



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

**Μελέτη επί τόπου πολυμερισμού ουρίας –
φορμαλδεΐδης με στόχο την ανάπτυξη συστημάτων
αυτοΐασης (self – healing)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιωάννης – Παναγιώτης Πατρίκαλος

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: Σταματίνα Ν.Βουγιούκα

(Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π)

ΑΘΗΝΑ 2020

Πρόλογος-Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας κας Σταματίνας Ν. Βουγιούκα κατά το ακαδημαϊκό έτος 2019-2020. Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η μελέτη του Επί Τόπου Πολυμερισμού Ουρίας-Φορμαλδεΐδης με Στόχο την Ανάπτυξη Συστημάτων Αυτο-ίασης (self-healing systems). Η ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας σηματοδοτεί το κλείσιμο του πενταετούς κύκλου σπουδών μου και για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους των οποίων η βοήθεια υπήρξε σημαντική στην όλη πορεία μου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κα. Σταματίνα Βουγιούκα για την καθοδήγησή της αλλά και τις σημαντικές συμβουλές που μου παρείχε καθ'όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου. Ακολούθως, θα ήθελα να απευθύνω ευχαριστίες στον Ομότιμο Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Κωνσταντίνο Παπασπυρίδη για την υποστήριξη του και την όμορφη συνεργασία που αναπτύχθηκε με το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Ακόμη, είναι ευγενές να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ, την Δρ. Ζαμπία Κατσαβενάκη και την Δρ. Αναστασία Γεωργιάδου για την σημαντική βοήθεια που μου παρείχαν στις αναλύσεις των μετρήσεων μου.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω στον στον υποψήφιο διδάκτορα Χρήστο Ζωτιάδη για την άψογη συνεργασία η οποία αναπτύχθηκε μεταξύ μας που είχε καταλυτικό ρόλο στη διεκπαιραίωση και στη συγγραφή της εργασίας μου. Ευχαριστώ παράλληλα και τον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη και τους υποψίφιους διδάκτορες Αγγελική Μυταρά, Κωνσταντίνα Χρονάκη και Χριστίνα Γκουντέλα για την παροχή οποιαδήποτε βοήθειας και αν αναζήτησα στον εργαστηριακό χώρο.

Επιπλέον, ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στους συμφοιτητές και συνεργάτες μου οι οποίοι πραγματοποιούσαν με τη σειρά τους τις διπλωματικές

τους εργασίες στο χώρο του εργαστηρίου, Πέννυ Καψάλη, Εύη Ουζουνίδου και Δημήτριο Κοντοδίνα για τις συμβουλές και τις καινοτόμες ιδεές που μου παρείχαν σχετικά με την εκπόνηση της εργασίας μου.

Τέλος, αλλά εξίσου σημαντική ήταν η συμβολή της οικογένειας μου, των φίλων και όλων των κοντινών μου ανθρώπων λόγω της συμπαράστασης και της υπομονής που μου προσέφεραν έως την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και ολοκλήρωσης της φοίτησής μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	7
Abstract.....	9
Κεφάλαιο 1 ^ο : Πολυμερικά Συστήματα Αυτοϊασης.....	10
1.1 Εισαγωγή.....	10
1.2 Προσεγγίσεις αυτοϊασης για θερμοπλαστικά πολυμερή.....	12
1.2.1 Μοριακή διάχυση.....	12
1.2.2 Επανασύνδεση των άκρων της αλυσίδας.....	13
1.2.3 Αυτοϊαση μέσω σχηματισμού αναστρέψιμου δεσμού.....	14
1.2.3.1 Οργανο-σιλοξάνη.....	14
1.2.3.2 Ιονομερή.....	15
1.2.4 Προσέγγιση “ζωντανού” πολυμερούς.....	16
1.2.5 Αυτοϊαση μέσω νανοσωματιδίων.....	17
1.3 Προσεγγίσεις αυτοϊασης για θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.....	19
1.3.1 Προσέγγιση κενής ίνας.....	20
1.3.2 Προσέγγιση εγκλεισμού με μορφολογία μικροκαψουλών.....	22
1.3.3 Θερμικώς αναστρέψιμα διασταυρωμένα πολυμερή.....	27
1.3.4 Προσθήκη θερμοπλαστικών προσθέτων.....	28
1.3.5 Αναδιάταξη αλυσίδας.....	30
1.3.6 Αυτοϊαση μέσω μεταλλικών ιόντων.....	31
1.4 Προσεγγίσεις αυτοϊασης για ελαστομερή.....	32
Κεφάλαιο 2 ^ο : Τεχνικές Μικροεγκλεισμού για Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.....	35
2.1 Επί τόπου πολυμερισμός.....	35
2.1.1 Σύστημα πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης).....	37
2.2 Διεπιφανειακός πολυμερισμός.....	44
2.3 Συλλογή γαλακτώματος.....	46
2.4 Πολυμερισμός μικρογαλακτώματος.....	46
2.5 Εξάτμιση διαλύτη / εκχύλιση με διαλύτη.....	47

2.6 Αντίδραση sol-gel.....	48
2.7 Διάφορες τεχνικές.....	49
Κεφάλαιο 3 ^ο : Πειραματική Διαδικασία.....	50
3.1 Παραγωγή μικροκαψουλών ουρίας – φορμαλδεΰδης.....	50
3.1.1 Πρώτες ύλες.....	50
3.1.2 Συσκευές.....	53
3.1.3 Πειραματική διαδικασία.....	54
3.2 Μέθοδοι επεξεργασίας και χαρακτηρισμού μικροκαψουλών.....	56
3.2.1 Οπτικό μικροσκόπιο (Optical microscope-OP).....	56
3.2.2 Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης Laser (Laser diffraction Mastersizer micro).....	59
3.2.3 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermal gravimetric analysis-TGA).....	63
3.2.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR).....	67
3.2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy-SEM).....	70
3.3 Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης	72
3.4 Μελέτη σταθερότητας μικροκαψουλών (Storage stability).....	73
Κεφάλαιο 4 ^ο : Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	74
4.1 Επίδραση της προς εγκλεισμό ρητίνης στη διεργασία παραγωγής μικροκαψουλών επί τόπου πολυμερισμού.....	74
4.2 Επίδραση του pH στη διεργασία παραγωγής μικροκαψουλών επί τόπου πολυμερισμού.....	89
4.3 Επίδραση της προς εγκλεισμό ρητίνης στη διεργασία παραγωγής μικροκαψουλών επί τόπου πολυμερισμού με μειωμένο pH.....	96
4.4 Επίδραση ομογενοποιητή στη διεργασία παραγωγής μικροκαψουλών επί τόπου πολυμερισμού με μειωμένο pH.....	102
4.5 Επίδραση ποσότητας γαλακτωματοποιητή στη διεργασία παραγωγής μικροκαψουλών επί τόπου πολυμερισμού με μειωμένο pH.....	109

Κεφάλαιο 5 ^ο : Συμπεράσματα.....	116
Κεφάλαιο 6 ^ο : Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	118
Βιβλιογραφία.....	119

Περίληψη

Η ανάπτυξη συστημάτων αυτοϊασης (self-healing systems) είναι μία τεχνολογία η οποία μελετάται εδώ και αρκετά χρόνια. Αυτή η πολλά υποσχόμενη τεχνολογία προσφέρει τη δυνατότητα αυτοϊασης ρωγμών και παράλληλα παρέχει τη δυνατότητα αύξησης του χρόνου χρήσης των προστατευτικών επικαλύψεων. Πιο συγκεκριμένα, τα συστήματα πολυμερικών μικροκαψουλών οι οποίες εγκλείουν εποξιδικούς παράγοντες αλλά και γενικότερα η τεχνολογία του μικροεγκλεισμού αποτελεί μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες αυτοϊασης. Στόχος της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι η παραγωγή μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεϋδης) (PUF) διαμέτρου έως 50 μm, στις οποίες είναι εγκλεισμένη εποξειδική ρητίνη διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης Α (DGEBA) μέσω της τεχνικής του επί τόπου πολυμερισμού (in situ polymerization). Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση διάφορων κρίσιμων παραμέτρων οι οποίες μπορούν να μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά των μικροκαψουλών όπως τη μορφολογία τους, το μέγεθος τους, την απόδοση εγκλεισμού αλλά και τις θερμικές τους ιδιότητες.

Αναλυτικότερα, σε διεργασία πολυμερισμού ενός σταδίου, εξετάστηκε η επίδραση της ποσότητας της προς εγκλεισμό ρητίνης ως προς τα χαρακτηριστικά των μικροκαψουλών. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της μείωσης του pH, η οποία προέβλεπε τη δημιουργία μίας πιο τραχείας επιφάνειας στο κέλυφος των μικροκαψουλών, τα αποτελέσματα της οποίας δεν ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Επιπλέον, διατηρώντας τη μειωμένη τιμή του pH, δοκιμάστηκε η χρήση ομογενοποιητή κατά την γαλακτωματοποίηση η οποία δεν οδήγησε ούτε εκείνη με τη σειρά της σε θετικά αποτελέσματα. Τέλος, τελευταία παράμετρος η οποία τροποποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία είναι η αύξηση της ποσότητας γαλακτωματοποιητή προς σχηματισμό σταθερότερου γαλακτώματος και η οποία αποδείχτηκε αποτελεσματικότερη μέθοδος σχετικά με προηγούμενες. Για τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των μικροκαψουλών που προκύπτουν από κάθε διεργασία χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι όπως είναι η ανάλυση ηλεκτρονικού μικροσκόπιο, η ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση λέιζερ, η

θερμοβαρυμετρική μέθοδος ανάλυσης, η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Τελευταία ιδιότητα η οποία μελετήθηκε είναι η σταθερότητα που παρουσιάζουν οι μικροκάψουλες ως προς την απόδοση εγκλεισμού ρητίνης σε διάφορα χρονικά διαστήματα και αφορά στη δυνατότητα αποθήκευσης των συστημάτων αυτών. Η μελέτη αυτή επικεντρώθηκε στο πείραμα το οποίο κρίθηκε αποτελεσματικότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα και η τιμή της απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης σταθεροποιήθηκε στην τιμή 66% ενώ αρχική τιμή ήταν 78%.

Abstract

The development of self-healing systems is a technology that has been studied for many years. This highly promising technology offers autonomous cracks repair and increase the coating service lifetime. In particular, polymeric microcapsule systems that incorporate healing agents and generally microcapsule technology are one of the most important classes of self-healing. The aim of this study is to produce microcapsules of poly (urea-formaldehyde) (PUF) up to 50 μm in size, which contain encapsulated diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA) epoxy resin by in situ polymerization. In addition, the effect of various critical parameters has been studied on altering the characteristics of microcapsules such as their morphology, size, encapsulation efficiency and thermal properties.

In detail, in a single-step polymerization process, the effect of the amount of resin to be encapsulated on the microcapsule characteristics was examined. Subsequently, the effect of pH reduction was studied, which provided for a coarser surface in the microcapsule shell, the results of which were not particularly encouraging. In addition, maintaining the reduced pH value, the use of a homogenizer during emulsification was tested, which did not in turn lead to positive results. Finally, the last parameter that was modified in the experimental procedure is the increase in the amount of emulsifier to form a more stable emulsion has proved to be a more effective method than previous ones. Various methods were used to characterize the properties of the microcapsules resulting from each process such as optical microscope analysis, laser diffraction mastersizer micro, thermogravimetric analysis , Fourier-transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy.

Finally, the storage stability of microcapsules, was also evaluated for different time periods. This study focused on the experiment that was more effective than the others, and the value of encapsulation efficiency was stabilized at 66% while the initial value was 78%.

Κεφάλαιο 1^ο: Πολυμερικά Συστήματα Αυτοϊάσης

1.1 Εισαγωγή

Τα υλικά αυτοϊάσης αποτελούν υποσχόμενα υλικά που θα μπορούν να αποκαταστήσουν τη δομική τους ακεραιότητα σε περίπτωση φθοράς. Για παράδειγμα, οι ρωγμές στα κτίρια θα μπορούν να κλείσουν μόνες τους ή οι γρατσουνιές στα αυτοκίνητα θα μπορούν να ανακτήσουν από μόνες τους την αρχική τους λαμπερή εμφάνιση. Όλα τα υλικά είναι ευαίσθητα σε φυσική ή τεχνητή υποβάθμιση η οποία επιδεινώνεται με το χρόνο. Στην περίπτωση των δομικών υλικών η μακροχρόνια έκθεση τους σε συνθήκες που προκαλούν αποικοδόμηση οδηγεί σε μικρορωγμές που προκαλούν αστοχία. Έτσι, η επισκευή είναι απαραίτητη για την ενίσχυση της αξιοπιστίας και της διάρκειας ζωής των υλικών. Αν και οι επιστήμονες εμπνέονται από τη φυσική διαδικασία πήξης του αίματος ή την αποκατάσταση των σπασμένων οστών, η ενσωμάτωση της ίδιας έννοιας στα υλικά απέχει πολύ από την πραγματικότητα, λόγω της πολύπλοκης φύσης των διαδικασιών αυτοϊάσης σε ανθρώπινα σώματα ή σε άλλα ζώα.

Η αυτοϊάση μπορεί να οριστεί ως η ικανότητα ενός υλικού να θεραπεύεται αυτόματα και αυτόνομα, δηλαδή χωρίς εξωτερική παρέμβαση. Πολλοί συνηθισμένοι όροι, όπως αυτο-επισκευή, αυτόνομη-αυτοϊάση και αυτόνομη-επισκευή χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν μια τέτοια ιδιότητα στα υλικά. Πολύ συχνά οι ιδιότητες αυτοϊάσης δεν μπορούν να εκτελεστούν χωρίς την παρέμβαση ενός εξωτερικού ερεθίσματος. Έτσι, η αυτοϊάση μπορεί να διακριθεί σε:

- αυτόνομη (χωρίς καμία παρέμβαση)
- μη αυτόνομη (χρειάζεται ανθρώπινη παρέμβαση/εξωτερική ενεργοποίηση) [1]

Διάφοροι κλάδοι, όπως εκείνος των κατασκευών, της ναυτιλίας, της αεροναυπηγικής, των οχημάτων μεταφοράς και των αθλητικών ειδών χρησιμοποιούν πολυμερή και δομικά σύνθετα υλικά. Όπως είναι αναμενόμενο, αυτά τα υλικά υπάγονται σε συνθήκες μηχανικών, χημικών και θερμικών καταπονήσεων,

καθώς και σε έκθεση UV ακτινοβολίας. Οι αστοχίες που προκαλούνται σε αυτά λόγω των παραπάνω παραγόντων έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρορωγμών βαθιά στη δομή των υλικών επηρεάζοντας τόσο τις ιδιότητες που οφείλονται στο ενισχυτικό μέσο όσο και εκείνες που οφείλονται στη μήτρα.

Αναπτύχθηκαν πολλές τεχνικές από τις παραπάνω βιομηχανίες με σκοπό την επιδιόρθωση των ορατών ή ανιχνεύσιμων ζημιών στις πολυμερικές δομές. Ωστόσο, δεν είχαν αποτέλεσμα στις μη ορατές μικρορωγμές. Το 1980 προτάθηκε η έννοια των πολυμερικών υλικών με ιδιότητες αυτοϊασης (self-healing), με στόχο την αυτοϊαση μη ορατών μικρορωγμών για την παράταση της διάρκειας ζωής και ασφάλειας των υλικών αυτών.

Η ανάκτηση των αρχικών ιδιοτήτων μέσω της διαδικασίας αυτοϊασης μπορεί να συμβεί αυτόνομα ή να ενεργοποιηθεί μετά από μια εφαρμογή ενός συγκεκριμένου ερεθίσματος (π.χ. θερμότητα, ακτινοβολία). Ως εκ τούτου, τα υλικά αυτά συμβάλλουν σημαντικά στην ασφάλεια και την ανθεκτικότητα χωρίς το υψηλό κόστος κάποιας εξωτερικής επισκευής. Ένα ιδανικό υλικό αυτοϊασης είναι σε θέση να ανιχνεύει συνεχώς και να ανταποκρίνεται σε ζημιές κατά τη διάρκεια ζωής αποκαθιστώντας την λειτουργία του χωρίς να επηρεάζει αρνητικά τις αρχικές ιδιότητες του. Αυτό καθιστά τα υλικά αυτά ασφαλέστερα, πιο αξιόπιστα και ανθεκτικά, μειώνοντας παράλληλα το κόστος για συντήρηση [2].

Λόγω των πλεονεκτημάτων τους όπως το ελαφρύ βάρος, η καλή κατεργασιμότητα και η χημική σταθερότητα σε οποιεσδήποτε ατμοσφαιρικές συνθήκες, τα πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλά σύγχρονα πεδία μηχανικής. Ένας μεγάλος αριθμός πολυμερών, συμπεριλαμβανομένων των θερμοπλαστικών, των θερμοσκληρυνόμενων και των ελαστομερών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη συστημάτων αυτοϊασης [1],[3].

1.2 Προσεγγίσεις αυτοϊασης για θερμοπλαστικά πολυμερή

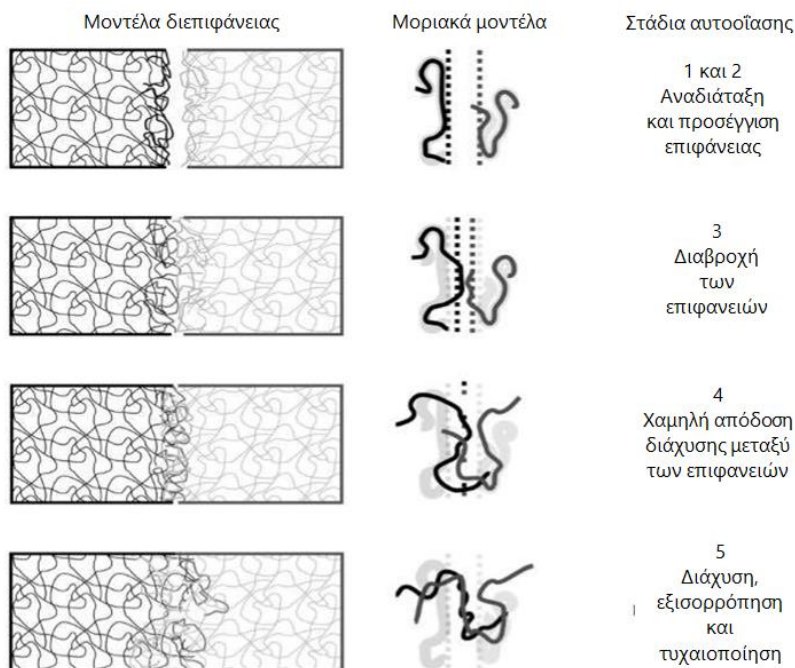
Η αυτοϊαση θερμοπλαστικών πολυμερών μπορεί να επιτευχθεί μέσω ενός αριθμού διαφορετικών μηχανισμών και είναι μια πολύ γνωστή διαδικασία [2].

1.2.1 Μοριακή διάχυση

Η αυτοϊαση ρωγμών από θερμοπλαστικά πολυμερή μέσω της μοριακής διάχυσης αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας από τη δεκαετία του 1980. Τα πολυμερή που ερευνούνται καλύπτουν άμορφα και ημι-κρυσταλλικά πολυμερή, συμπολυμερή αλλά και ενισχυμένα με οπές σύνθετα υλικά. Έχει ανακαλυφθεί ότι όταν δύο τμήματα του ίδιου πολυμερούς έρχονται σε επαφή σε μια θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η μηχανική αντοχή στη διεπιφάνεια πολυμερούς-πολυμερούς αυξάνεται καθώς η ρωγμή θεραπεύεται εξαιτίας της μοριακής διάχυσης σε όλη τη διεπιφάνεια. Η διαδικασία αυτοϊασης εξετάστηκε σε ατμοσφαιρική πίεση ή σε κενό, για χρόνους που κυμαίνονται από λεπτά έως χρόνια και σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g των πολυμερών που τυπικά κυμαίνονται από 50 έως και 100 ° C.

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης του μοριακού βάρους και του βαθμού συμπολυμερισμού στη διαδικασία αυτοϊασης των ρωγμών των συμπολυμερών πολυ(μεθαλρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA) και πολυ(μεθοξυαιθυλακρυλικού) (PMEA). Η ικανότητα αυτοϊασης αυτών των συμπολυμερών δοκιμάστηκε με θέρμανση και άσκηση πίεσης αυτών των δειγμάτων στα οποία οι θραυσμένες επιφάνειες συγκεντρώθηκαν και συγκρατήθηκαν για καθορισμένα χρονικά διαστήματα. Διερευνήθηκαν διάφορες πειραματικές παράμετροι, οι οποίες περιελάμβαναν τον χρόνο μεταξύ της θραύσης και της σύνδεσης των θραυσμένων επιφανειών, του χρόνου και της θερμοκρασίας αυτοϊασης αλλά και της πίεσης συμπίεσης. Βρέθηκε τελικά ότι απαιτούνταν θερμοκρασία 51°C υψηλότερου του T_g και χρόνος ο οποίος ξεπερνά το ένα λεπτό για την επίτευξη καλύτερης αυτοϊασης από αυτή που θα μπορούσε να αποδοθεί στην απλή προσκόλληση επιφάνειας. Η αύξηση της χρονικής περιόδου μεταξύ της έναρξης θραύσης και της αυτοϊασης των

θραυσμένων επιφανειών βρέθηκε ότι αναστέλλει σημαντικά την αυτοϊαση. Η οπτική επισκευή των θραυσμένων επιφανειών βρέθηκε να επέρχεται πριν επιτευχθεί σημαντική ανάκτηση στην αντοχή, με τη διάχυση πολυάριθμων τμημάτων αλυσίδας να αναφέρεται ως ο πιθανότερος μηχανισμός αυτοϊασης [2].



Εικόνα 1. Μηχανισμοί που συμμετέχουν στην αυτοϊαση μέσω μοριακής διάχυσης [2]

1.2.2 Επανασύνδεση των άκρων της αλυσίδας

Η επανασύνδεση των άκρων της αλυσίδας είναι μια σχετικά νέα τεχνική που προτείνεται για την αυτοϊαση δομικών και μοριακών βλαβών σε ορισμένα θερμοπλαστικά.

Ορισμένα θερμοπλαστικά που παρασκευάζονται με αντιδράσεις συμπύκνωσης όπως το πολυανθρακικό (PC), ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλεστέρας) (PBT), η πολυαιθεροκετόνη (PEK) και η πολυαιθεροαιθεροκετόνη (PEEK), μπορούν να επουλωθούν με μια απλή αντίδραση η οποία αναστρέφει την κόψιμο της αλυσίδας. Ο πολυφαινυλενικός αιθέρας (PPE) χρησιμοποιήθηκε ως μοντέλο για τη διερεύνηση αυτής της συμπεριφοράς αυτοϊασης. Η αντίδραση αυτοϊασης αυτού του

πολυμερούς προέκυψε στην στερεή κατάσταση και μια σειρά γεγονότων εντοπίστηκε πριν και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτοϊασης. Αυτά τα γεγονότα περιλαμβάνουν (i) την περίπτωση του κοψίματος της αλυσίδας εξαιτίας της υποβάθμισης, (ii) τη διάχυση οξυγόνου στα πολυμερικά υλικά, (iii) την επανασύνδεση των άκρων της κομμένης αλυσίδας με την καταλυτική οξειδοαναγωγική αντίδραση υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου και παρουσία καταλύτη χαλκού / αμίνης και (iv) την απόρριψη νερού ως αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτοϊασης.

Ως εκ τούτου, η κινητική της αντίδρασης αυτοϊασης βρέθηκε να εξαρτάται από παράγοντες όπως η συγκέντρωση οξυγόνου και η κινητικότητα της αλυσίδας του πολυμερούς. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η ταχύτητα της αντίδρασης αυτοϊασης μειώνεται με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης λόγω της μείωσης της κινητικότητας της αλυσίδας του πολυμερούς [2].

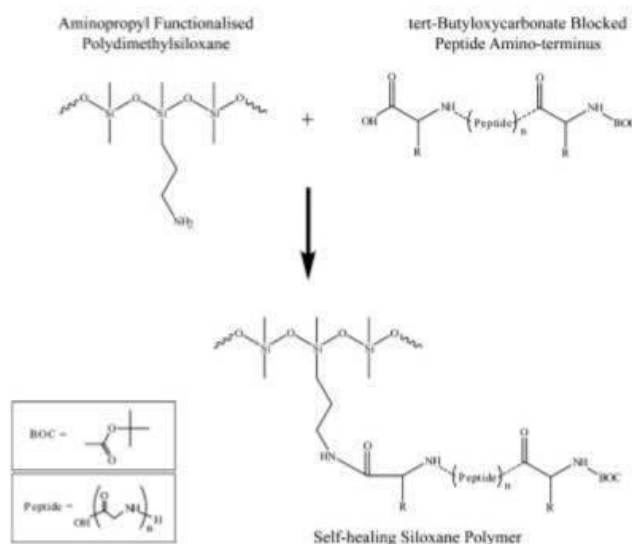
1.2.3 Αυτοϊαση μέσω σχηματισμού αναστρέψιμου δεσμού

Η ικανότητα της αλυσίδας να μετακινείται δίνει τη δυνατότητα αυτοϊασης ρωγμών σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος με την ενσωμάτωση αναστρέψιμων δεσμών στην πολυμερική μήτρα. Αυτό παρέχει μια εναλλακτική προσέγγιση στην αυτοϊαση μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας ή μέσω ομοιοπολικών δεσμών παρουσία καταλύτη [2].

1.2.3.1 Οργανο-σιλοξάνη

Τα υλικά αυτοϊασης που περιγράφηκαν αφορούν την παραγωγή συμπολυμερών πολυπεπτιδίου-πολυδιμεθυλοσιλοξανίου στα οποία τα βασικά πολυμερικά δίκτυα, που έχουν ως βάση το πυρίτιο, εμβολιάστηκαν ή μπλοκαρίστηκε ο συμπολιμερισμός με ένα δευτερεύον δίκτυο παραγόντων διασταύρωσης (όπως πεπτίδια). Τα δευτερεύοντα αυτά σύνθετα περιλαμβάνουν πολυμερικές περιοχές με

ενδιάμεσης αντοχής σταυροδεσμούς που σχηματίζονται μέσω υδρογόνου και / ή ιοντικής σύνδεσης. Οι δεσμοί αυτοί παρέχουν μία ικανοποιητική συνολική ανθεκτικότητα στο υλικό ενώ επιτρέπουν την αυτοϊαση εξαιτίας της δυνατότητας αναστρέψιμης διασύνδεσης. Η αυτοϊαση αρχίζει όταν οι θραυσμένες επιφάνειες έρχονται σε επαφή με διαλύτες που προκαλούν κινητικότητα στην αλυσίδα. Παρατηρείται μόνιμη επαναφορά, είτε αμέσως είτε μετά από μερικά λεπτά, όταν οι θραυσμένες επιφάνειες πιεστούν. Υποστηρίζεται ότι οι χρόνοι αυτοϊασης θα μπορούν να ρυθμιστούν με μεταβολή της δομής του πολυμερούς, του βαθμού δημιουργίας σταυροδεσμών ή της αντοχής των σταυροδεσμών [2].



Εικόνα 2. Η πορεία παραγωγής για πολυμερή οργανο-σιλοξάνης [2]

1.2.3.2 Ιονομερή

Τα ιονομερή ορίζονται ως τα πολυμερή τα οποία περιλαμβάνουν ιοντικές ομάδες σε ποσοστό λιγότερο από 15% κατά μήκος της ραχοκοκαλιάς τους. Αυτά τα πολυμερή υπάρχουν από τη δεκαετία του '60, η εξερεύνηση της συμπεριφοράς αυτοϊασης ξεκίνησε τα τελευταία χρόνια. Συγκεκριμένα, διερευνάται η ικανότητα αυτοϊασης των ιονομερών τα οποία βασίζονται στο πολυ (αιθυλενο-μεθακρυλικό οξύ) (EMAA). Είναι φανερό ότι τα υπάρχοντα ιονομερή EMAA με ιδιότητες αυτοϊασης δεν είναι κατάλληλα για μερικές εφαρμογές, πιστεύεται ότι θα

μπορούσαν να συντεθούν κατάλληλα ιονομερή με καλύτερη κατανόηση του συγκεκριμένου φαινομένου αυτοϊασης.

