

Preparation and evaluation of polymer microcapsules with self-healing for use in a polyurethane matrix. Preliminary studies

Otrzymywanie i ocena mikrokapsulek polimerowych samonaprawiających się do zastosowania w matrycy poliuretanowej. Badania wstępne

DOI: 10.15199/62.2024.4.2

Mikrokapsułki polimerowe o właściwościach samonaprawczych zostały uzyskane w 3 etapach: przez syntezę środka naprawczego (liniowego prepolimeru tiouretanowego), przez powlekanie prepolimerem zakończonym grupami izocyjananowymi, a na koniec przez wytworzenie mikrokapsulek. W pierwszym etapie 3,6-dioxy-1,8-oktanodithiol kondensowano z izocyjanianem heksametylenu w chlorobenzenu. W drugim etapie 2-etylo-2-hydroksymetylo-1,3-propanediol kondensowano z izocyjanianem toluenu w obecności rozcieńczalnika Bu₂Sn. W trzecim etapie do mikrokapsułkowania użyto gumy arabskiej i 1,4-butanodiolu. Produkt końcowy badano pod kątem jakości powierzchni (mikropęknięcia) za pomocą mikroskopii optycznej i skaningowej mikroskopii elektronowej, stabilność termiczną za pomocą analizy termogravimetrycznej i różnicowej analizy termicznej. Uszkodzone mikropęknięciami mikrokapsułki uległy samonaprawieniu za pomocą zawartych w nich płynnych prepolimerów.

Słowa kluczowe: politiouretany, samonaprawa, mikrokapsułka, poliuretanowe pokrycie, mikropęknięcia

Polymer microcapsules with self-healing properties were 3-step prep. by synthesis of a repair agent (linear thiourethane prepolymer), by coating with a prepolymer terminated with isocyanate groups, and finally by prodn. of microcapsules. In the 1st step, 3,6-dioxy-1,8-octanedithiol was condensed with hexamethylene isocyanate in PhCl. In the 2nd step, 2-ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol was condensed with PhMe isocyanate in presence of Bu₂Sn dilaurate. In the 3rd step, arabic gum and 1,4-butanediol were used for microcapsulation. The final product was studied for surface qual. (microcracks) by optical and scanning electron microscopies, thermal stability by thermogravimetric and differential thermal anal. The microcracks-damaged microcapsules were self-healed with the liq. prepolymers contained.

Keywords: polythiourethane, self-healing, microcapsule, polyurethane coating, microcracks

Innowacyjność opracowanego rozwiązania polega na wykorzystaniu efektów autonomicznej samonaprawy w środkach ochrony indywidualnej, w szczególności w obuwiu ochronnym. Naturalne jest, że w trakcie użytkowania środków ochrony indywidualnej dochodzi w ich strukturze do mechanicznych uszkodzeń, które w początkowej fazie są najczęściej niewidoczne i trudne do zidentyfikowania. Wystąpienie uszkodzenia powoduje osłabienie materiału polimerowego, a z czasem trwałe uszkodzenie i skrócenie czasu bezpiecznego korzystania z używanego sprzętu ochro-

The innovation of the developed solution lies in the use of the effects of autonomous self-repair in personal protective equipment, in particular protective footwear. It is natural that during the use of personal protective equipment, mechanical damage occurs in its structure, which in the initial stage is most often invisible and difficult to identify. The occurrence of damage causes weakening of the polymer material and, over time, permanent damage and shortening of the safe use time of the personal protective equipment used. The advantage of the developed solution



M.Sc. Eng. Agnieszka ADAMUS-WŁODARCZYK (ORCID: 0000-0001-9639-1138) graduated from the Faculty of Chemistry Lodz University of Technology. Her scientific activities focus on polymer radiation chemistry, nanotechnologies, polymeric biomaterials (natural and synthetic), sterilization and biocompatibility testing of biomaterials. From 2017, he works in the Laboratory of Hand and Foot Protection Department of Personal Protective Equipment Central Institute of Protection Labor – National Research Institute. Scientific activities include research on gloves and protective footwear compatible with the requirements of standards, but also the development of innovative solutions in means of protecting hands and feet improving the safety and ergonomics of their use. Currently her research interests focus on self-healing polymers.

Mgr inż. Agnieszka ADAMUS-WŁODARCZYK (ORCID: 0000-0001-9639-1138) ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jej działalność naukowa koncentruje się na chemii radiacyjnej polimerów, nanotechnologiach, biomateriałach polimerowych (naturalnych i syntetycznych), sterylizacji i badaniach biogodności biomateriałów. Od 2017 r. pracuje w Pracowni Ochrony Rąk i Nóg w Zakładzie Ochrony Osobistych Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego. Działalność naukowa obejmuje badania rękawic i obuwi ochronnego zgodne z wymaganiami norm, ale również opracowanie innowacyjnych rozwiązań w środkach ochrony rąk i nóg poprawiających bezpieczeństwo i ergonomię ich użytkowania. Obecnie jej zainteresowania badawcze skupiają się na polimerach samonaprawiających się.

ny osobistej. Zaletą opracowanego rozwiązania do otrzymywania mikrokapsulek z substancją naprawczą w matrycy poliuretanowej jest prostszy mechanizm enkapsulacji, który nie wymaga użycia katalizatora i lepszej przyczepności powierzchni mikrokapsułki do poliuretanu^{1,2}). Standardowe materiały polimerowe, ze względu na swoje właściwości, łatwo ulegają degradacji i są podatne na różnego rodzaju mikro- i makrouszkodzenia³⁻⁵). Dlatego celem było opracowanie innowacyjnych produktów samonaprawiających się, które pozwoliłyby na skuteczniejszą ochronę pracowników w środowisku pracy, a zatem na poprawę bezpieczeństwa pracy i wydłużenie żywotności obuwia. Proces naprawy w przypadku materiałów polimerowych o właściwościach samonaprawczych przebiega w trzech etapach, bardzo podobnych do procesów biologicznych zachodzących w żywych organizmach. W przypadku uszkodzenia pierwszą reakcją jest uruchomienie lub zainicjowanie samonaprawy, która następuje niemal natychmiast po uszkodzeniu. Drugą reakcją jest automatyczny transport samonaprawiających się materiałów do obszaru, w którym ma miejsce pęknięcie⁶⁻⁹). Trzecią reakcją jest naprawa chemiczna, która zależy od rodzaju mechanizmu naprawczego. Obuwie ochronne z pełnej gumy jako środek ochrony indywidualnej powinno spełniać zasadnicze wymagania rozporządzenia¹⁰). Obuwie ochronne oceniane jest pod kątem spełnienia wymagań norm zharmonizowanych¹¹). Kluczowymi parametrami tych produktów są ich całkowita szczelność, brak absorpcji i odporność na wodę oraz przenikanie substancji chemicznych lub ich mieszanin. Ochrona pracownika przed bezpośrednim kontaktem z substancjami chemicznymi jest możliwa tylko wtedy, gdy osłona kończyny dolnej jest szczelna i nie posiada w swojej strukturze mikro- lub makrouszkodzeń mechanicznych^{12,13}). Obecnie stosowane produkty nie są odporne na powstawanie mikrouszkodzeń, które osłabiają strukturę barierowego materiału ochronnego i zwiększają swobodną penetrację substancji chemicznej. W konsekwencji podeszwy stosowane w obuwiu ochronnym nie zapewniają odpowiedniego poziomu ochrony i potencjalnie zwiększają narażenie organizmu na szkodliwe substancje chemiczne¹⁴⁻¹⁷). Jednym z wyzwań stojących przed projektantami materiałów polimerowych do samonaprawiającej się podeszwy było wydłużenie ich żywotności

