

Projektowanie i właściwości samonaprawialnych kompozytów cementowych z wykorzystaniem mikrokapsulek polimerowych

Preparation and self-healing properties of cementitious composites using polymer microcapsules

Jing Wang¹, Guoying Guo^{1,*}, Xin Li², Wenjun Guo³, Ling Yang⁴

¹Inner Mongolia Technical University of Construction, Huhehaote 010070, China

²Chengdu Urban Construction Investment Management Group Co., Ltd, Chengdu 610031, China

³Shanxi Traffic Supervision Consulting Testing Co., Ltd., Taiyuan 030012, China

⁴Sichuan Central Inspection Technology Inc., Zigong 643000, China

*Corresponding author: G. Guo, e-mail: GguoyingG@163.com

Streszczenie

Kompozyty cementowe we wczesnej fazie utwardzania są podatne na mikropęknięcia spowodowane skurczem. Podczas eksploatacji powstają mikropęknięcia spowodowane obciążeniami mechanicznymi, cyklami zmian temperatury i innymi czynnikami. Mikropęknięcia te prowadzą do zmniejszenia ich trwałości, co jest powszechnym problemem w dziedzinie inżynierii. Aby zwiększyć trwałość kompozytów cementowych i umożliwić samonaprawę pęknięć, w niniejszym artykule zaproponowano innowacyjną metodę projektowania kompozytów cementowych z wykorzystaniem mikrokapsulek polimerowych, które są syntetyzowane w procesie polimeryzacji in situ. Mikrokapsułki polimerowe o wielkości cząstek około 100 μm , syntezowane są w warunkach kwaśnych [$\text{pH} = 2$]. Charakteryzują się jednolitą morfologią i doskonałą stabilnością termiczną. Dokonano charakterystyki mikrokapsulek oraz zbadano właściwości materiałów kompozytowych w celu oceny skuteczności tej metody. Wyniki pokazują, że mikrokapsułki syntezowane przy $\text{pH} = 2$ mają jednolity kulisty kształt, wielkość cząstek około 100 μm i dobrą stabilność termiczną [temperatura maksimum rozkładu wynosiła powyżej 200°C]. Badania właściwości mechanicznych wykazały, że gdy zawartość mikrokapsulek wynosi 2% [w stosunku do masy cementu], 28-dniowa wytrzymałość na ściskanie próbek cementowych osiąga 35,2 MPa. Po uszkodzeniu wskaźnik odzysku osiągnął 103,5%. Doświadczenia dotyczące samonaprawiania pęknięć wykazały, że początkowe pęknięcia próbek w grupie badanej wykazały znaczący efekt leczenia, zmniejszając szerokość pęknięć o 85% w ciągu 16 dni w określonych warunkach eksploatacji. Badania wstępnie potwierdzają, że kompozyty cementowe z mikrokapsułkami mają dobry potencjał samonaprawczy i właściwości mechaniczne, dostarczając dowodów na zastosowanie samonaprawiającego się betonu w inżynierii lądowej.

Summary

Cementitious composites are prone to microcracks due to shrinkage in the early stage of curing. During service, they develop microcracks due to mechanical loads, temperature cycling and other factors. These microcracks will lead to a decrease in their durability, which is a common problem in the engineering field. To enhance the durability of cementitious composites and enable crack self-healing, this study innovatively proposes a preparation method for cementitious composites using polymer microcapsules, which are synthesized by in-situ polymerization. Under acidic conditions [$\text{pH} = 2$], polymer microcapsules, with a particle size of around 100 μm , uniform morphology, and excellent thermal stability, are synthesized and uniformly integrated into the cement matrix. The performance of the microcapsules and the composite materials is characterized and tested to evaluate the effectiveness of the method. The results show that under specific acidic conditions [$\text{pH} = 2$], the synthesized microcapsules display a uniform spherical shape, with a particle size of approximately 100 μm and strong thermal stability [main decomposition temperature above 200 °C]. Mechanical tests reveal that when the microcapsule content is 2% [by the mass of cement], the 28-day compressive strength of cementitious specimens reaches 35.24 MPa. After damage, the recovery rate of the specimens reached 103.46 %. Crack healing experiments showed that the initial cracks of the specimens in the study group had a significant healing effect by reducing the crack width by 85% within 16 days under specific maintenance conditions. The study preliminarily confirms that the cementitious composites with microcapsules have good self-healing potential and mechanical properties, providing evidence for the engineering application of self-healing concrete.

Słowa kluczowe: mikrokapsułki polimerowe, kompozyty cementowe, polimeryzacja in situ, samonaprawianie, wytrzymałość na ściskanie

Keywords: polymer microcapsules, cementitious composites, in-situ polymerization, self-healing, compressive strength

1. Wprowadzenie

Kompozyty cementowe są najczęściej stosowanymi materiałami budowlanymi na świecie ze względu na ich mały koszt, wszechstronność i dużą wytrzymałość na ściskanie (1, 2). Jednak ich naturalna kruchość i mała wytrzymałość na rozciąganie sprawiają, że są one podatne na pękanie pod wpływem obciążeń mechanicznych, skurczu wysychania i zmian temperatury (3-5). Powstawanie mikropęknięć nie tylko pogarsza estetykę konstrukcji, ale co ważniejsze, tworzy preferencyjne ścieżki dla wnikania agresywnych czynników, takich jak woda, chlorki i siarczany (2-5). Proces ten przyspiesza degradację materiału, prowadząc do znacznego skrócenia żywotności i nośności konstrukcji betonowych (2-5). Tradycyjne metody naprawy — takie jak powłoki powierzchniowe, iniekcja ciśnieniowa i wypełnianie pęknięć są pracochłonne i często stanowią jedynie rozwiązania tymczasowe (6-9). Stosowanie powłok napotyka trudności z wypełnieniem pęknięć zmieniających się w czasie, iniekcja jest często nieskuteczna w przypadku mikropęknięć, jej długoterminowa kompatybilność jest wątpliwa, a wypełnianie rys może spowodować dalsze uszkodzenia elementu konstrukcyjnego (9). Ograniczenia te wskazują na pilną potrzebę zmiany paradygmatu z okresowych i punktowych napraw ręcznych na proaktywne, autonomiczne samonaprawianie się materiałów (9).

Zainspirowany systemami biologicznymi, autonomiczny beton samonaprawialny ma na celu naśladowanie zdolności natury do naprawiania uszkodzeń w momencie ich powstania (10). Doprowadziło to do zbadania kilku innowacyjnych pomysłów (10). Wewnętrzna samonaprawa, oparta na ciągłej hydratacji nieprzereagowanych ziaren cementu i karbonatyzacji wodorotlenku wapnia, jest podstawową właściwością betonu, ale jest z natury powolna i skuteczna tylko w przypadku bardzo drobnych, niezmiennych w czasie pęknięć [$<0,1$ mm] (10, 11). Aby usprawnić ten proces, opracowano różne rozwiązania inżynierskie (9). Wytrącanie kalcytu indukowane przez mikroorganizmy [MICP] stanowi rozwiązanie przyjazne dla środowiska, ale jego zastosowanie jest utrudnione ze względu na słabą żywotność i aktywność metaboliczną mikroorganizmów w silnie zasadowym środowisku cementowym (9, 12, 13). Technologie wykorzystujące stopy z pamięcią kształtu [SMA, z ang. shape-memory alloys] po ich aktywacji termicznej mogą generować naprężenia ściskające w celu zamknięcia pęknięć, ale ich stosowanie związane jest z dużymi kosztami i złożoną integracją (14). Podobnie, technologia krystalizacji osmotycznej [ang. Osmotic crystallization technology], która wykorzystuje aktywne domieszki do stymulowania wzrostu kryształów w pęknięciach, ale jest często powolna i bardzo wrażliwa na warunki otoczenia (15, 16).

W przeciwieństwie do tych rozwiązań, „mikrokapsułkowanie” stało się szczególnie wszechstronną i obiecującą techniką zapewniającą solidne zdolności do samonaprawy (17). Metoda ta polega

1. Introduction

Cementitious composites are the most widely used construction materials globally due to their low cost, versatility, and high compressive strength (1, 2). However, their inherent brittleness and low tensile strength make them susceptible to cracking when subjected to mechanical loads, drying shrinkage, and thermal variations (3-5). The formation of microcracks not only compromises the structural aesthetics but, more critically, creates preferential pathways for the ingress of aggressive agents such as water, chlorides, and sulfates (2-5). This process accelerates material degradation, leading to a significant reduction in the service life and load-bearing capacity of concrete structures (2-5). Traditional repair methods — such as surface coatings, pressure grouting, and groove filling — are reactive, labor-intensive, and often provide only temporary solutions (6-9). Coatings struggle to bridge actively moving cracks, grouting is often ineffective for microcracks and its long-term compatibility is questionable, and groove filling can introduce further damage to the structural element (9). These limitations underscore the urgent need for a paradigm shift from periodic manual repair to proactive, autonomic material self-healing (9).

Inspired by biological systems, autonomic self-healing concrete aims to mimic nature's ability to repair damage as it occurs (10). This has led to the exploration of several innovative strategies (10). Intrinsic autogenous healing, which relies on the continued hydration of unreacted cement particles and the carbonation of calcium hydroxide, is a fundamental property of concrete but is inherently slow and only effective for very fine, dormant cracks [<0.1 mm] (10, 11). To enhance this process, various engineered solutions have been developed (9). Microbial-induced calcite precipitation [MICP] offers an eco-friendly route, but its application is hindered by the poor viability and metabolic activity of microorganisms in the highly alkaline cementitious environment (9, 12, 13). Technologies employing shape-memory alloys [SMAs] can generate compressive stresses to close cracks upon thermal activation, yet they face significant hurdles related to prohibitive costs and complex integration (14). Similarly, osmotic crystallization technology, which uses active chemical admixtures to promote crystal growth in cracks, is often slow and highly sensitive to ambient environmental conditions (15, 16).

In contrast to these approaches, microencapsulation has emerged as a particularly versatile and promising technique for conferring robust self-healing functions (17). This method involves the embedment of discrete, core-shell microcapsules containing a liquid healing agent within the cement matrix (18). A propagating crack provides the mechanical trigger to rupture the microcapsules, releasing the healing agent into the crack plane via capillary action (18, 19). Subsequent polymerization of the agent effectively bonds the crack faces, restoring mechanical integrity and sealing the pathway

na osadzeniu w matrycy cementowej oddzielnych mikrokapsulek typu rdzeń-powłoka [ang. core-shell] zawierających płynny środek naprawczy (18). Rozprzestrzeniające się pęknięcie stanowi mechaniczny bodziec do pęknięcia mikrokapsulek, uwalniając środek naprawczy do płaszczyzny pęknięcia poprzez działanie kapilarne (18, 19). Następująca po tym polimeryzacja czynnika aktywnego skutecznie łączy powierzchnie pęknięcia, przywracając integralność mechaniczną i uszczelniając pory kapilarne, blokując drogę przed wnikaniem płynów (9, 19). Kluczową zaletą tej technologii jest jej niezwykła adaptacyjność (9); chociaż niniejsze badanie koncentruje się na polimerowych środkach naprawczych [np. żywicach epoksydowych] służących do szybkiej regeneracji mechanicznej, tę samą zasadę enkapsulacji [kapsułkowania] można zastosować do ochrony i dostarczania biologicznych środków naprawczych, chroniąc je przed agresywną matrycą do momentu, gdy będą potrzebne do spełnienia roli samonaprawczej (13).

Niniejsze badania koncentrują się na udoskonaleniu systemu opartego na polimerach do zastosowań systemów samonaprawczych, w których szybkie przywrócenie właściwości mechanicznych ma zasadnicze znaczenie. Pomimo obiecujących perspektyw, praktyczne wdrożenie mikrokapsułkowania w kompozytach cementowych wiąże się z poważnymi wyzwaniami. Zamknięty w kapsułce środek naprawczy musi pozostać chroniony i obojętny podczas intensywnego procesu mieszania oraz przez cały złożony okres hydratacji cementu, w matrycy o dużej zasadowości (20, 21). Ponadto powłoka mikrokapsułki musi być wystarczająco krucha, aby pękać w przypadku powstawania mikropęknięć, ale wystarczająco wytrzymała, aby wytrzymać ciśnienie wewnętrzne i zewnętrzne przed wystąpieniem uszkodzenia (20, 21). W poprzednich badaniach analizowano różne systemy core-shell, w których żywice epoksydowe były powszechnie wybierane jako rdzeń ze względu na ich doskonałe właściwości wiązania i wytrzymałość mechaniczną po utwardzeniu (22). W przypadku powłoki jako odpowiedni materiał stosowano żywicę melaminowo-formaldehidową [MF] ze względu na jej niski koszt, wysoką stabilność w środowiskach alkalicznych i korzystną kompatybilność z matrycą cementową (23).

Jednak nadal istnieje istotna luka w zakresie wiedzy o synergicznej optymalizacji integralności strukturalnej mikrokapsułki, jej właściwości naprawczych i zdolności adaptacyjnych w środowisku, szczególnie w odniesieniu do jej stabilności termicznej. Egzotermiczny charakter hydratacji cementu może generować znaczne ilości ciepła, a temperatura wewnętrzna w masywnych konstrukcjach betonowych może osiągać nawet 70-80°C. Takie obciążenie termiczne może zagrazić integralności powłoki mikrokapsułki, prowadząc do przedwczesnego wycieku lub degradacji środka naprawczego. Na przykład wiele powszechnie stosowanych powłok polimerowych, w tym niektóre tworzywa termoplastyczne i termoutwardzalne wczesnej generacji, może wykazywać mięknienie lub degradację w zakresie temperatur 150–200°C, co budzi obawy co do ich długoterminowej stabilności i wydajności w warunkach eksploatacyjnych. Dlatego też zwiększenie stabilności termicznej mikrokapsulek ma zasadnicze znaczenie dla zapewnienia ich długoterminowej żywotności i wydajności w rzeczywistych zastosowaniach.

against fluid ingress (9, 19). A key advantage of this platform is its remarkable adaptability (9); while this study focuses on polymeric healing agents [e.g., epoxy resins] for rapid mechanical recovery, the same encapsulation principle can be applied to protect and deliver biological healing agents, shielding them from the harsh matrix until they are needed (13).

