

**Tesista:** Romina P. Ollier Primiano  
Licenciada en química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata

**Título al que aspira:** Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** “Estrategias de Microencapsulación de Monómeros Reactivos”

**Director de tesis:** Dra. Vera Álvarez

**Co-director:** Dr. Exequiel Rodríguez

**Lugar de Trabajo:** Facultad de Ingeniería, UNMdP

**Fecha de Defensa:** 20 de marzo de 2015

**Jurados:**

Dr. Javier Amalvy (INIFTA, UNLP-CONICET)

Dr. César Barbero (Universidad Nacional de Río Cuarto)

Dr. Roberto J.J. Williams (Facultad de Ingeniería - UNMDP)

**Resumen**

La microencapsulación es una técnica mediante la cual sustancias activas son recubiertas por una membrana polimérica denominada pared, con el fin de aislarlas y protegerlas de un medio externo, preservando su reactividad y permitiendo su posterior liberación según los requerimientos del material. Debido al enorme espectro de aplicaciones en diversos sectores de la industria, existen numerosas técnicas disponibles para la encapsulación de sustancias activas. Esencialmente, la técnica seleccionada dependerá de la naturaleza de la fase interna a encapsular y de la aplicación prevista o deseada. Como consecuencia, la microencapsulación de sustancias activas se ha convertido en una temática ampliamente estudiada y esto se ve reflejado en un notable incremento en el número de publicaciones y patentes en la última década. Es importante señalar que, desde el punto de vista tecnológico, la selección exitosa de un método de encapsulación está determinada por el logro de un alto rendimiento de producción, una elevada eficiencia de encapsulación y la factibilidad de escalado para una producción a nivel industrial.

La estrategia de auto-reparación de materiales poliméricos mediante la incorporación de un agente reparador microencapsulado homogéneamente disperso parece ser muy prometedora desde el punto de vista tecnológico y económico, dado que permitiría prolongar la vida en servicio del material en cuestión. Esta estrategia se ha inspirado en el comportamiento de los sistemas biológicos, en los que el daño desencadena una respuesta de curación autónoma, restaurando la integridad y funcionalidad del material. Básicamente, consiste en incorporar microcápsulas que contengan un monómero reactivo, denominado agente reparador, en su interior y, a su vez, una sustancia que catalice su polimerización distribuida a lo largo de la matriz polimérica. De esta manera, al producirse una falla en el material, la fisura rompe el contenedor, liberando el agente reparador en el área dañada. Esta sustancia entra en contacto con el catalizador presente en la matriz y se produce la polimerización, sellando la fisura.

Para que este proceso sea exitoso la microcápsula debe fracturarse durante la propagación de la fisura y el agente reparador debe poder fluir y polimerizar para cubrir y sellar el sector dañado. Por esta razón, son varios los parámetros que deben ser considerados en el desarrollo de materiales auto-reparables. Una de las condiciones clave para la eficacia del sistema reparador es el diseño de las microcápsulas.

En el caso de la encapsulación de agentes reparadores inmiscibles en agua, la técnica más utilizada consiste en la polimerización in situ de amino resinas a partir de emulsiones de la fase a encapsular en agua. Tanto las propiedades de las microcápsulas obtenidas como el rendimiento de la reacción, son influenciados en gran medida por las condiciones de síntesis. Por lo tanto, la selección de las condiciones experimentales de encapsulación óptimas es muy importante para controlar las propiedades de las microcápsulas y mejorar la eficiencia de la reparación. Si bien se han reportado numerosos procedimientos de encapsulación por medio de la polimerización in situ de amino resinas en emulsión, en la gran mayoría de los casos, este tema es tratado de forma incompleta o superficial, lo que hace necesario hacer un estudio minucioso para poner a punto la técnica y para su eventual producción a mayor escala.