for obtaining microcapsules with a repair substance in a polyurethane matrix is a simpler encapsulation mechanism that does not require the use of a catalyst and better adhesion of the microcapsule surface to polyurethane^{1,2}). Standard polymer materials, due to their properties, are easily degraded and are susceptible to various types of micro and macro damage³⁻⁵). Therefore, the goal was to develop innovative self-healing products that would allow for more effective employee protection in the work environment, i.e. improve occupational safety and extend the service life of footwear. The repair process in the case of polymeric materials with self-healing properties takes place in three stages, very similar to the biological process occurring in living organisms. In the event of damage, the first reaction is to trigger or initiate self-healing, which occurs almost immediately after the damage. The second reaction is the automatic transport of self-healing materials to the area where the crack is taking place⁶⁻⁹). The third reaction is chemical repair, which depends on the type of repair mechanism. All-rubber safety footwear as personal protective equipment should meet the essential requirements of EU Regulation¹⁰). Protective footwear is assessed in terms of meeting the requirements of the harmonized standards¹¹). The key parameters for these products are their complete tightness, lack of absorption and resistance to water and the penetration of chemical substances or their mixtures. Protecting an employee against direct contact with chemical substances is only possible if the lower limb protection is tight and does not have micro or macro mechanical damage in its structure^{12,13}). Currently used products are not resistant to the formation of micro-damages, which weaken the structure of the barrier protective material and increase the free penetration of the chemical substance. As a consequence, the soles used in safety footwear do not provide the appropriate level of protection and potentially increase the body's exposure to harmful chemicals¹⁴⁻¹⁷). One of the challenges faced when designing polymer materials for the self-healing sole was to extend their service life and, at the same time, ensure safety when using footwear. The material composition according to the invention is intended to respond to organoleptically invisible microcracks in the structure,



Ph.D. Emilia IRZMAŃSKA (ORCID: 0000-0001-8138-5552) graduated from the Faculty of Textiles of the Lodz University of Technology. She is the head of the Laboratory of Protective Gloves and Footwear in the Department of Personal Protective Equipment of the Central Institute for Labour Protection – National Research Institute. Specialty – textile metrology, ergonomics and environmental engineering.

Dr hab. inż. Emilia IRZMAŃSKA (ORCID: 0000-0001-8138-5552) ukończyła studia na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej. Pełni funkcję kierownika Pracowni Ochrony Rąk i Nóg w Zakładzie Ochron Osobistych Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego. Specjalność – metrologia włókiennicza, ergonomia i inżynieria środowiska.



Ph.D. Anna STRĄKOWSKA (ORCID: 0000-0001-8019-9926) graduated in 2007 from the Faculty of Chemistry of the Lodz University of Technology. She obtained her doctorate in technical sciences in the discipline of Chemical Technology in 2013, and was employed at the Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology. Specialty – the issues of modification and testing of the properties of elastomeric materials, particularly silicone rubbers, production of polyurethane foams modified with bio-additives, and the synthesis of polymer composites with self-healing properties.

Dr inż. Anna STRĄKOWSKA (ORCID: 0000-0001-8019-9926) w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna uzyskała w 2013 r., po

czym została zatrudniona w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników tej samej uczelni. Specjalność – modyfikacja i badania właściwości materiałów elastomerowych, w szczególności kauczuków silikonowych, wytwarzanie pianek poliuretanowych modyfikowanych biododatkami oraz synteza kompozytów polimerowych o właściwościach samonaprawiających się.

* Address for correspondence/Adres do korespondencji

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Department of Personal Protective Equipment, 16 Czerniakowska, 00-701 Warsaw, Poland; e-mail: emirz@ciop.lodz.pl

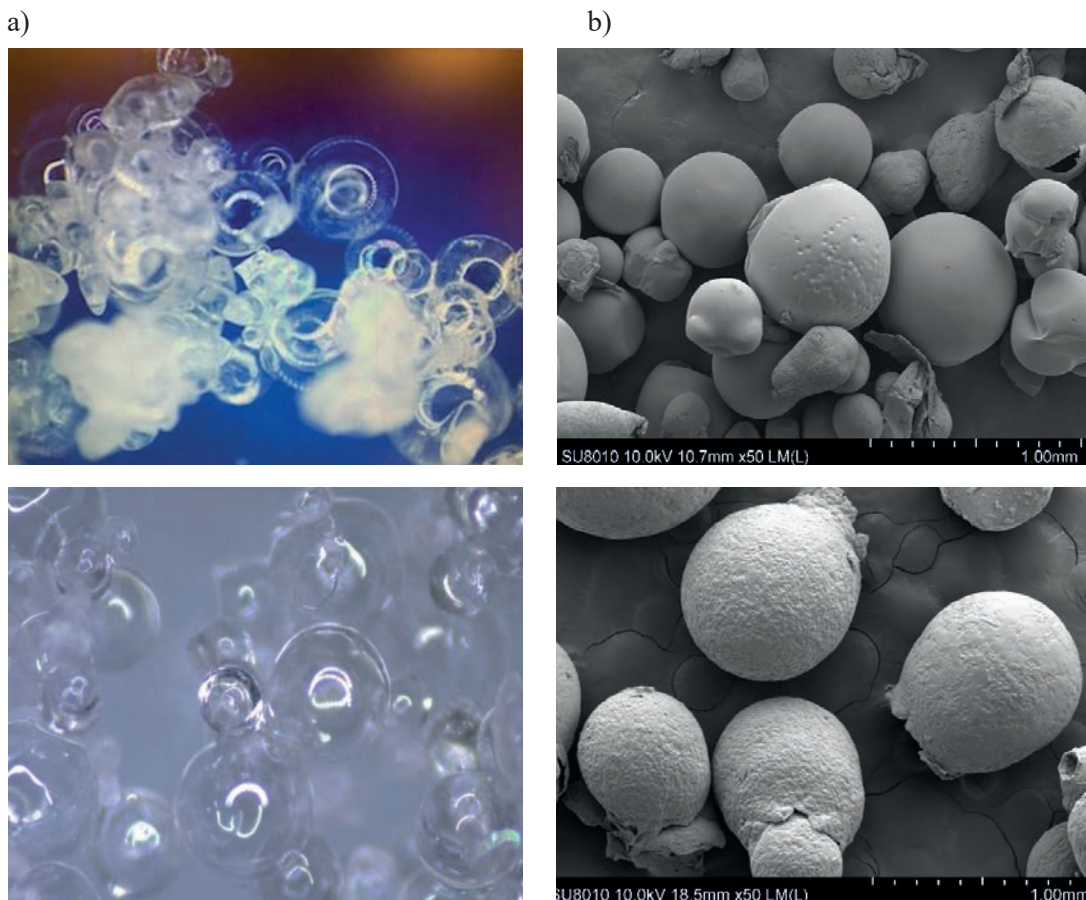


Fig. 1. Visualization of self-healing polymer microcapsules using a) optical microscope, b) scanning electron microscopy