The present study focuses on advancing the polymer-based system for structural applications where the rapid and substantial restoration of mechanical properties is paramount. Despite its promise, the practical implementation of microencapsulation in cementitious systems presents significant challenges. The encapsulated healing agent must remain protected and inert during the vigorous mixing process and throughout the complex, high-alkalinity cement hydration period (20, 21). Moreover, the microcapsule shell must be brittle enough to rupture upon cracking but robust enough to withstand internal and external pressures before a damage event (20, 21). Previous studies have explored various core-shell systems, with epoxy resins being a common choice for the core due to their excellent bonding properties and mechanical strength upon curing (22). For the shell, melamine-formaldehyde [MF] resin has been identified as a suitable material owing to its low cost, high stability in alkaline environments, and favorable compatibility with the cement matrix (23).

However, a critical research gap remains in the synergistic optimization of the microcapsule's structural integrity, healing performance, and environmental adaptability, particularly concerning its thermal stability. The exothermic nature of cement hydration can generate significant heat, with internal temperatures reaching up to 70-80 °C in mass concrete structures. This thermal loading can compromise the integrity of the microcapsule shell, leading to premature leakage or degradation of the healing agent. For instance, many commonly employed polymer shells, including certain thermoplastics and early-generation thermosets, can exhibit softening or degradation in a temperature range of 150–200 °C that raises concerns about their long-term stability and performance under service conditions. Therefore, enhancing the thermal stability of microcapsules is paramount for ensuring their long-term viability and performance in real-world applications.

To address this critical challenge, this study reports the synthesis of a highly stable core-shell microcapsule system via a precisely controlled in-situ polymerization and pH regulation method. The microcapsules consist of an epoxy resin core and a robust melamine-formaldehyde shell, specifically engineered to withstand the harsh chemo-thermal environment of cementitious materials. We demonstrate that this optimized synthesis yields microcapsules with a primary decomposition temperature exceeding 200 °C, ensuring their integrity during cement hydration and service life. The central hypothesis is that this enhanced thermal stability, coupled with tailored mechanical properties, will lead to superior and more reliable self-healing efficiency. Furthermore, we investigate the underlying healing mechanism, revealing a synergistic chemo-mineralogical process where the polymerized epoxy network integrates with newly formed calcium-silicate-hydrate [C-S-H] gel,

Aby sprostać temu kluczowemu wyzwaniu, w niniejszym artykule opisano syntezę wysoce stabilnego systemu mikrokapsulek typu core-shell za pomocą precyzyjnie kontrolowanej polimeryzacji in situ i metody regulacji pH. Mikrokapsułki składają się z rdzenia z żywicy epoksydowej i wytrzymałej powłoki z melaminy i formaldehydu, specjalnie zaprojektowanej, aby wytrzymać trudne warunki chemiczno-termiczne materiałów cementowych. Wykazaliśmy, że ta zoptymalizowana synteza pozwala uzyskać mikrokapsułki o temperaturze pierwotnego rozkładu przekraczającej 200°C, co zapewnia ich integralność podczas hydratacji cementu i okresu użytkowania. Główna hipoteza zakłada, że ta zwiększona stabilność termiczna w połączeniu z dostosowanymi właściwościami mechanicznymi zapewni lepszą i bardziej niezawodną skuteczność samonaprawy. Ponadto zbadano podstawowy mechanizm samonaprawy, ujawniając synergiczny proces chemiczno-mineralogiczny, w którym spolimeryzowana sieć epoksydowa integruje się z nowo utworzonym żelem uwodnionych krzemianów wapnia [C-S-H], tworząc gęstą i trwałą naprawę „kompozytu organicznego i nieorganicznego”.

W związku z tym cele niniejszej pracy są następujące: [1] synteza i charakterystyka właściwości mikrostrukturalnych, chemicznych i termicznych zaawansowanych mikrokapsulek epoksydowych/MF; [2] systematyczna ocena wpływu ich stosowania na właściwości mechaniczne i samonaprawcze zapraw cementowych; oraz [3] dostarczenie podstawowych informacji na temat mechanizmu naprawy kompozytu. Badanie to ma na celu stworzenie solidnych podstaw do racjonalnego projektowania wysokowydajnego betonu samonaprawialnego, torując drogę dla nowej generacji trwałych i zrównoważonych materiałów budowlanych.

2. Materiały i metody

2.1. Przygotowanie mikrokapsulek

2.1.1. Właściwości materiałów

Materiały użyte w eksperymencie do przygotowania mikrokapsulek przedstawiono w tablicy 1.

2.1.2. Struktura mikrokapsułki rdzeń-powłoka [core-shell]

Mikrokapsułki to małe cząstki o średnicy od 1 do 1000 mikrometrów, zawierające składniki aktywne lub substancje podstawowe, zazwyczaj otoczone warstwą lub powłoką (19, 20). Składają się one głównie z powłoki i rdzenia kapsułki. Struktura mikrokapsulek i kształty, jakie mogą one przybierać, przedstawiono na rys. 1.

Jako mikrokapsułki o strukturze rdzeń-powłoka (19, 21), mogą powoli uwalniać materiał rdzenia w określonych warunkach, osiągając takie funkcje, jak kontrolowane uwalnianie i celowanie. Po pierwsze, mikrokapsułki skutecznie chronią żywicę epoksydową, która służy jako aktywny środek naprawczy, przed czynnikami zewnętrznymi, takimi jak światło, tlen i woda. Zapobiega to powolnym reakcjom z tlenem lub wilgocią zawartą w powietrzu prowadzącym do utwardzania. Zapewniają w ten sposób utrzymanie dobrej

creating a dense and durable “organic-inorganic composite” repair.

Accordingly, the objectives of this work are to: [1] synthesize and characterize the microstructural, chemical, and thermal properties of the advanced epoxy/MF microcapsules; [2] systematically evaluate the effect of their incorporation on the mechanical properties and self-healing performance of cementitious mortars; and [3] provide fundamental insights into the composite healing mechanism. This study aims to provide a robust framework for the rational design of high-performance self-healing concrete, paving the way for the next generation of durable and sustainable construction materials.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of microcapsules

2.1.1. Experimental materials

To prepare the microcapsules, the materials used in the experiment are shown in Table 1.

2.1.2. Microcapsule structure

Microcapsules are small particles with a diameter ranging from 1 micrometer to 1000 micrometers, containing active ingredients or core substances, typically surrounded by a coating layer or shell (19, 20). They mainly consist of a capsule wall and a capsule core. The structure of the microcapsules and the shapes they can form are shown in Fig. 1.

As a micro-container with a core-shell structure (19, 21), microcapsules can slowly release the core material under specific conditions, achieving functions such as controlled release and targeting. First, microcapsules effectively protect epoxy resin, which serves as the active repair agent, from external factors such as light, oxygen, and water. This prevents it from undergoing slow curing reactions with oxygen or moisture in the air, thus ensuring that it maintains good repair activity and stability when cracks occur. Second, microcapsules improve the water solubility and mechanical resistance of the core material. They were applied in cementitious composite preparation and the analysis of the material's self-healing properties.

2.1.3. Microcapsule preparation method

The preparation methods for microcapsules mainly include physical, chemical, and physicochemical methods. Chemical methods can be applied to various combinations of polymer materials and core substances. Among them, in situ polymerization has mild reaction conditions, is suitable for various materials, and the process is relatively simple, easy to operate and control (24). Therefore, this study applied in situ polymerization as the preparation method for microcapsules, with the specific preparation process shown in Fig. 2.

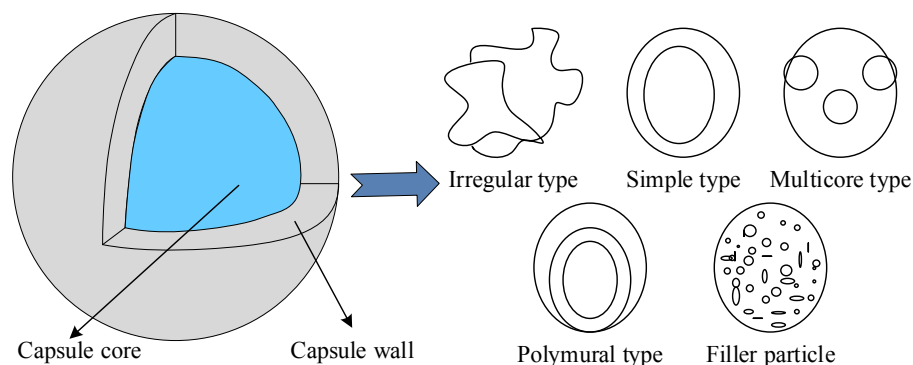
Nazwa / Name	Źródło pochodzenia Material source	Stosunek masowy Mass ratio	Czystość / Material purity	Cel / Purpose
Etyloceluloza / Ethyl cellulose	Shanghai National Medicine Test	10 %	Czystość analityczna Analytically pure	Substancja pomocnicza kapsułki Capsule excipient
2-bromoizomaślan etylu / Ethyl bromoisobutyrate	Shanghai National Medicine Test	12 %	98 %	Półprodukt polimeryzacji / Intermediate of polymerization reaction
Cement portlandzki ekspansywny / Expansive portland cement	Chongqing new Jiannan building materials	10.5 %		Rdzeń kapsułki / Capsule core
Bezwodny etanol / Anhydrous ethanol	Shanghai National Medicine Test	18 %	Czystość analityczna Analytically pure	Rozpuszczalnik / Solvent
Ksylen / Xylene	Nanjing Shengqinghe Chemical	71 %	Czystość analityczna Analytically pure	Rozpuszczalnik / Solvent
Celuloza mikrokrystaliczna Microcrystalline cellulose	Shanghai National Medicine Test	32 %	Chromatografia kolumnowa / Column chromatography	Rdzeń kapsułki / Capsule core
Woda / Water	Watsons	27 %		Rozpuszczalnik / Solvent
Alkohol poliwinylowy / Polyvinyl alcohol	Shanghai National Medicine Test	16 %	Czystość analityczna Analytically pure	Emulgator / Emulsifier
Formaldehyd / Formaldehyde	Shanghai McLean Biochemical Technology	37 %	Czystość analityczna Analytically pure	Powłoka kapsułki / Capsule wall
Guma arabska / Gum arabic	Shanghai McLean Biochemical Technology	5 %	Czystość analityczna Analytically pure	Materiał powłoki / Wall material
Dodecylosiarczan sodu Sodium dodecyl sulfate	Zhengzhou product optimization work	0.8 %	Czystość analityczna Analytically pure	Emulgator / Emulsifier
Melamina / Melamine	Shanghai McLean Biochemical Technology	12 %	97 %	Powłoka kapsułki / Capsule wall

aktywności naprawczej i stabilności w przypadku wystąpienia pęknięć. Po drugie, mikrokapsułki kontrolują rozpuszczalność w wodzie i odporność mechaniczną materiału rdzenia. Zastosowano je w przygotowaniu kompozytu cementowego i analizie właściwości samonaprawczych materiału.

2.1.3. Metoda przygotowania mikrokapsulek

Metody przygotowania mikrokapsulek obejmują głównie metody fizyczne, chemiczne i fizykochemiczne. Metody chemiczne można stosować do różnych kombinacji materiałów polimerowych i substancji budujących rdzenie. Wśród nich polimeryzacja in situ charakteryzuje się łagodnymi warunkami reakcji, jest odpowiednia dla różnych materiałów, a proces jest stosunkowo prosty, łatwy w obsłudze i kontroli (24). W związku z tym w niniejszym badaniu zastosowano polimeryzację in situ jako metodę przygotowania mikrokapsulek, a proces przygotowania przedstawiono na rys. 2.

In a three-neck flask, as illustrated in Fig. 2, formaldehyde and melamine were mixed in a molar ratio of 2:1, with a total mass of 75.8 g. 20 mL of water was added as the reaction solvent, and the mixture was dissolved thoroughly at 70 °C. Triethanolamine was used to adjust the pH to around 9.0, maintaining an alkaline environment to facilitate the formation of the melamine-formaldehyde prepolymer. The mixture was stirred at 68 °C until the melamine became fully transparent, then stirred for an additional 10 minutes to obtain the prepolymer solution. Subsequently, an emulsifier and water were added, and a stable emulsion was formed by high-



Rys. 1. Schematyczny diagram struktury mikrokapsulek i ich możliwych kształtów.

Fig. 1. Schematic diagram of the structure of microcapsules and possible shapes of it.

W kolbie trójszyjnej zmieszano formaldehyd i melaminę w stosunku molowym 2:1, o łącz-

nej masie 75,8 g, jak pokazano na rys. 2. Dodano 20 ml wody jako rozpuszczalnika reakcyjnego a tak powstałą mieszaninę dokładnie rozpuszczono w temperaturze 70°C. Trietanolamina została użyta do kontrolowania pH do około 9,0, utrzymując środowisko alkaliczne, aby ułatwić tworzenie się prepolimeru melaminowo-formaldehadowego. Mieszaninę mieszano w temperaturze 68°C, aż melamina stała się całkowicie przezroczysta, a następnie mieszano przez kolejne

10 minut, aby uzyskać roztwór prepolimeru. Następnie dodano emulgator i wodę, a stabilną emulsję utworzono poprzez mieszanie z dużą prędkością [zakres prędkości mieszania: 800–1200 obr./min] z zastosowaniem ultradźwięków [czas działania ultradźwięków: 15 min]. Następnie do emulsji dodano katalizator i inicjator, a temperaturę reakcji utrzymywano w zakresie 60–80°C. W końcu reakcje sieciowania i polimeryzacji utworzyły stałą powłokę na powierzchni rdzenia formując mikrokapsułki. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt przefiltrowano za pomocą membrany filtracyjnej o wielkości porów 0,45 µm w celu usunięcia wszelkich pozostałości nieprzereagowanych materiałów lub produktów ubocznych. Następnie produkt przemyto trzykrotnie bezwodnym etanolem w celu usunięcia zanieczyszczeń i pozostałości rozpuszczalników. Przefiltrowany i przemyty materiał poddano następnie procesowi suszenia próżniowego w temperaturze 60°C przez 12 godzin. Ta procedura suszenia zapewnia całkowite usunięcie wszelkich pozostałości rozpuszczalnika i wilgoci, dając w rezultacie końcowy produkt w postaci mikrokapsulek o pożądanych właściwościach. Wielkość cząstek syntezowanych mikrokapsulek została zbadana za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek [model: Bettersize 2000] w zakresie pomiarowym 0,1-1000 µm. Rozkład wielkości cząstek mikrokapsulek został następnie obliczony przy użyciu wzoru podanego w równaniu [1], co pozwoliło na precyzyjny pomiar jednorodności i zakresu wielkości syntezowanych mikrokapsulek.