Το 2001, εξετάστηκε η ικανότητα αυτοϊασης για τα ακόλουθα δείγματα που δεν περιείχαν καθόλου ιονικές ομάδες ή περιείχαν ένα ποικίλο εύρος αυτών:

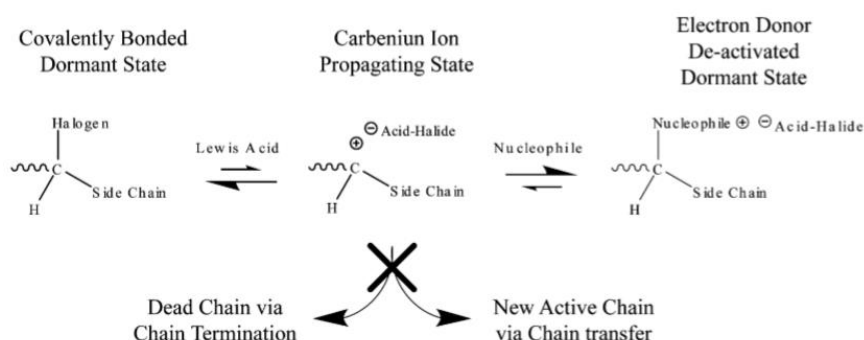
- Nucrels 925: τυχαίο πολυμερές EMAA με 5.4mol% μεθακρυλικό οξύ (MA).
- Surlyns: τυχαίο πολυμερές EMAA με 5,4 mol% MA και έχει εξουδετερωθεί με κατιόν νατρίου. Το Surlyns 8940 έχει 30% των 5.4 MO% ομάδων MA που εξουδετερώνονται με νάτριο και το Surlyns 8920 έχει 60% των 5.4 MO% ομάδων MA που εξουδετερώνονται με νάτριο.
- React-A-Seals: ένα ιονομερές που βασίζεται στο Surlyns 8940 και είναι γνωστό στην αγορά για την ικανότητά του για αυτοϊαση.

Όλα τα παραπάνω δείγματα βρέθηκαν να παρουσιάζουν ένα ορισμένο βαθμό συμπεριφοράς αυτοϊασης, αν και το Nucrels 925 δεν περιέχει καθόλου ιονικές ομάδες. Ένα άλλο σημαντικό σημείο που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι το φαινόμενο αυτοϊασης που λαμβάνει χώρα στα υλικά EMAA δεν αφορά μια μικρή ρωγμή αλλά μια κυκλική οπή διαμέτρου πολλών χιλιοστών [2].

1.2.4 Προσέγγιση “ζωντανού” πολυμερούς

Με σκοπό την παροχή προστασίας ενάντια στους μηχανισμούς οι οποίοι συναντώνται στο διαστημικό περιβάλλον και που προκαλούν βλάβη, όπως είναι η βλάβη από ιονίζουσα ακτινοβολία, έχει προταθεί η ανάπτυξη πολυμερικών υλικών αυτοϊασης χρησιμοποιώντας “ζωντανά” πολυμερή. Προτείνεται η προετοιμασία “ζωντανών” πολυμερών με χρήση ελεύθερων ριζών. Τα “ζωντανά” πολυμερή μπορούν θεωρητικά να συντεθούν είτε με ιοντικό πολυμερισμό είτε με πολυμερισμό ελεύθερων ριζών κατά την διάρκεια του οποίου οι πολυμερικές αλυσίδες αναπτύσσονται χωρίς καμία μεταφορά και κανέναν τερματισμό αλυσίδας. Κατά συνέπεια, τα άκρα της αλυσίδας των “ζωντανών” πολυμερών είναι εφοδιασμένα με

δραστικές ομάδες ικανές να ξαναρχίσουν τον πολυμερισμό εάν προστεθεί επιπλέον μονομέρες ως πρόσθετο στο σύστημα. Ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες είναι πιθανότατα καταλληλότερος για το σκοπό αυτό, λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή δραστικότητα και τις αυστηρές συνθήκες που απαιτούνται για τον ιοντικό πολυμερισμό. Σε αυτή την προσέγγιση, η αποικοδόμηση του υλικού κατά την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία δυνητικά αποτρέπεται λόγω πιθανών αντιδράσεων επανασύνδεσης μεταξύ των νέων ελεύθερων ριζών που δημιουργούνται και των ελεύθερων ριζών στα άκρα της αλυσίδας. Μία τέτοια διαδικασία αυτοϊασης μοριακής κλίμακας ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης των ελεύθερων ριζών, ο οποίος με τη σειρά του επηρεάζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσης (T_g) του πολυμερούς. Κάτω από το T_g , ο ρυθμός διάχυσης των ελεύθερων ριζών σε κατάσταση συμπύκνωσης είναι χαμηλός, με αποτέλεσμα μια αργή διαδικασία αυτοϊασης [2].



Εικόνα 3. Μηχανισμός "ζωντανού" πολυμερισμού που παρουσιάζει μετασχηματισμό του πολυμερούς σε αδρανή και ενεργό κατάσταση χωρίς μεταφορά και τερματισμό αλυσίδας [2]

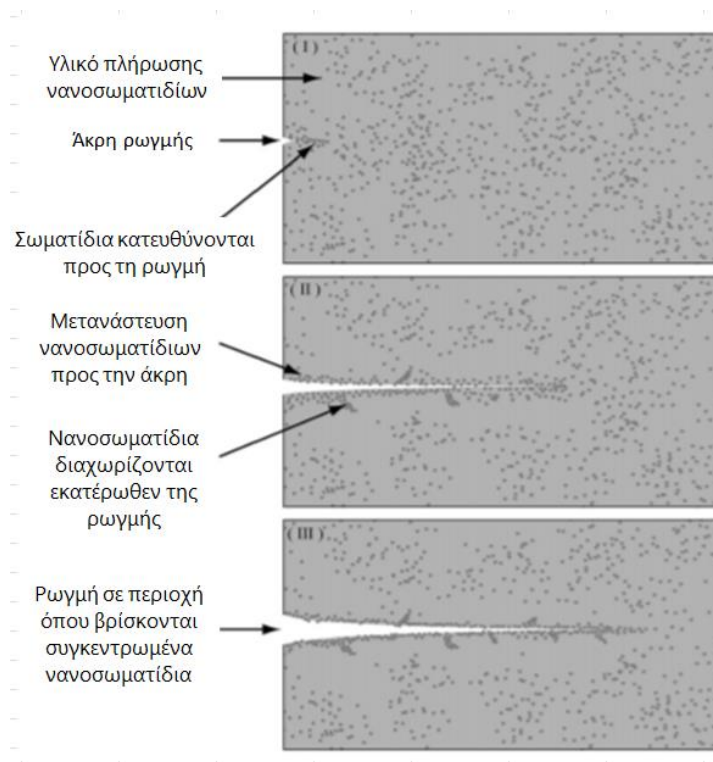
1.2.5 Αυτοϊαση μέσω νανοσωματιδίων

Η χρήση νανοσωματιδίων για την επιδιόρθωση ρωγμών σε πολυμερικά υλικά είναι μια αναδυόμενη αλλά παρόλα αυτά ενδιαφέρουσα προσέγγιση για τη δημιουργία υλικών αυτοϊασης. Αυτή η τεχνική διαφέρει καθώς δεν περιλαμβάνει την επανασύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων, όπως συμβαίνει στις τεχνολογίες

αυτοϊασης που περιγράφηκαν προηγουμένως, αλλά χρησιμοποιεί μια διεσπαρμένη σωματιδιακή φάση για την πλήρωση των ρωγμών και των ατελειών.

Ως μια πρώτη προσπάθεια επίτευξης αυτοϊασης πολυμερών μέσω νανοσωματιδίων, σε προσομοιώσεις ηλεκτρονικών υπολογιστών ενσωματώθηκαν κάποιες τεχνικές λεπτομέρειες για να αποδείξουν ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων σε πολυστρωματικά σύνθετα υλικά παράγουν ένα σύστημα αυτοϊασης. Αυτός ο τύπος συνθέτου (πολυμερούς-νανοσωματιδίων) ανταποκρίνεται ενεργά στη βλάβη όσο τα νανοσωματίδια παραμένουν διαθέσιμα μέσα στο υλικό.

Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης της παραπάνω προσέγγισης, υποδεικνύουν ότι τα νανοσωματίδια έχουν την τάση να οδηγούνται προς την κατεστραμμένη περιοχή και παράλληλα ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι πιο αποτελεσματικά από τα μικρά σωματίδια ώστε να μεταναστεύσουν στην περιοχή αυτή σε σχετικά μικρά χρονικά διαστήματα. Μόλις πραγματοποιηθεί η μετανάστευση των σωματιδίων, το σύστημα μπορεί στη συνέχεια να ψυχθεί έτσι ώστε η επικάλυψη να σχηματίζει ένα στερεό νανοσύνθετο στρώμα που επισκευάζει αποτελεσματικά τις σχισμές στην κατεστραμμένη επιφάνεια [2].



Εικόνα 4. Σχηματική απεικόνιση της προσέγγισης νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια ανάπτυξης ρωγμής [2]

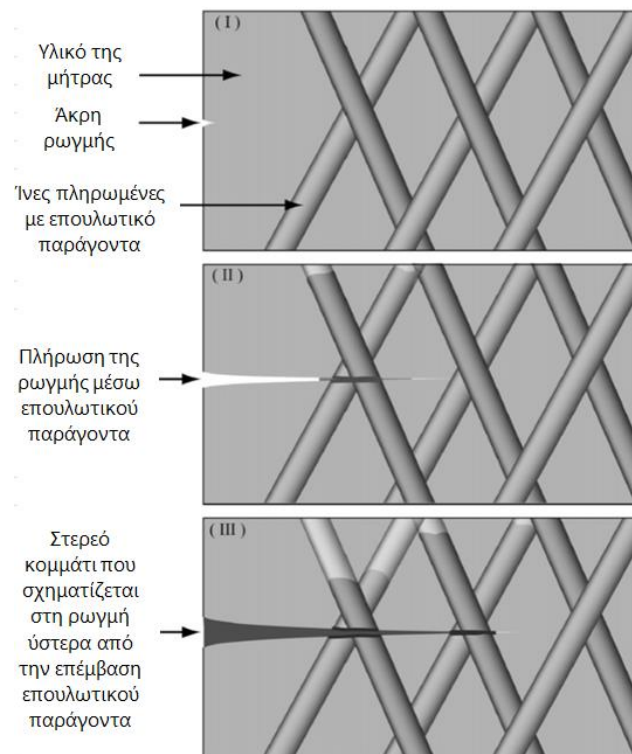
1.3 Προσεγγίσεις αυτοϊάσης για θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Η αναζήτηση θερμοσκληρυνόμενων υλικών αυτοϊάσης συμπίπτει με τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο στις κατασκευαστικές εφαρμογές. Αυτές οι εφαρμογές γενικά απαιτούν άκαμπτα υλικά με θερμική σταθερότητα που τα περισσότερα θερμοπλαστικά δεν διαθέτουν. Η ακαμψία και η θερμική σταθερότητα των θερμοσκληρυνόμενων υλικών προέρχονται από τη διακλαδισμένη μοριακή τους δομή, πράγμα που σημαίνει ότι δεν διαθέτουν την απαραίτητη κινητικότητα στις αλυσίδες που αποτελεί κινητήριο μοχλό στην αυτοϊάση των θερμοπλαστικών. Ως αποτέλεσμα της διαφορετικής χημείας και μοριακής τους δομής, η ανάπτυξη θερμοσκληρυνόμενων υλικών αυτοϊάσης ακολούθησε σαφώς διαφορετικές πορείες.

Οι πιο κοινές προσεγγίσεις για την αυτοϊαση των θερμοσκυρηνόμενων υλικών περιλαμβάνουν ενσωμάτωση μέσων αυτοϊασης μέσα σε ένα εύθραυστο κέλυφος πριν από την προσθήκη αυτών στην πολυμερή μήτρα. Αυτά τα περιβλήματα καταστρέφονται κατά την καταπόνηση του πολυμερούς, απελευθερώνοντας το μέσο αυτοϊασης, χαμηλού ιξώδους, στις θέσεις όπου έχουν δημιουργηθεί οι μικρορωγμές με αποτέλεσμα την πλήρωσή τους. Τα χαρακτηριστικά της κάθε προσέγγισης αυτοϊασης εξαρτώνται από: i) τη φύση και τον τόπο της ζημίας, (ii) τον τύπο του μέσου αυτοϊασης, και (iii) την επίδραση του περιβάλλοντος [2].

1.3.1 Προσέγγιση κενής ίνας

Στην προσέγγιση κενών ινών, η αυτοϊαση λαμβάνει χώρα όταν ο επουλωτικός παράγοντας απελευθερώνεται από τις ίνες για να εισέλθει σε εσωτερικές ρωγμές ενώ στη συνέχεια προσφέρει επί τόπου αυτοϊαση. Αυτή η ιδέα έχει εφαρμοστεί αρχικά στον τομέα των υλικών κατασκευής (τσιμέντο) για να μεταβάλει τη διαπερατότητα της μήτρας, να επιδιορθώσει ρωγμές και να εμποδίσει τη διάβρωση. Η προσέγγιση αυτή επεκτείνεται τα τελευταία χρόνια και στα πολυμερικά υλικά. Η αυτοϊαση στη συγκεκριμένη προσέγγιση δοκιμάστηκε μέσω δοκιμών κρούσης και κάμψης οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε διάστημα 8-12 μηνών από τη στιγμή της πλήρωσης των ρωγμών με τον επουλωτικό παράγοντα [2].



Εικόνα 5. Μηχανισμός αυτοϊασης με προσέγγιση κενής ίνας [2]

Η μελέτη της συγκεκριμένης προσέγγισης επικεντρώθηκε στη διερεύνηση του μηχανισμού απελευθέρωσης του επολωτικού παράγοντα που είναι εγκλεισμένος σε μία ίνα η οποία είναι ενσωματωμένη σε μία πολυμερική μήτρα.

Για να μπορέσει αυτή η προσέγγιση να είναι βιώσιμη σε βιομηχανικό επίπεδο πρέπει να ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα:

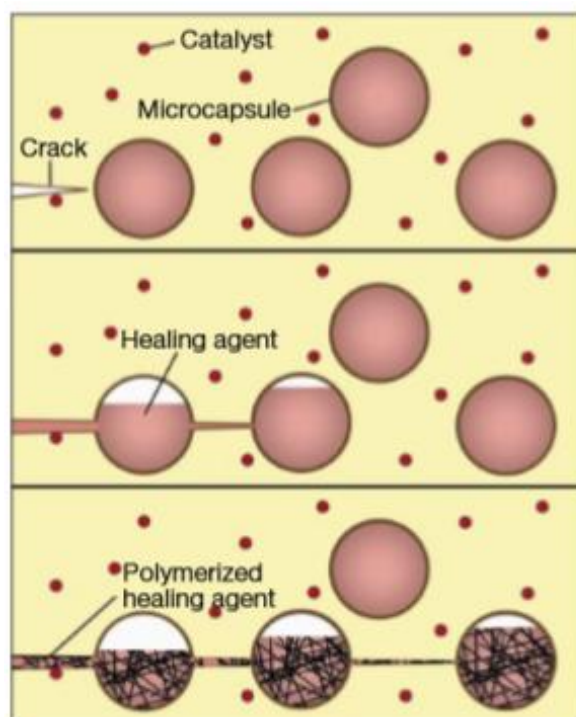
- Μέθοδοι για τη πλήρωση και τη στεγανοποίηση των κενών ινών
- Διερεύνηση της χρήσης εναλλακτικών κενών ινών όπως νανοσωλήνες άνθρακα για καλύτερη απόδοση και συμβατότητα με ίνες γραφίτη και άνθρακα
- Διαφορετικοί παράγοντες στεγανοποίησης
- Ανάπτυξη επολωτικών παραγόντων που ταιριάζουν σε διάφορα είδη μητρών
- Η διάρκεια ζωής και η οικονομία των χημικών ουσιών πρέπει να αναλυθούν ώστε να είναι βιώσιμες για πρακτικές εφαρμογές
- Ανάπτυξη συστημάτων "re-healing", τα οποία παρέχουν υψηλή αντοχή και υψηλή αντιδραστικότητα μόνο όταν απαιτείται

- Αποτελεσματική πλήρωση και τοποθέτηση των κενών ινών σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας [2]

1.3.2 Προσέγγιση εγκλεισμού με μορφολογία μικροκαψουλών

Η προσέγγιση μικροεγκλεισμού είναι η πιο μελετημένη έννοια αυτοϊασης τα τελευταία χρόνια. Η συγκεκριμένη προσέγγιση στις περισσότερες περιπτώσεις περιλαμβάνει την ενσωμάτωση ενός μικροεγκλεισμένου θεραπευτικού παράγοντα και ενός διεσπαρμένου καταλύτη μέσα σε μια πολυμερική μήτρα. Μόλις μία ρωγμή προκαλέσει το σπάσιμο των μικροκάψουλας ο επουλωτικός παράγοντας απελευθερώνεται και έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη. Η επακόλουθη χημική αντίδραση μεταξύ του επουλωτικού παράγοντα και του ενσωματωμένου καταλύτη θεραπεύει το υλικό και εμποδίζει την περαιτέρω ανάπτυξη των ρωγμών. Υπάρχουν κάποιες προφανείς ομοιότητες μεταξύ της προσέγγισης των κενών ινών και του μικροεγκλεισμού μικροκαψουλών, αλλά η χρήση μικροκαψουλών ελαττώνει τα κατασκευαστικά προβλήματα σε σχέση με την προσέγγιση με κενών ινών.

Η προσέγγιση μικροεγκλεισμού μπορεί επίσης να εφαρμοστεί και σε άλλα συστήματα υλικών που διασπώνται όπως τα κεραμικά και το γυαλί. Αν και η σκοπιμότητα της τεχνολογίας έχει δοκιμαστεί κυρίως σε εποξειδικές μήτρες, έχουν διερευνηθεί και άλλες μήτρες όπως ο πολυεστέρας και ο βινυλεστέρας. Σε αντίθεση με την προσέγγιση κοίλων ινών, πιστεύεται ότι η προσέγγιση μικροεγκλεισμού θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή συστημάτων αυτοϊασης επικάλυψης. Αυτές οι επικαλύψεις παρήχθησαν με ενσωμάτωση μικροκαψουλών αυτοϊασης (60-150 mm σε διάμετρο) προκειμένου να ελέγχεται ο θρυμματισμός της επικάλυψης και η προστασία του υποκείμενου υποστρώματος από ζημιές [2].

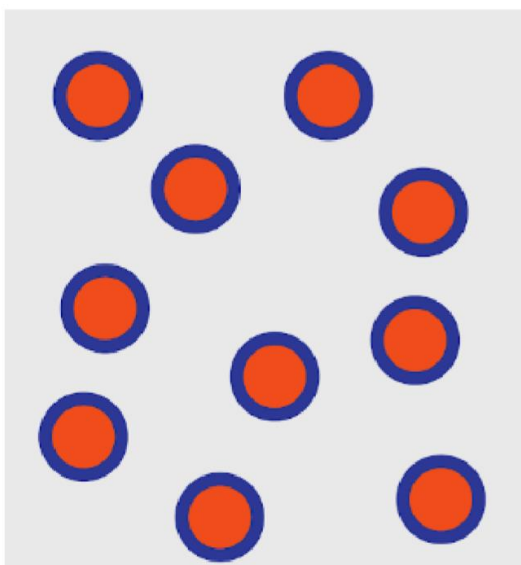


Εικόνα 6. Μηχανισμός αυτοϊασης με προσέγγιση μικροεγκλεισμού [4]

Τα συστήματα αυτοϊασης που βασίζονται σε μικροκάψουλες και έχει βρεθεί ότι λειτουργούν επιτυχώς είναι:

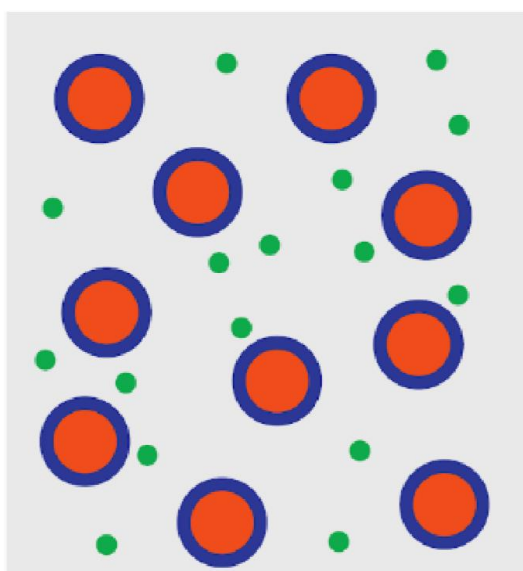
1. Σύστημα μονών μικροκαψουλών
2. Σύστημα μικροκαψουλών/διασπαρμένου καταλύτη
3. Σύστημα διαχωρισμού φάσης σταγονιδίων/μικροκαψουλών
4. Σύστημα διπλών μικροκαψουλών
5. Σύστημα μικροκαψουλών all-in-one

Το επολωτικό μέσο μπορεί να είναι διαλύτης, δραστικό χημικό, ένα αιώρημα ή ένα μέταλλο χαμηλού σημείου τήξεως. Μετά την απελευθέρωση του επολωτικού υλικού μπορούν να συμβούν τα εξής: αντίδραση με λανθάνουσες λειτουργικές ομάδες της μήτρας, πολυμερισμός λόγω υγρασίας ή φωτός από το περιβάλλον, διαπλοκή/περιελίξεις αλυσίδων σε διαρρηγμένες επιφάνειες ή αγωγίμη γεφύρωση [3].



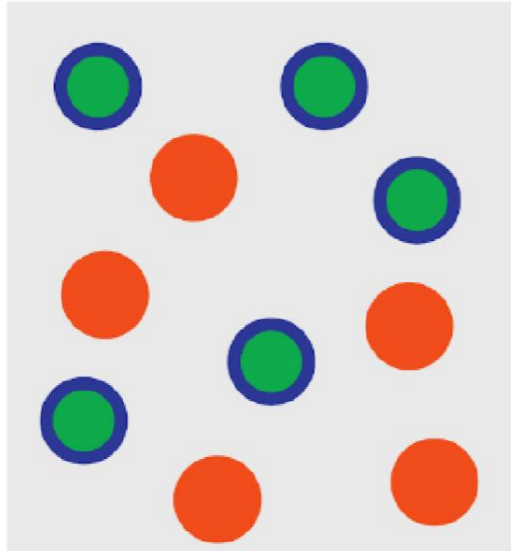
Εικόνα 7. Σύστημα μονών μικροκαψουλών που αποτελούνται από το κέλυφος (μπλε) το οποίο εγκλείει τον επουλωτικό παράγοντα (πορτοκαλί) [3]

Το σύστημα μικροκαψουλών/διασπαρμένου καταλύτη σχηματίζεται από μικροκάψουλες που περιέχουν εγκλεισμένο μονομερές και από καταλύτη διασπαρμένο ή διαλυμένο στη μήτρα [3].



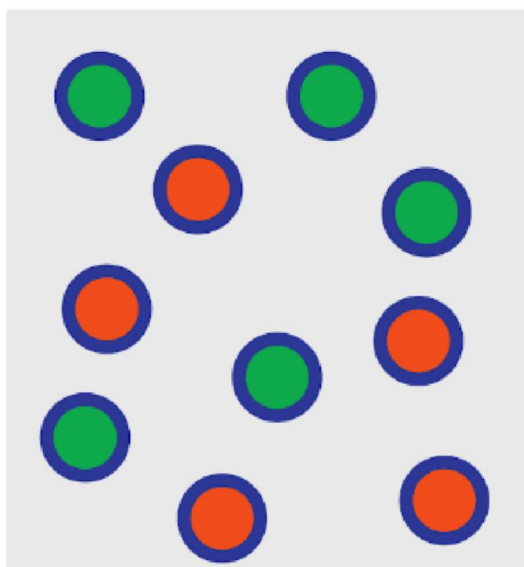
Εικόνα 8. Σύστημα μικροκαψουλών που αποτελούνται από το κέλυφος (μπλε) το οποίο εγκλείει τον επουλωτικό παράγοντα (πορτοκαλί)/ διασπαρμένου καταλύτη (πράσινο) [3]

Στο σύστημα διαχωρισμού φάσης σταγονιδίων/μικροκαψουλών, το ένα επολωτικό υλικό είναι εγκλεισμένο και τουλάχιστον άλλο ένα είναι σε κατάσταση διαχωρισμένης φάσης. Όταν έρχονται σε επαφή τα δύο υγρά, αντιδρούν μεταξύ τους [3].



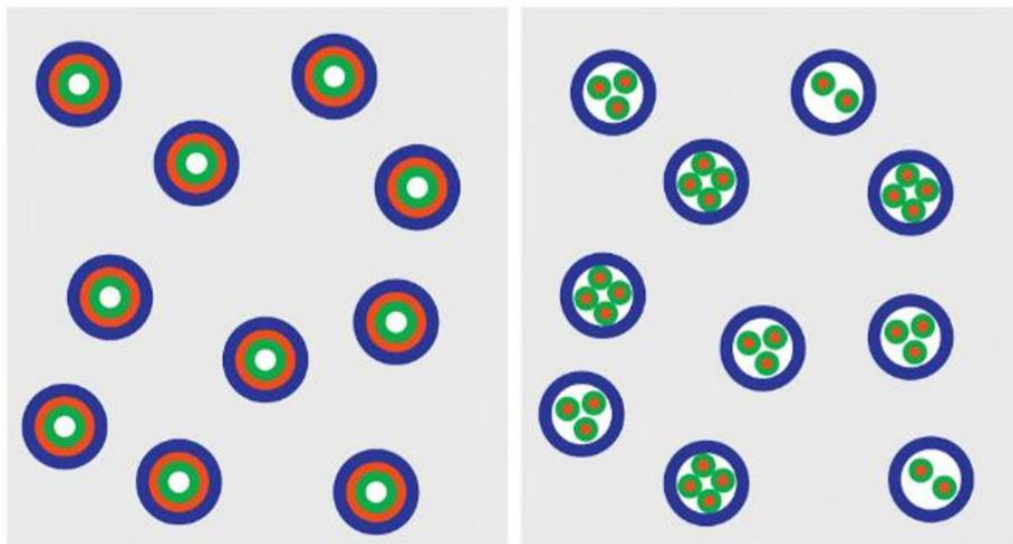
Εικόνα 9. Σύστημα διαχωρισμού φάσης σταγονιδίων/μικροκαψουλών όπου το ένα επολωτικό μέσο (πράσινο) είναι εγκλεισμένο στις μικροκάψουλες και το άλλο (πορτοκαλί) βρίσκεται σε διασπορά στη μήτρα [3]

Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται δύο ή περισσότερα επολωτικά υλικά που πρέπει να διαχωριστούν, συχνά χρησιμοποιείται σύστημα διπλών μικροκαψουλών [3].



Εικόνα 10. Σύστημα διπλών μικροκαψουλών όπου το ένα επουλωτικό μέσο (πράσινο) είναι εγκλεισμένο στο ένα είδος μικροκαψουλών και το άλλο επουλωτικό μέσο (πορτοκαλί) στο άλλο είδος μικροκαψουλών [3]

Το σύστημα μικροκαψουλών all-in-one είναι απολύτως αυτοτελές. Σε αυτό το σύστημα και το επουλωτικό υλικό (μονομερές) και ο καταλύτης (εκκινητής) είτε κρατούνται στον πυρήνα και στο τοίχωμα του κελύφους της ίδιας μικροκάψουλας και απομονώνονται ο ένας από τον άλλον, είτε εγκλείονται σε μικρότερες σφαίρες που τοποθετούνται μαζί σε μία μεγαλύτερη σφαίρα. Κατά την θραύση των μικροκαψουλών, πραγματοποιείται πολυμερισμός του επουλωτικού παράγοντα όταν έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη, χωρίς τη βοήθεια επιπλέον χημικών [3].

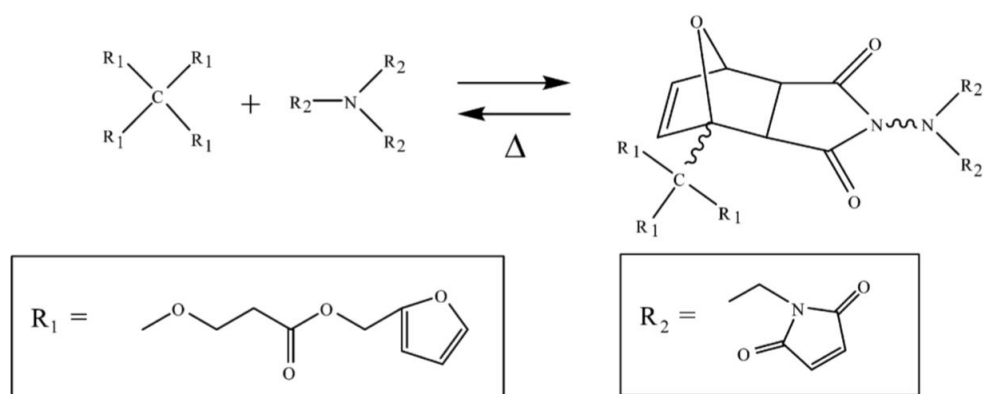


Εικόνα 11. Συστήματα μικροκαψουλών all-in-one [3]

1.3.3 Θερμικώς αναστρέψιμα διασταυρωμένα πολυμερή

Αυτή η προσέγγιση αυτοϊασης περιλαμβάνει την ανάπτυξη μιας νέας κατηγορίας διασταυρωμένων πολυμερών ικανών να θεραπεύουν εσωτερικές ρωγμές μέσω θερμικώς αναστρέψιμων ομοιοπολικών δεσμών. Οι μηχανικές ιδιότητες αυτού του είδους πολυμερών ήταν συγκρίσιμες με αυτές των εποξειδικών ρητινών και των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών που χρησιμοποιούνται συνήθως σε σύνθετα υλικά τα οποία είναι ενισχυμένα με ίνες. Επομένως, αυτός ο τύπος πολυμερούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή σύνθετων υλικών τα οποία είναι ενισχυμένα με ίνες και αξιοποιούνται σε διάφορες δομικές εφαρμογές. Η χρήση θερμικώς αναστρέψιμων σταυροδεσμών για την αυτοϊαση των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών εξαλείφει την ανάγκη να ενσωματωθούν μέρη επουλωτικών παραγόντων ή καταλύτες στην πολυμερή μήτρα, αν και απαιτείται θερμότητα για την έναρξη της. Δεδομένου ότι η εφαρμογή της θερμότητας αποτελεί απαραίτητο στάδιο αυτού του μηχανισμού αυτοϊασης (τόσο για την ενεργοποίηση όσο και για την υποβοήθηση της διαδικασίας), υπάρχουν ερωτήματα σχετικά με το εάν αυτά τα υλικά μπορούν να καταταχθούν ως υλικά κατάλληλα για αυτοϊαση. Ωστόσο, για να θεωρηθεί ένα υλικό, υλικό αυτοϊασης θα πρέπει ο θεραπευτικός παράγοντας και η πηγή θερμότητας να είναι ενσωματωμένα στο σύστημα.