Rys. 1. Wizualizacja samonaprawiających się mikrokapsulek polimerowych za pomocą a) mikroskopu optycznego, b) skaningowego mikroskopu elektronowego

przy jednoczesnym zapewnieniu bezpieczeństwa podczas użytkowania obuwia. Skład materiału wg wynalazku ma na celu reagowanie tego materiału na niewidoczne organoleptycznie mikropęknięcia w strukturze, co oznacza, że będzie on zdolny do samonaprawy. Budowę nowych materiałów samonaprawiających się zainspirowały najbardziej znane mechanizmy biologiczne, np. gojenia się ran skóry ssaków, gojenia się złamanych kości, układu krążenia, przepływu i krzepnięcia krwi, budowy krwinek, czy też mechanizmy ochrony wewnętrznych ścian wrażliwych części rośliny

which means that it would be able to self-repair. The most known biological mechanisms inspired the construction of new self-healing materials, e.g. the healing of mammalian skin wounds, the circulatory system, blood flow and coagulation, the structure of blood cells, the healing of broken bones, i.e. the mechanism of building internal walls protecting the body against the penetration of harmful substances into the plants sensitive parts of the plant. The main assumption when designing self-healing materials is that after regeneration they are able to regain their original mechanical properties or limit the growth of microcracks^{18–22}). Self-repair can occur autonomously or be activated by an external stimulus, e.g. temperature or UV radiation. Autonomously acting self-healing materials do not need an external impulse, because the damage itself becomes a stimulus for self-repair. The mechanism used in the soles of safety footwear, selected on the basis of laboratory research, is a system based on microcapsules^{23–28}). The repair agent is enclosed in appropriate microstructures that tear when damage occurs. As a result of damage, the repair agent is released from the microcapsule and fills the mechanically damaged space in the shoe sole, thus initiating the self-healing mechanism. Analyzing the literature reports from recent years, there has been no work aimed at designing barrier protective materials



Ph.D. Sylwia MAKOWSKA (ORCID: 0000-0002-7321-1277) graduated from the Faculty of Chemistry at the Technical University of Lodz. Her scientific interests include the synthesis and modification of polymeric materials. Her research focuses on the synthesis and modification of thermal insulation materials with a porous structure, mainly polyurethane-polyisocyanurate foams and aerogels, as well as the possibility of using new raw materials of natural or waste origin in the production of polyurethane-polyisocyanurate materials, focusing on increasing the functionality of the polyurethane materials offered and increasing product durability while maintaining or reducing costs of production.

Dr inż. Sylwia MAKOWSKA (ORCID: 0000-0002-7321-1277) ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jej zainteresowania naukowe obejmują syntezę i modyfikację materiałów polimerowych. W swoich badaniach koncentruje się na syntezie i modyfikacji materiałów termoizolacyjnych o strukturze porowatej, głównie pianek oraz aerożeli poliuretanowo-poliizocyanurowych, a także na możliwości wykorzystania nowych surowców pochodzenia naturalnego bądź odpadowego w produkcji materiałów poliuretanowo-poliizocyanurowych, koncentrując się nad zwiększeniem funkcjonalności oferowanych materiałów poliuretanowych oraz podwyższeniem trwałości produktu przy zachowaniu bądź obniżeniu kosztów.

przed wnikaniem szkodliwych substancji. Głównym założeniem przy projektowaniu samonaprawiających się materiałów jest to, że po regeneracji są one w stanie odzyskać swoje pierwotne właściwości mechaniczne lub ograniczyć powiększanie się mikropęknięć^{18–22}. Samonaprawa może zachodzić autonomicznie lub być uruchamiana przez bodziec zewnętrzny, np. temperaturę lub promieniowanie UV. Autonomicznie działające samonaprawiające się materiały nie potrzebują zewnętrznego impulsu, ponieważ uszkodzenie samo w sobie staje się bodźcem do samonaprawy. Mechanizm zastosowany w podszewkach obuwia ochronnego, wybrany na podstawie badań laboratoryjnych, to system oparty na mikrokapsułkach^{23–28}. Środek naprawczy jest zamknięty w odpowiednich mikrostrukturach, które rozrywają się w momencie wystąpienia uszkodzenia. W wyniku uszkodzenia środek naprawczy jest uwalniany z mikrokapsułki i wypełnia mechanicznie uszkodzoną przestrzeń w podszewie buta, inicjując w ten sposób mechanizm samonaprawy. Analizując literaturę z ostatnich lat, nie znaleziono żadnych prac mających na celu zaprojektowanie barierowych materiałów ochronnych o właściwościach samonaprawczych, które mogłyby być potencjalnie wykorzystane do budowy środków ochrony indywidualnej, w tym obuwia ochronnego. Większość opracowań na temat wykorzystania mechanizmu samonaprawiania dotyczy takich gałęzi gospodarki, jak przemysł samochodowy, elektronika, medycyna, budownictwo i lotnictwo bądź inne gałęzie z obszaru produkcji materiałowej. Do tej pory materiałów samonaprawiających nie stosowano w środkach ochrony indywidualnej.

Część doświadczalna

Materiały

3,6-Dioksy-1,8-oktanoditiol, diizocyjanian heksametylenu, diizocyjanian toluenu, chlorobenzen, chloroform, 2-etylo-2-hydroksymetylo-1,3-propanodiol, dilaurynian dibutylocyny, guma arabska i 1,4-butanodiol były analitycznie czyste.