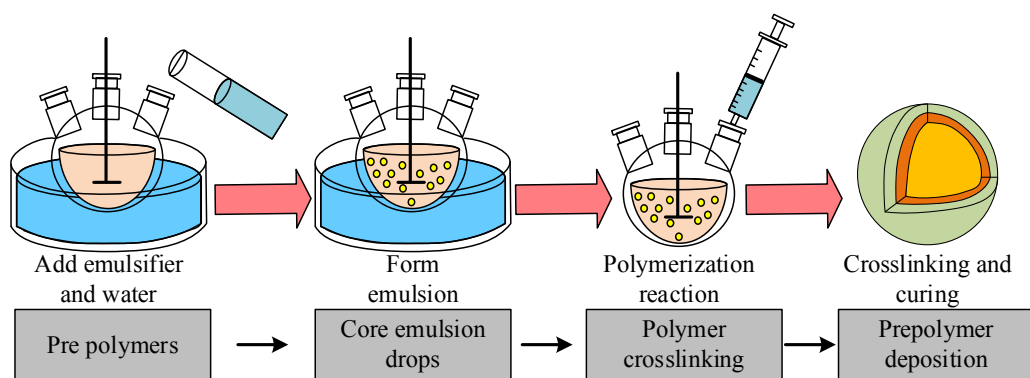
$$\bar{d} = \sum d_i / n \quad [1]$$

W równaniu [1] d_i i n reprezentują odpowiednio wielkość cząstek $[i]$ -tej mikrokapsułki i całkowitą liczbę mikrokapsulek. Zawartość rdzenia oblicza się za pomocą równania [2].

$$w_{CC} = \frac{(m_{capsule} - m_{shell})}{m_{capsule}} \cdot 100\% \quad [2]$$

W równaniu [2] $m_{capsule}$ i m_{shell} reprezentują odpowiednio początkową masę kompletnych mikrokapsulek i masę pozostałego materiału powłoki. Wydajność enkapsulacji mikrokapsulek oblicza się za pomocą równania [3].

$$w_{EE} = \frac{(m_{capsule} - m_{shell})}{m_{ER}} \cdot 100\% \quad [3]$$



Rys. 2. Proces przygotowania mikrokapsulek.

Fig. 2. The preparation process of microcapsules.

speed stirring [stirring speed range: 800–1200 rpm] and ultrasonic treatment [ultrasonic time: 15 min]. A catalyst and initiator were then added to the emulsion, and the reaction temperature was controlled between 60–80 °C. Finally, crosslinking and polymerization reactions formed a solid wall material on the core surface, encapsulating the core to form microcapsules. Upon completion of the reaction, the resultant product was filtered using a filter membrane with a pore size of 0.45 µm to remove any residual unreacted materials or byproducts. Following this, the product was washed three times with anhydrous ethanol to eliminate impurities and residual solvents. The filtered and washed material was then subjected to a vacuum drying process in an oven set at a temperature of 60 °C for a duration of 12 hours. This drying procedure ensures the complete removal of any remaining solvent and moisture, thereby yielding the final microcapsule product with the desired properties. The particle size of the synthesized microcapsules was tested using a laser particle size analyser [model: Bettersize 2000], with a test range of 0.1-1000 µm. The particle size distribution of the microcapsules was then calculated using the formula provided in Eq. [1], which allowed for a precise measurement of the uniformity and size range of the synthesized microcapsules.

$$\bar{d} = \sum d_i / n \quad [1]$$

In Eq. [1], d_i and n represent the particle size of the i -th microcapsule and the total number of microcapsules, respectively. The core content is calculated using Eq. [2].

$$w_{CC} = \frac{(m_{capsule} - m_{shell})}{m_{capsule}} \cdot 100\% \quad [2]$$

In Eq. [2], $m_{capsule}$ and m_{shell} represent the initial mass of the complete microcapsules and the mass of the residual wall material, respectively. The encapsulation efficiency of the microcapsules is calculated using Eq. [3].

$$w_{EE} = \frac{(m_{capsule} - m_{shell})}{m_{ER}} \cdot 100\% \quad [3]$$

In Eq. [3], m_{ER} represents the total amount of core material required for the synthesis of microcapsules. The shell wall is formed by the water-soluble monomers melamine and formaldehyde through in

W równaniu [3] m_{ER} oznacza całkowitą ilość materiału rdzenia wymaganą do syntezy mikrokapsulek. Ściana powłoki jest tworzona poprzez polimeryzację in situ wykorzystując rozpuszczalne w wodzie monomery melaminy i formaldehydu w celu utworzenia żywicy melaminowo-formaldehadowej, która otacza rdzeń z żywicy epoksydowej. Materiałem powłoki polimerowej mikrokapsulek w badaniu była żywica melaminowo-formaldehadowa o strukturze chemicznej opartej na pierścieniu triazynowym. W wyniku reakcji hydroksymetylacji między cząsteczkami formaldehydu i melaminy, a następnie reakcji polikondensacji, powstała trójwymiarowa struktura sieciowa. Wiązania C-N, N-H i wiązania eterowe zawarte w tej strukturze nadają powłoce kapsułki dobrą wytrzymałość mechaniczną i stabilność termiczną. Jednocześnie grupy polarne na jej powierzchni mogą zwiększyć kompatybilność międzyfazową z matrycą cementową i zapobiegać aglomeracji mikrokapsulek podczas procesu mieszania.

2.2. Przygotowanie i badanie właściwości samonaprawialnej zaprawy cementowej

2.2.1. Przygotowanie próbek samonaprawialnej zaprawy cementowej

Kluczowe urządzenia wykorzystane w procesie przygotowania i ich odpowiednie funkcje były następujące. Mieszadło magnetyczne zastosowano do kontrolowania rozpuszczania mieszaniny formaldehydu i melaminy w temperaturze 70°C oraz mieszania roztworu prepolimeru w temperaturze 68°C. Prędkość mieszania ustawiono na 800-1200 obr./min, aby uzyskać stabilną emulsję. Urządzenie ultradźwiękowe wykorzystano do 15-minutowej obróbki ultradźwiękowej emulsji w celu zwiększenia jednorodności i lepszej dyspersji emulsji. Urządzenie do produkcji wody ultraczystej dostarczyło wodę o wysokiej czystości wymaganą do reakcji, o rezystywności 18,2 MΩ·cm. Elektryczny piec z wymuszonym obiegiem powietrza wykorzystano do suszenia próżniowego produktów w mikrokapsułkach w temperaturze 60°C przez 12 godzin w celu usunięcia pozostałości rozpuszczalników i wilgoci. Miernik pH miał dokładność ±0,01 pH i został użyty do kontroli pH układu reakcyjnego do wartości ok. 9,0 oraz monitorowania zmian pH podczas procesu syntezy. Urządzenie do filtracji próżniowej, wyposażone w membranę filtracyjną 0,45 μm, zostało użyte do filtrowania mikrokapsulek w celu usunięcia substancji, które nie uległy reakcji. Łaźnia olejowo-wodna została użyta do kontrolowania temperatury reakcji polimeryzacji w zakresie 60-80°C, z dokładnością kontroli temperatury ±1°C. Do przesiewania mikrokapsulek użyto sita kontrolnego zgodnego z normą krajową. Waga elektroniczna o dokładności 0,01 g i maksymalnej nośności 31000 g została wykorzystana do precyzyjnego ważenia różnych surowców reakcyjnych. Badania skupiały się na przygotowaniu próbek samonaprawialnej zaprawy z dodatkiem mikrokapsulek w celu zwiększenia trwałości konstrukcji. Proces przygotowania świeżej zaprawy cementowej zawierającej mikrokapsułki przedstawiono na rys. 3.

W badaniach jako spoiwo zastosowano cement portlandzki klasy 42,5, zgodny z normą GB 175-2007. W zaprawie cementowej

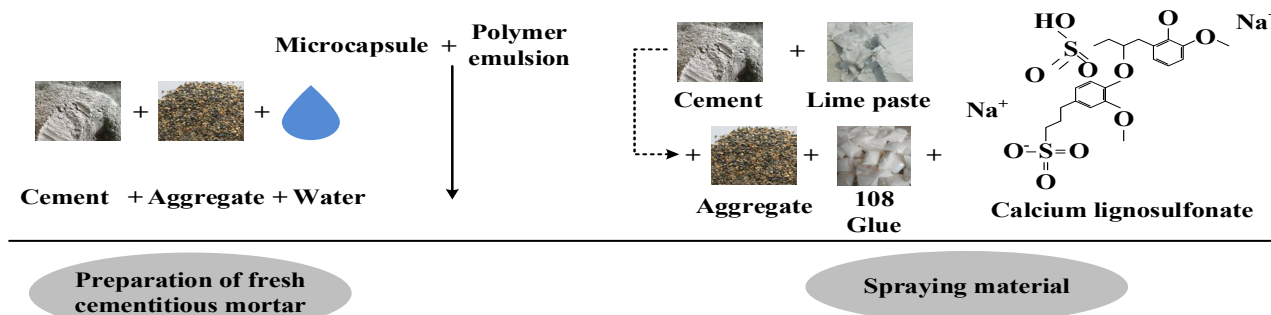
in situ polymerization to create melamine-formaldehyde resin, which encapsulates the epoxy resin core. The polymer shell material of the microcapsules in the study was melamine-formaldehyde resin, with a chemical structure centered on a triazine ring. Through the hydroxymethylation reaction between formaldehyde and melamine molecules and subsequent polycondensation reactions, a three-dimensional network cross-linked structure was constructed. The C-N bonds, N-H bonds and ether bonds contained in this structure endow the capsule wall with good mechanical strength and thermal stability. Meanwhile, the polar groups on its surface can enhance the interfacial compatibility with the cement matrix and prevent the agglomeration of microcapsules during the stirring process.

2.2. Preparation and performance testing of self-healing cementitious mortar specimens

2.2.1. Preparation of self-healing cementitious mortar specimens

The key instruments used in the preparation process and their corresponding functions were as follows: A magnetic stirrer was adopted to control the dissolution of the formaldehyde-melamine mixture at 70 °C and the stirring of the prepolymer solution at 68 °C. The stirring speed was adjusted to 800-1200 rpm to form a stable emulsion. The ultrasonic instrument was used for 15 minutes of ultrasonic treatment of the emulsion to enhance the uniformity of emulsion dispersion. The ultrapure water machine provided high-purity water required for the reaction, with a resistivity of 18.2 MΩ·cm. The electric blower drying oven was used for vacuum drying microcapsule products at 60 °C for 12 hours to remove residual solvents and moisture. The pH meter had an accuracy of ±0.01 pH and was used to adjust the pH of the reaction system to around 9.0 and monitor the pH changes during the synthesis process. Vacuum filtration device, equipped with 0.45 μm filter membrane, was used to filter microcapsule products to remove unreacted substances. The oil-water bath pot was used to control the polymerization reaction temperature at 60-80 °C, with a temperature control accuracy of ±1 °C. The national standard inspection sieve was used to screen the particle size of microcapsules. The electronic balance had an accuracy of 0.01 g and a maximum weighing capacity of 31000 g, which was used for precise weighing of various reaction raw materials. This research focused on the preparation of self-healing mortar specimens with added microcapsules to enhance the durability of structures. The preparation process of fresh cementitious mortar containing microcapsules is shown in Fig. 3.

The research adopted ordinary Portland cement [grade 42.5 ordinary Portland cement, conforming to the GB 175-2007 standard] as the cementitious material. In the preparation of the cementitious mortar shown in Fig. 3, the mix ratio of cement, standard sand [particle size range: 0.08–2 mm], and water was 1 : 3 : 0.5. In this study, the term 'cementitious mortar' referred to a material made by mixing cement, standard sand [aggregates], water, microcapsules, polymer emulsions and other additives. Its core components and proportions conform to the basic definition of cementitious mortar,



Rys. 3. Proces przygotowania świeżej zaprawy cementowej zawierającej mikrokapsułki.