En este contexto, con el objetivo de optimizar estrategias de encapsulación de monómeros reactivos, se comenzó con el estudio de la microencapsulación de dicitopentadieno (DCPD), un monómero de baja viscosidad tradicionalmente empleado en el desarrollo de materiales auto-reparables, cobrando especial interés la técnica de polimerización in situ de amino resinas en emulsión con poli(urea-formaldehído). Una vez analizadas y ajustadas las variables de microencapsulación del DCPD, se investigó la encapsulación de resinas epoxi adaptando distintas técnicas encontradas en bibliografía. Estas resinas pueden reaccionar con una gran variedad de especies químicas a diferentes temperaturas y tienen múltiples aplicaciones debido a sus excelentes propiedades mecánicas y adhesión a muchos sustratos. Por lo tanto, se evaluaron distintas estrategias de microencapsulación de resinas diglicidiléter de bisfenol A y F (DGEBA y DGEBF respectivamente), con y sin el agregado de diluyentes reactivos, por medio de la técnica de polimerización in situ de poli(urea-formaldehído) y poli(melamina-formaldehído). En ambos casos se realizó un estudio exhaustivo del efecto de diversos parámetros de síntesis sobre la capacidad de encapsulación de cada una de las resinas con ambos recubrimientos, entre ellos la obtención y estabilización de la emulsión, el método de agitación, el pH de la reacción, la relación de masas fase interna/pared, el tiempo y la temperatura de la reacción, así como el método de separación, lavado y secado del producto obtenido. Se analizó el aspecto de las cápsulas obtenidas en cada caso, su morfología y su estabilidad térmica. Finalmente, se evaluó el efecto de la incorporación de las microcápsulas en el procesamiento y las propiedades térmicas y en fractura de matrices epoxi de uso comercial.

El trabajo realizado en la tesis permitió elaborar un procedimiento detallado para la síntesis de microcápsulas en función del material de las paredes y del agente reparador a contener.

## **Abstract**

Microencapsulation is the process in which tiny particles or droplets of liquids or gasses are enclosed in an inert shell or embedded in a homogeneous or heterogeneous matrix, with the aim of isolating and protecting them from an external medium. In the last years, with the advances in materials science and in microencapsulation technology, several new applications of microcapsules in advanced fields of smart and functional materials have been developed. Microcapsules have potential applications in self-healing polymeric composites

and coatings. The introduction of microcapsules filled with a liquid healing agent within a polymeric matrix is one of the most successful and versatile approaches for the development of self-healing materials. When the propagating crack triggers the rupture of a number of the embedded microcapsules, the healing agent is slowly released into the crack plane through capillary action, which undergoes polymerization with the catalyst present in the matrix to reestablish the structural integrity across the crack plane. Microencapsulated healing agents that possess adequate size, strength, and optimal bonding to the host material are required for these materials.

One of the key features for the effectiveness of the healing system is the first step of microcapsule design. The release properties depend on the wall materials, but also on the microencapsulation methods, on the physico-chemical parameters of the process, on the mean particle size and on the shell thickness. Emulsions based in situ encapsulation techniques are ideal for compartmentalizing hydrophobic core materials in a polymeric shell. Urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins are most commonly used as shell materials in view of their reasonable cost, adequate strength and long shelf-life. A precise controllable microencapsulation process is essential to obtain microcapsules with the appropriate properties and crucial for their final performance. So that, the selection of the best experimental conditions of microencapsulation is very important.

In this context, first, dicyclopentadiene, which has been widely used as healing agent in self-healing applications, was microencapsulated by in situ polymerization of urea-formaldehyde in an oil-in-water emulsion. Different reaction parameters were analyzed in order to obtain microcapsules with the desired characteristics. Secondly, a series of epoxy-loaded microcapsules were prepared by in situ polymerization. Epoxy resins are important core materials for healing chemistries because they can react with a wide variety of curing agents or hardeners. In this case, poly(urea-formaldehyde) and poly(melamine-formaldehyde) systems were selected as the shell materials and diglycidyl ether of bisphenol A and F resins were used as the core substances. Different procedures, adapted from the literature and relevant for making microcapsules, have been investigated. Effects of epoxy diluents, emulsifier type and concentration, pH regulation and emulsifying procedure on the formation of the microcapsules were investigated. Furthermore, the morphology, chemical structure, mean particle size, and thermal properties of the microcapsules were studied and discussed in detail.

Finally, a series of microcapsules were incorporated into epoxy-amine matrices and different processing methods were analyzed. The effect of the incorporation of microcapsules on the thermal and fracture behaviour of epoxy based composites was analyzed.

The overall aim of this thesis is to design an experimental procedure for preparing stable microcapsules containing DCPD and epoxy monomers for future use in microcapsule-based self-healing materials.