Metodyka badań

Synteza liniowego prepolimeru tiouretanowego

3,6-Dioksy-1,8-oktanoditiol (14 g) wlewo do kolby okrągłodennej o pojemności 500 mL wyposażonej w lejek addycyjny i chłodnicę zwrotną, łaźnię olejową i mieszadło magnetyczne. Następnie do kolby powoli dodano 25,25 g diizocyjanianu heksametylenu. Temperaturę ustawiono na 70°C i zawartość kolby mieszano przez 30 min, a następnie temperaturę podwyższono do 120°C i mieszano przez kolej-

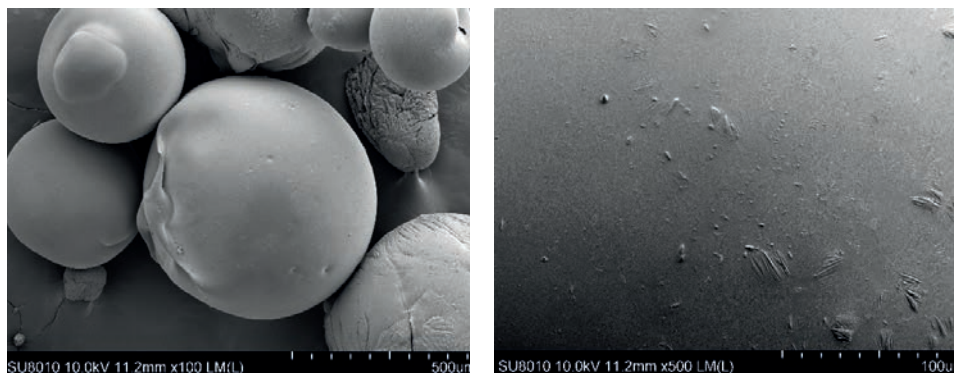


Fig. 2. SEM images of polyurethane microcapsules showing the smooth outer shell

Rys. 2. Obrazy SEM mikrokapsulek poliuretanowych przedstawiające gładką otoczkę zewnętrzną

with self-healing properties that could potentially be used for the construction of personal protective equipment, including protective footwear. Most of the studies on the use of the self-repair mechanism concern industries such as automotive, electronics, medicine, construction and aviation, or other industries in the area of material production. To date, self-repairing materials have not been used in personal protective equipment.

Experimental

Materials

3,6-Dioxy-1,8-octanedithiol, hexamethylene diisocyanate, toluene diisocyanate, chlorobenzene, chloroform, 2-ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol, dibutyltin dilaurate, gum Arabic and 1,4-butanediol used were analytically pure.

Methods

Synthesis of a linear thiourethane prepolymer

3,6-Dioxy-1,8-octanedithiol (14 g) was poured into a 500 mL round-bottom flask equipped with an addition funnel and reflux condenser, an oil bath and a magnetic stirrer. Then 25.25 g of hexamethylene diisocyanate were slowly added to the flask. The temperature was set to 70°C and stirred for 30 min, then increased to 120°C and stirred for another hour. After this time, the heating was turned off and the mixture was stirred for another 2 h. The resulting isocyanate-terminated thiourethane prepolymer solution was stored in the refrigerator until next use.

Synthesis of a coating prepolymer terminated with isocyanate groups

Toluene diisocyanate (19.3 g) and the chlorobenzene solvent (60 mL) were poured into a 500 mL round-bottom flask equipped with an addition funnel and reflux condenser, an oil bath and a magnetic stirrer. 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (5 g) dissolved in 40 mL of chlorobenzene was placed in the dropping funnel. The temperature was set to 50°C and, with magnetic stirring, a solution of 2-ethyl-

ną godzinę. Po tym czasie ogrzewanie wyłączono, a mieszaninę mieszano przez kolejne 2 h. Otrzymany roztwór prepolimeru tiouretanowego zakończono izocyjanianem przechowywano w lodówce do następnego użycia.

Synteza prepolimeru powłokowego zakończonego grupami izocyjanianowymi

Diizocyjanian toluenu (19,3 g) i chlorobenzen jako rozpuszczalnik (60 mL) wiano do kolby okrągłodennej o pojemności 500 mL wyposażonej w lejek addycyjny i chłodnicę zwrotną, łaźnię olejową i mieszadło magnetyczne. 2-Etylo-2-hydroksymetylo-1,3-propanodiol (5 g) rozpuszczony w 40 mL chlorobenzenu umieszczono w lejku wkraplacza. Temperaturę ustawiono na 50°C i, mieszając magnetycznie, roztwór 2-etylo-2-hydroksymetylo-1,3-propanodiolu w chloroformie dodawano kroplami do kolby z szybkością 5 mL/min. Po całkowitym dodaniu roztworu dodano jedną kroplę katalizatora (dilaurynian dibutylocyny), a następnie temperaturę reakcji podwyższono do 70°C. Reakcję prowadzono przez 2 h. Roztwór przechowywano w lodówce do następnego użycia.

Otrzymywanie mikrokapsulek

Gumę arabską (20 g) i wodę demineralizowaną (300 mL) umieszczono w 3-szyjkowym kotle polimeryzacyjnym z okrągłym dnem, wyposażonym w mieszadło mechaniczne (trójłopatkowe śmigło), termometr, wylot gazu i łaźnię olejową. Mieszaninę mieszano w temperaturze otoczenia przez 2 h (500 rpm) do uzyskania stabilnej piany. Mieszaninę roztworu środka naprawczego (32,4 g) i roztworu środka błonotwórczego (2,6 g) umieszczono w oddzielnej zlewce. Zawartość zlewki mieszano mechanicznie aż do całkowitej homogenizacji. Mieszaninę dodawano kroplami do reaktora polimeryzacji przez 10 min przy prędkości mieszania 400 rpm. Po dodaniu roztworu kroplami, prędkość mieszania zwiększono do 500 rpm, a temperaturę stabilnie uformowanej emulsji podwyższono do 50±3°C. Następnie do reaktora dodano 1,4-butanodiol (1,3 g) jako przedłużacz łańcucha i podwyższono temperaturę do 70±3°C. Mieszanie mieszaniny reakcyjnej kontynuowano przez 1 h, po czym wyłączono ogrzewanie i kontynuowano mieszanie przez 3 h. Powstałe mikrokapsułki obecne w górnej części roztworu zostały oddzielone od reszty mieszaniny reakcyjnej, kilkakrotnie przemyte wodą destylowaną, a następnie oddzielone metodą próżniową i pozostawione na 48 h do wyschnięcia w temperaturze pokojowej.