Fig. 3. Preparation process of fresh cementitious mortar based on microcapsules.

stosunek mieszanki cementu, piasku normowego [zakres wielkości cząstek: 0,08–2 mm] i wody wynosił 1 : 3 : 0,5. W niniejszym badaniu termin „zaprawa cementowa” odnosił się do materiału wytworzonego przez zmieszanie cementu, piasku normowego [kruszywa], wody, mikrokapsulek, emulsji polimerowych i innych dodatków. Jego podstawowe składniki i proporcje są zgodne z definicją zaprawy cementowej, a wszystkie próbki testowe użyte w kolejnych badaniach właściwości mechanicznych są przygotowane na z tej zaprawy. Najpierw dodano mikrokapsułki stanowiące 2% lub 6% masy cementu [dobór odpowiadający różnym wymaganiom dotyczącym badania właściwości mechanicznych], a następnie dodano emulsję polimerową [skład: kopolimer styrenowo-akrylowy, zawartość substancji stałych: 45%]. Następnie zmieszano zwykły cement, standardowy piasek i zaczynem wapiennym w stosunku 1 : 4 : 1, dodając 0,3% lignosulfonianu wapnia i 10%–20% żywicy polialkoholowo-formaldehydowej [znanej jako klej 108]. Do wymieszania i równomiernego połączenia wstępnie rozpuszczonej celulozy, emulsji i innych dodatków użyto mieszadła magnetycznego [model: HJ-4, prędkość mieszania: 100 obr./min]. Proces mieszania trwał dokładnie 10 minut. Po wymieszaniu świeżą zaprawę wlewano do form i poddano procesowi utwardzania przez 28 dni w normowej komorze dojrzewania. Komora była utrzymywana w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$, przy wilgotności względnej stale przekraczającej 95%, aby symulować standardowe warunki dojrzewania i sprzyjać optymalnemu procesowi hydratacji i rozwojowi wytrzymałości kompozytu cementowego. W celu analizy wpływu mikrokapsulek na hydratację cementu za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej [XRD] przygotowano trzy dodatkowe grupy próbek zaczynów cementowych, różniących się jedynie udziałem mikrokapsulek. Grupa badawcza: Proporcja dodatku mikrokapsulek do masy cementu oraz zawartość rdzeni mikrokapsulek wynosiła 55,34%. Grupa kontrolna 1: Ilość dodanych mikrokapsulek była taka sama jak w grupie badawczej, a zawartość rdzeni mikrokapsulek wynosiła 20,31%. Grupa kontrolna 2: bez dodatku mikrokapsulek. Proporcje składników zaczynu [cement, woda i mikrokapsułki] w tych próbkach odzwierciedlały proporcje zastosowane w głównej referencyjnej zaprawie cementowej i były one utwardzane w identycznych warunkach do momentu osiągnięcia wyznaczonego wieku testowego. Po zakończeniu 28-dniowego dojrzewania próbek zaprawy cementowej, w celu zwiększenia jej nieprzepuszczalności powierzchniowej i trwałości, przeprowadzono aplikację materiałów

and all the test blocks used in subsequent mechanical property tests are prepared based on this mortar. First, microcapsules accounting for 2 % or 6 % of the cement mass [key experimental dosage, corresponding to different mechanical property testing requirements] were added, followed by the addition of the polymer emulsion [composition: styrene-acrylic copolymer, solid content: 45%]. Next, ordinary cement, standard sand, and lime paste were mixed in a 1 : 4 : 1 ratio, with 0.3 % calcium lignosulfonate and 10 % – 20 % polyvinyl alcohol formaldehyde resin [commonly known as 108 glue] added. A magnetic stirrer [model: HJ-4, stirring speed: 100 rpm] was used to stir and mix the pre-dissolved cellulose, emulsion and other additives evenly. This mixing process was maintained for a precise duration of 10 minutes. After mixing, the fresh mortar was cast into moulds and subjected to a curing regimen for a period of 28 days within a standard curing chamber. The chamber was meticulously maintained at a temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$, with a relative humidity consistently exceeding 95 %, in order to simulate standard curing conditions and promote optimal hydration and strength development of the cementitious material. To analyse the effect of microcapsules on cement hydration through X-ray diffraction [XRD] in the subsequent process, three additional groups of cementitious paste samples were prepared, with only the dosage of microcapsules differing. Research group: The proportion of microcapsule addition to the mass of cement, and the content of microcapsule cores was 55.34 %. Control Group 1: The addition amount of microcapsules was the same as that in the study group, and the core content of microcapsules was 20.31 %. Control Group 2: No microcapsules were added. The mix proportions of the paste fraction [cement, water, and microcapsules] in these samples mirrored those used in the main cementitious mortar, and they were cured under identical conditions until the designated test age. After the 28-day curing of the cementitious mortar specimens was completed, in order to enhance its surface impermeability and durability, the application of spraying materials was carried out. The spraying material was made by mixing cement, lime putty, aggregates, 108 glue and calcium lignosulfonate in a mass ratio of 1:1.4:2:0.3. It was evenly sprayed onto the surface of the cured specimens, with the spraying thickness controlled at 2-3 mm, to form a protective layer on the material surface and reduce the erosion of external water and harmful media.

natryskowych. Materiał natryskiwany został wytworzony poprzez zmieszanie cementu, wapna, kruszywa, kleju 108 i lignosulfonianu wapnia w proporcjach masowych 1:1:4:2:0,3. Został on równomiernie rozprowadzony na powierzchnię stwardniałych próbek, przy grubości warstwy wynoszącej 2-3 mm, w celu utworzenia powłoki ochronnej na powierzchni materiału i zmniejszenia erozji spowodowanej wodą zewnętrzną i szkodliwymi czynnikami.

2.2.2. Metody badań

W celu zbadania konsystencji świeżej zaprawy cementowej przygotowano standardową formę o średnicy górnej 70 mm, średnicy dolnej 100 mm i wysokości 60 mm. Po wlewniu świeżej zaprawy cementowej do formy w dwóch warstwach zgodnie z proporcjami normowymi, każdą warstwę ubijano 25 razy, aby wypełnić formę i wyrównać powierzchnię. Następnie formę szybko podniesiono pionowo, aby zaprawa cementowa mogła swobodnie rozплыnąć. Za pomocą suwmiarki mierzono maksymalną średnicę rozplywu zaprawy cementowej, a średnią z dwóch prostopadłych kierunków przyjęto jako wartość rozplywu. Badanie przeprowadzono zgodnie z normą GB/T 50080-2016 „Norma dotycząca badań właściwości mieszanek betonu zwykłego”. Do badania czasu wiązania zaprawy cementowej użyto standardowego przyrządu Vicat, głębokość formy testowej stożka ściętego wynosiła $40\text{ mm} \pm 2\text{ mm}$, górna średnica wewnętrzna wynosiła $65\text{ mm} \pm 4\text{ mm}$, a dolna średnica wewnętrzna wynosiła $75\text{ mm} \pm 4\text{ mm}$. Czas wiązania określono zgodnie z normą GB/T 1346-2011 „Metody badania standardowej konsystencji, czasu wiązania i stabilności cementu”. Najpierw świeżą zaprawę cementową ułożono warstwami w formie i wyrównano. Formę testową przeniesiono do aparatu Vicata, zwolniono igłę do badania początkowego wiązania i zarejestrowano czas potrzebny do zanurzenia igły na głębokość 4 mm. Następnie badano zaprawę cementową, aż średnica śladu pozostawionego przez igłę na powierzchni była mniejsza niż 0,5 mm. W celu oceny właściwości mechanicznych stwardniałej zaprawy cementowej przyjęto wymiar belek zgodny z normą GB/T 17671-1999 [$40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$, a proporcje mieszanki były dokładnie takie same jak w przypadku zaprawy cementowej, aby zapewnić reprezentatywność ich właściwości]. Do zastosowania stałej szybkości obciążenia wynoszącej 0,5 MPa/s użyto uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej [model: WAW-2000], a maksymalne obciążenie odnotowano w momencie uszkodzenia próbki. Do badania wytrzymałości na zginanie użyto maszyny do zginania trójpunktowego, a próbkę umieszczono na dwóch punktach podparcia, zachowując rozpiętość 100 mm. W przypadku badania wytrzymałości na zginanie zastosowano stałą prędkość obciążania wynoszącą 0,05 MPa/s w środkowej części i zarejestrowano obciążenie w punkcie pęknięcia. Badania właściwości mechanicznych stwardniałej zaprawy cementowej przeprowadzono zgodnie z normą GB/T 17671-1999 „Metoda badania wytrzymałości zaprawy cementowej [metoda ISO]”. W przypadku badania zdolności samonaprawczych utwardzonej zaprawy cementowej zastosowano metodę badawczą zgodną z normą „T-CECS 913-2021 Metody badania właściwości samonaprawiających się betonu cementowego”. Najpierw zastosowano metodę obciążenia trójpunktowego, aby wywołać pęknięcia

2.2.2. Performance testing methods

To test the fluidity of the fresh cementitious mortar, a standard mould with an upper diameter of 70 mm, a lower diameter of 100 mm and a height of 60 mm was prepared in the experiment. After the fresh cementitious mortar was poured into the mould in two layers according to the design ratio, each layer was inserted and pounded 25 times to fill and level the surface. Subsequently, the mould was quickly lifted vertically to allow the cementitious mortar to flow freely. When the cementitious mortar stopped flowing, vernier callipers were used to measure the maximum diameter of the cementitious mortar spread on the disk, and the average of the two perpendicular directions was taken as the degree of flow. The fluidity test followed the GB/T 50080-2016 “Standard for Performance Tests of Ordinary Concrete Mixtures.” The standard Vicat instrument was used to test the setting time of the cementitious mortar, the depth of the truncated cone test mould was $40\text{ mm} \pm 2\text{ mm}$, the top inner diameter was $65\text{ mm} \pm 4\text{ mm}$, and the bottom inner diameter was $75\text{ mm} \pm 4\text{ mm}$. The setting time was based on GB/T 1346-2011 “Methods for Test of Standard Consistency, Setting Time, and Stability of Cement.” First, the fresh cementitious mortar was layered into the mould and levelled. The test mould was moved to the Vicat apparatus, the initial setting test needle was released, and the time it took for the needle to sink to 4 mm was recorded. The cementitious mortar was then observed until the diameter of the trace left by the needle on the surface was less than 0.5 mm. To evaluate the mechanical properties of the hardened cementitious mortar, standard test blocks of cementitious mortar conforming to the GB/T 17671-1999 standard were adopted [the size was uniformly $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$, and the mix ratio of the test blocks was exactly the same as that of the cementitious mortar prepared in this study to ensure their performance was representative]. A universal testing machine [model: WAW-2000] was used to apply a constant loading rate of 0.5 MPa/s, and the maximum load was recorded when the specimen failed. For the flexural strength test, a three-point bending machine was used, and the specimen was positioned on two support points, maintaining a span of 100 mm. For the flexural strength test, a constant loading rate of 0.05 MPa/s was applied at the center, and the load at the point of fracture was recorded. The mechanical property tests of the hardened cementitious mortar followed the GB/T 17671-1999 “Method for Test of Strength of Cement Mortar [ISO Method].” For the performance test of the hardened cementitious mortar, the test method followed the “T-CECS 913-2021 Test Methods for Self-Healing Performance of Cement Concrete.” Firstly, a three-point bending loading method was used to induce cracks with a width of approximately 0.2-0.3 mm on the surface of the specimen, and a digital image analyzer [Model No. RS-LSLF-DC-LORAH/4G/NB-1000-1, accuracy: 0.01 mm] was used to measure the initial crack width. The cracked specimen was then cured in a standard curing box at a temperature of $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. After curing, the crack width was measured again using the digital image analyzer. The crack healing rate was calculated according to Eq. [4].

$$Y = (c - K)/c \cdot 100\% \quad [4]$$

o szerokości około 0,2-0,3 mm na powierzchni próbki, a następnie za pomocą cyfrowego analizatora obrazu [model RS-LSLF-DC-LORAH/4G/NB-1000-1, dokładność: 0,01 mm] zmierzono początkową szerokość pęknięcia. Następnie pękniętą próbkę poddano procesowi dojrzewania w w normowej komorze w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Po utwardzeniu ponownie zmierzono szerokość pęknięcia za pomocą cyfrowego analizatora obrazu. Szybkość samonaprawy pęknięć obliczono zgodnie z równaniem [4].

$$Y = (c - K)/c \cdot 100\% \quad [4]$$

Równanie [4] pokazuje, że c i K reprezentują odpowiednio początkową szerokość pęknięcia i szerokość pęknięcia po leczeniu. W celu oceny właściwości przepuszczalności kompozytu cementowego jako próbkę badawczą wybrano cylindryczną próbkę o średnicy 100 mm i wysokości 50 mm, wykonaną z dużą precyzją. Geometria ta została wybrana w celu ułatwienia standaryzacji warunków badania, zapewniając spójność i powtarzalność oceny odporności materiału na przenikanie płynów. Przepuszczalność oceniono poprzez zastosowanie gazu pod ciśnieniem i obserwację wynikowej przepuszczalności. Wzór obliczeniowy dla współczynnika odzysku wytrzymałości na ściskanie przedstawiono w równaniu [5].

$$R_r = \frac{R_h}{R_0} \cdot 100\% \quad [5]$$

W równaniu [5] R_h i R_0 reprezentują odpowiednio wytrzymałość na ściskanie po naprawie i początkową wytrzymałość na ściskanie [MPa, wartość bazowa]. Współczynnik odzysku większy niż 100% oznacza, że wytrzymałość po leczeniu przekracza wytrzymałość początkową, natomiast $\leq 100\%$ oznacza, że wytrzymałość po leczeniu nie osiągnęła wytrzymałości początkowej. Badanie właściwości samoleczących próbek przeprowadzono zgodnie z normą „T-CECS 913-2021”. Do sztucznego wywołania pęknięć użyto trójpunktowej maszyny do badania wytrzymałości na zginanie [CTS-BS300]. Próbki o wymiarach 40 mm × 40 mm × 160 mm [rozpiętość 100 mm] zostały obciążone z prędkością przemieszczenia 0,02 mm/min, a następnie odciążone po wywołaniu pęknięcia penetrującego o szerokości 0,2-0,3 mm. Pomiar szerokości: zastosowano przyrząd do pomiaru szerokości pęknięć o dokładności 0,01 mm. Wybrano pięć jednolitych punktów pęknięcia, zmierzono szerokość początkową i szerokość po zrośnięciu się pęknięcia, a następnie obliczono współczynnik redukcji.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Wyniki badań charakterystycznych mikrokapsulek

W celu scharakteryzowania mikrokapsulek polimerowych i ich interakcji z matrycą cementową przygotowano próbki zaczynu cementowego przy użyciu opisanej wcześniej metody i scharakteryzowano je za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego [SEM] oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego [TEM] w celu określenia ich morfologii i wielkości cząstek. Wyniki dla różnych wartości pH przedstawiono na rys. 4.

Eq. [4] shows that c and K represent the initial crack width and healed crack width, respectively. For the purpose of evaluating the permeability characteristics of the cementitious composite, a cylindrical specimen, precisely fabricated with a diameter of 100 mm and a height of 50 mm, was chosen as the test specimen. This geometry was selected to facilitate standardized testing conditions, ensuring consistency and reproducibility in the assessment of the material's ability to resist fluid penetration. Permeability was assessed by applying gas pressure to the specimen and observing the resulting permeability. The calculation formula for the recovery rate of compressive strength is shown in Eq. [5].

$$R_r = \frac{R_h}{R_0} \cdot 100\% \quad [5]$$

In Eq. [5], R_h and R_0 represent the compressive strength after healing and the initial compressive strength [MPa, baseline], respectively. A recovery rate greater than 100% indicates that the strength after healing exceeds the initial strength, while $\leq 100\%$ indicates that the strength after healing has not reached the initial strength. The self-healing performance test of the specimens was conducted in accordance with “T-CECS 913-2021”. The three-point bending testing machine [CTS-BS300] was used for artificial crack induction. The specimens of 40 mm×40 mm×160 mm [span 100 mm] were loaded at a displacement rate of 0.02 mm/min, and then unloaded after inducing a penetrating crack of 0.2-0.3 mm. Width measurement: A crack width measuring instrument with an accuracy of 0.01 mm was used. Five uniform monitoring points on the crack were selected, the initial width and the width after healing were measured, and the reduction rate was calculated.