Η μελέτη μίας θερμικά αναστρέψιμης αντίδρασης όπως η αντίδραση Diels-Alder (DA) για την περίπτωση της αυτοϊασης έχει πρωτοπορήσει. Η προσέγγιση αυτή προσφέρει πολλαπλούς κύκλους αυτοϊασης ρωγμών. Επίσης παρουσιάζονται διάφορα πλεονεκτήματα έναντι της δημοφιλούς προσέγγισης μικροεγκλεισμού επειδή εξαλείφει τις ανάγκες για πρόσθετα υλικά όπως είναι ο καταλύτης, το μονομέρες ή υλικά που φροντίζουν για την αυτοϊαση της επιφάνειας. Η πρώτη γενεά ενός πολύ-διασταυρωμένου και διαφανούς πολυμερούς συντέθηκε μέσω της κυκλικής προσθήκης φουρανίου και μαλεϊμιδίου και η θερμική αναστρεψιμότητα των χημικών δεσμών επιτυγχάνεται μέσω της αντίδρασης retro-DA [2].



Εικόνα 12. Μηχανισμός θερμικώς αναστρέψιμων διασταυρωμένων πολυμερών αυτοϊασης [2]

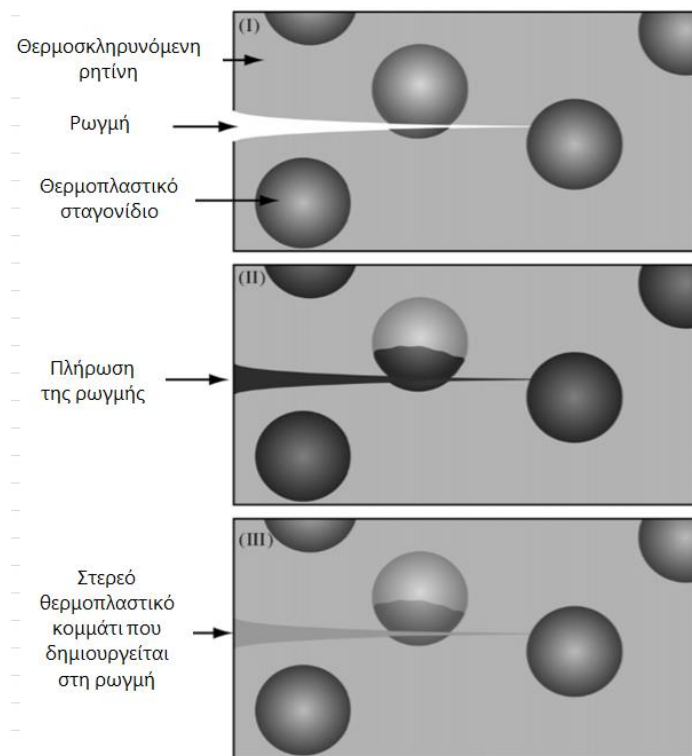
1.3.4 Προσθήκη θερμοπλαστικών προσθέτων

Η χρήση θερμοπλαστικών προσθέτων αντί των θερμικώς αναστρέψιμων διασταυρωμένων προσθέτων επιτρέπει στην πολυμερική μήτρα να παραμείνει αμετάβλητη κατά τη διάρκεια ενσωμάτωσής τους. Η αποτελεσματικότητα αυτοϊασης σε αυτό το σύστημα γενικά έχουν αξιολογηθεί ως προς την ανάκτηση ακαμψίας μέσω δοκιμής κάμψης τριών σημείων και δοκιμή εφελκυσμού. Μελέτες έχουν δείξει ότι και οι δύο δοκιμές δηλαδή του εφελκυσμού και της κάμψης τριών σημείων έδειξαν ότι τα σύνθετα αυτοϊασης κατάφεραν να ανακτήσουν το 100% της ακαμψίας τους όταν τα δείγματα θερμάνθηκαν υπό μία συγκεκριμένη θερμοκρασία για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα. Εκτός από τη μελέτη της ανάκαμψης ακαμψίας όμως, αναμένεται η διερεύνηση και άλλων σημαντικών χαρακτηριστικών

των επολωτικών σύνθετων υλικών, όπως η αντοχή και η σκληρότητα των θραυσμάτων, ώστε να αξιοποιηθούν πλήρως οι δυνατότητές τους.

Μια δεύτερη προσέγγιση αυτού του μηχανισμού αυτοϊασης πραγματοποιείται μέσω της χρήσης ενός στερεού μίγματος θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών αντί του συστήματος δύο φάσεων που περιγράφηκε παραπάνω. Αναφέρεται ότι η μήτρα θα πρέπει να περιέχει 10-30wt% ενός θερμοπλαστικού πολυμερούς. Η αποτελεσματικότητα αυτοϊασης για αυτό το σύστημα ορίζεται ως ο συντελεστής συγκέντρωσης κρίσιμης τάσης (KIQ) ή ο συντελεστής απελευθέρωσης ενέργειας (SQ) του θεραπευμένου δείγματος έναντι του αρχικού δείγματος. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα αυτοϊασης περιλαμβάνουν:

- Συμβατότητα των δύο πολυμερών: ο παράγοντας αυτοϊασης πρέπει να είναι αναμίξιμος με το θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές, αλλά να μην αντιδρά χημικά μαζί του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Tg των πολυμερών: η Tg του θερμοπλαστικού και του θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς πρέπει να είναι παρόμοια έτσι ώστε το θερμοπλαστικό να τήκεται πάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά όχι τόσο υψηλή ώστε να προκαλέσει θερμική αποσύνθεση του θερμοσκληρυνόμενου.
- Κατανομή μοριακού βάρους του θερμοπλαστικού: το πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους διαχέεται πιο γρήγορα με αποτέλεσμα ταχύτερη αυτοϊαση, ενώ το πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους παρέχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Ως εκ τούτου, υπάρχει ανάγκη να εξισορροπηθεί η ταχύτητα αυτοϊασης με την αποτελεσματικότητα των μηχανικών ιδιοτήτων.
- Θερμοκρασία αυτοϊασης: η θερμοκρασία αναμένεται να επηρεάσει τον ρυθμό αυτοϊασης [2].



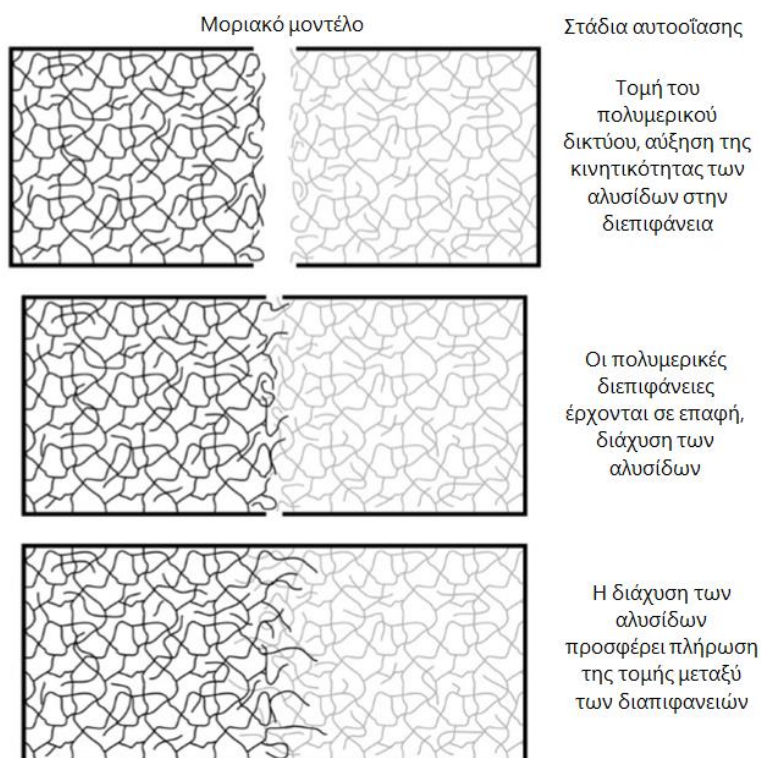
Εικόνα 13. Μηχανισμός αυτοϊασης που βασίζεται στην προσθήκη θερμοπλαστικών προσθέτων [2]

1.3.5 Αναδιάταξη αλυσίδας

Η αυτοϊαση των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών έχει αποδειχθεί ότι επιτυγχάνεται με αναδιάταξη αλυσίδων πολυμερούς σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή υψηλότερες. Η τεχνική αυτή εμφανίζει αρκετές ομοιότητες με αυτή που εφαρμόζεται στα θερμοπλαστικά πολυμερή. Η αναδιάταξη αλυσίδας που συμβαίνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή σε υψηλότερη θερμοκρασία θεραπεύει τις ρωγμές ή τις σχισμές μέσω της διάχυσης αλυσίδων ή μέσω ολίσθησης των αλυσίδων στο δίκτυο πολυμερών.

Η πρώτη αναφορά αυτοϊασης μέσω αναδιάταξης της αλυσίδας σε θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες δημοσιεύθηκε το 1969. Οι θραυσμένες εποξειδικές ρητίνες παρασκευάζονται από διγλυκιδυλαιθέρα διφαινόλης-A (DGEBA), ανυδρίτη μεθυλικού νατρίου (NMA) και βενζυλοδιμεθυλαμίνη (BDMA) σε θερμοκρασίες άνω των 150 ° C. Ύστερα από διάφορες δοκιμές κρούσης που έχουν μελετηθεί κατά

καιρούς παρουσιάστηκε στη συγκεκριμένη μέθοδο έως και 100% αποτελεσματικότητα αυτοϊασης [2].

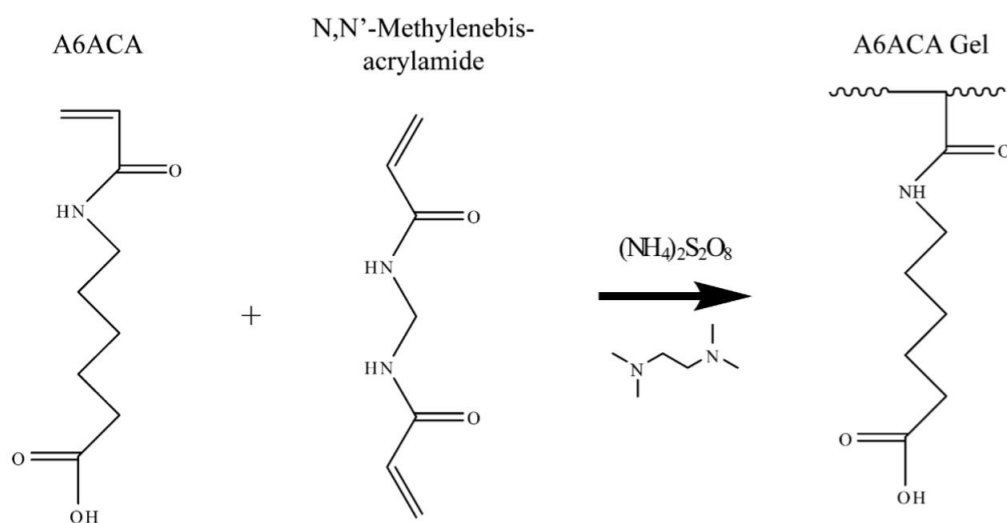


Εικόνα 14. Αυτοϊαση μέσω αναδιάταξη αλυσίδας [2]

1.3.6 Αυτοϊαση μέσω μεταλλικών ιόντων

Η αυτοϊαση μέσω αντιδράσεων μεταλλικών ιόντων αναπτύχθηκε για την επιδιόρθωση ελαφρά διασταυρωμένων υδρόφιλων πολυμερικών δομών γέλης. Η τεχνολογία αυτή περιλαμβάνει αναδιάταξη των διασταυρωμένων δικτύων, ωστόσο αυτή η αλλαγή συμβαίνει όταν τα μεταλλικά ιόντα απορροφούνται από ένα υδατικό διάλυμα και στη συνέχεια ενσωματώνονται στην υδρογέλη. Η αυτοϊαση των υδρογελών αυτών παρουσιάζει διαφορές σχετικά με τα συστήματα αυτοϊασης που συζητήθηκαν παραπάνω επειδή το “επουλώμενο” υλικό έχει εντελώς διαφορετική δομή και επιπλέον οι φυσικές του ιδιότητες έχουν καθοριστεί από “μη επουλώμενο” υλικό.

Οι υδρογέλες αυτοϊάσης περιέχουν εύκαμπτες υδρόφοβες πλευρικές αλυσίδες με καρβοξυλομάδα στο άκρο τους και υφίστανται αυτοϊάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσω του σχηματισμού συμπλόκων μεταλλικών ιόντων. Γενικότερα, έχει εξεταστεί μια σειρά μονομερών που δημιουργήθηκαν μέσω αντίδρασης αμινοξέων και ακρυλοϋλοχλωρίδιου, ενώ εκτενέστερα έχει απασχολήσει η δομή γέλης η οποία έχει ως βάση το ακρυλοϋλ-6-αμινοκαπροϊκό οξύ (A6ACA). Έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές εφελκυσμού για τις δομές για διάφορους χρόνους όπως 2, 6 και 12 ώρες. Οι συγκεκριμένες δομές έχουν τη δυνατότητα ανάκαμψης της αντοχής τους σε εφελκυσμό έως και 75% μετά από 12 ώρες ενώ δεν κατάφερε να επιτευχθεί 100% ανάκτηση στο αρχικό δείγμα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα αυτοϊάσης των δομών γέλης αυτών περιλαμβάνουν τη ικανότητα δέσμευσης μετάλλων, τη φύση της συμπλοκοποίησης και την ικανότητα να παραμορφώνεται υπό τάση [2].



Εικόνα 15. Αντίδραση παραγωγής υδροτζέλ αυτοϊάσης [2]

1.4 Προσεγγίσεις αυτοϊάσης για ελαστομερή

Όσον αφορά τις προσεγγίσεις αυτοϊάσης των ελαστομερών, τα συγκεκριμένα δεν εμφανίζουν τη συχνότητα των υπόλοιπων πολυμερών υλικών, όπως τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα. Στην παράγραφο αυτή γίνεται

αναφορά στα ελαστομερή που χρησιμοποιούνται για το σκοπό της αυτοϊασης αλλά και στους μηχανισμούς μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η συγκεκριμένη διασικασία.

Τα ελαστομερή χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλούς τομείς, όπως ελαστικά, σφραγίδες, βιοϋλικά, ρομποτική, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και αισθητήρες. Εντούτοις, τα συμβατικά ελαστομερή δεν εμφανίζουν ικανότητα αυτοϊασης λόγω των μη αναστρέψιμων ομοιοπολικών τους δικτύων. Το γεγονός αυτό δεν περιορίζει μόνο τη μακροπρόθεσμη ανθεκτικότητα και την αξιοπιστία των ελαστομερών, αλλά προκαλεί σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση λόγω των μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων που παράγονται από αυτά τα μη ανακυκλώσιμα προϊόντα. Ως εκ τούτου, απαιτείται επείγοντως η ανάπτυξη ελαστομερούς το οποίο θα έχει τη δυνατότητα αυτοϊασης αλλά ταυτόχρονα θα μπορεί και να ανακυκλωθεί. Οι δυναμικοί δεσμοί, διερευνώνται εκτενώς για την κατασκευή υλικών αυτοϊασης και ταξινομούνται συνήθως σε δύο κατηγορίες. Η μία κατηγορία αναφέρεται σε δυναμικούς ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως διασταυρώσεις Diels-Alder (D-A), δισουλφιδικούς δεσμούς και δεσμούς ουρίας. Η άλλη περιλαμβάνει υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις, συμπεριλαμβανομένου των δεσμών υδρογόνου, του συντονισμού μετάλλου-συμπλόκου και των ιοντικών αλληλεπιδράσεων [19].

Σε γενικότερες γραμμές η αυτοϊαση των ελαστομερών βασίζεται τόσο σε ομοιοπολικούς δεσμούς όσο και σε υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις. Ύστερα από άσκηση μίας οποιασδήποτε διατμητικής τάσης πρώτα φαίνεται να καταρρέουν οι υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις ενώ οι ομοιοπολικοί δεσμοί διατηρούν την δομή των υλικών. Πρόσφατα, σχεδιάστηκε ένα τυχαία διακλαδισμένο πολυμερές, το οποίο έχει τη δυνατότητα να περιλαμβάνει και αναστρέψιμους δεσμούς υδρογόνου και μόνιμους ομοιοπολικούς σταυροδεσμούς. Το ελαστομερές αυτό παρουσιάζει υψηλές μηχανικές ιδιότητες συγκρίσιμες με τα φυσικά ελαστικά. Ωστόσο, εξαιτίας της ύπαρξης μη αναστρέψιμων ομοιοπολικών δεσμών που δεν συνεισφέρουν στην αντιμετώπιση της θεραπείας, η αυτοϊαση είναι χαμηλή. Σε αντίθεση με τους μη αναστρέψιμους ομοιοπολικούς δεσμούς, οι αναστρέψιμοι ομοιοπολικοί δεσμοί

εμφανίζουν υψηλή ικανότητα αυτοϊασης και ταυτόχρονα καλές μηχανικές ιδιότητες. Η αποτελεσματικότητα αυτοϊασης τέτοιων πολυμερών ενδέχεται να φτάσει σε ποσοστό μέχρι και 75%. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται αναφορά ότι έχει σχεδιαστεί ένα ενιαίο δίκτυο αυτοϊασης με δυνατότητα αυτοϊασης έως και 80%, το οποίο αποτελείται από 2-ουρεΐδο-4 [1H] -πυριμιδινόνη (UPy) και θερμοευαίσθητα παράγωγα φουραν-μαλεΐμιδίου D-A, τα οποία είναι άκρως δυναμικά συζευγμένα με δεσμούς υδρογόνου. Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά στην εξερεύνηση αυτών των διπλά αναστρέψιμων συνδεδεμένων ελαστομερών, η αντοχή εφελκυσμού τους γενικά δεν υπερβαίνει τα 3 MPa και η σκληρότητα δεν υπερβαίνει τα 15kJ / m³. Ένας σημαντικός λόγος για το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι ότι τα ελαστομερή αυτά σχηματίζονται από δεσμούς υδρογόνου των οποίων η ενέργεια δεσμού είναι συνήθως πολύ χαμηλή. Τέτοιοι δεσμοί όχι και τόσο ισχυροί δεν μπορούν να προφέρουν υψηλή ανάκτηση των ιδιοτήτων, περιορίζοντας έτσι τις μηχανικές ιδιότητες των ελαστομερών. Σε αντίθεση με τους δεσμούς υδρογόνου, οι ιοντικοί δεσμοί έχουν υψηλότερη ενέργεια δεσμού. Επιπλέον, οι ιοντικοί δεσμοί έχουν υψηλή τάση να διαχωρίζονται σε ιοντικές ομάδες ή συμπλέγματα, των οποίων η συσσωρευμένη ενέργεια είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη ενός μοναδικού ιοντικού δεσμού.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη ενός ισχυρού και ταυτόχρονα σκληρού ελαστομερούς αυτοϊασης με συνδιασμό ιοντικών δεσμών και δεσμών Diels-Alder (DA). Οι ιοντικοί δεσμοί παράλληλα δίνουν τη δυνατότητα στο ελαστομερές αυτό να εμφανίζει ικανότητα αυτοϊασης ακόμα και σε θερμοκρασίες δωματίου. Οι διασταυρώσεις D-A προσδίδουν ελαστικότητα, διατηρούν το σχήμα του υλικού και συμβάλλουν στην υψηλή αποτελεσματικότητα αυτοϊασης σε αυξημένη θερμοκρασία. Ως αποτέλεσμα, το ελαστομερές παρουσιάζει υψηλές μηχανικές ιδιότητες (13 MPa σε δύναμη, 480% σε ελαστικότητα), ελαστικότητα και απόδοση στη διαδικασία αυτοϊασης μέχρι και 80% [1].

Κεφάλαιο 2^ο: Τεχνικές μικροεγκλεισμού για Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

Σύμφωνα με τις προαναφερθείσες προσεγγίσεις αυτοϊασης αυτή η οποία ανακηρύχθηκε ως επικρατέστερη για περαιτέρω μελέτη είναι η μέθοδος του μικροεγκλεισμού λόγω του ότι βρίσκει εφαρμογή σε μεγάλο εύρος συστημάτων. Στη συνέχεια αναλύονται οι τεχνικές μικροεγκλεισμού αλλά και το σύστημα το οποίο επιλέχθηκε για την πειραματική διαδικασία που ακολουθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

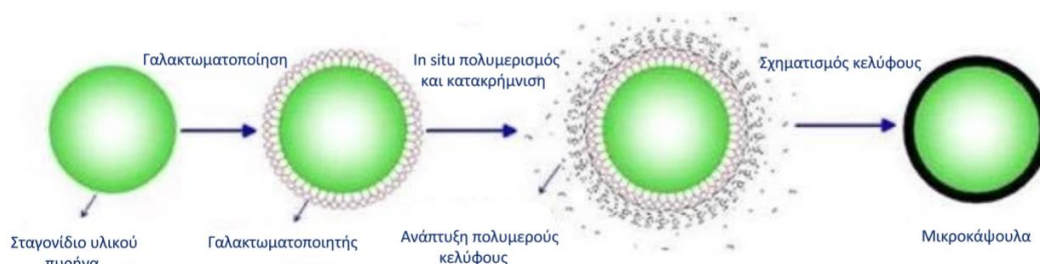
Για την επιλογή της κατάλληλης τεχνικής μικροεγκλεισμού λαμβάνονται υπόψη οι βασικές ιδιότητες του υλικού του πυρήνα, το επιθυμητό μέγεθος καψουλών, η διαπερατότητα του τοιχώματος του κελύφους, η αντοχή των καψουλών κατά την διασπορά τους στην πολυμερική μήτρα, η αποτελεσματικότητα του εγκλεισμού, η διαφορά σκληρότητας και η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση των μικροκάψουλών και του πολυμερούς της μήτρας. Ακολουθούν οι βασικότερες τεχνικές μικροεγκλεισμού [4].

2.1 Επί τόπου πολυμερισμός (In situ polymerization)

Τη δεκαετία του 1980 χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ο επί τόπου πολυμερισμός ως μέθοδος εγκλεισμού, ενώ τη δεκαετία του 1990 άρχισε να εφαρμόζεται στην βιομηχανία. Κάποια από τα πολλά πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι το ελεγχόμενο μέγεθος των μικροκαψουλών, το πάχος του κελύφους, η απλότητα της διαδικασίας, το χαμηλό κόστος και η ευκολία εκβιομηχάνισης. Ωστόσο, σε σχέση με τις άλλες μεθόδους εγκλεισμού απαιτείται σχετικά μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης.

Κατά τη διάρκεια του επί τόπου πολυμερισμού, αρχικά διασπείρεται η προς εγκλεισμό ουσία. Ακολούθως, παράγεται γαλάκτωμα ελαίου-νερού με χρήση επιφανειοδραστικών ενώσεων, κάτω από έντονη ανάδευση ή με χρήση υπερήχων σε ένα διφασικό μείγμα. Τα μονομερή των πολυμερών που χρησιμοποιούνται για

την κατασκευή του κελύφους της κάψουλας διαλύονται είτε στην διασπαρμένη είτε στην συνεχή φάση. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ο πολυμερισμός και το πολυμέρες που παράγεται είναι αδιάλυτο στο γαλακτώμα. Γι' αυτό το λόγο ο πολυμερισμός πραγματοποιείται στην επιφάνεια των σταγονιδίων της προς εγκλεισμό ουσίας. Έτσι, υπάρχει και η δυνατότητα το προκύπτον πολυμέρες να συσσωρευτεί στην επιφάνεια των σταγονιδίων, παράγοντας έτσι τις μικροκάψουλες με την επιθυμητή ουσία ως υλικό πυρήνα.

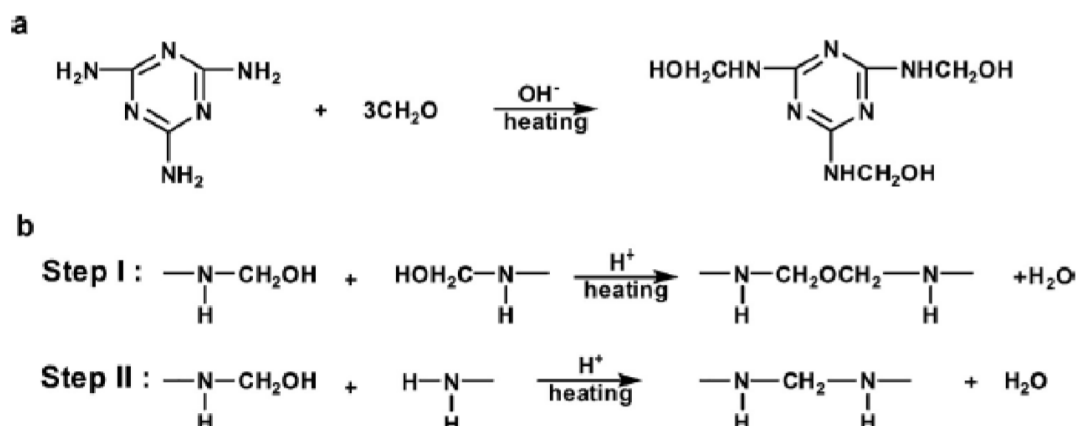


Εικόνα 16. Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού μικροκαψουλών με in situ πολυμερισμό [4]

Οι περισσότερες κάψουλες που χρησιμοποιούνται ως φορείς επουλωτικών υλικών για συστήματα αυτοϊασης παρασκευάζονται με επί τόπου πολυμερισμό σε ένα σύστημα γαλακτώματος ελαίου-νερού. Η πρώτη μικροκάψουλα που παρήχθη για χρήση σε σύστημα αυτοϊασης ήταν με κέλυφος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF). Οι PUF μικροκάψουλες τείνουν να είναι σφαιρικές και η μέση διάμετρος που συναντάται στη βιβλιογραφία κυμαίνεται από 10 έως 1000 μm , ενώ το πάχος του κελύφους από 160 nm έως 220 nm.

Παρόλο που το πολυμέρες ουρίας-φορμαλδεΐδης χρησιμοποιείται συχνά, δεν έχει ικανοποιητικές ιδιότητες στεγανοποίησης και παράλληλα παρουσιάζει υψηλή ευθραυστότητα. Γι' αυτό το λόγο έχει μελετηθεί η αντικατάσταση της ουρίας με μελαμίνη, κατασκευάζοντας κάψουλες πολυ(μελαμίνης-φορμαλδεΐδης) (PMF), με υλικό πυρήνα διγλυκιδυλ-τετραϋδροοφθαλικό (DTP) και πολυθειόλη. Τα σύνθετα υλικά εποξειδικής μήτρας, στα οποία εισάγονται μικροκάψουλες, παρουσιάζουν δυνατότητα αυτοϊασης και μετά από έκθεση στους 250°C για 24 ώρες. Επίσης

συναντάται η ανάπτυξη PMF μικροκάψουλων με υλικό πυρήνα στυρένιο οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε συστήματα αυτοϊασης θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών.