Wizualizacja morfologii

Wizualizacji morfologii otrzymanych mikrokapsulek dokonano za pomocą skaningowej mikroskopii SEM,

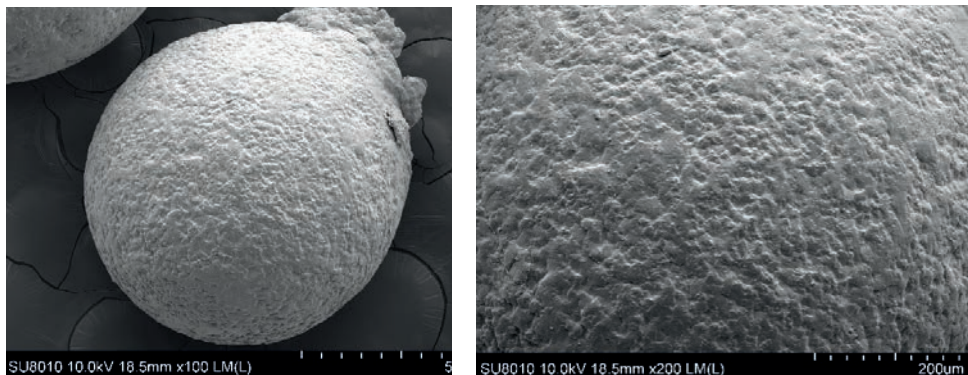


Fig. 3. SEM images of polythiourethane microcapsules showing the rough outer shell

Rys. 3. Obrazy SEM mikrokapsulek poliitiouretanowych przedstawiające szorstką otoczkę zewnętrzną

2-hydroxymetyl-1,3-propanediol in chloroform was added dropwise to the flask at a rate of 5 mL/min. After complete addition of the solution, one drop of the catalyst (dibutyltin dilaurate) was added, and then the reaction temperature was increased to 70°C. The reaction was carried out for 2 h. This solution was stored in the refrigerator until next use.

Preparation of microcapsules

Gum arabic (20 g) and demineralized water (300 mL) were placed in a 3-neck, round-bottom polymerization kettle equipped with a mechanical stirrer (three-blade propeller), thermometer, gas outlet and oil bath. The mixture was stirred at ambient temperature for 2 h (500 rpm) until a stable foam was obtained. A mixture of the drug solution (32.4 g) and the film-forming agent solution (2.6 g) was placed in a separate beaker. The contents of the beaker were mixed mechanically until complete homogenization. The mixture was added dropwise to the polymerization reactor over 10 min at a stirring speed of 400 rpm. After adding the solution dropwise, the mixing speed was increased to 500 rpm and the temperature of the stably formed emulsion was increased to 50±3°C. Then, 1,4-butanediol (1.3 g) was added to the reactor as a chain extender and the temperature was increased to 70 ± 3°C. Stirring of the reaction mixture was continued for 1 hour, then the heat was turned off and stirring continued for 3 h. The resulting microcapsules present in the upper part of the solution were separated from the rest of the reaction mixture, washed several times with distilled water, then separated using the vacuum method and left to dry at room temperature for 48 h.

Visualization of the morphology

Visualization of the morphology of the obtained microcapsules was performed by scanning SEM microscopy, through which the shape, size and thickness of the coating were evaluated. The analysis also made it possible to assess whether the microcapsules are damaged during synthesis.

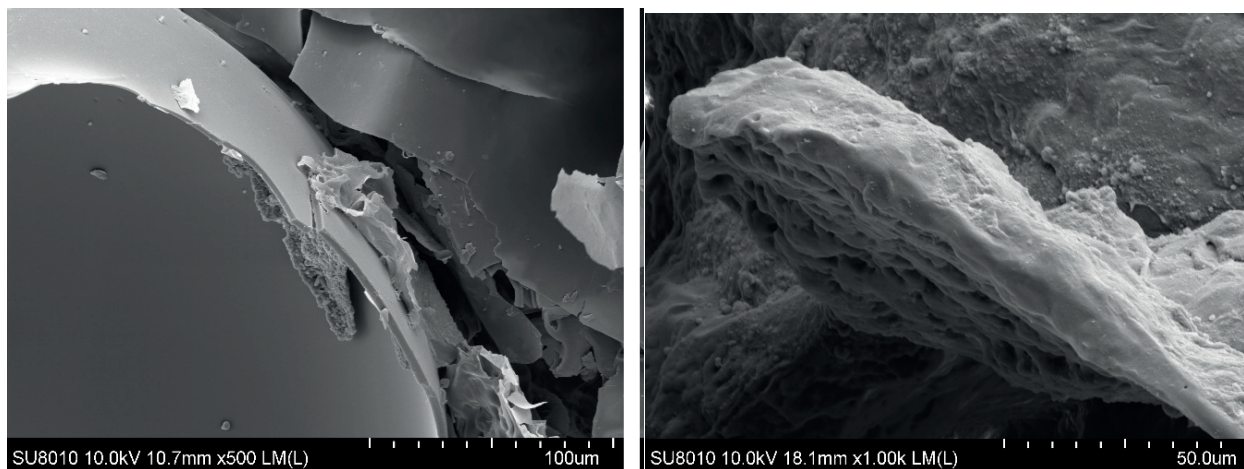


Fig. 4. Cross-section through the polymer wall of a microcapsule

Rys. 4. Przekrój poprzeczny przez ściankę polimerową mikrokapsułki

dzięki której oceniono kształt, rozmiar i grubość powłoki. Analiza pozwoliła również ocenić, czy mikrokapsułki ulegają uszkodzeniu podczas syntezy.

Rozkład wielkości

Rozkłady wielkości kapsułek przygotowanych przy użyciu mieszania mechanicznego uzyskano z wielu obrazów optycznych wysuszonych kapsułek wykonanych przy użyciu kamery kalibrowanej USAF 1951 (QImaging Micropublisher 3.3). Obrazy wysuszonych submikronowych kapsułek wykonano za pomocą SEM (FEI/Philips XL30 ESEM-FEG). Pomiar średnicy kapsułki uzyskano następnie z mikrografów przy użyciu oprogramowania analitycznego ImageJ. Dla każdej analizy wykonano co najmniej 50 pomiarów.

Stabilność termiczna

Analizę termogravimetryczną (TGA) przeprowadzono w urządzeniu Mettler-Toledo TGA851e w atmosferze azotu i przy szybkości ogrzewania 10°C/min. Różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) wykonano w atmosferze azotu w urządzeniu Mettler-Toledo DSC821e do pomiaru przepływu ciepła (dodatnia egzotermia) w zakresie 25–400°C przy szybkości ogrzewania 10°C/min.

W celu przeprowadzenia analizy rdzenia, wysuszone i przesiane kapsułki umieszczono w filtrze strzykawkowym (Millipore Millex®GP) przymocowanym do końca strzykawki. Strzykawka została wciśnięta w celu zmiażdżenia kapsułek, a płynna zawartość mikrokapsułek została zebrana do fiolki i przeanalizowana za pomocą TGA i DSC.

Stabilność termiczną kapsułek badano poprzez śledzenie utraty masy próbki mikrokapsułek. Wszystkie kapsułki zawierały kombinację żywicy 15 pph i rozpuszczalnika. Aby uzyskać krzywe stabilności termicznej, masę wysuszonych mikrokapsułek (średnia średnica ok. 180 µm) mierzono w tyglu z tlenku glinu. Masa próbki została zarejestrowana podczas cyklu ogrzewania w zakresie temp. 25–600°C,

Size distributions

Size distributions for capsules prepared using mechanical agitation were obtained from multiple optical images of dried capsules taken using a USAF 1951 calibrated camera (QImaging Micropublisher 3.3). Images of dried submicron capsules were taken using a SEM (FEI/Philips XL30 ESEM-FEG). Capsule diameter measurements were then obtained from the micrographs using ImageJ analysis software. A minimum of 50 measurements was made for each analysis.