3. Results and discussion

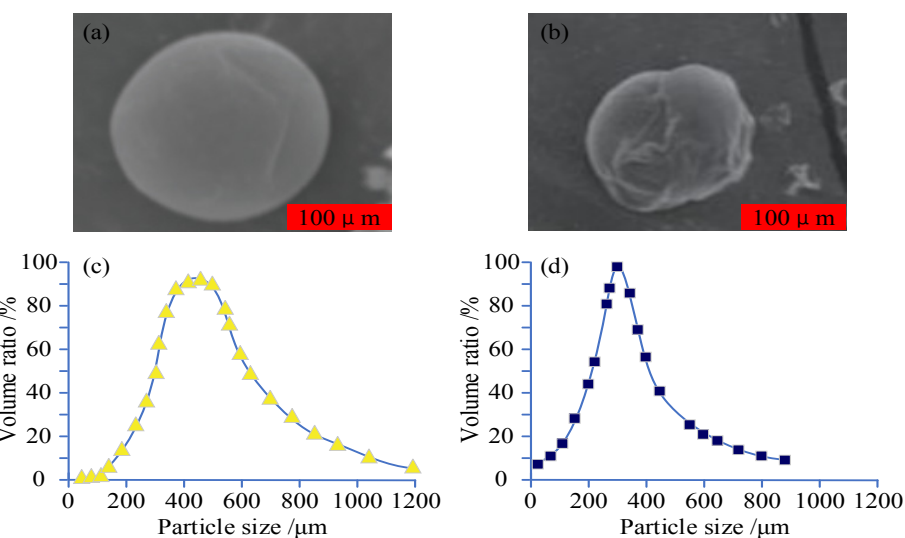
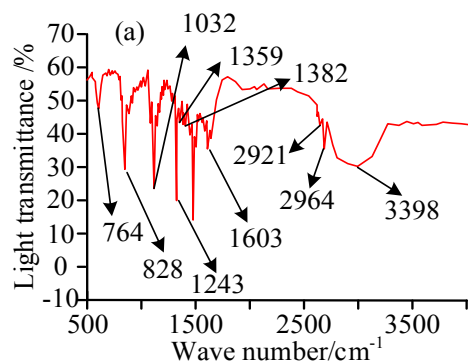
3.1. Characterization test results of microcapsules

To characterize the polymer microcapsules and their interaction with the cement matrix, cementitious paste samples were prepared using the method described earlier and characterized by scanning electron microscope [SEM] and transmission electron microscope [TEM] to examine their microscopic morphology and particle size. The results at different pH values are given by Fig. 4.

As shown in Fig. 4, the capsule walls became smoother and more compact as the pH decreased, and their three-dimensional network structure became stronger with the reduction of particle texture. The microcapsules at pH 2 had less roughness, with the melamine-formaldehyde resin particles more uniformly distributed compared to those at pH 3, with a particle size of around 100 μm . However, when the pH increased to 3, the melamine-formaldehyde resin particles in the microcapsules became more unevenly distributed, and the stability of the network structure weakened. From these results, it was concluded that at lower pH values, microcapsules tended to form a more uniform and compact membrane structure. Additionally, under low pH conditions, the solubility of the capsule wall material decreased, which allowed the formation of a more tightly packed capsule wall. Subsequently, Fourier transform infra-

Jak pokazano na rys. 4, powłoki kapsulek stały się gładkie i bardziej zwarte wraz ze spadkiem pH, a ich trójwymiarowa struktura sieciowa stała się silniejsza wraz ze zmniejszeniem wielkości cząstek. Mikrokapsułki przy pH 2 miały mniejszą chropowatość, a cząstki żywicy melaminowo-formaldehydowej były bardziej równomiernie rozłożone w porównaniu z cząstkami przy pH 3, o wielkości około 100 μm . Dla pH równego 3, cząstki żywicy melaminowo-formaldehydowej w mikrokapsułkach stały się bardziej nierównomiernie rozmieszczone, a stabilność struktury sieciowej osłabła. Na podstawie tych wyników stwierdzono, że przy niższych wartościach pH mikrokapsułki miały tendencję do tworzenia bardziej jednolitej i zwartej struktury membranowej. Ponadto w warunkach niskiego pH zmniejszała się rozpuszczalność materiału powłoki kapsułki, co pozwalało na tworzenie się bardziej zwartej kapsułki. Następnie za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera [FTIR] i analizy termogravimetrycznej przeanalizowano grupy funkcyjne i krzywe termiczne mikrokapsulek, jak pokazano na rys. 5.

Jak pokazano na rys. 5[a], pasma przy 760 cm^{-1} , 828 cm^{-1} i 1243 cm^{-1} odpowiadają absorpcji sąsiednich wiązań eterowych w pierścieniach aromatycznych, a pasma przy 1603 cm^{-1} i 3398 cm^{-1} odpowiadają odpowiednio drganiom szkieletu pierścienia benzenowego i absorpcji fenolowych grup hydroksylowych. Pasma przy 828 cm^{-1} jest charakterystyczne dla drgań atomów wodoru w pierścieniu benzenowym podstawionym w pozycji para, natomiast pasma przy 1243 cm^{-1} i 1032 cm^{-1} odpowiadają absorpcji eterów fenyłowych i eterów alifatycznych. Obecność podwójnych pasm pochodzących od drgań szkieletu pierścienia benzenowego przy 1603 cm^{-1} oraz ostrych pasm melaminy przy 1032 cm^{-1} wskazuje na obecność żywicy formaldehydowej w syntezowanych mikrokapsułkach. Symetryczne drgania zginające grupy metylowej żywicy epoksydowej bisfenolu przypisane pasmom przy 1359 cm^{-1} i 1382 cm^{-1} wskazują na obecność żywicy epoksydowej

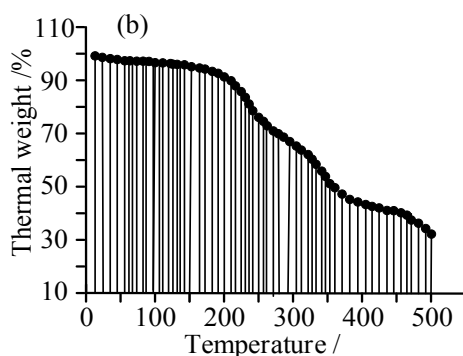


Rys. 4. Mikromorfologia mikrokapsulek przy [a] pH = 2 i [b] pH = 3 oraz rozkład wielkości cząstek mikrokapsulek przy [c] pH = 2 i [d] pH = 3.

Fig. 4. The micromorphology at [a] pH 2 and [b] pH 3 of microcapsules, and particle size distribution at [c] pH 2 and [d] pH 3 of microcapsules.

red spectroscopy [FTIR] and thermogravimetric analysis were used to analyse the functional groups and thermogravimetric curves of the microcapsules, as shown in Fig. 5.

As shown in Fig. 5[a], the peaks at 760 cm^{-1} , 828 cm^{-1} , and 1243 cm^{-1} correspond to the absorption of adjacent and para-substituted aromatic ether bonds, and the peaks at 1603 cm^{-1} and 3398 cm^{-1} correspond to the vibrations of the benzene ring skeleton and the absorption of phenolic hydroxyl groups, respectively. The 828 cm^{-1} peak is characteristic of the vibration of the hydrogen atoms on the para-substituted benzene ring, while the peaks at 1243 cm^{-1} and 1032 cm^{-1} correspond to the absorption of phenyl ethers and aliphatic ethers, respectively. The presence of double peaks of benzene ring backbone vibration at 1603 cm^{-1} and sharp peaks of melamine at 1032 cm^{-1} indicate the presence of formaldehyde resin in the synthesized microcapsules. The symmetric bending vibration of the methyl group of bisphenol A epoxy resin at 1359 cm^{-1} and 1382 cm^{-1} indicates the presence of epoxy resin in the microcapsules. The appearance of these characteristic peaks confirms that the microcapsules successfully encapsulated epoxy



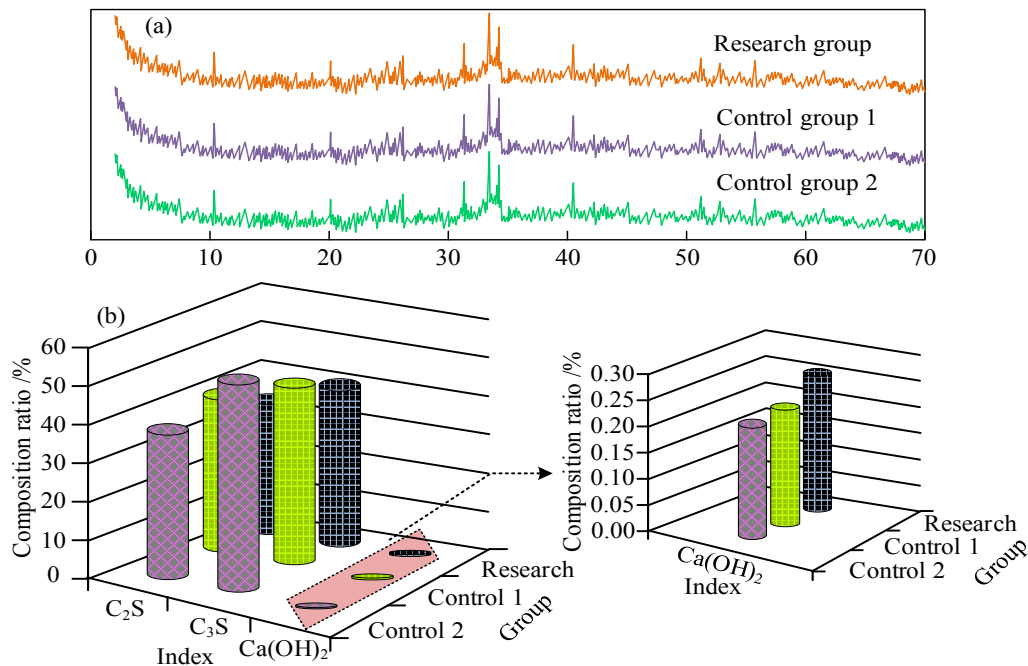
Rys. 5. [a] Wyniki spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera oraz [b] wyniki analizy termogravimetrycznej mikrokapsulek.

Fig. 5. [a] Fourier infrared spectroscopy test results and [b] thermogravimetric curve results of microcapsules.

resin and melamine-formaldehyde resin, verifying the successful preparation of the microcapsules. Fig. 5[b] shows the thermogravimetric analysis results of the microcapsules. It can be observed that the microcapsules experienced minimal mass loss below approximately 200 $^{\circ}\text{C}$ [mainly due to adsorbed water and some volatile unencapsulated core material]. Between 200 $^{\circ}\text{C}$ and 350 $^{\circ}\text{C}$, significant mass loss occurred, corresponding to the thermal decomposition of the core epoxy resin [decomposition

w mikrokapsułkach. Pojawienie się tych charakterystycznych pasm potwierdza, że w mikrokapsułkach skutecznie zamknięto żywicę epoksydową i żywicę melaminowo-formaldehydową, potwierdzając pomyślne przygotowanie mikrokapsulek. Rys. 5[b] przedstawia wyniki analizy termogravimetrycznej. Można zauważyć, że mikrokapsułki doświadczyły minimalnej utraty masy poniżej około 200°C [głównie z powodu zaadsorbowanej wody i niektórych lotnych materiałów rdzeniowych, które nie zostały zamknięte w kapsułkach]. W zakresie temperatur od 200°C do 350°C nastąpiła znaczna utrata masy, odpowiadająca termicznemu rozkładowi żywicy epoksydowej rdzenia [zakres temperatur rozkładu: 250-320°C] i żywicy melaminowo-formaldehydowej ścianki kapsułki [zakres temperatur rozkładu: 280-350°C]. Wskazywało to, że mikrokapsułki charakteryzowały się dobrą stabilnością termiczną, a ich temperatura rozkładu wynosiła powyżej 200 °C, znacznie powyżej maksymalnej temperatury wynikającej z egzotermicznej hydratacji cementu [zwykle poniżej 100°C], co sprawia, że nadają się one do stosowania w kompozytach cementowych w normalnych warunkach.

Aby zbadać potencjalny wpływ mikrokapsulek na hydratację cementu, przeprowadzono analizę XRD próbek zaczynów cementowych zawierających różne ilości mikrokapsulek [rys. 6]. Grupy badanych próbek podzielono następująco: Grupa badawcza - mikrokapsułki o zawartości rdzenia 55,34%; Grupa kontrolna 1 -mikrokapsułki o zawartości rdzenia 20,31%; Grupa kontrolna 2 - bez mikrokapsulek. Rys. 6[a] pokazuje, że pozycje refleksów głównych produktów hydratacji i niehydratowanych minerałów [np. C_3S i C_2S] są zasadniczo takie same dla wszystkich trzech grup próbek, co wskazuje, że dodanie mikrokapsulek nie zmieniło jakościowo składu fazowego. Rys. 6[b] przedstawia wyniki zawartości faz uzyskane za pomocą metody Rietvelde. Wyniki pokazują, że pozostałe ilości C_3S i C_2S w grupie badawczej [odpowiednio 33,06% i 38,71%] były mniejsze niż w obu grupach kontrolnych, podczas gdy zawartość $Ca(OH)_2$ [0,26%] była nieco większa. Sugeruje to, że mikrokapsułki o większej zawartości rdzenia mogły w pewnym stopniu sprzyjać hydratacji cementu. Zjawisko to różni się od powszechnego przekonania, że dodatki obojętne lub organiczne opóźniają hydratację. Możliwe wyjaśnienia obejmują: [1] mikrokapsułki mogły ulec częściowemu rozbiciu podczas mieszania lub wczesnej hydratacji, a niewielka ilość uwolnionej wilgoci lub materiału rdzenia mogła sprzyjać lokalnej hydratacji; [2] obecność mikrokapsulek mogła zmienić strukturę porów, ułatwiając transport wilgoci.



Rys. 6. [a] Dyfraktogramy XRD i [b] analiza ilościowa grupy zaczynów z mikrokapsułkami i grupy kontrolnej.