Εικόνα 17. Αντιδράσεις για το σχηματισμό κελύφους μελαμίνης-φορμαλδεΐδης (MF). Σχηματισμός (α) προ συμπύκνωσης MF και (b) PMF [4]

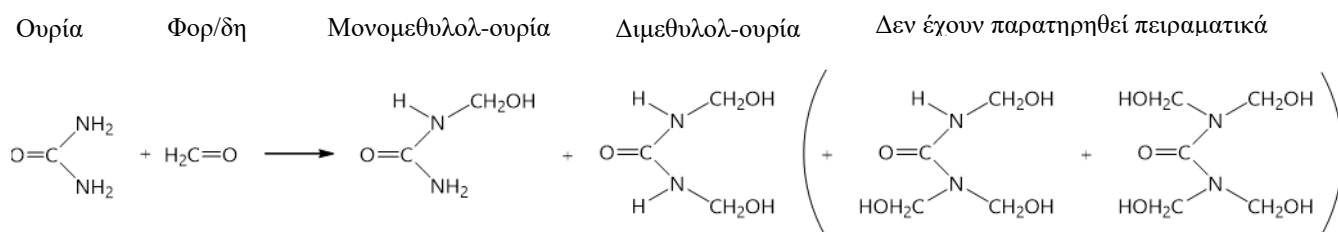
Η διαδικασία παραγωγής μικροκαψουλών PMF έχει υψηλότερο κόστος από την παραγωγή PUF, για αυτό παράγονται και μικροκάψουλες πολυ(μελαμίνης-ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PMUF). Η σύνθεση των μικροκαψουλών PMUF είναι πιο απλή σε σχέση με τις μικροκάψουλες με κέλυφος PUF. Ένα κοινό χαρακτηριστικό των τοιχωμάτων PUF, PMF και PMUF είναι ότι η φορμαλδεΐδη θα απομακρυνθεί μερικώς πάνω από τους 200°C. Ενώ, για τη χρήση μικροκαψουλών σε εφαρμογές που απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, εισήχθησαν και άλλα υλικά τοιχώματος. Έτσι, σημειώνεται η παραγωγή μικροκαψουλών πολύ-φαινυλεν-οξειδίου (PPO) με υλικό πυρήνα εποξειδική ρητίνη διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης A (DGEBA) [4].

2.1.1 Σύστημα ουρίας-φορμαλδεΐδης

2.1.1.1 Χημικές αντιδράσεις μεταξύ των αντιδρώντων συστατικών ουρίας-φορμαλδεΐδης

Οι κύριες αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή μικροκαψουλών κελύφους πολύ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) στις οποίες εγκλείεται οι ρητίνη είναι οι εξής:

➤ Αντίδραση προσθήκης μεταξύ ουρίας και φορμαλδεΐδης



Εικόνα 18. Αντίδραση προσθήκης μεταξύ ουρίας και φορμαλδεΐδης

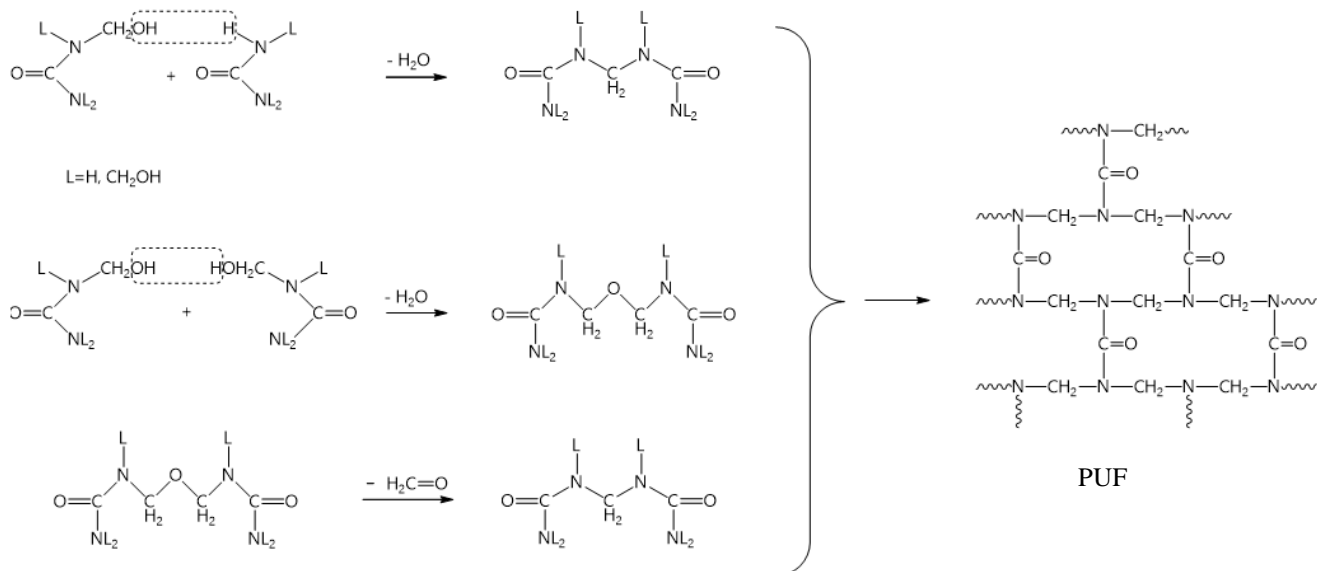
Μέσω της παραπάνω αντίδρασης γίνεται εμφανές ότι αντιδρά η ουρία με την φορμαλδεΐδη και παράγεται κατά κύριο λόγο μονομεθυλολ-ουρία και διμεθυλολ-ουρία ενώ δευτερευόντως παράγονται κάποια μόρια τριμεθυλολ-ουρίας και τετραμεθυλολ-ουρίας τα οποία όμως δεν έχουν παρατηρηθεί πειραματικά.

Ο ρυθμός παραγωγής των παραπάνω ενώσεων έχει τη δυνατότητα να εξεταστεί και σε ουδέτερο και σε βασικό αλλά και σε όξινο pH. Η επιλογή του όξινου pH στη πειραματική διαδικασία που θα ακολουθήσει προτιμάται εξαιτίας του γεγονότος ότι πρωτονιώνεται η φορμαλδεΐδη με αποτέλεσμα να γίνεται περισσότερο ηλεκτρονιόφιλη και επειδή δημιουργεί πιο τραχείς επιφάνειες στην εξωτερική πλευρά του κελύφους των μικροκαψουλών. Η αντίδραση ακολουθεί κινητική δευτέρας τάξης στα πρώτα στάδια. Επίσης, η ενέργεια ενεργοποίησης σε μη ουδέτερο pH αυξάνεται και για παράδειγμα αν το pH γίνει 3,5 η ενέργεια παίρνει την τιμή 10,5 kcal/mole. Παράλληλα, η παραπάνω αντίδραση προωθείται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας σε συνδιασμό με τη μείωση του pH μπορεί να οδηγήσει μέχρι και σε τετραπλασιασμό της σταθεράς της αντίδρασης.

Τέλος, αν η φορμαλδεΐδη βρίσκεται σε περίσσεια τότε ευνοείται η διμεθυλολ-ουρία σε σχέση με την μονομεθυλολ-ουρία διότι τα μόρια της τελευταίας αντιδρούν

περαιτέρω με την φορμαλδεΐδη με αποτέλεσμα να δίνουν περισσότερα μόρια διμεθυλολ-ουρίας.

➤ Αντίδραση συμπύκνωσης



Εικόνα 19. Αντίδραση συμπύκνωσης προς σχηματισμό PUF

Στην παραπάνω αντίδραση είναι δυνατόν να αντιδράσει οποιοδήποτε προϊόν που προκύπτει από την αντίδραση προσθήκης. Πιο συγκεκριμένα, στην πρώτη πιθανή αντίδραση συμπύκνωσης αντιδρά το υδροξύλιο (OH) του άκρου της μίας ένωσης με το υδρογόνο (H) του άκρου μίας άλλης ένωσης προς σχηματισμό μεθυλενίου μέσω αποβολής ενός μορίου νερού. Στην δεύτερη πιθανή αντίδραση συμπύκνωσης αντιδρούν τα υδροξύλια των άκρων δύο διαφορετικών μορίων μεταξύ τους με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός αιθερικού δεσμού και πάλι με αποβολή ενός μορίου νερού. Στην τρίτη περίπτωση αντίδρασης συμπύκνωσης έχουμε την περαιτέρω αντίδραση του προϊόντος, της δεύτερης αντίδρασης συμπύκνωσης, το μέσω αποβολής ενός μορίου φορμαλδεΐδης γίνεται ταυτόσημο με το προϊόν της πρώτης αντίδρασης συμπύκνωσης. Τέλος, με παρόμοιο τρόπο και μέσω των ίδιων αντιδράσεων μεταξύ υδροξυλίων και υδρογόνων των προϊόντων συμπύκνωσης παράγεται το τρισδιάστατο πλέγμα πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης).

Τόσο η αντίδραση προσθήκης όσο και η αντίδραση συμπύκνωσης είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν σε όξινο και βασικό περιβάλλον. Ο ρυθμός της αντίδρασης προσθήκης είναι το ίδιο υψηλός τόσο σε βασικό όσο και σε όξινο περιβάλλον. Ωστόσο, ο ρυθμός της αντίδρασης συμπύκνωσης είναι πολύ υψηλότερος σε όξινο περιβάλλον. Αυτός είναι ένας περαιτέρω λόγος για την επιλογή του όξινου περιβάλλοντος. Καθώς το μόριο της ουρίας έχει τέσσερα άτομα υδρογόνου στις αμινομάδες, είναι πιο πιθανό να παραχθεί ένα διακλαδωμένο πολυμερές κατά την αντίδραση συμπύκνωσης. Η μορφολογία αυτή του πολυμερούς που παράγεται είναι απαραίτητη για το σχηματισμό ενός κελύφους μικροκάψουλας με υψηλή αντοχή και έτσι οι μικροκάψουλες δεν θα είναι εύκολο να διαρρηχθούν κατά την επεξεργασία που θα ακολουθήσει στις διάφορες εφαρμογές τους [20].

2.1.1.2 Μηχανισμός σχηματισμού μικροκαψουλών

Οι αμινο-ρητίνες διαθέτουν ένα συνδυασμό ιδιοτήτων που κατατάσσει αυτά τα υλικά ως εξαιρετικά κατάλληλα για την παραγωγή μικροκαψουλών. Οι μικροκάψουλες αυτές περιέχουν ως υλικά πυρήνα εγκλεισμένες μη υδατοδιαλυτές ενώσεις (στέρεες ή υγρές).

Εκτός από την δυνατότητα που έχουν οι αμινο-ρητίνες να αυτό-συμπυκνωθούν, έχουν την τάση και να συγκεντρώνονται στην διεπιφάνεια που δημιουργείται μεταξύ του υδατικού διαλύματος και της ελαιώδους φάσης (υλικό πυρήνα που βρίσκεται σε διάφορα). Έτσι η συγκέντρωση των ρητινών στην περιοχή αυτή είναι υψηλότερη σε σχέση με τον κύριο όγκο του διαλύματος. Κινητήρια δύναμη του φαινομένου της συγκέντρωσης της ρητίνης στην διεπιφάνεια είναι ο επιφανειοδραστικός χαρακτήρας αυτών των ρητινών. Μέσω υδρόφιλων / υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων των επιφανειοδραστικών μορίων (γαλακτωματοποιητή) η συγκέντρωση των δραστικών μορίων των ρητινών αυξάνεται. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης, η αντίδραση συμπύκνωσης της ρητίνης προχωρά στη διεπιφάνεια της διεσπαρμένης ουσίας πολύ πιο γρήγορα από

τον κύριο όγκο του διαλύματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τη δημιουργία δομών τύπου γέλης, οι οποίες μετά από σκλήρυνση μετατρέπονται σε κέλυφος για τη μικροκάψουλα.

Για να επιτευχθεί αυτό είναι απαραίτητο να ρυθμιστεί το pH μεταξύ 3 και 4,5. Οι ρητίνες συσσωρεύονται επιλεκτικά στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων και αντιδρούν δίνοντας διασταυρωμένα πολύ-συμπυκνώματα. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκριτικά μικρότερη διεπιφανειακή δραστικότητα των αμινο-ρητινών σε σχέση με τους κοινούς γαλακτωματοποιητές επιτρέπει το σχηματισμό μικροκαψουλών στο επιθυμητό εύρος μεγέθους [5].

2.1.1.3 Στάδια διεργασίας

Η μέθοδος μικροεγκλεισμού που χρησιμοποιείται είναι ο επί τόπου πολυμερισμός ουρίας-φορμαλδεΰδης σε όξινο περιβάλλον. Η διεργασία μπορεί να είναι ενός ή δύο σταδίων.

Η παραγωγή μικροκάψουλών πολύ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) επιτρέπει την αντίδραση ουρίας και φορμαλδεΰδης σε όξινο περιβάλλον χωρίς το σχηματισμό προ-συμπυκνώματος. Η μέθοδος αυτή μπορεί να ονομαστεί ενός σταδίου και πλεονεκτεί σε σχέση με αυτή των δύο σταδίων γιατί θεωρείται πιο απλή και είναι χρονικά πιο σύντομη. Κατά την διεργασία ενός σταδίου η χρήση γαλακτωματοποιητή παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για το σχηματισμό του τοιχώματος των καψουλών. Επίσης πραγματοποιούνται στο ίδιο στάδιο τόσο η αντίδραση προσθήκης όσο και η αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ ουρίας και φορμαλδεΰδης.

Στην περίπτωση της διεργασίας δύο σταδίων, πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο παράγεται ένα προ-συμπύκνωμα πολύ(ουρίας-φορμαλδεΰδης). Το ιξώδες αυξάνεται καθώς σχηματίζεται γραμμικό πολυμερές ουρίας-φορμαλδεΰδης. Το προϊόν αυτό είναι διαλυτό στο νερό. Το δεύτερο στάδιο αποτελεί ο σχηματισμός

των μικροκαψουλών. Το υλικό πυρήνα που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί διασπείρεται και δημιουργείται ένα γαλάκτωμα. Το προ-συμπύκνωμα ουρίας-φορμαλδεΐδης μετατρέπεται σε ένα δίκτυο μέσω σχηματισμού σταυροδεσμών δημιουργώντας το τοίχωμα των καψουλών που πλέον είναι αδιάλυτο στο νερό. Κατά τη δημιουργία του τρισδιάστατου πλέγματος επιτυγχάνεται ο εγκλεισμός του υλικού πυρήνα των καψουλών [6].

Συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα μελετηθεί μόνο η διεργασία ενός σταδίου.

2.1.1.4 Επίδραση χλωριούχου αμμωνίου, ρεσορκινόλης και γαλακτωματοποιητή

- Χλωριούχο αμμώνιο

Κατά την παραγωγή των μικροκαψουλών ένα βασικό αντιδρών είναι το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl). Το χλωριούχο αμμώνιο χρησιμοποιείται για τη σκλήρυνση του δικτύου πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) που αποτελεί το κέλυφος των μικροκαψουλών.

- Ρεσορκινόλη

Ένα ακόμη πολύ σημαντικό αντιδρών για να παραχθούν μικροκάψουλες είναι η ρεσορκινόλη ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$). Η ρεσορκινόλη με τη σειρά της ευνοεί το σχηματισμό διακλαδώσεων, συμμετέχει στην αντίδραση συμπύκνωσης της ουρίας και φορμαλδεΐδης και τέλος, χρησιμοποιείται ώστε να βελτιώσει την ανθεκτικότητα των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ ουρίας και φορμαλδεΐδης έναντι του νερού [7].

- Γαλακτωματοποιητής (EMA)

Ο γαλακτωματοποιητής είναι μία επιφανειοδραστική ένωση η οποία έχει πολύ σημαντικό ρόλο στην παραγωγή μικροκαψουλών. Με τη βοήθεια του, το

γαλάκτωμα σταθεροποιείται και παράλληλα προσελκύει τα μονομερή στην επιφάνεια των μικυλλίων της ρητίνης ώστε να δημιουργηθεί το διακλαδωμένο κέλυφος που απαιτείται.

Η μακρομοριακή ένωση του μηλεϊνικού ανυδρίτη του αιθυλενίου (EMA) εμφανίζει ισχυρότερη απορρόφηση και διασπορά στο σύστημα γαλακτώματος ελαίου-νερού από ότι οι ρητίνες που θα σχηματίσουν το κέλυφος της μικροκάψουλας. Όταν σχηματιστεί το γαλάκτωμα το υδρόφιλο άκρο του μορίου του EMA εκτείνει την καρβοξυλομάδα του προς την υδατική φάση και το υδρόφοβο άκρο του βρίσκεται διαλυμένο στην επιφάνεια του ελαιώδους σωματιδίου που πρόκειται να εγκλειστεί. Μία αλυσίδα μορίων EMA είναι πολύ μακριά και περιέχει πολλές καρβοξυλομάδες. Οι καρβοξυλομάδες λειτουργούν ως καταλύτης του πολυμερισμού ουρίας-φορμαλδεΐδης και έτσι δημιουργείται ένα πολυμερές UF. Έτσι σχηματίζεται μια "ακανθόχοιρη" μορφολογία στην επιφάνεια της μικροκάψουλας. Η μη λεία εξωτερική επιφάνεια των μικροκαψουλών επηρεάζει τα οπτικά χαρακτηριστικά τους [6].

Για να προσδιοριστεί η σχετική προσρόφηση της επιφανειοδραστικής ένωσης που επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί εφαρμόζεται η ευρέως γνωστή εξίσωση προσρόφησης του Gibbs. Η σχετική προσρόφηση εκφράζεται συναρτήσει της συγκέντρωσης (C) της επιφανειοδραστικής ένωσης στην υδατική φάση και της επιφανειακής τάσης (γ).

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} * \frac{d\gamma}{d\ln C}$$

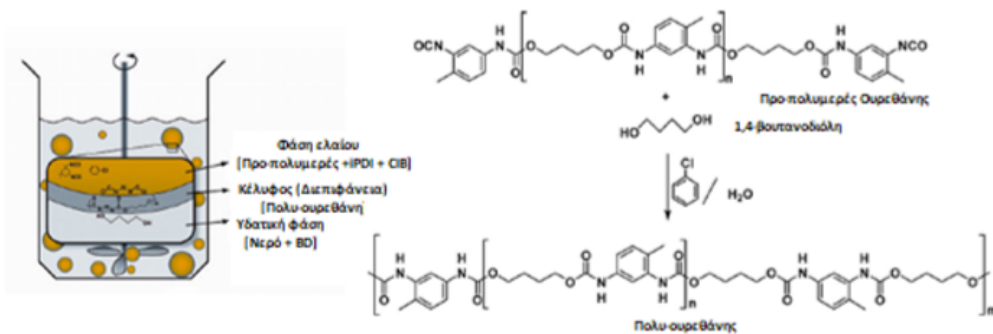
Όπου Γ είναι η σχετική απορρόφηση στην διεπιφάνεια υδατικής και οργανικής φάσης, R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων και T θερμοκρασία [8].

2.2 Διεπιφανειακός πολυμερισμός (Interfacial polymerization)

Ο διεπιφανειακός πολυμερισμός έχει κοινά στοιχεία με τον επί τόπου πολυμερισμό, με τη διαφορά ότι τα αντιδρώντα που συμμετέχουν στη σύνθεση του κελύφους βρίσκονται και στην διεσπαρμένη φάση και στη συνεχή. Το υλικό του πυρήνα πρώτα διασπείρεται σε μία συνεχή φάση, η οποία περιλαμβάνει ένα προ διαλυμένο πολυμερές του υλικού του κελύφους. Ακολούθως, προστίθεται ένα ακόμη μονομέρες του κελύφους, το οποίο είναι διαλυτό στην διεσπαρμένη φάση. Αμέσως πραγματοποιείται πολυμερισμός στην υδατο-οργανική διεπιφάνεια, παράγοντας μικροκάψουλες με υλικό πυρήνα τα σταγονίδια της διεσπαρμένης ένωσης. Το πολυμερικό κέλυφος σχηματίζεται με αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ αμινών και αλδεϋδών, χλωριδίων οξέων ή ισοκυανικών.

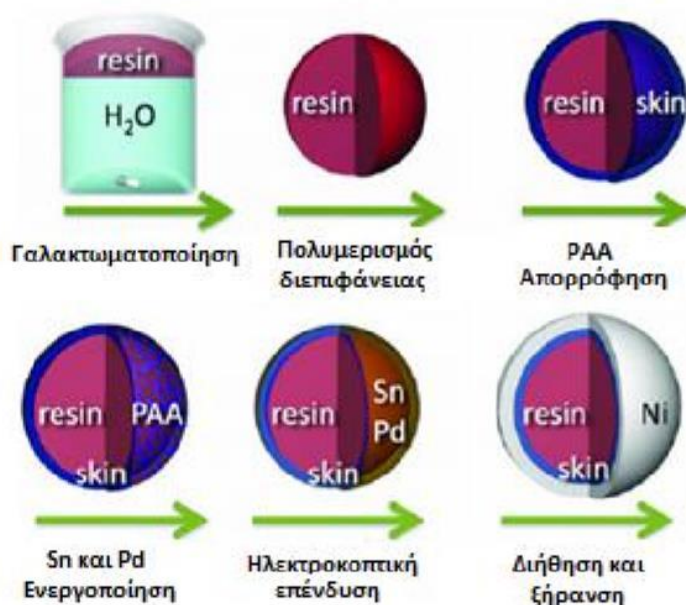
Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ο γρήγορος εγκλεισμός, η υψηλή απόδοση εγκλεισμού, οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης και οι ευέλικτες απαιτήσεις σχετικά με την καθαρότητα και την αναλογία των αντιδρώντων. Ένα μειονέκτημα είναι ότι οι μικροκάψουλες που προκύπτουν γενικά περιέχουν συγκεκριμένα μονομερή του κελύφους που δεν έχουν αντιδράσει, τα οποία μπορεί να αντιδράσουν με το υλικό του πυρήνα με πιθανότητα να πάψει να είναι δραστικό το υλικό αυτό.

Η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό προπολυμερούς PU, τολουενίου-2,4-δισοκυανικού (TDI) και 1,4-βουτανοδιόλης για τον εγκλεισμό 2-οκτυλο-κυανοακρυλικού (OCA). Κατά την αντίδραση, η ταχύτητα ανάδευσης κυμαίνεται από 350 έως 1100 rpm, και η μέση διάμετρος μικροκαψουλών από 75 έως 220 μm. Η ταχύτητα ανάδευσης είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους της κάψουλας και του πάχους του τοιχώματος. Ένα άλλο παράδειγμα χρήσης αυτού του συστήματος είναι η παραγωγή μικροκαουλών με υλικό πυρήνα ενεργή δισοκυανική ισοφορόνη (IPDI) , η οποία μπορεί να δράσει ως πιθανός καταλύτης και επολωτικός παράγοντας σε περιβάλλον με υγρασία [4].



Εικόνα 20. Αντίδραση για τον πολυμερισμό IPDI [4]

Καθώς το IPDI είναι ευαίσθητο στην υγρασία, αναπτύχθηκε μία μέθοδος για την παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα μικροκαψουλών νικελίου με IPDI. Η σύνθεσή τους περιελάμβανε στάδιο γαλακτωματοποίησης, διεπιφανειακό πολυμερισμό και τεχνικές ηλεκτροκοπτικής επένδυσης, σε υδατικό περιβάλλον.



Εικόνα 21. Σύνθεση μεταλλικών μικροκαψουλών φορτωμένες με υγρό [4]

Οι μεταλλικές μικροκάψουλες που προκύπτουν έχουν διάμετρο 50 μm και πάχος τοιχώματος μικρότερο των 2 μm. Εμφανίζουν πλεονεκτήματα όπως βελτιωμένες μηχανικές και προστατευτικές ιδιότητες ενάντια σε αέρια και το νερό [4].

2.3 Συλλογή γαλακτώματος (Pickering emulsion templating)

Ο εγκλεισμός μέσω συλλογής γαλακτώματος αποτελείται από δύο στάδια. Πρώτα προετοιμάζεται ένα γαλάκτωμα, όπως ένα σταθερό γαλάκτωμα στερεών σωματιδίων, και δεύτερον, ακινητοποιούνται τα κολλοειδή σωματίδια που έχουν προσροφηθεί στα σταγονίδια του υλικού του πυρήνα. Για τον σχηματισμό ενός σταθερού γαλακτώματος, τα κολλοειδή σωματίδια σχηματίζονται πρώτα στην διεπιφάνεια και ακολούθως ακινητοποιούνται με φυσική ή χημική διασύνδεση για την δημιουργία μίας σταθερής και συμπαγούς δομής κελύφους.

Το 1903 αναφέρθηκε πρώτη φορά η σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων με χρήση στερεών σωματιδίων, ενώ το 1996 παρουσιάστηκε ως μέθοδος εγκλεισμού. Αυτή η μέθοδος γενικά παράγει σταθερά γαλακτώματα, με χαμηλή τοξικότητα, αμελητέα ρύπανση και εύκολη προετοιμασία ενώ χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους. Η μέθοδος της συλλογής γαλακτώματος είναι μία καλή εναλλακτική για τον εγκλεισμό χημικών, τα οποία είναι δύσκολο να εγκλείστου με παραδοσιακά συστήματα [4].

2.4 Πολυμερισμός μικρογαλακτώματος (Mini-emulsion polymerization)

Τα μικρογαλακτώματα είναι μία ειδική κατηγορία γαλακτωμάτων, τα οποία σταθεροποιούνται από επιφανειοδραστικές ουσίες και υψηλής ενέργειας ομογενοποίηση. Τα μικρογαλακτώματα συνήθως αποδίδουν σταθερά και στενά κατανομημένα σταγονίδια, με μεγέθη που κυμαίνονται μεταξύ 50 έως 500 nm. Τα πολυμερή μπορούν να συντεθούν στην διεσπαρμένη φάση ενός συστήματος μικρογαλακτώματος, στη διεπιφάνεια των σταγονιδίων ή στη συνεχή φάση. Γι' αυτό το λόγο, τα σταγονίδια μικρογαλακτώματος μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα για το σχηματισμό του κελύφους μικρο/νανο καψουλών.

Η τεχνική του πολυμερισμού μικρογαλακτώματος αναφέρθηκε πρώτη φορά το 1973. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για εγκλεισμό ποικίλων υλικών, τόσο υδρόφοβων όσο και υδρόφιλων, αλλά και στερεών και υγρών. Είναι μια σημαντική τεχνική για την παραγωγή ενεργοποιημένων νανοκάψουλων, ειδικά για τον εγκλεισμό μικρών ποσοτήτων εκκινήτων ή καταλυτών ενός επολυτικού συστήματος. Ωστόσο, ο εγκλεισμός των επολυτικών παραγόντων με αυτήν την τεχνική δεν είναι κατάλληλος, καθώς οι παραγόμενες νανοκάψουλες δεν μπορούν να αποθηκεύσουν αρκετή ποσότητα επολυτικού υλικού για υψηλής απόδοσης αυτοϊαση [4].

2.5 Εξάτμιση διαλύτη / εκχύλιση διαλύτη (Solvent evaporation / solvent extraction)

Στον μικροεγκλεισμό με εξάτμιση διαλύτη, το πολυμερικό κέλυφος διαλύεται σε έναν μη αναμειξιμο με το νερό πηκτικό οργανικό διαλύτη, όπως το διχλωρομεθάνιο και το χλωροφόρμιο, ενώ το υλικό του πυρήνα επίσης διαλύεται ή διασπείρεται. Το προκύπτον διάλυμα προστίθεται σε ένα υδατικό διάλυμα, το οποίο περιέχει έναν κατάλληλο σταθεροποιητή, όπως πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) ή πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP), προς σχηματισμό μικρών πολυμερικών σταγονιδίων. Με την πάροδο του χρόνου, και καθώς η ανάδευση συνεχίζεται παράγονται οι μικροκάψουλες. Ο σχηματισμός αυτός επιτυγχάνεται με την εξάτμιση του διαλύτη από τα σταγονίδια σε υψηλές θερμοκρασίες ή χαμηλές πιέσεις.

Στον μικροεγκλεισμό με εκχύλιση διαλύτη, το διάλυμα ή αιώρημα πολυμερούς που περιέχει τον επολυτικό παράγοντα μεταβιβάζεται σε ένα τρίτο υγρό, υπό ανάδευση. Ο διαλύτης εκχειλίζεται από το τρίτο υγρό και σχηματίζονται οι μικροκάψουλες.

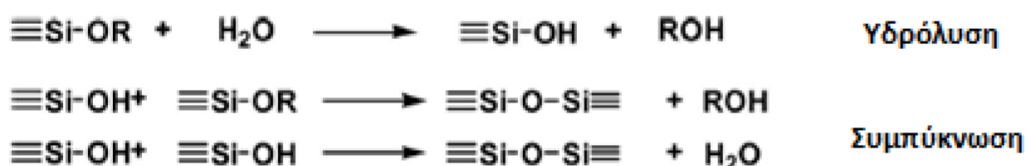
Και οι δύο τεχνικές εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως είναι η απλότητα της αρχής, η ευκολία λειτουργίας και οι ήπιες συνθήκες. Βρίσκουν εφαρμογή για μία ευρεία ποικιλία υλικών πυρήνα, ο απαιτούμενος εξοπλισμός δεν

είναι ακριβός και οι διεργασίες μπορούν εφαρμοστούν άνετα σε βιομηχανική κλίμακα. Παρόλα αυτά, επειδή το υλικό του κελύφους χρειάζεται να προδιαλυθεί σε οργανικό διαλύτη, υποδηλώνεται ότι οι μικροκάψουλες δεν θα είναι ανεκτικές στον επιλεγμένο οργανικό διαλύτη, περιορίζοντας έτσι την εφαρμογή τους [4].