Thermal stability

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Mettler-Toledo TGA851e using a nitrogen atmosphere and a heating rate of 10°C/min. Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on a Mettler-Toledo DSC821e using a nitrogen atmosphere to measure heat flow (positive exothermal) at 25–400°C (heating rate 10°C/min).

For core analysis, dried and sieved capsules were placed in a syringe filter (Millipore Millex®GP) attached to the end of a syringe. The syringe was depressed to crush the capsules, and the liquid contents of the microcapsules were collected in a vial and analyzed using TGA and DSC.

Thermal stability of the capsules was studied by tracking the mass loss of a microcapsule sample. All capsules contained a combination of 15 pph resin and a solvent. To obtain thermal stability curves, a mass of dried microcapsules (mean diameter ca. 180 µm) was measured in an alumina crucible. The sample mass was recorded during a heating cycle over the temperature range of 25–600°C, with a 2 h isotherm at one of the specified temperatures of 100, 150, 180, and 210°C. Sample mass loss was defined as the difference between the original mass of the sample and the mass after the isotherm.

Results and discussion

The process of obtaining polymer microcapsules with self-healing properties consisted of several stages. The

z 2-godzinną izotermą w jednej z temperatur: 100, 150, 180 i 210°C. Utratę masy próbki zdefiniowano jako różnicę między pierwotną masą próbki a masą po izotermie.

Wyniki badań i ich omówienie

Proces otrzymywania mikrokapsulek polimerowych o właściwościach samonaprawiających się składał się z kilku etapów. Pierwszy z nich obejmował syntezę środka naprawczego, który był liniowym prepolimerem tioure-tanowym. W kolejnym kroku zsyntetyzowano składniki powłoki, którą stanowił prepolimer zakończony grupami izocyjanianowymi. Trzecim etapem prac była produkcja mikrokapsulek.

W wyniku etapowej polimeryzacji wielofunkcyjnego izocyjanianu (co najmniej 2 reaktywne grupy tiolowe w cząsteczce) uzyskano warstwę poliuretanową na granicy faz, oddzielającą dwie fazy: olejową i wodną. Zastosowano emulgator w postaci gumy arabskiej, co pozwoliło na utworzenie miceli, które w wyniku stopniowej polimeryzacji zostały otoczone powłoką poliuretanową. Wewnątrz powstałej mikrokapsułki uwięziona była faza olejowa zawierająca reaktywny izocyjanian działający jako substancja naprawcza oraz niepolarny rozpuszczalnik organiczny. Mikrokapsułki formowano poprzez wstępne podgrzanie mieszaniny w temp. 60°C z prędkością mieszadła wynoszącą co najmniej 500 rpm i dalsze mieszanie w temperaturze pokojowej^{23, 24}.

Obraz mikrokapsulek polimerowych z mikroskopu optycznego i skaningowego mikroskopu elektronowego pokazano na rys. 1.

Obserwacja pod mikroskopem optycznym nie wykazała żadnych znaczących różnic w zależności od typu. Podczas obserwacji SEM zaobserwowano zmiany w morfologii powierzchni. Powierzchnia mikrokapsulek poliuretanowych była gładka i jednorodna, jak pokazano na rys. 2.

Jednak mikrokapsułki poliuretanowe miały nierówną, chropowatą, a zatem rozwinętą powierzchnię, co z kolei może mieć pozytywny wpływ na interakcję z matrycą polimerową, na którą zostaną zastosowane. Morfologię powierzchni można zaobserwować na rys. 3.

Grubość powłoki polimerowej również oceniano na podstawie fotografii mikroskopowych. W przypadku mikrokapsulek poliuretanowych obserwowano dodatkowo, że wewnętrzna ścianka również była gładka, a jej grubość wynosiła 2 nm. Jednak wewnętrzna ściana w kapsułkach poliuretanowych miała chropowatą powierzchnię i była znacznie grubsza. Grubość ścianki mikrokapsułki wynosiła 10 nm.

W przypadku mikrokapsulek żywiczno-rozpuszczalnikowych ściana powłoki kapsułki składała się z 2 odrębnych obszarów, które obejmowały cienką ciągłą wewnętrzną ścianę powłoki i grubszą szorstką zewnętrzną ścianę powłoki. Zmierzono, że cienka, ciągła wewnętrzna ścianka powłoki miała grubość 160 (±25) nm. Ta ciągła membrana powstała w wyniku reakcji mocznika i formaldehydu w fazie wodnej, w wyniku czego tworzył się polimer o małej masie

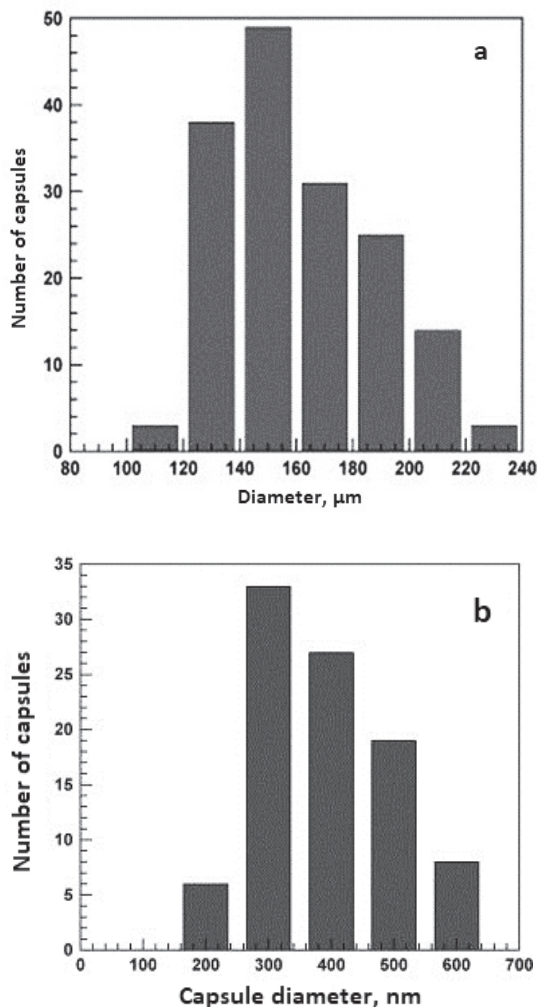


Fig. 5. Representative microcapsule diameter histogram showing the size distribution for a) polyurethane microcapsules, b) polythiourethane microcapsules

Rys. 5. Reprezentatywny histogram średnicy mikrokapsułki przedstawiający rozkład wielkości mikrokapsulek poliuretanowych (a) i poliuretanowych (b)

first one involved the synthesis of a repair agent which was a linear thiourethane prepolymer. In the next step, the components of the coating were synthesized, which was a prepolymer terminated with isocyanate groups. The next third stage of work was the production of microcapsules.