Fig. 6. [a] XRD diffraction curves and [b] quantitative XRD analysis of microcapsule group and control group.

temperature range: 250-320 °C] and the capsule wall melamine-formaldehyde resin [decomposition temperature range: 280-350 °C]. This indicated that the microcapsules had good thermal stability, with their main decomposition temperature above 200 °C, much higher than the hydration exothermic peak temperature of cement [usually below 100 °C], making them suitable for application in cementitious composites under normal conditions.

To investigate the potential impact of microcapsules on cement hydration, XRD analysis was performed on cement paste samples containing different amounts of microcapsules [Fig. 6]. The definitions are as follows: Research group = microcapsules with 55.34 % core content; Control group 1 = microcapsules with 20.31 % core content; Control group 2 = no microcapsules. Fig. 6[a] shows that the diffraction peak positions of major hydration products and unhydrated minerals [e.g., C_3S , C_2S] are basically the same for all three groups of samples, indicating that the addition of microcapsules did not alter the types of major hydration products. Fig. 6[b] presents the phase content results obtained using the Rietveld method. The results show that the remaining amounts of C_2S and C_3S in the research group [33.06 % and 38.71 %, respectively] were lower than those in both control groups, while the $Ca(OH)_2$ content [0.26 %] was slightly higher. This suggests that microcapsules with higher core content may have promoted the cement hydration reaction to some extent. This phenomenon is different from the conventional belief that inert or organic additives delay hydration. Possible explanations include: [1] microcapsules may have partially broken during mixing or early hydration, and the small amount of moisture or core material released could have promoted local hydration through an interfacial effect; [2] the presence of microcapsules might have altered the pore structure, facilitating moisture transfer.

3.2. Analiza wydajności samonaprawczej zaprawy cementowej

W celu oceny właściwości mechanicznych i samonaprawczych kompozytów cementowych zawierających mikrokapsułki, do zapraw dodano trzy grupy mikrokapsułek dzieląc badane próbki na 3 grupy [grupa badana, grupa kontrolna 1 i grupa kontrolna 2]. Następnie porównano i przeanalizowano właściwości stwardniałych zapraw.

Wpływ mikrokapsułek na wytrzymałość na ściskanie i szybkość jej odzysku przedstawiono odpowiednio na rysunku 7[a] i 7[b]. Jak pokazano na rysunku 7[a], dodanie mikrokapsułek znacznie zwiększyło wytrzymałość na ściskanie w porównaniu z próbkami referencyjnymi [grupa kontrolna 2]. Wytrzymałość na ściskanie próbek z grupy badawczej wykazywała wyraźną tendencję do wzrostu, a następnie spadku wraz ze wzrostem udziału mikrokapsułek, osiągając maksimum przy zawartości 4% i maksymalnej wytrzymałości $36,10 \pm 0,55$ MPa. Nawet przy dużym udziale wynoszącym 8% wytrzymałość pozostawała znacznie większa niż wartość bazowa. Podobną, ale mniej wyraźną tendencję zaobserwowano w przypadku grupy kontrolnej 1. Natomiast wytrzymałość grupy kontrolnej 2 pozostawała stosunkowo stabilna dla wszystkich udziałów, co wskazuje, że wzrost wytrzymałości wynika bezpośrednio z wysokiej jakości mikrokapsułek opracowanych w niniejszym eksperymencie. Rysunek 7[b] ilustruje wskaźnik odzysku wytrzymałości na ściskanie po zadziałaniu systemu samonaprawczego. Grupa badawcza konsekwentnie wykazywała wskaźnik odzysku przekraczający 100%, co wskazuje na zagęszczenie materiału podczas procesu samoleczenia. Wskaźnik odzysku osiągnął wartość szczytową 104,5% przy dawce 4%, co jest zgodne z tendencją obserwowaną w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Natomiast grupa kontrolna 1 wykazała wskaźnik odzysku konsekwentnie poniżej 100% [np. 98,83% przy dawce 2%], co sugeruje niepełne leczenie. Chociaż grupa kontrolna 2 wykazała pewne autogeniczne leczenie ze wskaźnikiem odzysku nieco powyżej 100%, było ono znacznie mniej skuteczne niż w przypadku grupy badawczej, co podkreśla większą wydajność proponowanego systemu mikrokapsułek.

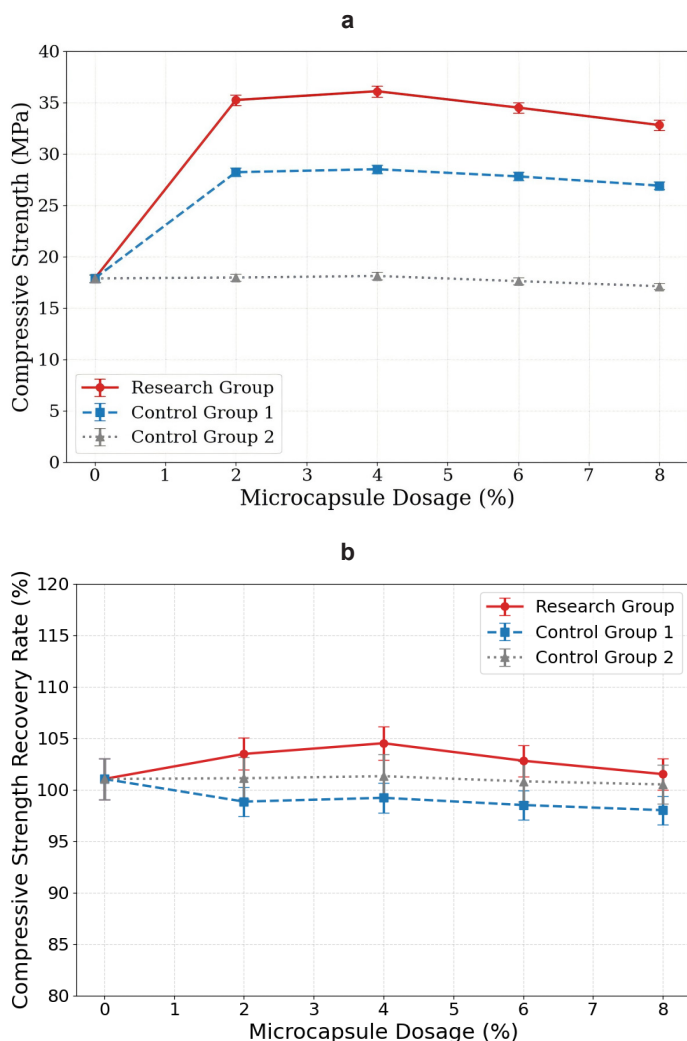
Wpływ zawartości mikrokapsułek na wytrzymałość na zginanie i jej współczynnik odzysku przedstawiono szczegółowo na rysunkach 8[a] i 8[b]. Jak widać na rysunku 8[a], wytrzymałość na zginanie próbek z grupy badawczej zwiększała się stopniowo wraz z udziałem mikrokapsułek, osiągając maksymalną wartość $5,83 \pm 0,21$ MPa przy zawartości 6%. Stanowi to poprawę o 28,9% w stosunku do grupy kontrolnej 1 przy tej samej dawce. Mimo, że przy 8% udziale zaobserwowano niewielki spadek, wytrzymałość pozostała na wysokim poziomie. Grupa kontrolna 1 również wykazała poprawę wytrzymałości na zginanie wraz ze wzrostem udziału mikrokapsułek, ale w mniejszym stopniu niż grupa badawcza. Wytrzymałość grupy kontrolnej 2 pozostawała na stałym niskim poziomie, co podkreśla rolę mikrokapsułek jako skutecznych wypełniaczy wzmacniających. Odpowiednie wskaźniki odzysku wytrzymałości na zginanie przedstawiono na rysunku 8[b]. Grupa badawcza wykazała wyjątkową zdolność do regeneracji, a wskaźnik odzysku osiągnął imponujący poziom 112,34% przy udziale 6%.

3.2. Performance analysis of self-healing cementitious mortar specimens

To evaluate the mechanical properties and self-healing performance of cementitious composites containing microcapsules, three groups of microcapsules [study group, Control Group 1, and Control Group 2] were respectively incorporated into the mortar mixtures. The performance of the resulting hardened specimens from each group was then compared and analysed.

The effect of microcapsule dosage on the compressive strength and its recovery rate is presented in Figure 7[a] and 7[b], respectively. As shown in Figure 7[a], the addition of microcapsules significantly enhanced the compressive strength compared to the reference specimens [Control Group 2]. The compressive strength of the Research Group specimens showed a clear trend of first increasing and then decreasing with higher dosages, peaking at 4 % content with a maximum strength of 36.10 ± 0.55 MPa. Even at a high dosage of 8 %, the strength remained substantially higher than the baseline. A similar but less pronounced trend was observed for Control Group 1. In contrast, the strength of Control Group 2 remained relatively stable across all equivalent dosages, confirming that the strength enhancement is directly attributable to the high-quality microcapsules developed in this study. Figure 7[b] illustrates the compressive strength recovery rate. The Research Group consistently exhibited a recovery rate exceeding 100 %, indicating a densification of the material during the healing process. The recovery rate peaked at 104.5 % at a 4 % dosage, aligning with the trend observed for compressive strength. Conversely, Control Group 1 showed a recovery rate consistently below 100 % [e.g., 98.83 % at 2 % dosage], suggesting incomplete healing. While Control Group 2 demonstrated some autogenous healing with a recovery rate slightly above 100%, it was notably less effective than that of the Research Group, highlighting the superior performance of the proposed microcapsule system.

The influence of microcapsule content on the flexural strength and its recovery rate is detailed in Figures 8[a] and 8[b]. As observed in Figure 8[a], the flexural strength of the Research Group specimens increased steadily with the microcapsule dosage, reaching a maximum value of 5.83 ± 0.21 MPa at 6% content. This represents a 28.9% improvement over Control Group 1 at the same dosage. Although a slight decrease was observed at 8%, the strength remained at a high level. Control Group 1 also showed an improvement in flexural strength with increasing dosage but to a lesser extent than the Research Group. The strength of Control Group 2 remained consistently low, underscoring the role of microcapsules as effective reinforcing fillers. The corresponding flexural strength recovery rates are shown in Figure 8[b]. The Research Group demonstrated exceptional healing capability, with the recovery rate peaking at an impressive 112.34% at a 6% dosage. This indicates not only a full recovery of flexural strength but also a significant enhancement of the material's microstructure post-healing. In comparison, the recovery rates for both control groups were substantially lower and showed less sensitivity to the

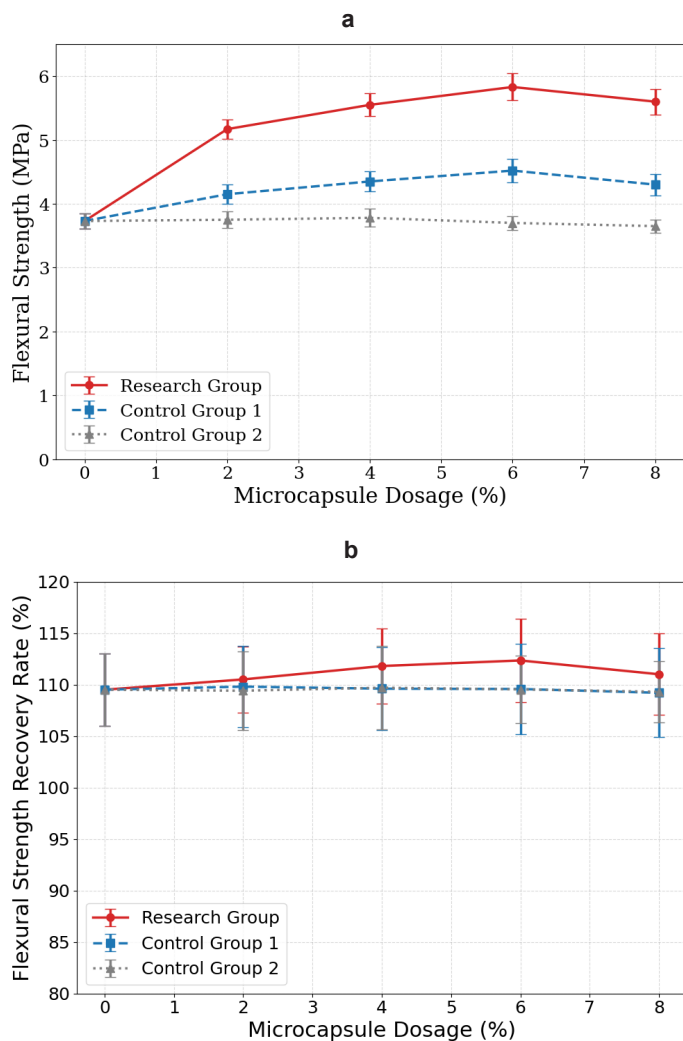


Rys. 7. Wyniki właściwości mechanicznych dla wytrzymałości na ściskanie. [a] Wytrzymałość na ściskanie jako funkcja udziału mikrokapsulek dla grupy badawczej, grupy kontrolnej 1 i grupy kontrolnej 2. [b] Odpowiednie wskaźniki odzysku wytrzymałości na ściskanie dla trzech grup. Słupki błędów reprezentują odchylenie standardowe [n = 3].

Fig. 7. Mechanical performance results for compressive strength. [a] Compressive strength as a function of microcapsule dosage for the Research Group, Control Group 1, and Control Group 2. [b] Corresponding compressive strength recovery rates for the three groups. Error bars represent the standard deviation [n = 3].

Wskazuje to nie tylko na pełny odzysk wytrzymałości na zginanie, ale także na znaczne wzmocnienie mikrostruktury materiału po regeneracji. Dla porównania, wskaźniki odzysku dla obu grup kontrolnych były znacznie niższe i wykazywały mniejszą wrażliwość na udział kapsulek, co dodatkowo potwierdza skuteczność i zoptymalizowaną konstrukcję mikrokapsulek przygotowanych w niniejszym badaniu.