2.6 Αντίδραση SOL-GEL

Η τεχνική sol-gel είναι πολύ σημαντική για την προετοιμασία ανόργανων μικρο/νανο καψουλών υπό σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και ήπιες συνθήκες. Σε αυτή τη μέθοδο σχηματίζεται ένα δίκτυο οξειδίων μέσω της πολυσυμπύκνωσης ενός μοριακού πρόδρομου σε ένα υγρό. Στη διαδικασία sol, το πρόδρομο ανόργανο υλικό κελύφους πρώτα διαλύεται στο νερό προς σχηματισμό διαλύματος χαμηλού ιξώδους, έτσι ώστε το αντιδρόν κέλυφος να αναμειχθεί καλά σε μοριακό επίπεδο πριν την πηκτωματοποίηση και το κέλυφος να μπορεί να τροποποιηθεί από άλλα στοιχεία ή λειτουργικές ομάδες. Ωστόσο, η διαδικασία sol-gel είναι σχετικά χρονοβόρα και ίσως σχηματιστούν μικροπόροι ή μικρορωγμές στο κέλυφος της κάψουλας μετά την ξήρανση, εάν η τελευταία διαδικασία δεν είναι καλά ελεγχόμενη.

Όσον αφορά τα υλικά με δυνατότητα αυτοϊασης, η sol-gel μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί πρωταρχικά για την προετοιμασία υλικών με βάση το πυρίτιο. Γενικά, οι sol-gel διαδικασίες με βάση το πυρίτιο περιλαμβάνουν την υδρόλυση και τη συμπύκνωση ενός ορθοπυριτικού όπως τετρα-εθυλ-ορθοπυριτικού (TEOS). [4]



Εικόνα 22. Αρχή sol-gel διαδικασιών με βάση το πυρίτιο [4]

2.7 Διάφορες τεχνικές

Ορισμένοι επολωτικοί παράγοντες (συμπεριλαμβανομένων των καταλυτών) είναι δύσκολο να εγκλειστούν μέσω συμβατικών τεχνικών, για παράδειγμα λόγω της έντονης δραστικότητάς τους ή της διαλυτότητάς τους στο νερό. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκαν διάφορες μέθοδοι. Οι πιο κοινές από αυτές αφορούν την ενσωμάτωση χημικών είτε μέσα σε κατάλληλους περιέκτες, όπως σε άδειες μικροκάψουλες μέσω διήθησης, είτε σε πορώδεις φορείς μέσω απορρόφησης. Τέλος, πολλές φορές συνδυάζονται τεχνικές για τον εγκλεισμό επολωτικών παραγόντων με βάση τις προδιαγραφές του επολωτικού υλικού [4].

Κεφάλαιο 3^ο: Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά πραγματοποιείται περιγραφή των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν, της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε και των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν. Τέλος, περιγράφεται η λειτουργία των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν για την διεκπαιρέωση του χαρακτηρισμού των δειγμάτων. Στόχος λοιπόν όλων των εφαρμογών που ακολουθούν είναι να παρασκευαστούν μικροκάψουλες με τα εξής χαρακτηριστικά:

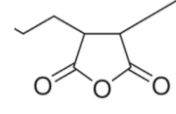
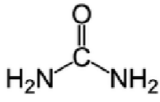
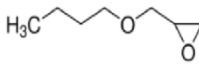
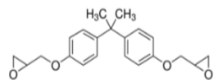
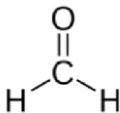
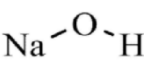
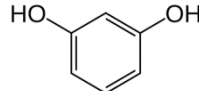
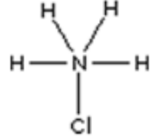
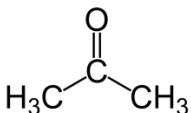
- Μέγεθος μικροκαψουλών κάτω από 50μm
- Υψηλό ποσοστό απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης στις μικροκάψουλες (encapsulation efficiency)
- Όσο το δυνατό καθαρότερες κάψουλες ώστε να είναι ευκολότερη η ενσωμάτωσή τους στις εφαρμογές για τις οποίες πρόκειται να χρησιμοποιηθούν

3.1 Παραγωγή μικροκαψουλών ουρίας-φορμαλδεΰδης

3.1.1 Πρώτες ύλες

Για τη διεξαγωγή της μελέτης παραγωγής μικροκαψουλών ουρίας-φορμαλδεΰδης χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια τα οποία παρουσιάζονται ακολούθως στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χημικά αντιδραστήρια που συμμετέχουν στην παραγωγή μικροκαψουλών

Αντιδραστήριο	Προμηθευτής	Χημική δομή
Μηλεϊνικός ανυδρίτης του αιθυλενίου (EMA)	Alrich Chemistry	
Ουρία (UREA)	Penta	
1-Βουτυλο Διγλυκιδιλαιθέρας (BGE)	Alrich Chemistry	
Εποξειδική ρητίνη Διγλυκιδυλαιθέρα Δισφαινόλης Α (DGEBA)	Sigma Life Science	
Φορμαλδεΰδη	Penta	
Καυστικό νάτριο	Sigma Life Science	
Ρεσορκινόλη	Alfa Aerar	
Χλωριούχο αμμώνιο	Merck's Reagenzien	
Ακετόνη	Techno Bio Chem	

3.1.2 Συσκευές

Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στις συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για το στήσιμο της πειραματικής διάταξης αλλά και στις συσκευές που υποστήριξαν το χαρακτηρισμό και την απομόνωση των μικροκαψουλών.

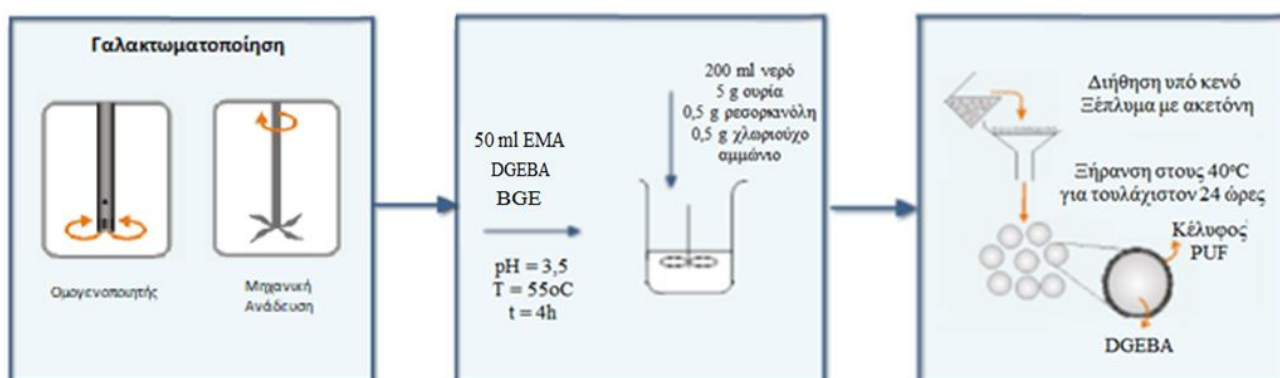
Πίνακας 2. Συσκευές πειραματικής διαδικασίας

Όργανο/Συσκευή	Κατασκευαστής	Μοντέλο
Ζυγός ακριβείας	Mettler Toledo	New lassic MFMS105DU
Ομογενοποιητής	Kinematica	Polytron PT2100
Μηχανικός ανάδευτ ρας	Ika-Werke	Euro –ST P CV
Θερμαντήρας	Val electronic	Horst GmbH D-64653 Lorsch
Πεχάμετρο	Hanna Instruments	IKA TER-2 Temperierbad
Διηθητικό χαρτί	Macherey-Nagel	MN 640w (110 mm)

3.1.3 Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά προστίθονται στον αντιδραστήρα 50 ml του γαλακτωματοποιητή EMA 2,5% wt και 200 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, είτε πραγματοποιείται ανάδευση του διαλύματος με χρήση ομογενοποιητή (10000 rpm) για 5 λεπτά και ύστερα αφήνεται το διάλυμα για 30 λεπτά υπό μηχανική ανάδευση (1000rpm), είτε

εφαρμόζεται εξ αρχής η μηχανική ανάδευσης χωρίς τη χρήση ομογενοποιητή. Η χρήση τους έγκειται στο γεγονός ότι απαιτείται η πλήρη διασπορά του γαλακτοματοποιητή στο διάλυμα. Έπειτα από αυτό το χρονικό διάστημα, προστίθενται 5 g ουρίας, 0,5 g ρεσορκινόλης και 0,5 g χλωριούχου αμμωνίου. Στην πορεία, παρασκευάζεται διάλυμα μεταξύ της ρητίνης DGEBA και του διαλύτη της BGE στο οποίο ο διαλύτης βρίσκεται σε αναλογία 30%. το διάλυμα αυτό προστίθεται στάγδην στον αντιδραστήρα ο οποίος βρίσκεται σε συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια ρυθμίζεται το pH του μείγματος στην τιμή 3,5 με την προσθήκη ποσότητας καυστικού νατρίου (NaOH). Τέλος γίνεται προσθήκη διαλύματος φορμαλδεύδης 37% σε αναλογία mol 1:1,9 ως προς την ουρία. Το γαλάκτωμα θερμαίνεται στους 55°C και αφήνεται να αντιδράσει υπό συνεχή μηχανική ανάδευση στα 1000 rpm για χρονικό διάστημα 4 ωρών. Μετά το πέρας της αντίδρασης το γαλάκτωμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και οδηγείται για διήθηση υπό κενό. Κατά τη διήθηση πραγματοποιείται έκπλυση των μικροκαψουλών με ακετόνη για την απομάκρυνση εποξειδικής ρητίνης η οποία δεν έχει εγκλειστεί και διασχεραίνει την διήθηση αλλά και με απιονισμένο νερό. Τέλος, οι μικροκάψουλες που διηθήθηκαν αφήνονται σε φούρνο θερμοκρασίας 40°C για 1-2 ημέρες ώστε να ξηραθούν μέσω της αποβολής της ποσότητας ακετόνης αλλά και απιονισμένου νερού που περιέχουν.



Εικόνα 23. Γενικό σχήμα πειραματικής διαδικασίας



Εικόνα 24. Ρεαλιστική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας

Στη συνέχεια στους Πίνακες 3 και 4 παρουσιάζονται οι συνθήκες που επικράτησαν σε κάθε ένα πείραμα ξεχωριστά ακολουθώντας την παραπάνω πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 3. Συνθήκες πειραμάτων (1)

Συνθήκες	MC1	MC2	MC3
Υδατ.	50	50	50
Διάλ. EMA 2.5% wt (ml)			
Διαλύτης ρητίνης BGE (ml)	6	4,2	2
Ρητίνη DGEBA (ml)	20	14	7
Είδος ανάδευσης	Μηχανική μόνο	Μηχανική μόνο	Μηχανική μόνο

Διαλύτης ρητίνης BGE (g)	5,50	3,85	8,12
Ρητίνη DGEBA (g)	23,20	16,24	8,12
Λόγος πυρήνα/κελύφους	3	2	1
Ρύθμιση pH	3,5	3,5	3,5

Πίνακας 4. Συνθήκες πειραμάτων (2)

Συνθήκες	MC4	MC5	MC6	MC7
Υδατ. Διάλ. EMA 2.5% wt (ml)	50	50	50	75
BGE (ml)	4,2	5,1	4,2	4,2
DGEBA (ml)	14	17,2	14	14
Είδος ανάδευσης	Μηχανική μόνο	Μηχανική μόνο	Ομογενοποιητής + Μηχανική	Μηχανική μόνο
DGEBA (g)	16,24	19,95	16,24	16,24
BGE (g)	3,85	4,68	3,85	3,85
Λόγος πυρήνα/κελύφους	2	2,5	2	2
Ρύθμιση pH	2,7	2,7	2,7	2,7

3.2 Μέθοδοι επεξεργασίας και χαρακτηρισμού

Στην ενότητα αυτή αναλύονται οι βασικές μέθοδοι επεξεργασίας και χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της παραγωγής των μικροκαψουλών. Αναλυτικά περιγράφονται οι εξής μέθοδοι:

- Οπτικό μικροσκόπιο (Optical microscope - OP)
- Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων σκέδαση δέσμης Laser (Laser diffraction Mastersizer micro)
- Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermal gravimetric analysis – TGA)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer – FTIR)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy – SEM)

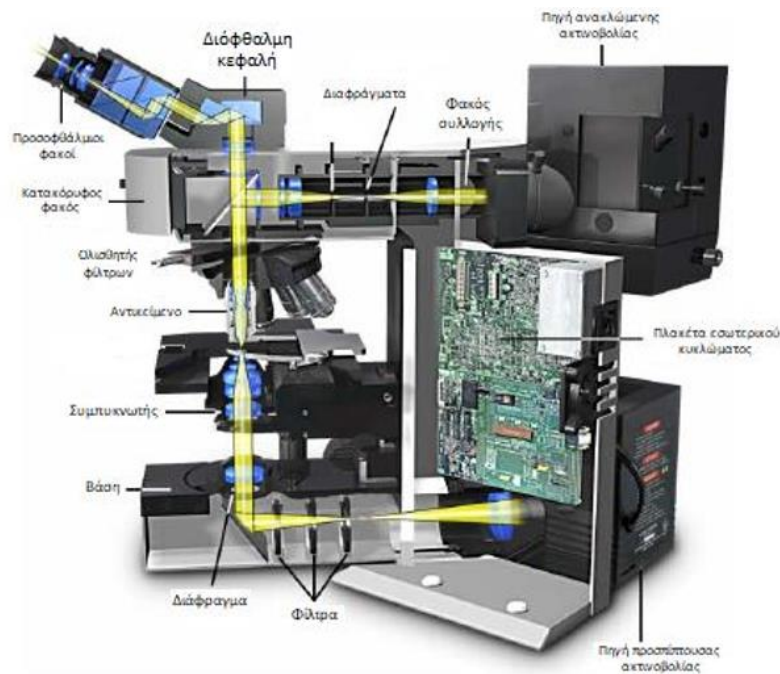
Τέλος, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (encapsulation efficiency) αλλά και η σταθερότητα των μικροκαψουλών σε συνάρτηση με το χρόνο αποθήκευσής τους (storage stability).

3.2.1 Οπτικό μικροσκόπιο (Optical microscope – OP)

Η χρήση του οπτικού μικροσκοπίου αποσκοπεί στην διερεύνηση της μορφολογίας αλλά και στην παρατήρηση μία πρώτης ένδειξης σχετικά με το μέσο μέγεθος των μικροκαψουλών.

Τα τελευταία χρόνια έχει παρουσιάσει μεγάλη ανάπτυξη η εφαρμογή της οπτικής μικροσκοπίας για διερευνήσεις σε μικρο και να νο-κλίμακα επίπεδο για ένα μεγάλο εύρος κλάδων. Η ταχεία ανάπτυξη νέων φθορίζουσών σημάτων έχει επιταχύνει την επέκταση της φθορίζουσας μικροσκοπίας σε εργαστηριακές εφαρμογές και στην έρευνα. Η πρόοδοι στην ψηφιακή απεικόνιση και στην ανάλυση έχουν δώσει τη δυνατότητα στα μικροσκόπια να λαμβάνουν ποσοτικές μετρήσεις γρήγορα και αποδοτικά από δείγματα που κυμαίνονται από φωτοευαίσθητες εγκλωβισμένες ενώσεις και συνθετικούς κεραμικούς υπεραγωγούς έως ζωντανά

κύτταρα στο φυσικό τους περιβάλλον. Η οπτική μικροσκοπία, με τη βοήθεια του ψηφιακού βίντεο, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την απεικόνιση πολύ λεπτών οπτικών τμημάτων γι'αυτό και πολλά συνεστιακά οπτικά συστήματα λειτουργούν τώρα τα περισσότερα ερευνητικά ιδρύματα.



Εικόνα 25. Εξαρτήματα οπτικού μικροσκοπίου [9]

Στο οπτικό μικροσκόπιο, όταν το φως από τη λάμπα του μικροσκοπίου διαπερνάει το συμπυκνωτή και έπειτα το δείγμα (δεδομένου ότι το δείγμα είναι φωτοαπορροφητικό), ένα μέρος του φωτός διέρχεται γύρω και μέσα από το δείγμα ανενόχλητα. Αυτό το φως ονομάζεται άμεσο φως ή μη αποκλίνον φως. Το φως του φόντου που διέρχεται γύρω από το δείγμα ονομάζεται και αυτό μη αποκλίνον φως.

Ένα μέρος του φωτός που διέρχεται μέσα από το δείγμα αποκλίνει όταν συναντά μέρη του δείγματος. Μέρος της ακτινοβολίας βρίσκεται εκτός φάσης με το άμεσο φως, το οποίο έχει διέλθει μέσα από το δείγμα χωρίς απόκλιση. Το φαινόμενο αυτό που έχει προκληθεί από το δείγμα, οδηγεί σε καταστροφικές παρεμβολές στο άμεσο φως όταν και οι δύο ακτινοβολίες φτάσουν στο ενδιάμεσο επίπεδο εικόνας, που βρίσκεται στο σταθερό διάφραγμα του προσοφθάλμιου φακού. Οι οφθαλμικοί φακοί μεγενθύνουν περαιτέρω την εικόνα, η οποία τελικά

προβάλλεται στον αμφιβληστροειδή, στο επίπεδο φιλμ μιας κάμερας, ή στην επιφάνεια ενός φωτοευαίσθητου τσιπ υπολογιστή.

Το φως που έχει περιθλαθεί από το δείγμα εστιάζεται σε διάφορα τοπικά επίπεδα στο ίδιο επίπεδο εικόνας, προκαλεί παρεμβολή και μειώνεται η ένταση που έχει με αποτέλεσμα περισσότερες ή λιγότερες σκοτεινές περιοχές. Αυτά τα σχέδια φωτός και σκοταδιού είναι αυτά που αντιλαμβανόμαστε ως εικόνα του δείγματος. Καθώς τα μάτια μας είναι ευαίσθητα στις διακυμάνσεις της φωτεινότητας, η εικόνα γίνεται μία λιγότερο ή περισσότερο πιστή αναπαράσταση του αρχικού δείγματος [9].

Πειραματική διαδικασία Optical Microscope

Στην κάτωθι ανάλυση το δείγμα παραλήφθηκε αμέσως μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας και πριν τη διαδικασία διήθησης, δίχως κάποια περαιτέρω επεξεργασία του μείγματος. Στη συνέχεια μία μικρή ποσότητα του δείγματος τοποθετήθηκε μεταξύ δύο υάλινων πλακών με τη βοήθεια πιπέτας και ακολούθησε ανάλυση μέσω του ογάνου Examet Union 82160 με κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P).



Εικόνα 26. Ρεαλιστική απεικόνιση οπτικού μικροσκοπίου

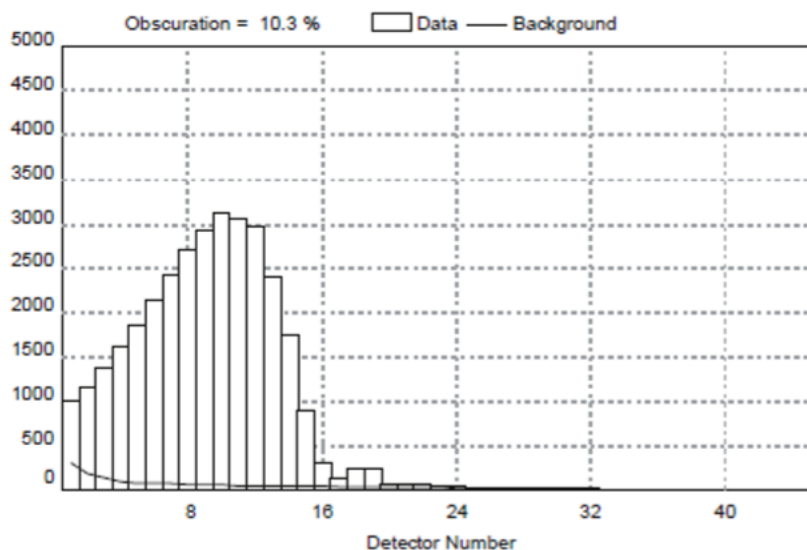
3.2.2 Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης Laser (Laser diffraction Mastersizer micro)

Η ανάλυση του μεγέθους των σωματιδίων με τη μέθοδο της σκέδασης δέσμης laser είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους των μικροκαψουλών.

Το όργανο Mastersizer χρησιμοποιεί την οπτική του μονάδα για να συλλέξει το μοτίβο διασκορπισμού από ένα πεδίο σωματιδίων, και έπειτα, προβλέπει το μέγεθος των σωματιδίων που δημιουργούν αυτό το μοτίβο. Για την πραγματοποίηση μίας μέτρησης ενός δείγματος στο όργανο Mastersizer ακολουθούνται δύο διακριτές διαδικασίες:

Πρώτα πραγματοποιείται η "μέτρηση" δηλαδή η λήψη του μοτίβου διασκορπισμού από το δείγμα με την οπτική μονάδα του οργάνου. Ο ανιχνευτής εντός της οπτικής μονάδας αποτελείται από πολλούς άλλους ανιχνευτές. Κάθε ένας

από αυτούς συλλέγει το διασκορπισμό του φωτός για ένα συγκεκριμένο εύρος γωνιών. Παρακάτω παρατίθεται ένα οπτικό μοτίβο διασκορπισμού του φωτός [10].



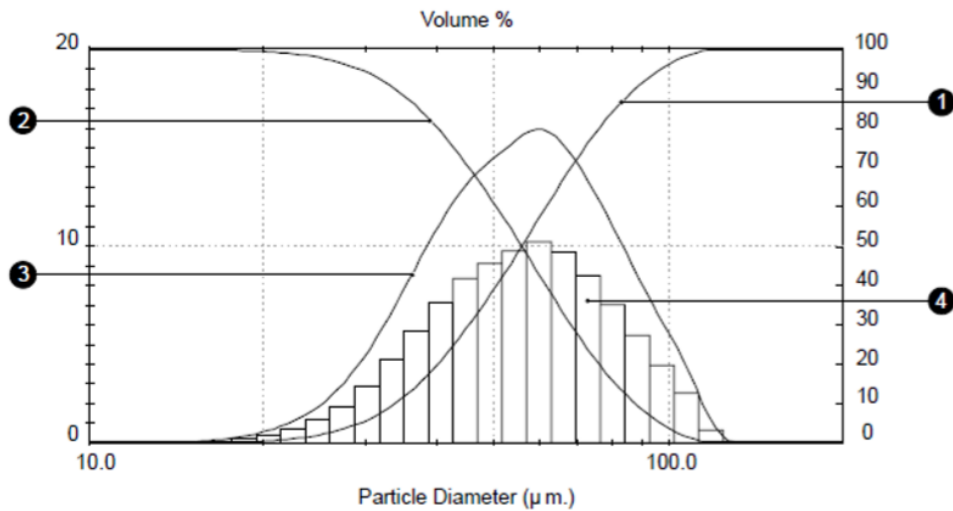
Σχήμα 1. Τυπικό μοτίβο διασκορπισμού φωτός [10]

Στο ιστόγραμμα παραπάνω , κάθε μία στήλη είναι αντιπροσωπευτική του διασκορπισμού του φωτός που προέρχεται από τα στοιχεία ενός εκ των ανιχνευτών.

Κάθε ανιχνευτής τραβάει μία "φωτογραφία" του μοτίβου. Σε αυτήν είναι ορατό το μοτίβο διασκορπισμού μόνο των σωματιδίων που διέρχονται από την ακτίνα εκείνη τη συγκεκριμένη στιγμή. Για αυτό το λόγο το όργανο τραβάει πολλές φωτογραφίες και δίνει το μέσο αποτέλεσμα. Για κάθε μέτρηση λαμβάνονται πάνω από 2000 φωτογραφίες, με χρονικό διάστημα μεταξύ των φωτογραφιών μόλις 2ms.

Σε δεύτερο στάδιο, τα αποτελέσματα της μέτρησης αναλύονται από το λογισμικό Malvern. Τα δεδομένα που προέρχονται από την μέτρηση αναλύονται πρώτα με την επιλογή μίας "απεικόνισης". Μία απεικόνιση είναι ένα προβλεπόμενο μοτίβο διασκορπισμού από θεωρητικά σωματίδια. Το λογισμικό έχει πολλές διαφορετικές απεικονίσεις που αφορούν σωματίδια διαφορετικών υλικών αιωρούμενων σε διαφορετικές ουσίες διασποράς. Επιλέγετε το μοτίβο που ταιριάζει στο δείγμα και στην ουσία διασποράς που μετράται.

Τα δεδομένα της απεικόνισης τοποθετούνται έτσι ώστε να ταιριάζουν με τα δεδομένα της μέτρησης. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται η τελική κατανομή μεγέθους. Συνήθως παρουσιάζεται ως ένα γράφημα συνοδευόμενο από έναν πίνακα με τις ίδιες πληροφορίες. Παρακάτω παρατίθεται ένα γράφημα, το οποίο δείχνει τέσσερα από τα πιο κοινά είδη γραφημάτων που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση του αποτελέσματος όπως και ένας αναλυτικός πίνακας [10].



Σχήμα 2. Διάφορα είδη γραφημάτων ανάλυσης [10]

Result: Analysis Table

ID: Sample D		Run No: 1		Measured: 9/08/94 14:52			
File: MSSTEST		Rec. No: 3		Analysed: 9/08/94 14:54			
Path: C:\SIZERS\DATA\		Source: Analysed					
Range: 1000 mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: None	Obs: 10.3 %				
Presentation: 3\$\$D	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.617 %				
Modifications: None							
Conc. = 0.3827 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A. = 0.0238 m ² /g				
Distribution: Volume	D[4, 3] = 260.14 μm		D[3, 2] = 252.31 μm				
D(v, 0.1) = 211.47 μm	D(v, 0.5) = 253.18 μm		D(v, 0.9) = 319.36 μm				
Span = 0.43	Uniformity = 0.14						
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
4.19	0.00	22.49	0.00	120.67	0.07	647.41	0.00
4.88	0.00	26.20	0.00	140.58	0.47	754.23	0.00
5.69	0.00	30.53	0.00	163.77	2.71	878.67	0.00
6.63	0.00	35.56	0.00	190.80	14.15	1023.66	0.00
7.72	0.00	41.43	0.00	222.28	38.71	1192.56	0.00
9.00	0.00	48.27	0.00	258.95	29.50	1389.33	0.00
10.48	0.00	56.23	0.00	301.68	9.89	1618.57	0.00
12.21	0.00	65.51	0.00	351.46	3.39	1885.64	0.00
14.22	0.00	76.32	0.00	409.45	0.96	2196.77	0.00
16.57	0.00	88.91	0.00	477.01	0.15	2559.23	0.00
19.31	0.00	103.58	0.00	555.71	0.00	2981.51	0.00
22.49	0.00	120.67	0.00	647.41	0.00	3473.45	0.00

Σχήμα 3. Πίνακας αποτελεσμάτων μέτρησης [10]

- ❶ Δείχνει τη συμβατότητα των δεδομένων της μέτρησης με τα δεδομένα της ανάλυσης. Μία ορθή ένδειξη κυμαίνεται γύρω στο 1%, αν υπερβαίνει αυτή την τιμή τότε έχει γίνει πιθανώς λανθασμένη επιλογή παρουσίασης.
- ❷ Οι παράγωγοι διαμέτρων $D[m,n]$ που προκύπτουν από την ανάλυση:
 - $D(v,0,1)$ → ένδειξη του μεγέθους σωματιδίου από το οποίο το 10% του δείγματος είναι μικρότερο
 - $D(v,0,5)$ → ένδειξη του μεγέθους σωματιδίου από το οποίο το 10% του δείγματος είναι μικρότερο και το 50% είναι μεγαλύτερο
 - $D(v,0,9)$ → ένδειξη του μεγέθους σωματιδίου από το οποίο το 90% του δείγματος είναι μικρότερο
- ❸ $D[4,3]$ → ένδειξη της μέσου όγκου διαμέτρου
- ❹ $D[3,2]$ → ένδειξη της μέσης επιφάνειας διαμέτρου
- ❺ Span ή PDI: είναι η μέτρηση του πάχους της κατανομής, όσο μικρότερη είναι η τιμή του τόσο πιο στενή είναι η κατανομή

Πειραματική διαδικασία Mastersizer micro

Για την ανάλυση των δειγμάτων μέσω του οργάνου Laser Malvern Mastersizer Micro 2000 παραλήφθηκε δείγμα αμέσως μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας και πριν τη διαδικασία διήθησης.