As a result of the stepwise polymerization of a multi-functional isocyanate (at least 2 reactive thiol groups in the molecule), a polythiourethane layer was obtained at the phase boundary, separating two phases – oil and water. An emulsifier in the form of gum Arabic was used, which allowed the formation of micelles, which, as a result of gradual polymerization, were surrounded by a polythiourethane coating. Inside the resulting microcapsule, an oil phase containing a reactive isocyanate acting as a repair substance and a non-polar organic solvent is trapped. Microcapsules were formed by pre-heating the mixture at a temperature of 60°C with a mixer speed of at least 500 rpm and further mixing at room temperature^{23, 24}.

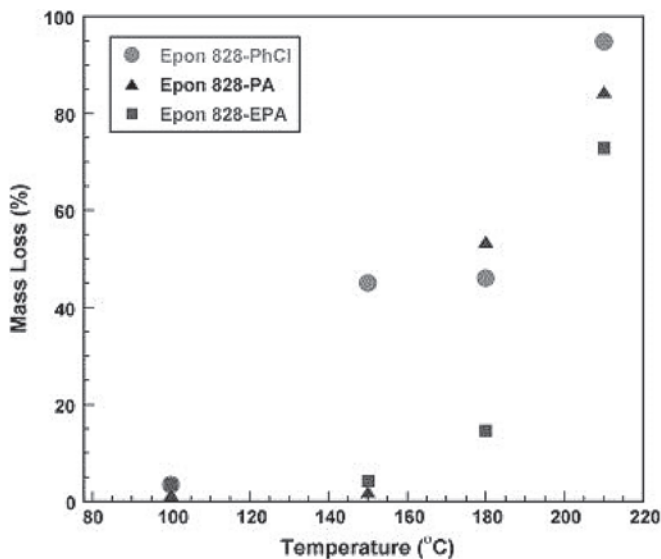


Fig. 6. Mass loss reported for epoxy resin-solvent microcapsules during isothermal TGA experiments at the specified temperatures. The mass loss percentages shown were recorded at the end of a 2 h isotherm

Rys. 6. Utrata masy odnotowana w przypadku mikrokapsulek epoksydowo-rozpuszczalnikowych podczas izotermicznych eksperymentów TGA w określonych temperaturach. Przedstawione wartości procentowe utraty masy zostały zarejestrowane pod koniec 2-godzinnej izotermii

cząsteczkowej, który osadzał się na granicy faz olej-woda. W miarę postępu reakcji poliuretanu powstawała szorstka powierzchnia zewnętrzna, ponieważ koloidalne cząstki łączyły się i osadzały wzdłuż interfejsu^{25–28}.

Przekrój poprzeczny przez ściankę polimerową mikrokapsułki pokazano na rys. 4.

Rozmiar i rozkład wielkości mikrokapsulek

Rozmiary mikrokapsulek były badane w zależności od typu. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 5.

Stabilność termiczna

Kapsułki z chlorobenzenem jako rozpuszczalnikiem rdzenia wykazywały minimalną utratę masy podczas 2-godzinnej izotermii w temp. 100°C, ale straciły ponad 40% materiału rdzenia podczas 2-godzinnej izotermii w temp. 150°C (rys. 6). Kapsułki z fenylloctanem jako rozpuszczalnikiem rdzenia były bardziej stabilne temperaturowo, wykazując ubytek masy mniejszy niż 5% podczas 2-godzinnej izotermii w temp. 150°C. Największą stabilność termiczną badanych kombinacji żywica-rozpuszczalnik odnotowano dla kapsulek z fenylloctanem etylu jako rozpuszczalnikiem rdzeniowym, które wykazały ubytek masy mniejszy niż 20% podczas 2-godzinnej izotermii w temp. 180°C. Jedynie podczas izotermii w podwyższonej temp. 210°C kapsułki utraciły ponad 50% materiału rdzenia.

Wnioski

Opracowano solidną metodę przygotowania mikrokapsulek zawierających reaktywną żywicę i rozpuszczalnik jako materiał rdzenia. Powstałe w ten sposób kapsułki składały się z cienkiej ciągłej ściany powłoki (160 nm) i szorstkiej

The image of polymer microcapsules from an optical microscope and a scanning electron microscope is shown in Fig. 1

Observation from an optical microscope did not show any major differences depending on the type. During SEM observation, changes in surface morphology were observed. The surface of the polyurethane microcapsules is smooth and homogeneous as shown in Fig. 2.

Polythiourethane microcapsules, however, have an uneven, rough surface with a developed surface, which in turn may have a positive impact on the interaction with the polymer matrix to which it will be applied. The surface morphology can be observed in Fig. 3.

The thickness of the polymer coating was also assessed based on microscopic photos. In the case of polyurethane microcapsules, we additionally observe that the inner wall is also smooth and its thickness is 2 mm. However, the inner wall in polythiourethane capsules has a rough surface and is much thicker. The wall thickness of the microcapsule is 10 mm.

In the case of resin-solvent microcapsules, the capsule shell wall was comprised of 2 distinct regions that include a thin continuous inner shell wall, and a thicker rough exterior shell wall. The thin continuous interior shell wall was measured to be 160 (± 25) nm thick. This continuous membrane is formed as urea and formaldehyde react in the aqueous phase resulting in a low molecular weight polymer that deposits at the oil-water interface. As the UF reaction progresses, the rough exterior is formed as colloidal UF particles coalesce, and deposit along the interface^{25–28}.

Cross-section through the polymer wall of a microcapsule is shown in Fig. 4

Microcapsule size and size distribution

The sizes of microcapsules were examined depending on the type. The obtained results are presented in Fig. 5.

Thermal stability

Capsules with chlorobenzene as the core solvent exhibited a minimal mass loss during a 2 h isotherm at 100°C, but lost over 40% of its core material during a 2 h isotherm at 150°C (Fig. 6). Capsules with phenylacetate as the core solvent were more temperature stable, showing a mass loss of less than 5% during a 2 h isotherm at 150°C. The highest level of thermal stability for the resin-solvent combinations investigated was reported using capsules with ethyl phenylacetate as the core solvent, showing a mass loss of less than 20% during a 2 h isotherm at 180°C. Only during an isotherm at the elevated temperature of 210°C was more than 50% of the core material lost for capsules.

Conclusions

A robust method for the preparation of microcapsules containing reactive resin and solvent as the core material was developed. The resulting capsules were comprised of

zewnątrzniej ściany powłoki, co umożliwiało lepszą przyczepność do matrycy epoksydowej w samonaprawiających się polimerach. Przy użyciu tej metody przygotowano kapsułki o rozmiarach od 300 nm do ponad 300 μm.