Szczególnie godnym uwagi wynikiem badań wytrzymałości na ściskanie był współczynnik odzysku przekraczający 100%, co sugeruje poprawę mikrostruktury po regeneracji. Aby dodatkowo potwierdzić tę kluczową obserwację przy udziale 2%, przeprowadzono równoległe doświadczenia, których szczegółowe wyniki przedstawiono w tabelicy 2. Małe odchylenie standardowe [0,19%] potwierdza wiarygodność tej obserwacji. Zjawisko to, w którym wy-



Rys. 8. Wyniki badań właściwości mechanicznych w zakresie wytrzymałości na zginanie. [a] Wytrzymałość na zginanie jako funkcja udziału mikrokapsulek dla trzech grup eksperymentalnych. [b] Odpowiednie wskaźniki odzysku wytrzymałości na zginanie. Słupki błędów reprezentują odchylenie standardowe [n = 3].

Fig. 8. Mechanical performance results for flexural strength. [a] Flexural strength as a function of microcapsule dosage for the three experimental groups. [b] Corresponding flexural strength recovery rates. Error bars represent the standard deviation [n = 3].

dosage, further validating the efficacy and optimized design of the microcapsules prepared in this study.

A particularly noteworthy finding from the compressive strength tests was the recovery rate exceeding 100 %, suggesting a microstructural enhancement post-healing. To further validate this key observation at the 2 % dosage, parallel experiments were conducted, with the detailed results presented in Table 2. The low standard deviation [0.19 %] confirms the reliability of this observation. This phenomenon, where strength after healing surpasses the initial value, is attributed to a dual mechanism: the cured epoxy resin not only fills the cracks but also reduces porosity, while unhydrated minerals continue to hydrate, jointly leading to structural densification and strength enhancement.

The crack self-healing performance for both the research and control groups is illustrated in Fig. 9. In the figure, at the same curing

Tablica 2 / Table 2

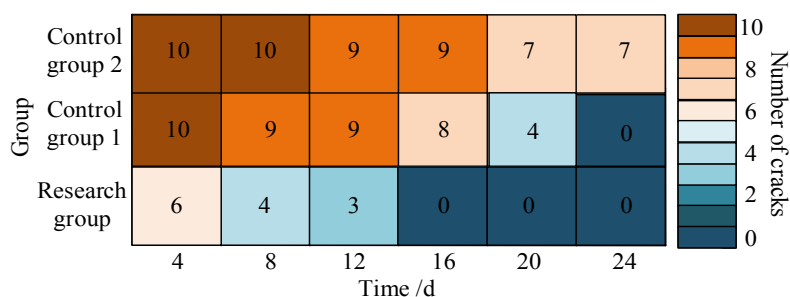
WYNIKI POWTÓRZONYCH TESTÓW POTWIERDZAJĄCE ODZYSKANIE WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE >100% PRZY UDZIALE MIKROKAPSULEK RÓWNYM 2%.

REPLICATE TEST RESULTS CONFIRMING COMPRESSIVE STRENGTH RECOVERY >100 % AT A 2 % MICROCAPSULE DOSAGE.

Równoległa grupa eksperymentalna Parallel experimental group	Początkowa wytrzymałość na ściskanie / Initial compressive strength, MPa	Wytrzymałość na ściskanie po drugim dojrzewaniu / Compressive strength after healing, MPa	Współczynnik odzysku wytrzymałości na ściskanie / Recovery rate of compressive strength, %
1	35.24	36.43	103.46
2	34.89	35.97	103.09
3	35.51	36.62	103.13

trzymałość po drugim dojrzewaniu przekracza wartość początkową, przypisuje się podwójnemu mechanizmowi: utwardzona żywica epoksydowa nie tylko wypełnia pęknięcia, ale także zmniejsza porowatość, podczas gdy niezhydratyzowane fazy nadal ulegają hydratacji, co łącznie prowadzi do zagęszczenia mikrostruktury i wzmocnienia wytrzymałości.

Wydajność samonaprawy pęknięć zarówno w grupie badawczej, jak i kontrolnej przedstawiono na rys. 9. Na rysunku tym, przy tym samym wieku dojrzewania, grupa badawcza wykazała zauważalnie mniejszą liczbę pęknięć w porównaniu z obiema grupami kontrolnymi. W czwartym dniu grupa badawcza miała 6 pęknięć, podczas gdy grupa kontrolna 1 i grupa kontrolna 2 miały po 10 pęknięć. Liczba pęknięć w grupie badawczej była o 40% mniejsza niż w grupach kontrolnych, co wskazuje na znaczną poprawę zdolności samonaprawy pęknięć. W czwartym dniu grupa badawcza miała 6 pęknięć, które całkowicie zagoiły się po 16 dniach. Grupa kontrolna 1 miała 10 pęknięć w dniu 4, a wraz z upływem czasu liczba tych pęknięć stopniowo malała, aż do całkowitego zagojenia w dniu 24. Grupa kontrolna 2 również miała 10 pęknięć w dniu 4, a wraz z upływem czasu liczba pęknięć stopniowo malała, osiągając 7 pęknięć w dniu 24. W dotychczasowych badaniach ukazanych w literaturze istnieją różnice w skuteczności samonaprawy podobnych mechanizmów. Na przykład schemat enkapsulacji środka naprawczego za pomocą „pustych włókien” wymaga 21 dni, aby zmniejszyć szerokość pęknięcia o 78%, podczas gdy system mikrokapsulek oparty na biologicznym środku naprawczym ma wskaźnik naprawy pęknięć wynoszący tylko 72% w ciągu 16 dni. Natomiast mikrokapsułki polimerowe przygotowane poprzez polimeryzację in situ w badaniu osiągnęły wyższy stopień leczenia pęknięć w krótszym czasie. Wynika to z bardziej jednolitego rozkładu wielkości cząstek i gęstej struktury ścianek mikrokapsulek, co zapewnia precyzyjne i skuteczne uwalnianie środka naprawczego w miejscu pęknięcia. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że grupa badawcza wykazała doskonałą wydajność samonaprawy pęknięć, osiągając najkrótszy czas naprawy pęknięć. Ten system naprawy mikrokapsułkami poprawił mikrostrukturę kompozytów cementowych i zoptymalizował rozkład wielkości porów. Wyjątkowa zdolność samonaprawy pęknięć i najkrótszy czas naprawy pęknięć osiągnięte przez grupę badawczą przypisuje się zdolności



Rys. 9. Wyniki badań odporności na pękanie i zdolności samonaprawy.
Fig. 9. Test results of crack resistance and self-healing performance.

age, the research group displayed a noticeably lower number of cracks compared to both control groups. For example, on day 4, the research group had 6 cracks, while control group 1 and control group 2 had 10 cracks each. The crack count in the research group was 40 % lower than that in the control groups, indicating a significant improvement in crack self-healing performance. For example, on day 4, the research group had 6 cracks, which completely healed after 16 days. Control group 1 had 10 cracks on day 4, and as time passed, the crack number gradually decreased, with complete healing by day 24. Control group 2 also had 10 cracks on day 4, and as time passed, the crack number gradually decreased, reaching 7 cracks by day 24. In existing studies, there are differences in the repair effects of similar self-healing methods. For instance, the scheme of encapsulating the repair agent with hollow fibres takes 21 days to reduce the crack width by 78 %, while the microcapsule system centred on the biological repair agent has a crack healing rate of only 72 % within 16 days. In contrast, the polymer microcapsules prepared through in-situ polymerization in the study achieved a higher degree of crack healing in a shorter time. This is attributed to the more uniform particle size distribution and dense capsule wall structure of the microcapsules, ensuring the precise and efficient release of the repair agent at the crack. From these results, it can be seen that the research group exhibited excellent crack self-healing performance, with the earliest crack healing time. This microcapsule repair system improved the microstructure of cementitious composites and optimized pore size distribution. The outstanding crack self-healing performance and fastest crack healing time of the research group were attributed to the microcapsules' ability to release repair agents quickly after fracture and initiate a self-healing process that restored the material's integrity.

mikrokapsulek do szybkiego uwalniania środków naprawczych po pęknięciu i zainicjowania procesu samonaprawy, który przywrócił integralność materiału.

3.3. Dyskusja

Istotą badań było zweryfikowanie skuteczności proponowanego systemu naprawczego z wykorzystaniem mikrokapsulek polimerowych oraz wyjaśnienie wewnętrznego mechanizmu leżącego u podstaw zaobserwowanej wydajności.

Po pierwsze, skuteczność systemu naprawczego została wykazana poprzez jego zdolność do kontrolowanego uwalniania środka naprawczego w wyniku pęknięcia. Wyniki potwierdzają tę wysoką skuteczność: próbki z dodatkiem 2% mikrokapsulek osiągnęły współczynnik odzysku wytrzymałości na ściskanie wynoszący 103,46%, a szerokość pęknięć zmniejszyła się o 85% w ciągu 16 dni. Wyniki te nie tylko przewyższyły wyniki grup kontrolnych, ale także korzystnie wypadają w porównaniu z podobnymi systemami samonaprawczymi opisanymi w literaturze (25). Na przykład badania nad mikrokapsułkami z żywicy mocznikowo-formaldehydowej/epoksydowej wykazały, że wydajność odzysku wytrzymałości wynosi zazwyczaj od 90% do 110%, w zależności od konstrukcji kapsułek i ich udziału, co plasuje otrzymane wyniki w górnej części tego przedziału (22). Ponadto szybkie tempo naprawy obserwowane w opisanych badaniach stanowi znaczną przewagę nad innymi metodami samonaprawy, takimi jak systemy oparte na mikroorganizmach, które choć skuteczne, mogą wymagać dłuższego czasu, aby osiągnąć porównywalne zasklepienie pęknięć (13, 26). Sukces tego systemu wynika z gęstej struktury rdzenia i specyficznej powłoki mikrokapsulek przygotowanych przy pH = 2, co, jak sugeruje przegląd literatury w tym temacie, ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia homogenicznego rozprowadzenia i kompatybilności z matrycą cementową (19), unikając w ten sposób utraty wytrzymałości często spowodowanej słabym rozproszeniem dodatków.

Po drugie, mikrokapsułki zapewniły podwójny mechanizm poprawy podstawowych właściwości mechanicznych materiału, rozwiązując powszechny problem, w którym dodatki samonaprawiające obniżają początkową wytrzymałość kompozytów. Mikrokapsułki zadziałały jak fizyczne wypełniacze porów w matrycy cementowej w celu zmniejszenia porowatości i poprawy właściwości mechanicznych, o czym świadczy wysoka wytrzymałość na zginanie [5,83 MPa przy udziale 6%]. Ten fizyczny „efekt wypełniacza” jest dobrze udokumentowaną strategią wzmacniania kompozytów cementowych (23). Jednocześnie wykazano, że mikrokapsułki sprzyjały hydratacji cementu. Analiza XRD wykazała, że zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ była wyższa w grupie badawczej, co sugeruje, że częściowe pęknięcie mikrokapsulek podczas mieszania mogło spowodować uwolnienie śladowych ilości materiału rdzeniowego lub wilgoci, przyspieszając hydratację na granicy faz. Taki wpływ dodatków funkcjonalnych na proces hydratacji, choć złożony, odnotowano w innych zaawansowanych układach cementowych (24). Ten podwójny mechanizm „efektu wypełniacza” i „wspomagania hydratacji” stanowi zatem kompleksowe wyjaśnienie zaobserwowanej doskonałej wydajności mechanicznej.

3.3. Discussion

The core of this research was to verify the effectiveness of the proposed polymer microcapsule repair system and to explain the intrinsic mechanism behind the observed performance.

Firstly, the effectiveness of the repair system was demonstrated by its ability to achieve controlled, crack-triggered release of the healing agent. The results confirm this high efficiency: specimens with a 2 % microcapsule dosage achieved a compressive strength recovery rate of 103.46 %, and crack widths were reduced by 85 % within 16 days. This performance not only surpassed the control groups but also benchmarks favourably against similar systems in the literature (25). For instance, studies on urea-formaldehyde/epoxy resin microcapsules have reported strength recovery efficiencies typically ranging from 90 % to 110 %, depending on capsule design and dosage, placing our results at the higher end of this spectrum (22). Furthermore, the rapid healing rate observed in our study is a significant advantage over other self-healing methods, such as microbial-based systems which, while effective, may require longer periods to achieve comparable crack closure (13, 26). The success of this system stems from the dense core-shell structure of the microcapsules prepared at pH = 2, which, as suggested by reviews on the topic, is critical for ensuring uniform dispersion and compatibility with the cement matrix (19), thereby avoiding the strength loss often caused by poor additive dispersion.

Secondly, the microcapsules provided a dual mechanism for enhancing the material's baseline mechanical properties, resolving the common trade-off where healing additives compromise initial strength. The microcapsules acted as micron-sized fillers, physically filling pores in the cement matrix to reduce porosity and increase stiffness, as evidenced by the high flexural strength [5.83 MPa at 6% dosage]. This physical “filler effect” is a well-documented strategy for reinforcing cementitious composites (23). Concurrently, they appeared to promote cement hydration. XRD analysis revealed that the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content was higher in the research group, suggesting that partial breakage of microcapsules during mixing may have released trace amounts of core material or moisture, accelerating hydration at the interface. Such influences of functional additives on the hydration process, though complex, have been noted in other advanced cementitious systems (24). This dual “filler effect” and “hydration promotion” mechanism therefore provides a comprehensive explanation for the superior mechanical performance observed.

The innovations presented here effectively address three key challenges for microcapsules in cementitious materials: achieving stable dispersion, low repair efficiency, and insufficient durability. The thermal stability analysis confirmed the capsules' integrity, with a decomposition temperature above 200 °C, well above cement's hydration heat peak, a notable improvement over materials studied by Yu's team (20). Furthermore, unlike systems requiring additional dispersants (23), the synthesis method in this study is designed to achieve stable dispersion by optimizing the in-situ polymerization process itself, aiming to create a more homogenous composite.

Przedstawione tutaj innowacje skutecznie rozwiązują trzy kluczowe wyzwania związane z mikrokapsułkami w materiałach cementowych: osiągnięcie stabilnej dyspersji, niską wydajność naprawy i niewystarczającą trwałość. Analiza stabilności termicznej potwierdziła integralność kapsułek, których temperatura rozkładu wynosi ponad 200 °C, znacznie powyżej wartości temperatury wynikającej z ciepła hydratacji cementu, co stanowi znaczną poprawę w stosunku do materiałów badanych przez zespół Yu (20). Ponadto, w przeciwieństwie do systemów wymagających dodatkowych środków dyspergujących (23), metoda syntezy zastosowana w niniejszym badaniu ma na celu osiągnięcie stabilnej dyspersji poprzez optymalizację samego procesu polimeryzacji *in situ*, dążąc do stworzenia bardziej jednorodnego kompozytu. Połączenie zoptymalizowanego procesu syntezy, solidnej konstrukcji powłok oraz wielofunkcyjnego mechanizmu wzmacniającego wyznacza jasną ścieżkę rozwoju wysokowydajnych, samonaprawiających się kompozytów cementowych.