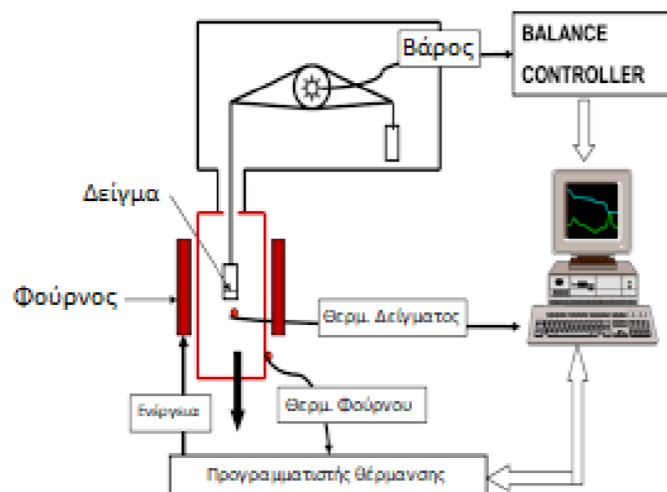


Εικόνα 27. Όργανο Laser Malvern Mastersizer Micro 2000

3.2.3 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermal gravimetric analysis-TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο από τις θερμικές μεθόδους για τον καθορισμό των θερμικών ιδιοτήτων. Είναι μία τεχνική κατά την οποία μετράται η απώλεια μάζας ενός πολυμερούς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, ενώ το δείγμα υπόκειται σε ένα πρόγραμμα ελεγχόμενης θέρμανσης σε συγκεκριμένη ατμόσφαιρα.

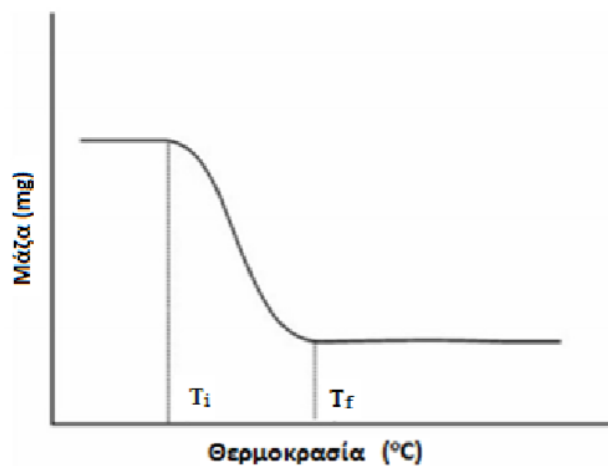
Η οργανολογία της μεθόδου περιλαμβάνει ένα θερμοζυγό, ο οποίος είναι ευαίσθητος και πολύ αναλυτικός, ένα φούρνο ο οποίος προσφέρει το περιβάλλον για την θέρμανση του υλικού, ένα σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή ή δραστική ατμόσφαιρα και τέλος ένα μικροπολογιστή / μικροεπεξεργαστή για τον έλεγχο του οργάνου, τη συλλογή και παρουσίαση των δεδομένων [11].



Εικόνα 28. Διάταξη εξαρτημάτων θερμοζυγού [11]

Το εύρος των θερμοκρασιών στα όργανα TGA είναι τυπικά από την θερμοκρασία περιβάλλοντος έως και πάνω από 1000°C , δηλαδή ένα άνω όριο που είναι επαρκές για εφαρμογές πολυμερών. Γενικά, τα πολυμερή εμφανίζουν απώλεια μάζας. Η απώλεια μάζας οφείλεται σε πτητικά συστατικά όπως απορροφούμενη υγρασία, υπολειμματικούς διαλύτες και προϊόντα αντίδρασης όπως νερό και φορμαλδεΰδη από φαινολικές ομάδες και αμινο-ρητίνες, που σχηματίζονται μεταξύ 100 και 250°C [11].

Στην συγκεκριμένη ανάλυση δημιουργείται ένα συνεχές γράφημα της απώλειας μάζας καθώς το υλικό θερμαίνεται με έναν ενιαίο συντελεστή ή διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία. Ένα διάγραμμα μεταβολής της μάζας μαζί με την θερμοκρασία αναφέρεται σαν μια θερμοβαρυμετρική καμπύλη, όπως φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 4. Διάγραμμα απώλειας μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο [11]

Στη θερμοβαρουμετρική καμπύλη μονού σταδίου αποσύνθεσης υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, η αρχική T_i και η τελική θερμοκρασία T_f . Η αρχική θερμοκρασία είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία η οποία μπορεί να ανιχνευθεί και σηματοδοτεί την πρώτη μεταβολή της μάζας σε ειδικές περιπτώσεις και η τελική είναι η θερμοκρασία στην οποία η αποσύνθεση του υλικού ολοκληρώνεται. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το αποτέλεσμα της θερμοβαρομετρικής ανάλυσης συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 5. Παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα του TGA [11]

Μάζα	Θερμοκρασία
Πλευστότητα και θερμική διαστολή	Ρυθμός θέρμανσης
Ατμοσφαιρικός στροβιλισμός	Θερμική αγωγιμότητα
Συμπύκνωση και αντίδραση	Ενθαλπία

Ηλεκτροστατικές και
μαγνητικές δυνάμεις

Διάταξη του δείγματος-φούρνου-
ανιχνευτή

Ηλεκτρονική τάση

Ηλεκτρονική τάση

Πειραματική διαδικασία TGA

Αρχικά τοποθετείται μία επαρκής ποσότητα δειγμάτων εντός των καψιδίων αλούμινας (Al_2O_3) και στη συνέχεια ζυγίζεται η ποσότητα αυτή. Αφού παρθεί η μέτρηση της ζύγισης τα καψίδια τοποθετούνται στο θερμοζυγό TGA/DSC 1 STAR^e System της Mettler Toledo. Οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της μέτρησης είναι:

- Χρήση αζώτου ως φέρον αέριο για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας
- Εύρος θερμοκρασιών 30-800°C ώστε το υπόλειμμα να κυμανθεί σε μικρά επίπεδα



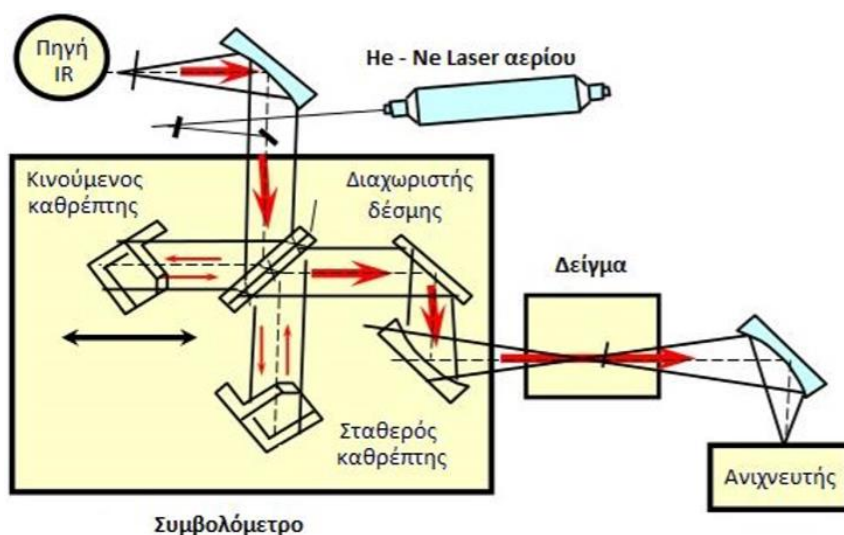
Εικόνα 29. Όργανο θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης TGA/DSC HT1 της Mettler Toledo

3.2.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier είναι μία πολύ βασική μέθοδος διότι δίνει αποτελέσματα σχετικά με τη χημική δομή των μικροκαψουλών αλλά και οποιονδήποτε άλλων ενώσεων μπορεί να σχηματιστούν στο σύστημα.

Υπάρχουν τρία είδη οργάνων για μέτρηση της απορρόφησης υπερύθρου: (1) φωτοφασματομέτρα διασποράς με μονοχρωμάτορα, (2) φασματομέτρα υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier με συμβολόμετρο και (3) φωτόμετρα μη διασποράς με χρήση φίλτρου ή απορροφητικού αερίου, τα οποία χρησιμοποιούνται για την ανάλυση ατμοσφαιρικών αερίων σε συγκεκριμένα μήκη κύματος.

Το βασικό πλεονέκτημα της FTIR φασματοσκοπίας έγκειται στην χρήση συμβολόμετρου αντί για μονοχρωμάτορα, το οποίο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, μόνο μία τη φορά, υπερνικώντας κατ' αυτό τον τρόπο τις αδυναμίες και τους περιορισμούς των συμβατικών φασματοφωτομέτρων διασποράς. Η πλειοψηφία των εμπορικά διαθέσιμο FTIR οργάνων βασίζεται στο συμβολόμετρο Michelson, παρά το γεγονός ότι συναντώνται και άλλοι τύποι οπτικών συστημάτων [11].



Εικόνα 30. Διάγραμμα FTIR φασματοφωτομέτρου [11]

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα η πηγή εκπέμπει την υπέρυθρη ακτινοβολία, η οποία κατευθύνεται στο διαχωριστή δέσμης, όπου διαχωρίζεται σε δύο δέσμες. Η μία προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο ενώ η άλλη στο κινητό, έπειτα αντανακλώνται και επιστρέφουν στο διαχωριστή δέσμης όπου συμβάλλουν. Κατά τη συμβολή, ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στο θάλαμο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα περιστρέφει στην πηγή. Η διαφορά των οπτικών διαδρομών μεταξύ των δύο φωτεινών δεσμών είναι η (δ) όπως φαίνεται στην εξίσωση όπου ακολουθεί.

Όταν το κινούμενο κάτοπτρο κινείται βηματικά και η (δ) είναι μηδέν ή ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας τότε παρατηρείται ενισχυτική ή θετική συμβολή και το σήμα που φτάνει στο ανιχνευτή λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του. Στις άλλες περιπτώσεις παρατηρείται αρνητική συμβολή, δηλαδή απόσβεση και η ακτινοβολία επιστρέφει την πηγή.

Αν το κινούμενο κάτοπτρο κινείται με σταθερή ταχύτητα, το σήμα στον ανιχνευτή μεταβάλλεται ημιτονοειδώς. Τότε, όταν η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων ν , η ένταση του σήματος δίνεται συναρτήσει της καθυστέρησης $I'(\delta)$ από τη σχέση:

$$I'(\delta) = 2 \int_0^{\infty} I(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu\delta) d\nu = 2 \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu + 2 \int_0^{\infty} I(\nu) \cos 2\pi\nu\delta d\nu$$

Το συμβολογράφημα είναι ένα φάσμα στο χώρο του χρόνου, το οποίο καταγράφει τις μεταβολές της απόκρισης του ανιχνευτή συναρτήσει του χρόνου κατά την κατοπτρική σάρωση και υπόκειται σε μαθηματική επεξεργασία με τη χρήση του μετασχηματισμού Fourier, όπου τελικά μετατρέπεται στο ληφθέν φάσμα IR, που αναπαριστά την ένταση συναρτήσει της συχνότητας.

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως για την μέθοδο FTIR είναι ο DTGS και ο MCT . Ο δεύτερος, σε γενικές γραμμές, παρουσιάζει γρηγορότερη απόκριση και μεγαλύτερη ευαισθησία σε σχέση με τον πρώτο [11].

Πειραματική διαδικασία FTIR

Για τη λήψη της μέτρησης στο όργανο FTIR απαιτείται ειδική επεξεργασία του δείγματος. Αρχικά, ζυγίζεται μία ποσότητα περίπου 10 mg μικροκαψουλών και προστίθονται άλλα 290 mg KBr. Στη συνέχεια δημιουργούνται με αυτή την αναλογία ποσοτήτων οι παστίλιες οι οποίες οδηγούνται για μέτρηση μέσω του οργάνου JASCO 4200 (JASCO, Gross-Umstadt, Germany) σε εύρος σάρωσης 400-4000 cm^{-1} .



Εικόνα 31. Ρεαλιστική απεικόνιση οργάνου FTIR [20]

3.2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy-SEM)

Παρόμοια αλλά σαφώς πιο ακριβή αποτελέσματα με την ανάλυση του οπτικού μικροσκοπίου προσφέρει και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης η οποία ασχολείται και αυτή με τη σειρά της με τη διερεύνηση της μορφολογίας και του μέσου μεγέθους μικροκαψουλών.

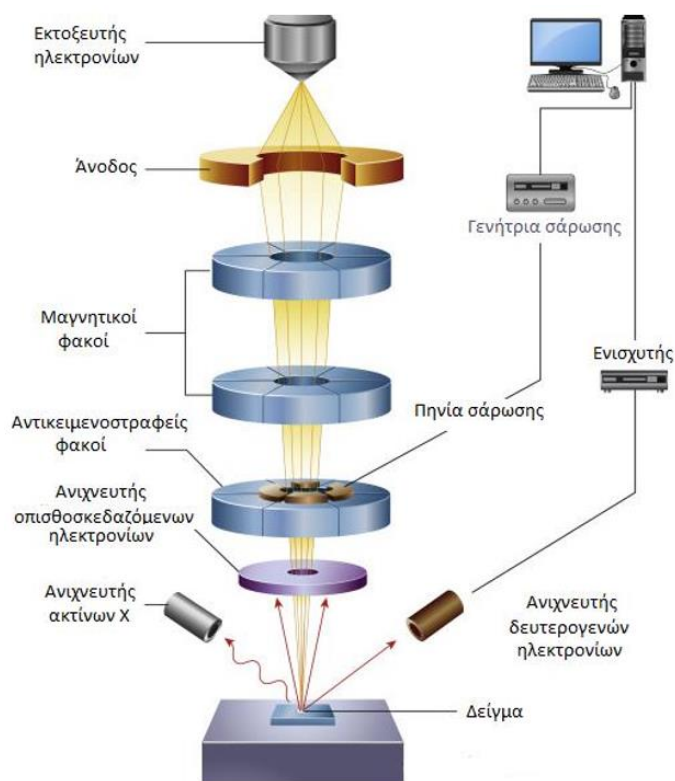
Η οπτική μικροσκοπία είναι κλασσική μέθοδος για την λήψη αναλυτικών πληροφοριών για την φύση των επιφανειών. Η ανάλυση της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται από τα αποτελέσματα της περίθλασης και από το μήκος κύματος του φωτός. Πληροφορίες υψηλότερης ανάλυσης λαμβάνονται με χρήση μίας εκ των μεθόδων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Οι πιο σημαντικές είναι η ηλεκτρονική μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης ή διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy – TEM). Οι δύο αυτές μέθοδοι έχουν πολλές ομοιότητες, ωστόσο, η SEM μπορεί να θεωρηθεί ως μία μέθοδος που παρέχει εικόνες της εξωτερικής μορφολογίας παρόμοιες με εκείνες που μπορεί να δει το ανθρώπινο μάτι.

Κατά τη λήψη μίας SEM εικόνας, μια πολύ εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούει στην επιφάνεια ενός στερεού δείγματος. Σε αναλογικά όργανα, η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνεται στο δείγμα με raster scan μέσω σπειρωμάτων σάρωσης. Το πρότυπο σάρωσης raster που προκύπτει είναι παρόμοιο με εκείνο που χρησιμοποιείται σε ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων (CRT) στις τηλεοράσεις, όπου η ηλεκτρονική δέσμη (1) σαρώνεται γραμμικά στην επιφάνεια στον άξονα x , (2) επιστρέφει στην αρχική της θέση και (3) μετατοπίζεται κάθετα στον άξονα y με μία τυπική αύξηση. Αυτή διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να σαρωθεί η επιθυμητή επιφάνεια.

Στα πιο σύγχρονα όργανα, το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με ψηφιακό έλεγχο της θέσης της δέσμης στο δείγμα. Και στις δύο περιπτώσεις, το σήμα λαμβάνεται πάνω από την επιφάνεια (άξονας z) και αποθηκεύεται σε έναν

ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα. Σε αυτή τη διαδικασία, παράγονται ποικίλοι τρόποι σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα, δευτερογενή και Auger ηλεκτρόνια, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών.

Στην οργανολογία SEM, χρησιμοποιούνται τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια για την δημιουργία της εικόνας. Για σκοπούς χημικής ανάλυσης, πολλά σύγχρονα SEM έχουν επίσης ανιχνευτές ακτίνων X που επιτρέπουν ποιοτική και ποσοτική ανάλυση στοιχείων με χρήση φθορισμού ακτίνων X [11].



Εικόνα 32. Διάγραμμα SEM με ηλεκτρονικό ανιχνευτή και ανιχνευτή ακτίνων X [12]

Πειραματική διαδικασία SEM

Για την ανάλυση μέσω του οργάνου SEM TM3030Plus, το οποίο διαθέτει ανιχνευτές σήματος που έχουν ενσωματωθεί σε FE-SEM και VP-SEM και παρέχουν απaráμιλλη ποιότητα εικόνας. Οι ανιχνευτές μπορούν να λειτουργούν

αποτελεσματικά υπό συνθήκες χαμηλού κενού και μπορούν να υποστηρίξουν την παρατήρηση εικόνας SE και BSE χωρίς μεταλλική επικάλυψη. Το TM3030Plus μπορεί να χρησιμοποιηθεί για προβολή εικόνων BSE, εικόνων SE και μικτών εικόνων, με εύρος μεγέθυνσης 15 έως 60.000x. Το δείγμα χορηγήθηκε σε μορφή σκόνης ύστερα από τη διαδικασία της διήθησης και της ξήρανόσ του.



Εικόνα 33. Ρεαλιστική απεικόνιση οργάνου SEM [21]

3.3 Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης

Σύμφωνα με τη μέθοδο εκχύλισης αρχικά λαμβάνεται 1 g μικροκαψουλών. Η ποσότητα αυτή των μικροκαψουλών διασπάται σε γουδί με γουδοχέρι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου δεν υπάρχει κανένα ίχνος μικροκάψουλας (περίπου 40 περιστροφές). Οι θρυμματισμένες πλέον μικροκάψουλες συλλέγονται και εκπλένονται με ακετόνη. Το ίζημα (PUF) στο ήδη προζυγισμένο διηθητικό χαρτί αφήνεται για τουλάχιστον 24 ώρες σε φούρνο 40°C ώστε να ξηραθεί ενώ το διήθημα συλλέγεται σε επίσης προζυγισμένο δισκίο και αφήνεται σε απαγωγό για τουλάχιστον 48 ώρες ώστε να εξατμιστεί όλη η ποσότητα της ακετόνης και να

μείνει η ποσότητα της καθαρής ρητίνης. Οι σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης με την παραπάνω μέθοδο παρουσιάζονται παρακάτω:

$$x = \frac{m_{\text{ρητίνης}}}{m_{\text{μικροκαψουλών}}} * 100\%$$

όπου,

$m_{\text{ρητίνης}}$: η μάζα του της ρητίνης των μικροκαψουλών

$m_{\text{μικροκαψουλών}}$: η αρχική μάζα των μικροκαψουλών

x: το ποσοστό της ρητίνης στις αρχικές μικροκάψουλες

3.4 Μελέτη σταθερότητας μικροκαψουλών

Στόχος της μελέτης σταθερότητας μικροκαψουλών είναι να εξακριβωθεί εάν η ποσότητα της ρητίνης η οποία έχει εγκλειστεί στο εσωτερικό των μικροκαψουλών διατηρείται με το πέρασμα του χρόνου ή εάν υπάρχει κάποιου είδους διάχυση με αποτέλεσμα οι μικροκάψουλες σιγά σιγά να "αδειάζουν", κατά την διάρκεια αποθήκευσης τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η σταθερότητα των μικροκαψουλών βασίστηκε στον μελέτη της σταθερότητας απόδοσης μικροεγκλεισμού του πειράματος MC2 το οποίο θεωρείται το πιο πετυχημένο.

Κεφάλαιο 4^ο: Ανάλυση αποτελεσμάτων

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζεται και αναλύεται όλη η σειρά των πειραμάτων τα οποία έλαβαν χώρα κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Πιο αναλυτικά, σε κάθε ένα από τα επτά πειράματα που εκτελέστηκαν εξετάζεται και μία διαφορετική παράμετρος. Στα πειράματα 1,2 και 3 ελέγχεται η επίδραση της ποσότητας της προς εγκλεισμό ρητίνης στα χαρακτηριστικά και στις ιδιότητες των μικροκαψουλών. Στη συνέχεια διερευνάται στο πείραμα 4 η επίδραση της της η ρύθμισης της τιμής του pH, ενώ στο πείραμα 5 μελετάται η επίδραση της αύξησης ποσότητας της προς εγκλεισμό ρητίνης όταν δεν ρυθμίζεται το pH. Τέλος, στα πειράματα 6 και 7 ελέγχεται η χρήση ομογενοποιητή αλλά και η επίδραση της ποσότητας του γαλακτοματοποιητή στο διάλυμα στην περίπτωση και πάλι στην οποία δεν πραγματοποιείται ρύθμιση του pH.

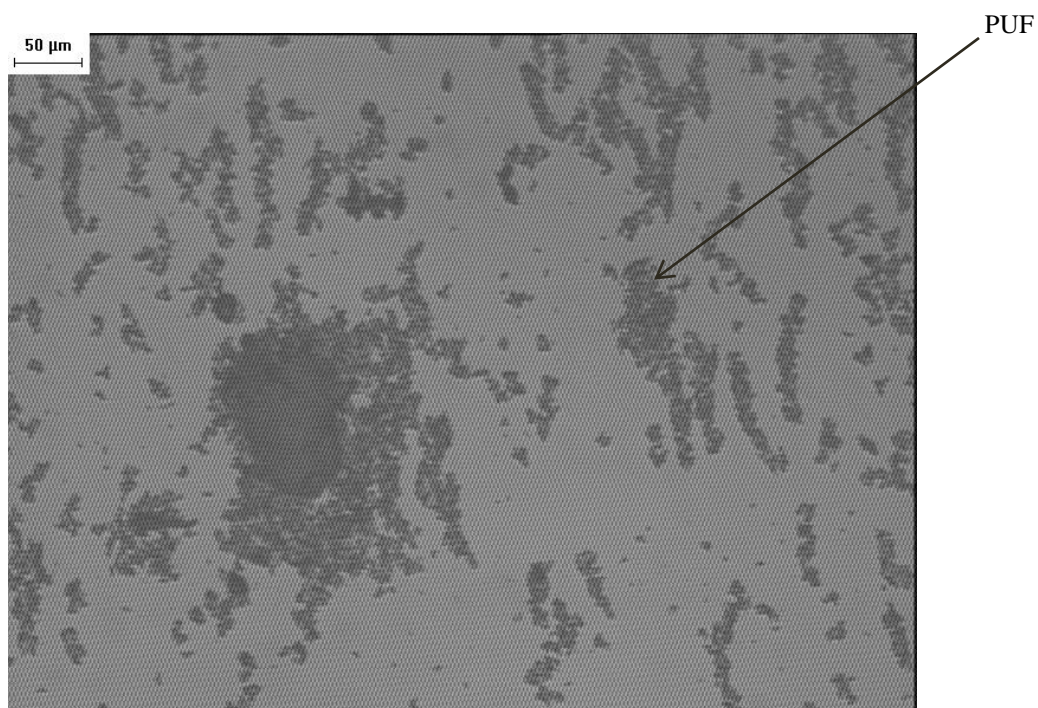
4.1 Επίδραση της ποσότητας της προς εγκλεισμό ρητίνης στη διεργασία παραγωγής μικροκαψουλών επί τόπου πολυμερισμού

Στην παράγραφο αυτή διερευνάται η επίδραση της ποσότητας της προς εγκλεισμό ρητίνης, δηλαδή το πώς επηρεάζεται η το μέγεθος, η απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης αλλά και η ποσότητα των ολιγομερών PUF των μικροκαψουλών από την ποσότητα της ρητίνης που προστίθεται αλλά και από την λόγο που προκύπτει μεταξύ της ποσότητας της ρητίνης (DGEBA) και του διαλύτη της (BGE) σε σχέση με την ποσότητα ουρίας και φορμαλδεΰδης (λόγος πυρήνα/κελύφους). Πιο συγκεκριμένα, όπως αναφέρεται και στον πίνακα 3 που προβάλλονται οι συνθήκες που επικρατούν στα τρία πειράματα τα οποία εξετάζονται στην παράγραφο αυτή, στο MC1 η ποσότητα της ρητίνης είναι αυξημένη σε σχέση με τα άλλα δύο πειράματα με τον λόγο πυρήνα/κελύφους να παίρνει την τιμή 3 ενώ στα MC2 και MC3 ο λόγος παίρνει την τιμή 2 και 1

αντίστοιχα. Όσο αυξάνεται η ποσότητα της ρητίνης οι διατμητικές τάσεις της μηχανικής ανάδευσης δυσκολεύονται να τη διασπάσουν σε μικύλλια ώστε να δημιουργηθούν μικροκάψουλες ενώ όσο μειώνεται η ποσότητά της δημιουργείται περίσσεια ποσότητας PUF με αποτέλεσμα να δημιουργείται μεγάλη ποσότητα ολιγομερών. Παράλληλα, γίνεται αναφορά στα παρθένα δείγματα της ρητίνης και του διαλύτη της (DGEBA+BGE), του PUF αλλά και στο δείγμα φυσικής ανάμειξης της ρητίνης και του διαλύτη της με το PUF (DGEBA+PUF), ώστε να διευκρινιστεί σε ποια κατηγορία μορίων ανήκει το κάθε σωματίδιο που παρατηρείται στο γαλάκτωμα.

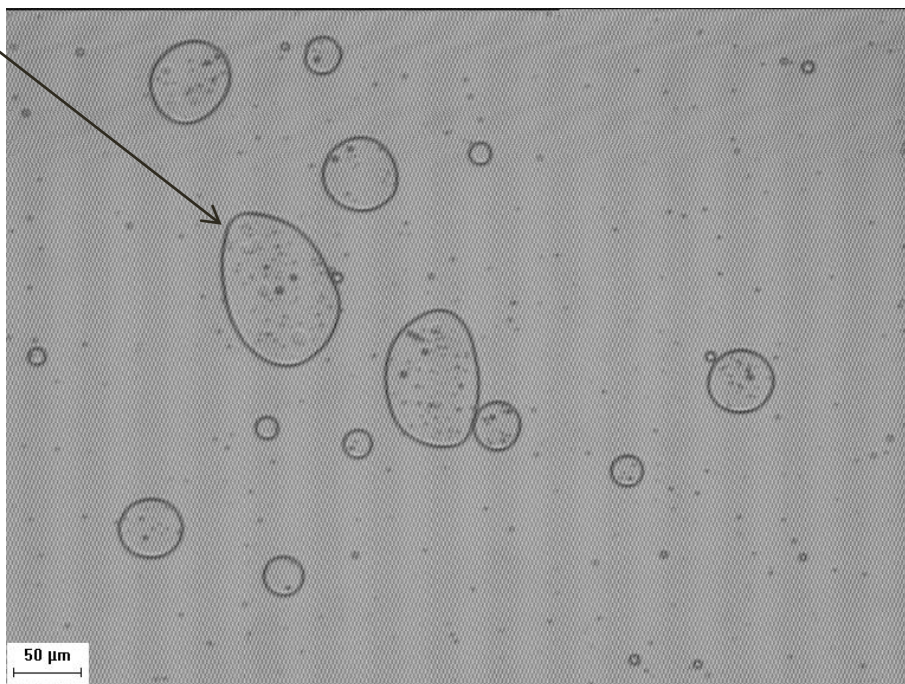
➤ **Οπτικό μικροσκόπιο (Optical microscope – OP)**

Από τις εικόνες 34 και 35 των παρθένων δειγμάτων ρητίνης και PUF παρατηρείται ότι τα μόρια τα οποία φαίνεται να δημιουργούν μακροσκελή συσσωματώματα είναι τα μόρια του σχηματιζόμενου PUF, ενώ τα κύκλικα μόρια τα οποία φαίνονται να είναι κενά αποτελούν μόρια ρητίνης (τα οποία έχουν την τάση να ενώνονται μεταξύ τους με την πάροδο του χρόνου).