Analiza DSC potwierdziła, że kapsułki zawierały zarówno reaktywną żywicę epoksydową, jak i rozpuszczalnik. Względny stosunek żywicy do rozpuszczalnika w mikrokapsułkach odpowiadał oczekiwanemu rdzeniowi kapsułkowania, a mieszanina żywicy i rozpuszczalnika jest najlepiej utrzymywana przy użyciu kombinacji epoksyd-EPA w podwyższonych temperaturach.

Kapsułki żywica-rozpuszczalnik zostały z powodzeniem wbudowane w matrycę epoksydową i pękły w wyniku propagacji pęknięcia. Płaszczyzna pęknięcia zawierała wiele tych samych cech, które zaobserwowano w poprzednich badaniach samonaprawiania, takich jak ogony pęknięć i obszary naprawionego materiału. Błona epoksydowa była widoczna na płaszczyźnie pęknięcia, dostarczając dowodów na to, że reaktywna żywica epoksydowa została dostarczona do miejsca uszkodzenia i że kapsułki przygotowane tą metodą nadają się do stosowania w materiałach samonaprawiających się.

Podziękowania

Niniejsze opracowanie powstało w oparciu o wyniki zadania badawczego realizowanego w ramach V etapu Narodowego Programu „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” częściowo wspieranego w latach 2020–2022 – w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych – przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Głównym koordynatorem Programu jest Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

a thin continuous shell wall (160 nm) and a rough exterior shell wall, allowing for better adhesion to an epoxy matrix in self-healing polymers. Capsules were prepared using this method for sizes ranging from 300 nm to over 300 μm.

DSC analysis confirmed that the capsules contained both reactive epoxy resin and solvent. The relative resin-solvent ratio in the microcapsules matched the expected encapsulation core, and that the resin-solvent mixture is best maintained using the epoxy-EPA combination at elevated temperatures.

The resin-solvent capsules were successfully incorporated into an epoxy matrix and ruptured by a propagating crack. The crack plane contained many of the same features seen in previous self-healing studies such as crack tails and regions of healed material. An epoxy film was visible on the crack plane, providing evidence that the reactive epoxy resin was delivered to the damage location, and that capsules prepared by this method are suitable for use in self-healing materials.

Acknowledgments

This paper has been based on the results of a research task carried out within the scope of the fifth stage of the National Programme “Improvement of safety and working conditions” partly supported in 2020–2022 – within the scope of research and development – by the National Centre for Research and Development. The Central Institute for Labour Protection – National Research Institute is the Programme’s main co-ordinator.

Received/Otrzymano: 28-02-2024

REFERENCES/LITERATURA

- [1] S. Benita (ed.), *Microencapsulation: methods and industrial applications*, Informa Healthcare, 2005.
- [2] S.K. Ghosh (ed.), *Functional coatings: by polymer microencapsulation*, Wiley-VCH, 2006.
- [3] A. Kondo, *Microcapsule processing and technology*, Marcel Dekker, 1979.
- [4] U.R. Pothakamury, G.V. Barbosa-Canovas, *Trends Food Sci. Technol.* 1995, **6**, No. 12, 397.
- [5] S. Cosco, V. Ambrogí, P. Musto, C. Carfagna, *J. Appl. Polymer Sci.* 2007, **105**, No. 3, 1400.
- [6] L. Yuan, G.Z. Liang, J.Q. Xie, L. Li, J. Guo, *Polymer* 2006, **47**, No. 15, 5338.
- [7] Y.C. Yuan, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, J. Chen, G.C. Yang, X.M. Li, *Polymer* 2008, **49**, No. 10, 2531.
- [8] G.H. Peters, C.K. Schaab, R.D. Hilbelink, T.R. Davis, *Development of multipurpose capsular adhesive systems*, NTIS, United States 1971.
- [9] M. Bank, R. Bayless, R. Botham, P. Shank, *Modern Plastics* 1973, **50**, No. 11, 84.
- [10] EU Regulation 2016/425 of March 9, 2016 on personal protective equipment and repealing Council Directive 89/686/EEC10.
- [11] EN 20344-2022, *Personal protective equipment. Test methods for footwear*.
- [12] K. Tobitsuka, M. Miura, S. Kobayashi, *J. Agricult. Food Chem.* 2006, **54**, No. 14, 5069.
- [13] J.D. Rule, E.N. Brown, N.R. Sottos, S.R. White, J.S. Moore, *Adv. Mater.* 2005, **17**, No. 2, 205.
- [14] E.N. Brown, M.R. Kessler, S.R. White, N.R. Sottos, *J. Microencapsulation* 2003, **20**, No. 6, 719.
- [15] B.J. Blaiszik, N.R. Sottos, S.R. White, *Composites Sci. Technol.* 2008, **68**, No. 3–4, 978.
- [16] L. Yuan, G.Z. Liang, J.Q. Xie, S.B. He, *Colloid Polymer Sci.* 2007, **285**, No. 7, 781.
- [17] X. Liu, X. Sheng, J.K. Lee, M.R. Kessler, *Proc. SPIE* 2007, No. 6423, 642337.
- [18] E.N. Brown, N.R. Sottos, S.R. White, *Exp. Mech.* 2002, **42**, No. 4, 372.
- [19] S.H. Cho, H.M. Andersson, S.R. White, N.R. Sottos, P.V. Braun, *Adv. Mater.* 2006, **18**, No. 8, 997.
- [20] M.W. Keller, S.R. White, N.R. Sottos, *Adv. Functional Mater.* 2007, **17**, No. 14, 2399.
- [21] J.M. Kamphaus, J.D. Rule, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White, *J. Royal Soc. Interface* 2008, **5**, No. 18, 95.
- [22] G.O. Wilson, J.S. Moore, S.R. White, N.R. Sottos, H.M. Andersson, *Adv. Functional Mater.* 2008, **18**, No. 1, 44.
- [23] M.M. Caruso, D.A. Delafuente, V. Ho, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White, *Macromolecules* 2007, **40**, No. 25, 8830.
- [24] M.M. Caruso, B.J. Blaiszik, S.R. White, N.R. Sottos, J.S. Moore, *Adv. Functional Mater.* 2008, **18**, No. 13, 1898.
- [25] S. van der Zwaag, *Plastics Eng.* 2008, **64**, No. 4, 36.
- [26] R.P. Wool, *Soft Matter* 2008, **4**, No. 3, 400.
- [27] M.Q. Zhang, M.Z. Rong, T. Yin, [in:] *Self-healing materials. Fundamentals, design strategies, and applications* (ed. S.K. Ghosh), Wiley-VCH, Weinheim 2009, 29.
- [28] R. Bocanegra, A.G. Gaonkar, A. Barrero, I.G. Loscertales, D. Pechack, *J. Food Sci.* 2005, **70**, No. 8, 492.