Jednak niniejsze badania skupiały się głównie na krótkoterminowej trwałości mechanicznej i zdolnościach samonaprawy mikrokapsułek w kompozytach cementowych. Konieczne są dalsze badania w celu weryfikacji długoterminowej trwałości, takiej jak odporność na zamarzanie i rozmrażanie, odporność na karbonatyzację i odporność na przenikanie jonów chlorkowych, a także ocenę wpływu mikrokapsułek na inne właściwości kompozytów cementowych [np. wczesną wytrzymałość, skurcz]. Przyszłe badania powinny skupiać się na kilku kluczowych obszarach, aby wykorzystać otrzymane wyniki: po pierwsze, dalsza optymalizacja procesu przygotowania mikrokapsułek w celu zwiększenia zawartości rdzenia i stopnia enkapsulacji; po drugie, badanie nowych materiałów tworzących powłoki i rdzenie w celu poprawy przystosowania do warunków środowiskowych i wydajności naprawy mikrokapsułek; po trzecie, systematyczne badanie długoterminowej trwałości i innych właściwości użytkowych kompozytów cementowych; i wreszcie, przeprowadzenie demonstracji zastosowań na skalę inżynierską w celu zweryfikowania praktycznych efektów stworzonej technologii samonaprawy.

4. Wnioski

W ramach niniejszego badania udało się opracować zaawansowany system samonaprawczy dla kompozytów cementowych poprzez zaprojektowanie termicznie stabilnych mikrokapsułek polimerowych za pomocą polimeryzacji *in situ*. Jednolite włączenie tych mikrokapsułek do matrycy cementowej skutecznie rozwiązuje kluczowe problemy związane z mikropęknięciami i trwałością. Wyniki testów były następujące.

1. Zoptymalizowane właściwości mikrokapsułek: zsyntetyzowane mikrokapsułki wykazały doskonałą stabilność termiczną [stabilność do około 200 °C] i idealną morfologię. W warunkach pH = 2 utworzyły jednolite kule o średnicy 100 µm, idealnej do wbudowania w matrycę cementową.
2. Doskonała wydajność: kompozyt cementowy wykazał wyjątkową zdolność do samonaprawy, z odzyskiem wytrzymałości na

This combination of an optimized synthesis process, a robust composite wall material design, and a multifunctional enhancement mechanism provides a clear path forward for developing high-performance, self-healing cementitious composites.

However, this study mainly focused on the short-term mechanical performance and self-healing capabilities of the microcapsules in cementitious composites. Further research is needed to explore long-term durability, such as freeze-thaw resistance, carbonation resistance, and chloride ion penetration resistance, as well as the impact of microcapsule incorporation on other cementitious composites properties [e.g., early strength, shrinkage]. Future research should be directed toward several key areas to build upon these findings: first, further optimization of the microcapsule preparation process to increase core content and encapsulation rate; second, the exploration of new wall materials and cores to improve the environmental adaptability and repair efficiency of microcapsules; third, a systematic investigation into the long-term durability and other performance characteristics of cementitious composites; and finally, conducting engineering-scale application demonstrations to verify the practical effects of this self-healing technology.

4. Conclusion

This study successfully developed an advanced self-healing system for cementitious composites by preparing thermally stable polymer microcapsules via *in-situ* polymerization. The uniform incorporation of these microcapsules into the cement matrix effectively addresses the critical challenges of micro-cracking and long-term durability. The test results were as follows.

1. Optimized Microcapsule Characteristics: The synthesized microcapsules exhibited excellent thermal stability [stable up to approximately 200 °C] and ideal morphology. Under pH = 2 conditions, they formed uniform 100 µm spheres, a size ideal for integration into the cement matrix.
2. Superior Performance: The cementitious composite material exhibited exceptional self-healing, with a compressive strength recovery rate of 103.46 % [at 2 % dosage] and rapid crack repair that surpassed the control groups.
3. Contribution to the Field: This study validates that polymer microcapsules prepared via *in-situ* polymerization provide an effective solution for enhancing the self-healing and mechanical properties of cementitious composites. More importantly, this work addresses a critical research gap concerning the thermo-mechanical stability of encapsulated healing agents. We have developed a synthesis method that yields microcapsules with a decomposition temperature exceeding 200 °C. This enhanced thermal resilience is crucial for ensuring capsule integrity during the exothermic cement hydration process, thereby improving their long-term viability and overcoming a key barrier to the real-world application of self-healing technologies in concrete structures.
4. Limitations and Future Work: The promising short-term performance demonstrated in this study provides a strong foundation

ściskanie wynoszącym 103,46% [przy udziale mikrokapsulek wynoszącym 2%] i szybką naprawą pęknięć, która przewyższała wyniki grup kontrolnych.

3. Wkład w dziedzinę: badanie to potwierdza, że mikrokapsułki polimerowe przygotowane w procesie polimeryzacji *in situ* stanowią skuteczne rozwiązanie zwiększające właściwości samonaprawcze i mechaniczne kompozytów cementowych. Co ważniejsze, praca ta wypełnia istotną lukę wiedzy dotyczącą stabilności termomechanicznej zamkniętych w kapsułkach środków naprawczych. Opracowano metodę syntezy, która pozwala uzyskać mikrokapsułki o temperaturze rozkładu przekraczającej 200 °C. Ta zwiększona odporność termiczna ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia integralności kapsulek podczas egzotermicznego procesu hydratacji cementu, poprawiając w ten sposób ich długoterminową trwałość i pokonując kluczową barierę dla rzeczywistego zastosowania technologii samonaprawy w konstrukcjach betonowych.
4. Ograniczenia i przyszłe prace: obiecujące wyniki krótkoterminowe wykazane w badaniach stanowią solidną podstawę dla przyszłych eksperymentów. Kolejne kluczowe kroki obejmują kompleksową ocenę długoterminowej trwałości i zdolności adaptacyjnych materiału do warunków środowiskowych, takich jak jego zachowanie w cyklach zamrażania i rozmrażania oraz narażenie na działanie chlorków. Przyszłe prace będą miały zasadnicze znaczenie dla transferu technologii i zaprojektowanego materiału z laboratorium do rzeczywistych zastosowań inżynierskich.

for future research. The next critical steps involve comprehensively evaluating the long-term durability and environmental adaptability of the material, such as its performance under freeze-thaw cycles and chloride exposure. This future work will be essential to advance the material from the laboratory to practical engineering applications.

Literatura/ References

1. A. Mahmood, M. T. Noman, M. Pechociakova, N. Amor, B. Tomkova, J. Militky, Energy Efficient Industrial and Textile Waste for the Fabrication of Cementitious Composites: A Review. *J. Text. Inst.* **115**(8), 1371-1387 (2024). <https://doi.org/10.1080/00405000.2023.2220515>
2. T. A. Fode, Y. A. Chande Jande, T. Kivevele, Effects of Different Supplementary Cementitious Materials on Durability and Mechanical Properties of Cement Composite – Comprehensive Review. *Heliyon* **9**(7), e17924 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17924>
3. G. L. Golewski, The Phenomenon of Cracking in Cement Concretes and Reinforced Concrete Structures: The Mechanism of Cracks Formation, Causes of Their Initiation, Types and Places of Occurrence, and Methods of Detection—a Review. *Build.* **13**(3), 765 (2023). <https://doi.org/10.3390/buildings13030765>
4. J. Zhang, C. Gong, Z. Guo, M. Zhang, Engineered Cementitious Composite with Characteristic of Low Drying Shrinkage. *Cem. Concr. Res.* **39**(4), 303-312 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.012>
5. K. Pooja, N. Tarannum, Self-Healing Concrete: A Path Towards Advancement of Sustainable Infrastructure. *Discov. Appl. Sci.* **7**(7), 703 (2025). <https://doi.org/10.1007/s42452-025-06529-w>
6. N. Cui, D. Syamsunur, S. Surol, P. I. Wahyuni, L. O. Nelfia, J. L. Ng, M. H. Momade, Material Analysis, Restoration and Protection of Modern and Contemporary Architectural Relics. *Herança* **8**(3), In press (2025). Retrieved from <https://revistaheranca.com/index.php/heranca/article/view/1129>
7. S. Bano, G. Jaiswal, R. Kumar, A. Tiwari, M. Karthikeyan, Experimental Study on the Crack Repair Techniques of Concrete Structures: A Case

- Study. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **1273**(1), 012006 (2023). <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1273/1/012006>
8. A. Ghaffary, M. A. Moustafa, Synthesis of Repair Materials and Methods for Reinforced Concrete and Prestressed Bridge Girders. *Mater.* **13**(18), 4079 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13184079>
 9. L. Jiang, M. Wu, F. Du, D. Chen, L. Xiao, W. Chen, W. Du, Q. Ding, State-of-the-Art Review of Microcapsule Self-Repairing Concrete: Principles, Applications, Test Methods, Prospects. *Polymers* **16**(22), 3165 (2024). <https://doi.org/10.3390/polym16223165>
 10. I. S. Indhumathi, A. Dinesh, Diverse Perspectives on Self-Healing Ability of Engineered Cement Composite—All-Inclusive Insight. *Constr. Build. Mater.* **322**, 126473 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126473>
 11. M. Wu, B. Johannesson, M. Geiker, A Review: Self-Healing in Cementitious Materials and Engineered Cementitious Composite as a Self-Healing Material. *Constr. Build. Mater.* **28**(1), 571-583 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.086>
 12. M. M. Rahman, R. N. Hora, I. Ahenkorah, S. Beecham, M. R. Karim, A. Iqbal, State-of-the-Art Review of Microbial-Induced Calcite Precipitation and Its Sustainability in Engineering Applications. *Sustainability* **12**(15), 6281 (2020). <https://doi.org/10.3390/su12156281>
 13. L. A. Shen, W. Yu, L. Li, T. Zhang, I. Y. Abshir, P. Luo, Z. Liu, Microorganism, Carriers, and Immobilization Methods of the Microbial Self-Healing Cement-Based Composites: A Review. *Mater.* **14**(17), 5116 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14175116>
 14. K. Amoozezaei, T. Ghanbari-Ghazijahani, A Comprehensive Review: Self-Healing Methods and Cementitious Composites. *Struct.* **72**, 108038 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2024.108038>
 15. M. A. Ammar, A. Chegenizadeh, M. A. Budihardjo, H. Nikraz, The Effects of Crystalline Admixtures on Concrete Permeability and Compressive Strength: A Review. *Build.* **14**(9), 3000 (2024). <https://doi.org/10.3390/buildings14093000>
 16. V. Cappellesso, D. di Summa, P. Pourhaji, N. Prabhu Kannikachalam, K. Dabral, L. Ferrara, M. Cruz Alonso, E. Camacho, E. Gruyaert, N. De Belie, A Review of the Efficiency of Self-Healing Concrete Technologies for Durable and Sustainable Concrete under Realistic Conditions. *Int. Mater. Rev.* **68**(5), 556–603 (2023). <https://doi.org/10.1080/09506608.2022.2145747>
 17. H. Ullah, K. A. M. Azizli, Z. B. Man, M. B. C. Ismail, M. I. Khan, The Potential of Microencapsulated Self-Healing Materials for Microcracks Recovery in Self-Healing Composite Systems: A Review. *Polym. Rev.* **56**(3), 429-485 (2016). <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1107098>
 18. S. Papaioannou, M. Amenta, V. Kilikoglou, D. Gournis, I. Karatasios, Critical Aspects in the Development and Integration of Encapsulated Healing Agents in Cement and Concrete. *J. Adv. Concr. Technol.* **19**(4), 301–320 (2021). <https://doi.org/10.3151/jact.19.301>
 19. B. Liu, M. Wu, W. Du, L. Jiang, H. Li, L. Wang, J. Li, D. Zuo, Q. Ding, The Application of Self-Healing Microcapsule Technology in the Field of Cement-Based Materials: A Review and Prospect. *Polymers* **15**(12), 2718 (2023). <https://doi.org/10.3390/polym15122718>
 20. K. Yu, M. Jia, W. Tian, Y. Yang, Y. Liu, Enhanced Thermo-Mechanical Properties of Cementitious Composites via Red Mud-Based Microencapsulated Phase Change Material: Towards Energy Conservation in Building. *Energy* **290**, 130301 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.130301>
 21. S. Jiang, Z. Lin, C. Tang, W. Hao, Preparation and Mechanical Properties of Microcapsule-Based Self-Healing Cementitious Composites. *Mater.* **14**(17), 4866 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14174866>
 22. H. Mao, X. Cao, M. Guo, C. Jiang, D. Chen, Study on the Repair Effect of Self-Healing Cementitious Material with Urea-Formaldehyde Resin/Epoxy Resin Microcapsule. *Build.* **14**(7), 2201 (2024). <https://doi.org/10.3390/buildings14072201>
 23. X. Xie, S. Zhang, X. Qi, S. Guo, R. Ren, Status of Research on the Use of Nanomodified Microcapsules in Cement-Based Materials. *Processes* **12**(1), 128 (2024). <https://doi.org/10.3390/pr12010128>
 24. L. Shao, P. Feng, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Yu, S. Yan, In-Situ Polymerization-Modified Cement Composites: A Critical Review. *Constr. Build. Mater.* **449**, 138294 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138294>
 25. M. M. Adil, M. S. Rabbi, T. Tasnim, Development of microcapsule-based self-healing composite: A critical review on influencing factors of microencapsulation, healing efficiency, thermal stability and application, *Alex. Eng. J.* **122**, 1-17 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.aej.2025.02.092>
 26. M. Janek, J. Fronczyk, A. Pyzik, M. Szeląg, R. Panek, W. Franus, Diatomite and Na-X zeolite as carriers for bacteria in self-healing cementitious mortars, *Constr. Build. Mater.* **343**, 128103 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128103>