Εικόνα 34. Παρθένο δείγμα PUF (Εστίαση x10)

DGEBA

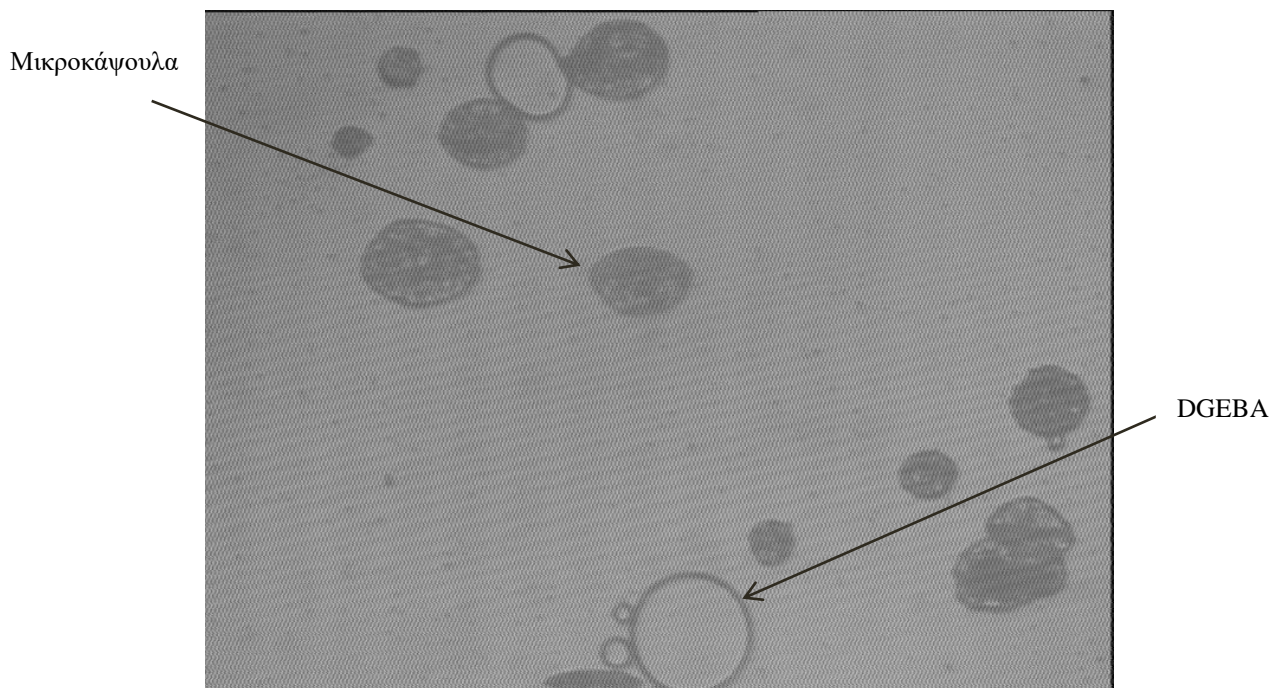


Εικόνα 35. Παρθένο δείγμα ρητίνης DGEBA (Εστίαση x10)

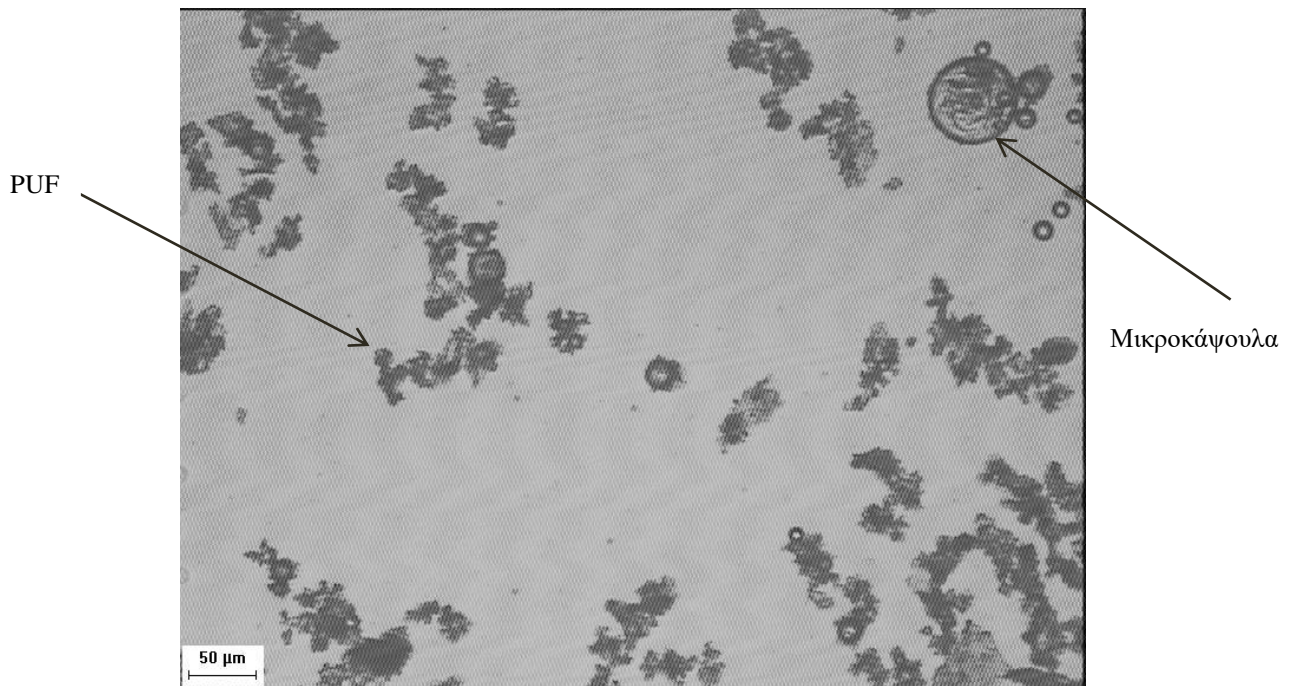
Παρατηρώντας τις εικόνες 36, 37 και 38 γίνεται αντιληπτό ότι στο MC1 υπάρχει αυξημένη ποσότητα ρητίνης η οποία παραμένει μη εγκλεισμένη, εφόσον δεν υπάρχει η ανάλογη ποσότητα PUF ώστε να περιβάλλει τα μόρια ρητίνης και να πραγματοποιηθεί πολυμερισμός. Τα μόρια της ρητίνης δρουν ως κέντρα πάνω στο οποία επικάθονται τα μονομερή του PUF και με τη βοήθεια του γαλακτωματοποιητή πραγματοποιείται η αντίδραση πολυμερισμού του κελύφους. Παράλληλα, η περίσσεια της ρητίνης δυσχεραίνει και τη διαδικασία διήθησης διότι μπλοκάρει τους πόρους τους φίλτρου διήθησης. Στο MC2 εν συνεχεία, στο οποίο μειώθηκε η ποσότητα της προς εγκλεισμό ρητίνης είναι φανερό ότι έχουν δημιουργηθεί αρκετές μικροκάψουλες και ότι η ποσότητα της ρητίνης που βρίσκεται ελεύθερη στο γαλάκτωμα έχει μειωθεί σημαντικά. Τέλος, στο MC3 παρατηρείται ότι με την περαιτέρω μείωση της ποσότητας ρητίνης, δημιουργώντας λόγο πυρήνα/κελύφους ίσο με τη μονάδα, υπάρχει μεγάλος αριθμός ολιγομερών PUF τα οποία έχουν δημιουργήσει συσσωματώματα λόγω του ότι δεν υπάρχουν τα απαραίτητα μόρια ρητίνης τα οποία θα έπρεπε να εγκλειστούν από το σχηματιζόμενο PUF.



Εικόνα 36. MC1 (Εστίαση x10)



Εικόνα 37. MC2 (Εστίαση x10)



Εικόνα 38. MC3 (Εστίαση x10)

➤ **Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων μέσω σκέδασης δέσμης laser**

Όπως φαίνεται στον πίνακα 6 πραγματοποιήθηκε ανάλυση μεγέθους μικροκαψουλών για τα τρία πρώτα πειράματα. Μέσω της σύγκρισης των MC1 και MC2 προκύπτει το συμπέρασμα ότι όσο περισσότερη είναι η ποσότητα της ρητίνης που προστίθεται στο γαλάκτωμα τόσο περιορίζεται η δυνατότητα της μηχανικής ανάδευσης να καταμερίσει την ποσότητα αυτή σε μικρότερου μεγέθους μικύλλια. Συνεπώς είναι αναμενόμενο η τιμή μεγέθους σωματιδίων που αντιστοιχεί στη μέση διάμετρο όγκου $D[4,3]$ να είναι μικρότερη για το MC2 από ότι για το MC1 και αυτό επιβεβαιώνεται από την ανάλυση που παρουσιάζεται παρακάτω, αφού οι τιμές αυτές προκύπτουν 36,77 μm και 49,05 μm αντίστοιχα. Όσον αφορά το MC3, όπως φάνηκε και από το οπτικό μικροσκόπιο, έχει δημιουργηθεί ένας αριθμός μικροκαψουλών οι οποίες έχουν πολύ μικρή διάμετρο, λόγω της μικρής ποσότητας ρητίνης που προστέθηκε στο γαλάκτωμα, αλλά το μεγαλύτερο ποσοστό αποτελούν τα ολιγομερή PUF. Αν και η μέση διάμετρος όγκου $D[4,3]$ του MC3 είναι 50,07 μm , η ανάλυση μεγέθους αυτή αφορά τα συσσωματώματα των ολιγομερών PUF, παρά τις

μικροκάψουλες του γαλακτώματος επειδή η ποσότητα τους είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τα ολιγομερή. Παράλληλα, το 90% των σωματιδίων του MC2 βρίσκεται κάτω από την τιμή των 78,03 μm σε αντίθεση με το MC1 που για το ίδιο μέγεθος παρουσιάζει τιμή 105,94 μm συνεπώς μεγαλύτερο ποσοστό μικροκαψουλών του MC2 βρίσκεται κοντά στο στόχο των 50 μm από ότι οι μικροκάψουλες του MC1. Ταυτόχρονα το MC2 παρουσιάζει και στενότερη καμπύλη κατανομής μεγέθους (PDI) από το MC1 με τιμές 2,363 και 2,807 αντίστοιχα. Αντίστοιχα το 90% των μικροκαψουλών του MC3 βρίσκεται κάτω από την τιμή των 93,26 μm αλλά η τιμή αυτή δεν είναι ενδεικτική για τις μικροκάψουλες του MC3 λόγω της αυξημένης ποσότητας ολιγομερών PUF.

Πίνακας 6. Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων μέδω σκέδασης δέσμης laser για τα τρία πρώτα πειράματα

Συνθήκες	D[3,2]	D[4,3]	D(v,0.1)	D(v,0.5)	D(v,0.9)	PDI
MC1	4,47	49,05	1,02	37,38	105,94	2,807E+00
MC2	3,34	36,77	0,76	32,70	78,03	2,363E+00
MC3	9,62	50,07	17,15	43,97	93,26	1,731E+00

➤ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (encapsulation efficiency)**

Μέσω της απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (encapsulation efficiency) παρατηρείται ότι το MC2 είναι πιο επιτυχημένο από τα MC1 και MC3 και αυτό φαίνεται εξάλλου και από το οπτικό μικροσκόπιο αλλά και από την ανάλυση μεγέθους των μικροκαψουλών. Η απόδοση εγκλεισμού ρητίνης ελέγχεται κυρίως από το στάδιο γαλακτωματοποίησης όπου λαμβάνει χώρα η διασπορά της ρητίνης

στην υδατική φάση και τα μονομερή ουρίας-φορμαλδεΐδης περιβάλλουν τα σταγονίδια της ρητίνης. Στον πίνακα 7 που ακολουθεί γίνεται αντιληπτό ότι οι μικροκάψουλες του MC2 περιέχουν πολύ περισσότερη ποσότητα ρητίνης σε σχέση με τις μικροκάψουλες των άλλων δύο πειραμάτων καθώς το MC2 παρουσιάζει ποσοστό απόδοσης εγκλεισμού 78% σε αντίθεση με τα MC1 και MC3 που παρουσιάζουν ποσοστό 68% και 43% αντίστοιχα. Τέλος, ένα ακόμη χαρακτηριστικό το οποίο εμφανίζεται στο MC2 σε σχέση με τα άλλα δύο πειράματα είναι ότι οι μικροκάψουλες είναι πιο καθαρές και έχουν μορφή πούδρας σε αντίθεση με τις μικροκάψουλες του MC1 που έχουν κολλώδη μορφή και με τις μικροκάψουλες του MC3 που έχουν σπογγώδη μορφή εξαιτίας της αυξημένης περιεκτικότητας σε PUF [21], [22].

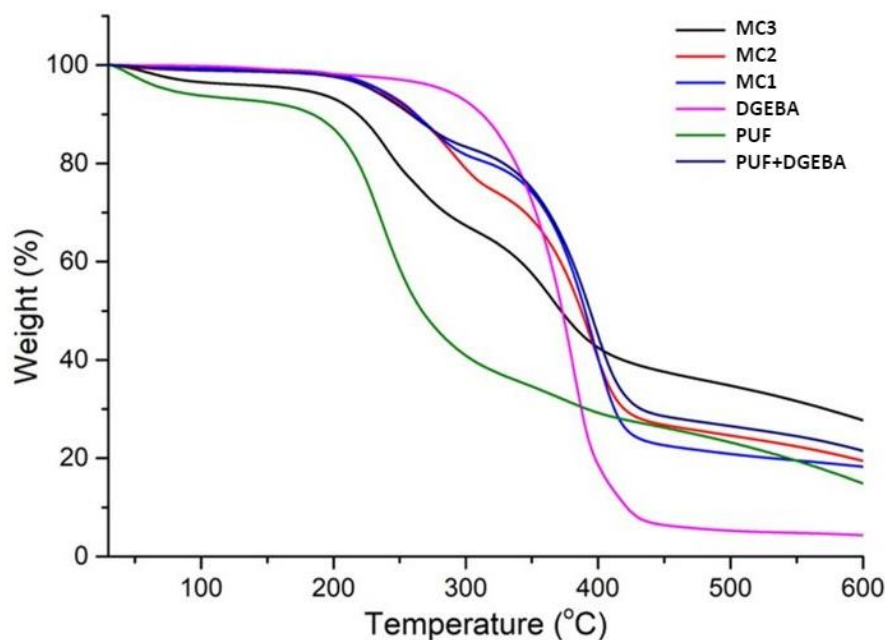
Πίνακας 7. Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης για τα MC1, MC2 και MC3

	MC1	MC2	MC3
Απόδοση	68	78	43
Εγκλεισμού (%)			

➤ **Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermal gravimetric analysis-TGA)**

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα γραφήματα TGA για τα τρία πείραματα που συγκρίνονται στη συγκεκριμένη παράγραφο αλλά και τα παρθένα δείγματα μέσω των οποίων εξακριβώνεται η δομή των μικροκαψουλών για κάθε πείραμα ξεχωριστά. Πιο συγκεκριμένα, είναι φανερό ότι τα παρθένα δείγματα της ρητίνης (DGEBA) που αποτελεί το υλικό πυρήνα και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF) που αποτελεί το υλικό κελύφους ακολουθούν αποικοδόμηση ενός σταδίου ενώ οι μικροκάψουλες των τριών πειραμάτων (MC1, MC2 και MC3) αλλά και του φυσικού μείγματος ρητίνης-πολυ(ουρίας φορμαλδεΐδης) (PUF+DGEBA)

ακολουθούν αποικοδόμηση δύο σταδίων, λόγω της πολύπλοκης δομής των μικροκαψουλών που δημιουργούνται.



Σχήμα 5. Γράφημα TGA για τα MC1, MC2, MC3 και των παρθένων δειγμάτων

Σύμφωνα με το σχήμα 5 αλλά και με τον πίνακα 8, συνεπάγεται ότι τα παρθένα δείγματα ρητίνης και PUF εμφανίζουν μόνο ένα στάδιο αποικοδόμησης. Μέσω των παρθένων δειγμάτων αυτών γίνεται αντιληπτό ότι το προφίλ αποικοδόμησης του PUF παρουσιάζει μέγιστη απώλεια βάρους στη θερμοκρασία των 242°C (T_{d1}) ενώ μία μικρή απώλεια μάζας στην αρχή του διαγράμματος αποδίδεται στην απομάκρυνση του παγιδευμένου νερού και σε οποιαδήποτε ποσότητα φορμαλδεΐδης η οποία δεν αντέδρασε. Παράλληλα, με τη σειρά του το προφίλ αποικοδόμησης της εποξειδικής ρητίνης παρουσιάζει μέγιστη απώλεια βάρους στους 371°C (T_{d1}). Στη συνέχεια παρατηρείται ότι στα υπόλοιπα δείγματα υπάρχουν δύο στάδια απώλειας μάζας όπου το πρώτο στάδιο αποδίδεται στην αποικοδόμηση του PUF, που είτε αποτελεί το κέλυφος των μικροκαψουλών είτε αποτελεί ολιγομερή PUF τα οποία σχηματίζουν μικρο/νανο σωματίδια τα οποία έχουν καταβυθιστεί ενώ το δεύτερο στάδιο απώλειας μάζας αποδίδεται στη ρητίνη η οποία αποτελεί τον πυρήνα των μικροκαψουλών. Στα πειράματα MC1 και MC2 η θερμοκρασία αποικοδόμησης T_{d1} , που αντιστοιχεί στο PUF, φαίνεται να είναι

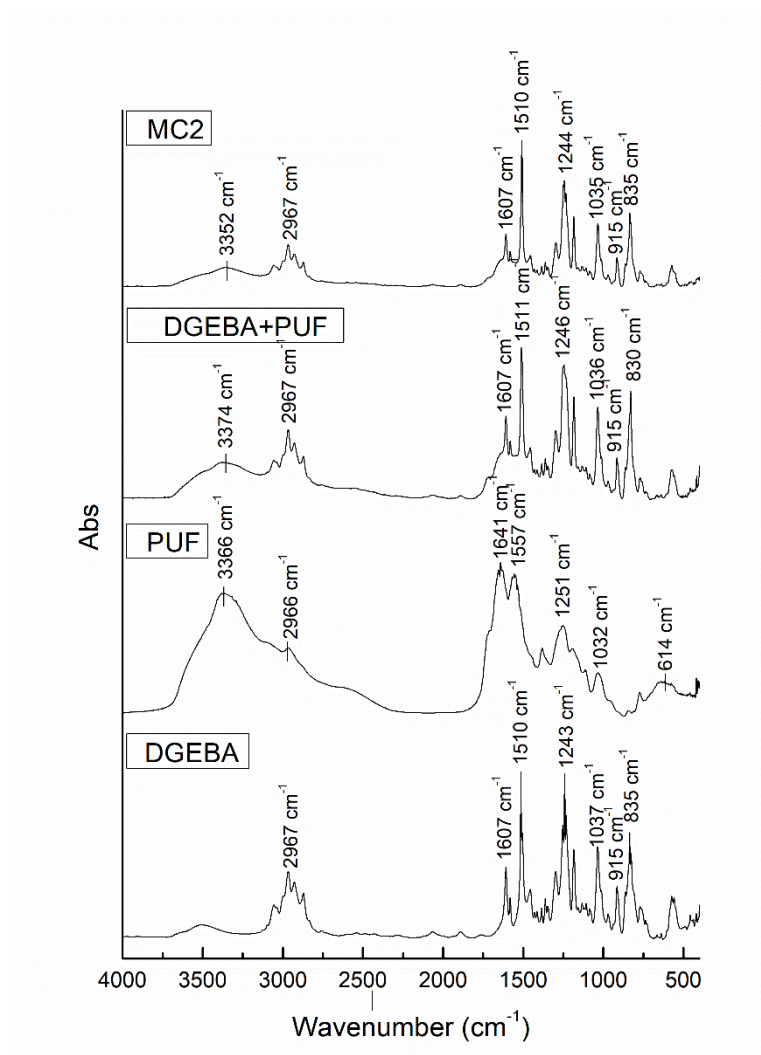
αυξημένη , 263°C και 287°C αντίστοιχα, σε σχέση με το παρθένο PUF, των 242°C, υποδεικνύοντας ότι οι μικροκάψουλες παρουσιάζουν ικανοποιητική θερμική σταθερότητα. Στη συνέχεια παρατηρείται μία διαφορά στις θερμοκρασίες του δεύτερου σταδίου αποικοδόμησης των MC1 και MC2, που είναι 389°C και 387°C, σε σχέση με τη θερμοκρασία αποικοδόμησης του παρθένου δείγματος ρητίνης η οποία οφείλεται στην προστασία του υλικού του πυρήνα εξαιτίας της παρουσίας του κελύφους. Τέλος, όσον αφορά το MC3 παρουσιάζει ίδια θερμοκρασία αποικοδόμησης πρώτου σταδίου με το παρθένο δείγμα PUF, 242°C, ενώ κι η θερμοκρασία αποικοδόμησης του δεύτερου σταδίου δεν απέχει πολύ από τη θερμοκρασία αποικοδόμησης του παρθένου δείγματος της ρητίνης, 371°C και 367°C αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι δεν έχει πραγματοποιηθεί εγκλεισμός της ρητίνης μέσα σε κέλυφος άρα και σχηματισμός μικροκαψουλών [13], [14], [15], [16], [21].

Πίνακας 8. Θερμικές ιδιότητες MC1, MC2, MC3 και πρότυπων δειγμάτων

	Td_{5%} (°C)	Td₁ (°C)	Td₂ (°C)	Residue %
DGEBA	234	371	-	4,3
PUF	52	242	-	14
PUF + DGEBA	203	254	388	21,5
MC1	212	263	389	18,3
MC2	204	287	387	19,5
MC3	75	242	367	27,6

➤ Φασματοσκοπία υπερόθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)

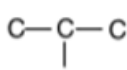
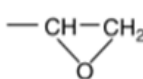
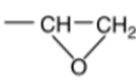
Αξιοποιώντας τα αποτελέσματα των αναλύσεων που προσφέρει το οπτικό μικροσκόπιο, η ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης Laser (Laser diffraction), η απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης αλλά και το TGA προκύπτει το συμπέρασμα ότι, από τη σειρά των MC1, MC2 και MC3 το πιο επιτυχημένο είναι το MC2. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η σχετική σύγκρισή του με τα παρθένα δείγματα ρητίνης, PUF αλλά και με το φυσικό τους μείγμα (PUF+DGEBA).



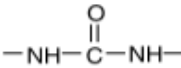
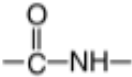
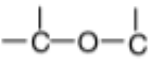
Σχήμα 6. Γραφήματα FTIR για το MC2 και τα blank δείγματα

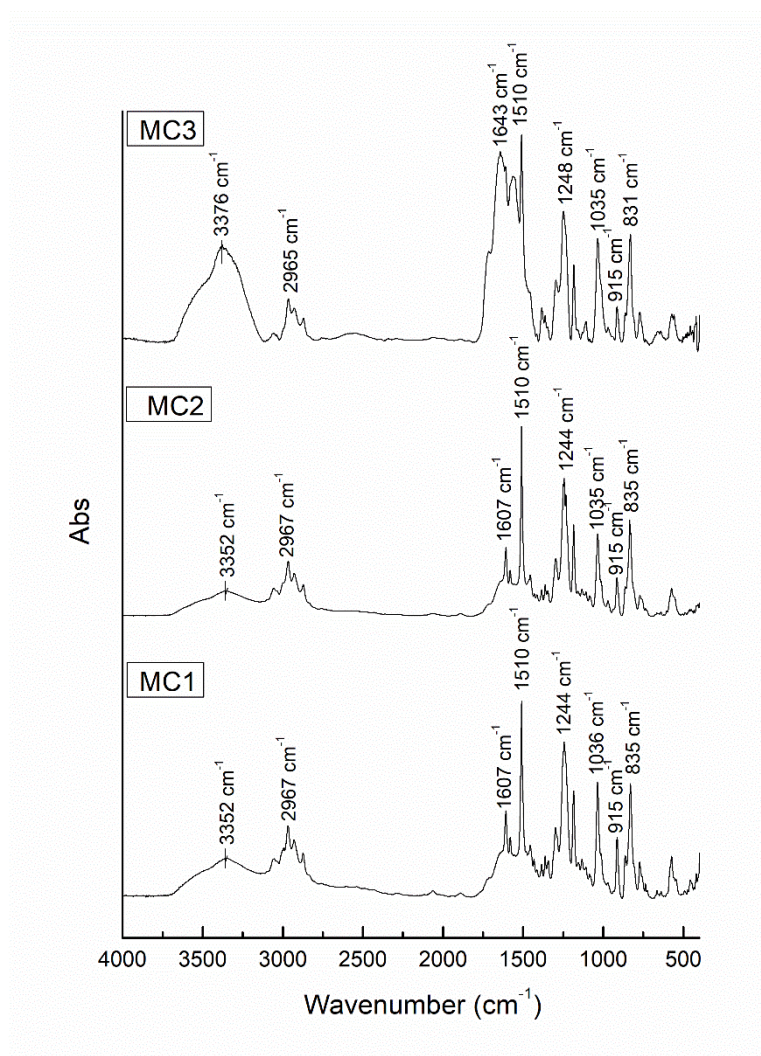
Όπως γίνεται αντιληπτό από το σχήμα 6, οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στη ρητίνη (DGEBA) είναι στα 1607 cm^{-1} που οφείλεται στην εκπομπή του δεσμού $\nu\text{C}=\text{C}$, στα 1510 cm^{-1} και στα 1244 cm^{-1} που οφείλονται στην εκπομπή του δεσμού $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, στα 915 cm^{-1} και στα 835 cm^{-1} που οφείλονται στην εκπομπή του εποξειδικού δακτυλίου αλλά και κάποιες κορυφές στην περιοχή των $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στην εκπομπή δεσμών $=\text{CH}$. Όσον αφορά τις χαρακτηριστικές κορυφές της πολυ(ουρίας φορμαλδεΐδης) (PUF), οι κυριότερες εκπέμπουν στα 1641 cm^{-1} λόγω της χημικής ένωσης $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}-\text{NH}-$, στα 1557 cm^{-1} λόγω της ένωσης $-\text{C}=\text{O}-\text{NH}-$ και τέλος στην περιοχή των $3707-3050\text{ cm}^{-1}$ εξαιτίας των δεσμών $\nu\text{N}-\text{H}$ και $\nu\text{O}-\text{H}$. Πιο συγκεκριμένα, όταν η κορυφή στα 3365 cm^{-1} εμφανίζει σχετικά υψηλή τιμή τότε αυτό σημαίνει ότι στο δείγμα υπάρχουν αρκετές πρωτοταγείς αμίνες, οι οποίες χαρακτηρίζουν τα ολιγομερή του PUF με αποτέλεσμα να μην έχει δημιουργηθεί διακλαδισμένο κέλυφος PUF. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η ένταση των κορυφών της ρητίνης είναι αναλογικά πολύ μεγαλύτερη από την ένταση των κορυφών του (PUF), ώστε να τις υπερκαλύπτουν, με αποτέλεσμα στο γράφημα των μικροκαψουλών οι χαρακτηριστικές κορυφές του PUF να μην είναι διακριτές. [13], [14], [15], [16]

Πίνακας 9. Χαρακτηριστικές κορυφές της εποξειδικής ρητίνης (DGEBA) και του διαλύτη της ρητίνης (BGE) [15]

DGEBA	Χαρακτηριστικός δεσμός	BGE	Χαρακτηριστικός δεσμός
3610-3339	$\nu\text{O}-\text{H}$	2873-2964	$\nu\text{C}-\text{H}$
3000-3100	$=\text{CH}$	1033	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$
1610	$\nu\text{C}=\text{C}$	1180	
1510	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	910	
1250		830	
910			
830			

Πίνακας 10. Χαρακτηριστικές κορυφές της πολύ(ουρίας φορμαλδεΐδης) (PUF) [15]

PUF	Χαρακτηριστικός δεσμός
3707-3050	ν N-H ν O-H
1649	
1544	
1027	

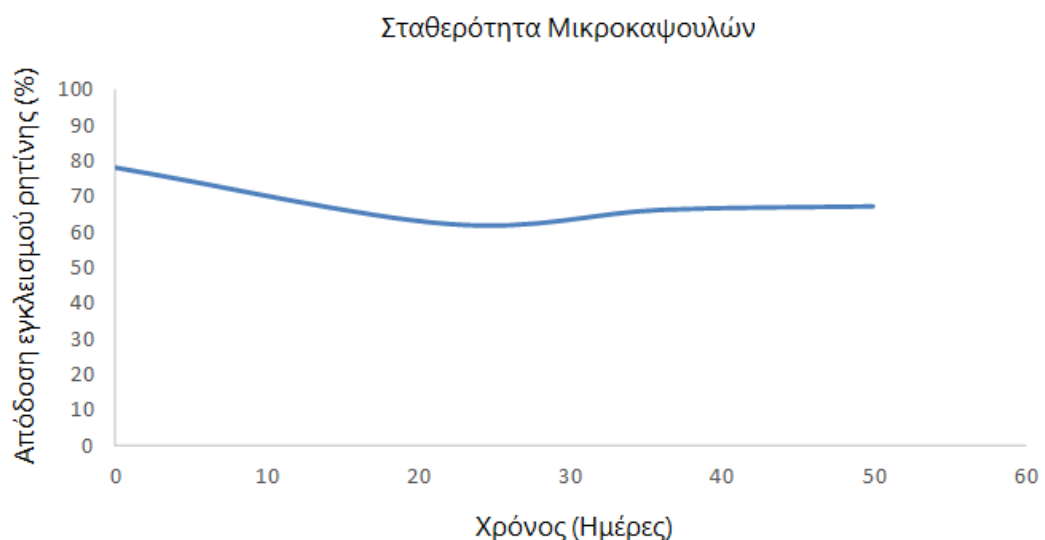


Σχήμα 7. Γραφήματα FTIR για τα Πειράματα 1, 2 και 3

Εξαιτίας της υπερκάλυψης των κορυφών που χαρακτηρίζουν το PUF από εκείνες της ρητίνης το συμπέρασμα που προκύπτει από τα δεδομένα του FTIR για τις μικροκάψουλες είναι η ένταση της κορυφής στα 3365cm^{-1} , η οποία όπως προαναφέρθηκε χαρακτηρίζει τις πρωτοταγείς αμίνες. Πιο συγκεκριμένα, όταν αυξάνεται η ένταση της εν λόγω κορυφής σημαίνει ότι υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα πρωτοταγών αμινών οι οποίες εμφανίζονται στα ολιγομερή του PUF τα οποία δεν έχουν αντιδράσει αρκετά ώστε να δημιουργήσουν ένα διασταυρωμένο πλέγμα, το οποίο αποτελείται από τριτοταγείς αμίνες. Συνεπώς, όταν η κορυφή αυτή εμφανίζει μικρή τιμή έχει πραγματοποιηθεί επαρκής πολυμερισμός των μονομερών του PUF με αποτέλεσμα να έχουν παρασκευασθεί μικροκάψουλες όπου το κέλυφος τους παρουσιάζει υψηλό αριθμό διακλαδώσεων ενώ όταν εμφανίζει μεγάλη τιμή τα ολιγομερή του PUF είναι σε περίσσεια σε σχέση με τις μικροκάψουλες [15],[23], [24].

