز شده با پلاتینوم رزین PDMS وینیل می باشد که با ترکیب مواد مرکزی بدست می آید. عملکرد خود ترمیمی با میکروسکوپ نوری ارزیابی شد. نسبت وزنی 9:1 بین دو کپسول متفاوت ثابت بود و 10 درصد وزنی از میکرو کپسول های کل در ماتریس PU قرار داده شد. تصاویر نوری و پروفیل های سطحی نشان می دهد که خراش های ماتریس PU بدون میکرو کپسول، قابلیت ترمیم نشان نمی دهند (شکل 7 ب)، در حالی که خراش ها در ماتریس PU با میکرو کپسول ها با مواد مرکزی یا هسته ای پر شدند (شکل 7 پ). تحت این شرایط، کارایی ترمیم 82 درصد بود. این نتایج موید این است که رسوب لایه UF بر روی میکروکپسول های PUF موجب بهبود پایداری مکانیکی و حرارتی شده و خود ترمیمی را پس از شکستگی آغاز کرده و موجب آزاد سازی مواد کپسوله با خراش های خارجی می شود.

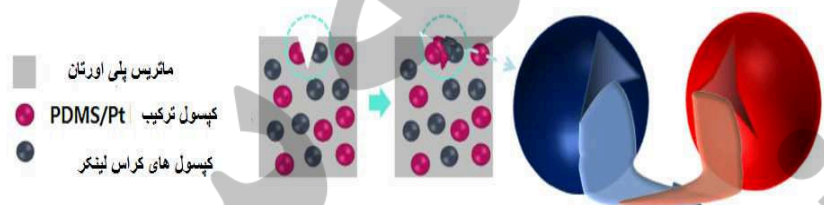


شکل 5: منحنی کاهش وزن TGA میکرو کپسول های پلی اورتان و میکرو کپسول های PUF رسوب دهی شده

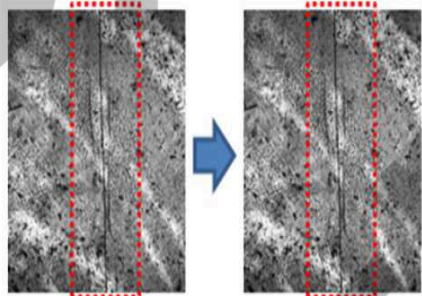
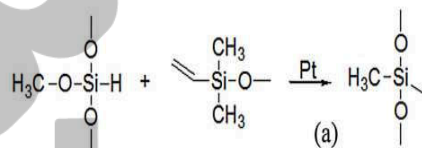
با UF



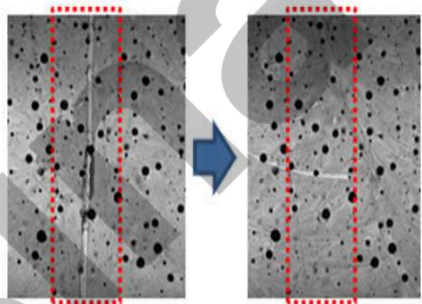
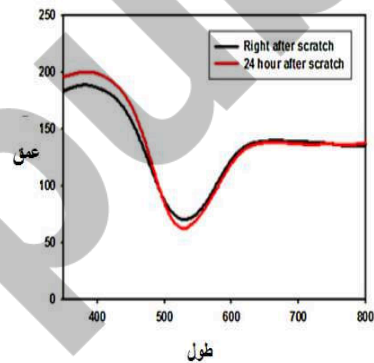
شکل 6: کروماتوگرام جی سی مس برای کمی سازی و سنجش فرمالدهید در راکتور



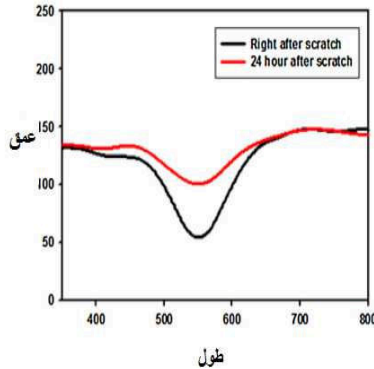
< Pt-catalyzed hydrosilylation of PDMS >



(b)



(c)



شکل 7: عملکرد خود ترمیم ماتریس PU پس از قرار دادن میکرو کپسول های مختلف الف: طرح شماتیک از مکانیسم خود ترمیمی. تصاویر نوری و پروفیل سطحی ماتریس PU قبل و پس از اعمال خراش به ماتریس PU

ب: بدون میکرو کپسول پ: با میکرو کپسول

4- نتیجه گیری

برای بهبود پایداری مکانیکی و حرارتی میکرو کپسول های خود ترمیمی PUF، اندازه میکرو کپسول تنظیم شده و لایه UF اضافی بر روی کپسول پلی اورتان با افزودن مقداری اوره، رسوب یافت. میکرو کپسول های با اندازه کوچک تر دارای پایداری مکانیکی بهتری بود، در حالی که افزودن اوره موجب بهبود هر دو پایداری مکانیکی و حرارتی میکرو کپسول شد. دو میکرو کپسول متفاوت، که یکی با PDMS/PT پر شده بود و دیگری با کراس لینکر، به طور موفق در ماتریس PU بدون تغییر معنی دار در خواص فیزیکی ماتریس قرار داده شد. میکرو کپسول های خود ترمیمی بهینه سازی شده قدرت کافی را برای مقاومت در برابر شست و شو و خشک سازی داشتند ولی با خراش خارجی شکسته شده و مواد ترمیم دهنده آزاد شد از این روی، ماتریس PU قرار گرفته در میکرو کپسول را می توان برای لایه پوسته مقاوم به اسکراچ پوسته و بدنه خودرو استفاده کرد که موجب برآورده شدن انتظار مالکان خودرو ها از حیث مهندسی هیجانی و احساس می شود.