Όπως ήταν αναμενόμενο το MC3 παρουσιάζει υψηλότερη ένταση στη συγκεκριμένη κορυφή σε σχέση με τα MC1 και MC2 με αποτέλεσμα να προκύπτει και από την ανάλυση του FTIR, όπως και από τις προηγούμενες μεθόδους ανάλυσης, ότι το MC3 περιλαμβάνει μεγαλύτερη ποσότητα ολιγομερών PUF και μικρότερη ποσότητα μικροκαψουλών.

➤ Μελέτη σταθερότητας μικροκαψουλών (Storage stability)



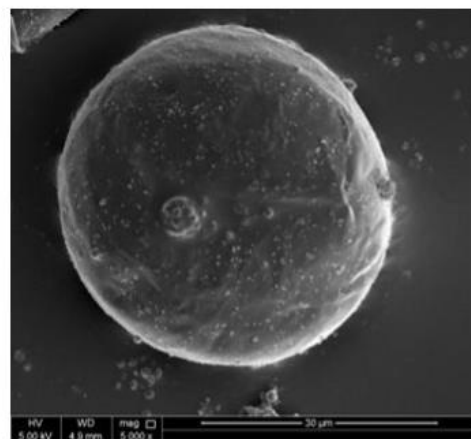
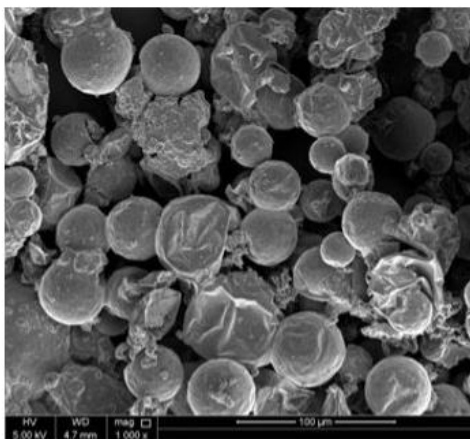
Σχήμα 8. Σταθερότητα μικροκαψουλών MC2 σε σχέση με το χρόνο

Η μελέτη σταθερότητας μικροκαψουλών (storage stability) περιορίστηκε στο MC2 εξαιτίας της αποτελεσματικότητας που παρουσίασε σε σχέση με τα άλλα δύο πειράματα. Όπως υποδεικνύεται στο σχετικό γράφημα αρχικά η τιμή της απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης δείχνει να είναι υψηλή, όπως ήταν αναμενόμενο, ενώ με την πάροδο του χρόνου φαίνεται να μειώνεται και να σταθεροποιείται σε μία τιμή κοντά το 66% παρουσιάζοντας μία μείωση περίπου 10% σε σχέση με την αρχική τιμή που ήταν 78%.

➤ Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy SEM)

Στην παράγραφο αυτή μελετάται, μέσω της χρήσης της Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) αλλά και μέσω της παρατήρησης της διαδικασίας διήθησης, το μέσο το οποίο είναι αποτελεσματικότερο ώστε να επιτευχθεί η έκπλυση των μικροκαψουλών και ο διαχωρισμός τους από το γαλάκτωμα. Οι τρόποι που συγκρίνονται παρακάτω είναι η έκπλυση με ακετόνη και η έκπλυση με χλωροφόρμιο.

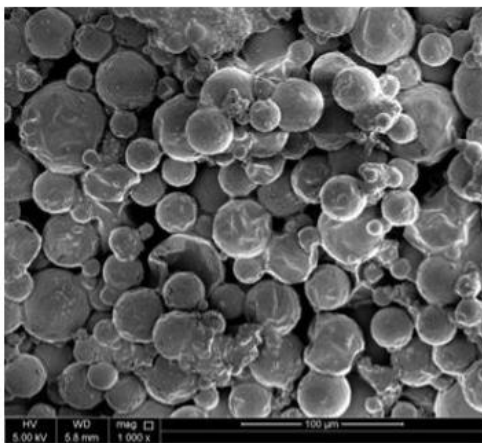
Έκπλυση με ακετόνη



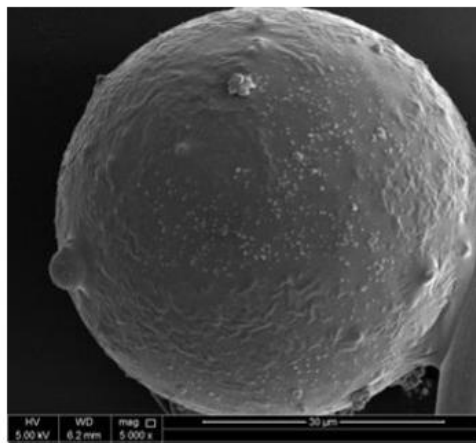
Εικόνα 39. MC2 έκπλυση με ακετόνη
x1000

Εικόνα 40. MC2 έκπλυση με ακετόνη
x5000

Έκπλυση με χλωροφόρμιο



Εικόνα 41. MC2 έκπλυση με χλωρ/μιο
x1000



Εικόνα 42. MC2 έκπλυση με χλωρ/μιο
x5000

Παρατηρήθηκε, περισσότερο μέσω της διαδικασίας διήθησης και λιγότερο μέσω του SEM, ότι το μέσο το οποίο προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα είναι η ακετόνη σε σχέση με το χλωροφόρμιο. Η πλεονέκτημα της ακετόνης, έναντι του χλωροφορμίου, είναι ότι η ακετόνη είναι καλός διαλύτης της ρητίνης (DGEBA) και το γεγονός αυτό διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία της διήθησης και ως προς την ταχύτητα και ως προς την απόδοση. Ένα ακόμη πλεονέκτημα της ακετόνης είναι ότι οι μικροκάψουλες που προκύπτουν ύστερα από τη διήθηση και την ξήρανση τους είναι πιο καθαρές και εμφανίζουν μορφή πούδρας σε αντίθεση με το χλωροφόρμιο.

Εκτός από τα αποτελέσματα για την επιλογή του μέσου διήθησης η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία των μικροκαψουλών το μέγεθος των μικροκαψουλών, επιβεβαιώνοντας τα στοιχεία του οπτικού μικροσκοπίου αλλά και της ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων μέσω σκέδασης δέσμης laser. Όπως προκύπτει, από τις

εικόνες 40 και 42 φαίνεται οι μικροκάψουλες του πείραματος MC2 να είναι κάτω από 50 μm και πιο συγκεκριμένα είναι κοντά στην τιμή των 30 μm . Τέλος, η επιφάνεια των μικροκαψουλών δείχνει να είναι τραχειά μέσω προσκόλλησης ολιγομερών PUF στην εξωτερική τους πλευρά όπως αναμενόταν βάση βιβλιογραφίας.

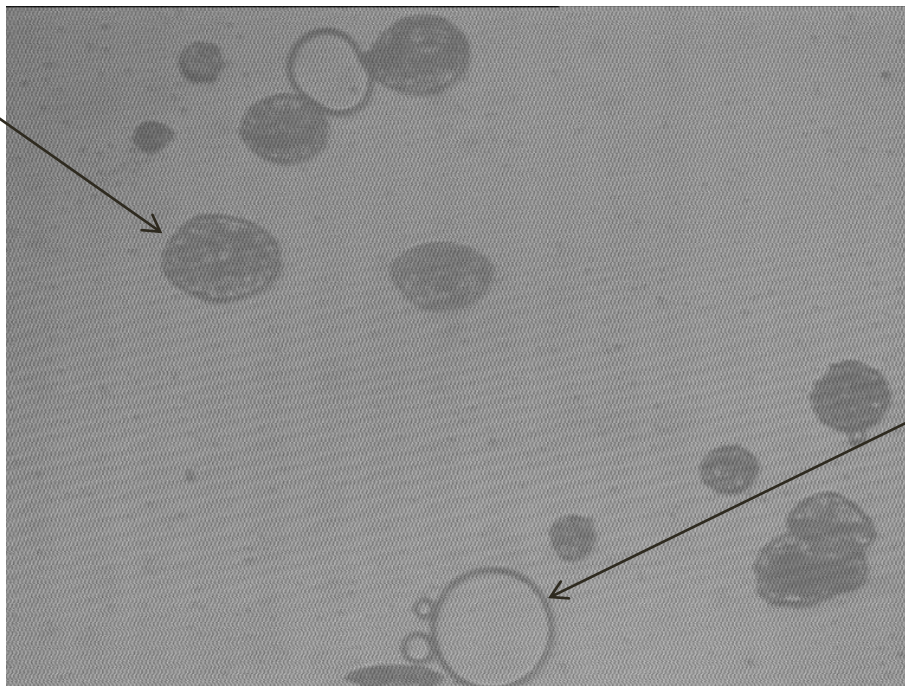
4.2 Επίδραση του pH στη διεργασία παραγωγής μικροκαψουλών επί τόπου πολυμερισμού

Σε γενικότερες γραμμές το pH είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες κατά την παραγωγή των μικροκαψουλών διότι επηρεάζει άμεσα τη μορφολογία των μικροκαψουλών και δευτερευόντως το μέγεθος τους. Στην παράγραφο αυτή διερευνάται η επίδραση της τιμής του pH, δηλαδή πως επηρεάζεται το σύστημα όταν αντί για τιμή του pH 3,5 επικρατεί τιμή 2,7. Η τιμή 2,7 για το pH προέρχεται από τη μη προσθήκη καυστικού νατρίου στο διάλυμα, αφήνοντας το pH στην αρχική του τιμή, με βάση τα αντιδρώντα που έχουν προστεθεί. Η μείωση του pH στη συγκεκριμένη τιμή προβλέπει τη δημιουργία μίας πιο τραχειάς επιφάνειας στην εξωτερική πλευρά των μικροκαψουλών, η οποία είναι επιθυμητή ώστε να παρουσιάζουν οι μικροκάψουλες καλύτερη πρόσφυση στην πολυμερική μήτρα που πρόκειται να ενσωματωθούν. Παράλληλα, μέσω της εναπόθεσης περισσότερων ολιγομερών PUF στην επιφάνεια των μικροκαψουλών προκύπτει μεγαλύτερος πάχος κελύφους το οποίο με τη σειρά του αποδίδει επιπλέον θερμική σταθερότητα. Για το λόγο αυτό συγκρίνεται το πιο επιτυχημένο πείραμα από την προηγούμενη σειρά πειραμάτων (MC2) με το νέο πείραμα (MC4) στο οποίο η τιμή του pH εμφανίζει νέα χαμηλότερη τιμή [21], [25].

➤ Οπτικό μικροσκόπιο (Optical microscope – OP)

Από τις εικόνες 43 και 44 το οπτικό μικροσκόπιο δίνει μία πρώτη εκτίμηση σχετικά με τα αποτελέσματα της σύγκρισης του MC2 με το MC4. Είναι εμφανές ότι στο MC4 ενώ έχει δημιουργηθεί ένας ικανοποιητικός αριθμός μικροκαψουλών, αρκετή ποσότητα PUF δεν έχει αντιδράσει προς σχηματισμό μικροκαψουλών αλλά έχουν δημιουργηθεί συσσωματώματα ολιγομερών PUF τα οποία κατά τη διαδικασία της διήθησης αποβάλλονται από το σύστημα και με αυτόν τον τρόπο σημαντική ποσότητα αντιδρώντων χάνεται. Σε αντίθεση με το MC2 στο οποίο δεν παρατηρούνται ολιγομερή του PUF και η ποσότητα ρητίνης που δεν έχει εγκλειστεί είναι μικρή.

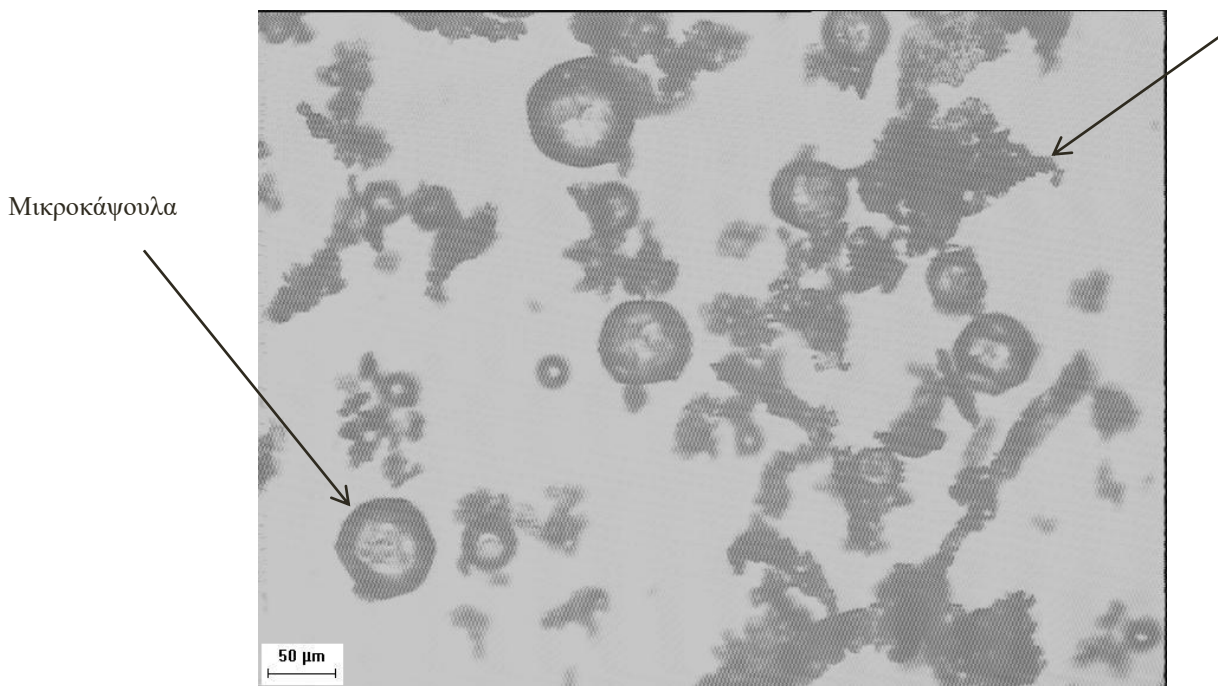
Μικροκάψουλα



DGEBA

Εικόνα 43. MC2 (Εστίαση x10)

PUF



Εικόνα 44. MC4 (Εστίαση x10)

➤ **Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων μέσω σκέδασης δέσμης laser**

Σύμφωνα με τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του πίνακα 11 για τα MC2 και MC4 παρατηρείται ότι η μείωση του pH έχει σημαντική επίδραση στο μέγεθος των μικροκαψουλών διότι όσο μειώνεται το pH δημιουργούνται περισσότερα συσσωματώματα ολιγομερών PUF τα οποία επικάθονται στην εξωτερική πλευρά του κελύφους των μικροκαψουλών με συνέπεια να αυξάνεται η διάμετρος τους. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή μεγέθους σωματιδίων που αντιστοιχεί στη μέση διάμετρο όγκου $D[4,3]$ είναι μικρότερη για το MC2 από ότι για το MC4 και αυτό επιβεβαιώνεται από την ανάλυση που παρουσιάζεται παρακάτω, αφού οι τιμές αυτές προκύπτουν 36,77 μm και 66,07 μm αντίστοιχα. Τέλος, παρατηρείται ότι το 90% των μικροκαψουλών των πειράματος MC4 εμφανίζεται στην τιμή των 148,27 μm , η οποία απέχει αρκετά από τη τιμή των 50 μm που έχει οριστεί ως στόχος σε αντίθεση με το MC2 που η αντίστοιχη τιμή είναι 78,03 μm . Συνεπώς, τουλάχιστον ως προς το μέγεθος το MC2 φαίνεται να είναι προτιμότερο από το MC4.

Πίνακας 11. Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων μέσω σκέδασης δέσμης laser για τα MC2 και MC4

Συνθήκες	D[3,2]	D[4,3]	D(v,0.1)	D(v,0.5)	D(v,0.9)	PDI
MC2	3,34	36,77	0,76	32,70	78,03	2,363E+00
MC4	9,53	66,07	15,59	47,91	148,27	2,769E+00

➤ Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης

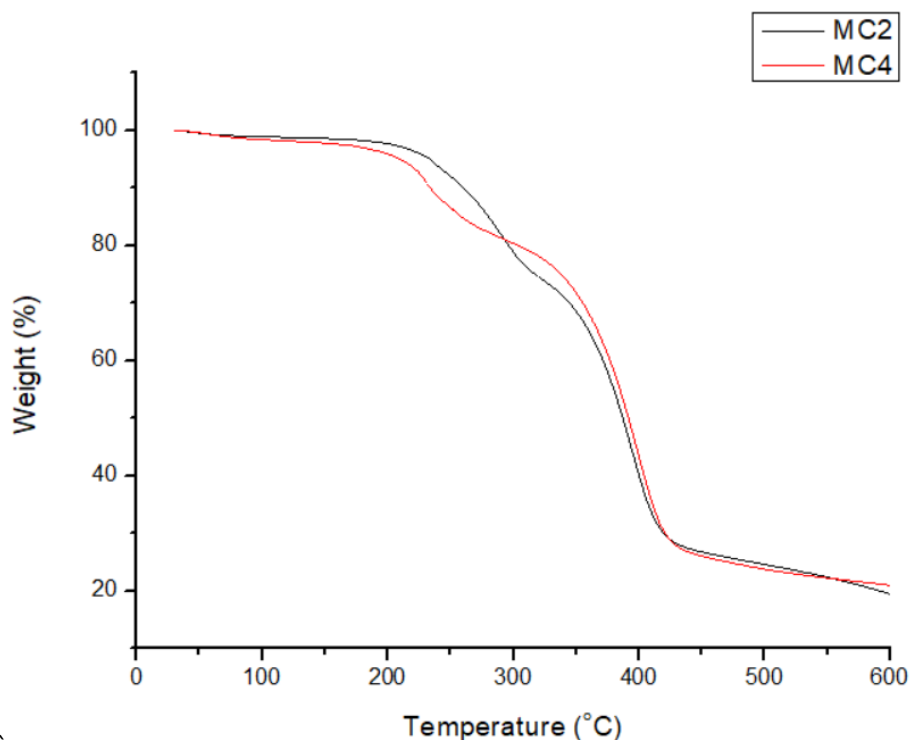
Μεταξύ των δύο πειραμάτων MC2 και MC4 παρατηρείται αμελητέα διαφορά ως προς την απόδοση εγκλεισμού ρητίνης. Η διαφορά του 3% που παρουσιάζει το MC4 σε σχέση με το MC2, 81% και 78% αντίστοιχα, δεν υποδεικνύει ότι το pH επηρεάζει την απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης. Συνεπώς, με τα έως τώρα δεδομένα επειδή η απόδοση εγκλεισμού μεταξύ των πειραμάτων είναι παραπλήσια αλλά το μέγεθος των μικροκαψουλών εμφανίζει σημαντική διαφορά και ακόμη λόγω του ότι στο MC4 χάνεται σημαντική ποσότητα αντιδρώντων πιο επιτυχημένο θεωρείται το πείραμα MC2 [26].

Πίνακας 12. Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης για τα MC2 και MC4

	MC2	MC4
Απόδοση εγκλεισμού (%)	78	81

➤ Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermal gravimetric analysis-TGA)

Από το σχήμα 9 αλλά και από τον πίνακα που ακολουθεί προκύπτει για τα MC2 και MC4 το συμπέρασμα ότι η αποικοδόμηση του MC4 ξεκινάει σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι η αποικοδόμηση του MC2. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι το MC4 περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα ολιγομερών PUF, τα οποία λόγω του ότι δεν είναι επαρκώς διακλαδωμένα αποικοδομούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι το PUF του κελύφους των μικροκαψουλών. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία αποικοδόμησης $T_{d5\%}$ του MC4 εμφανίζει την τιμή 167°C σε αντίθεση με το MC2 που για το ίδιο μέγεθος η τιμή είναι 204°C . Παράλληλα, σημαντική διαφορά παρουσιάζουν και οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης T_{d1} για τα δύο αυτά πειράματα. Από τον πίνακα των θερμικών ιδιοτήτων προκύπτει ότι η T_{d1} για το MC4 ανέρχεται στην τιμή των 237°C , η οποία είναι πολύ κοντά στην τιμή του παρθένου δείγματος PUF, ενώ η T_{d1} για το MC2 είναι αντίστοιχα στους 287°C , γεγονός που υποδεικνύει ότι οι μικροκάψουλες του πειράματος MC2 παρουσιάζουν πιο ικανοποιητική θερμική σταθερότητα από εκείνες του MC4 [13], [14], [15], [16], [21].



Σχήμα 9. Γράφημα TGA για τα MC2 και MC4

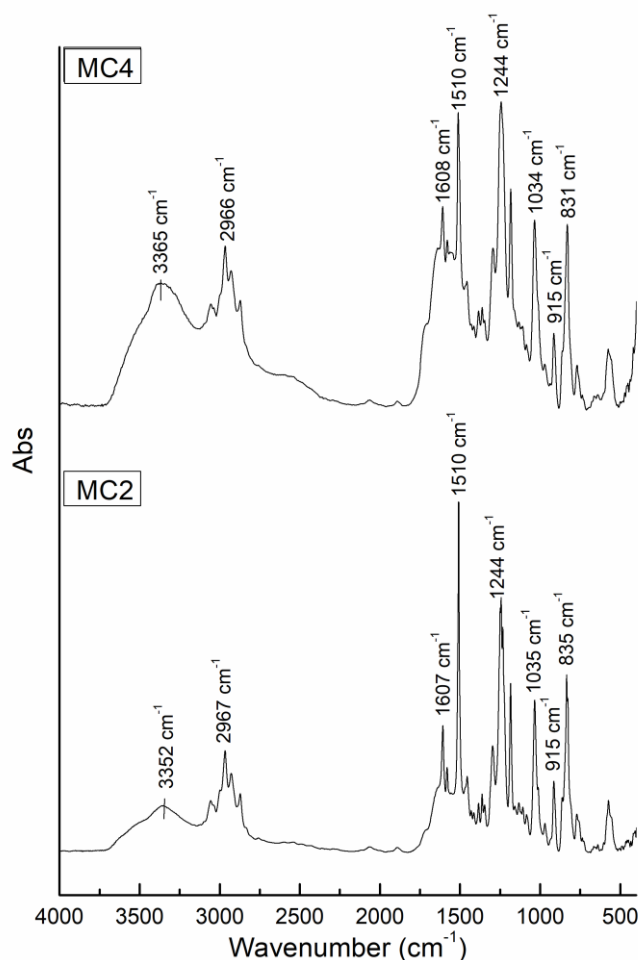
Πίνακας 13. Θερμικές ιδιότητες για τα MC2 και MC4

	Td_{5%} (°C)	Td₁ (°C)	Td₂ (°C)	Residue %
MC2	204	287	387	19,5
MC4	167	237	390	16,9

➤ **Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)**

Αξιοποιώντας τα αποτελέσματα των αναλύσεων που προσφέρει το οπτικό μικροσκόπιο, η ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης Laser (Laser diffraction) αλλά και το TGA προκύπτει το συμπέρασμα ότι το MC4 περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα ολιγομερών PUF που δημιουργούν συσσωματώματα στο

γαλάκτωμα. Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier επιβεβαιώνει με τη σειρά της το συμπέρασμα αυτό.



Σχήμα 10. Γραφήματα FTIR για το MC2 και τα MC4

Όπως ήταν αναμενόμενο στην κορυφή των 3365 cm^{-1} το MC4 εμφανίζει υψηλότερη τιμή σε σχέση με το MC2. Η κορυφή αυτή χαρακτηρίζει τις πρωτοταγείς αμίνες και ως επακόλουθο τα oligομερή του PUF, με αποτέλεσμα λόγω της υψηλής τιμής να υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα oligομερών στο πείραμα MC4 σε σχέση με το πείραμα MC2. Απεναντίας, συνεπάγεται ότι στο MC2 υπάρχουν περισσότερες μικροκάψουλες και μικρότερος αριθμός oligομερών PUF, λόγω της χαμηλής έντασης της συγκεκριμένης κορυφής που σημαίνει ότι στο πείραμα αυτό

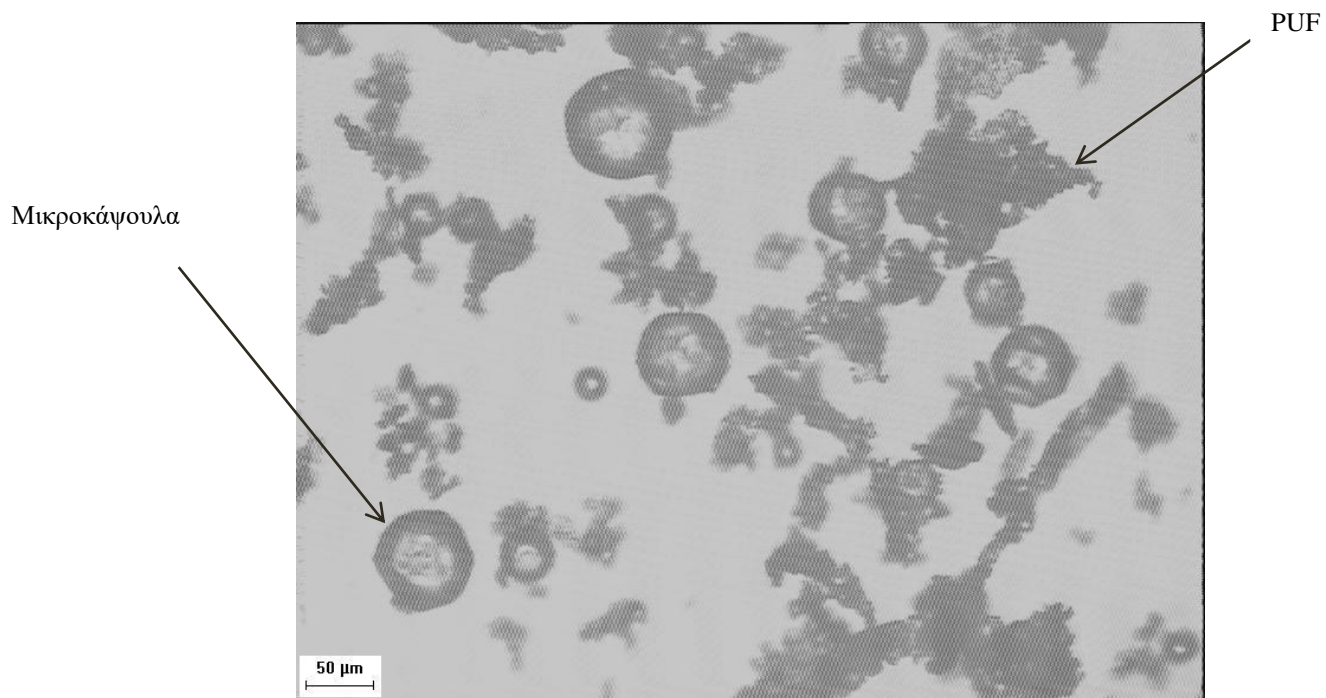
κυριαρχούν οι τριτοταγείς αμίνες οι οποίες χαρακτηρίζουν το κέλυφος των μικροκαψουλών το οποίο είναι αρκετά διακλαδισμένο [15], [23], [24].

4.3 Επίδραση της προς εγκλεισμό ρητίνης στη διεργασία παραγωγής μικροκαψουλών επί τόπου πολυμερισμού με μειωμένο pH

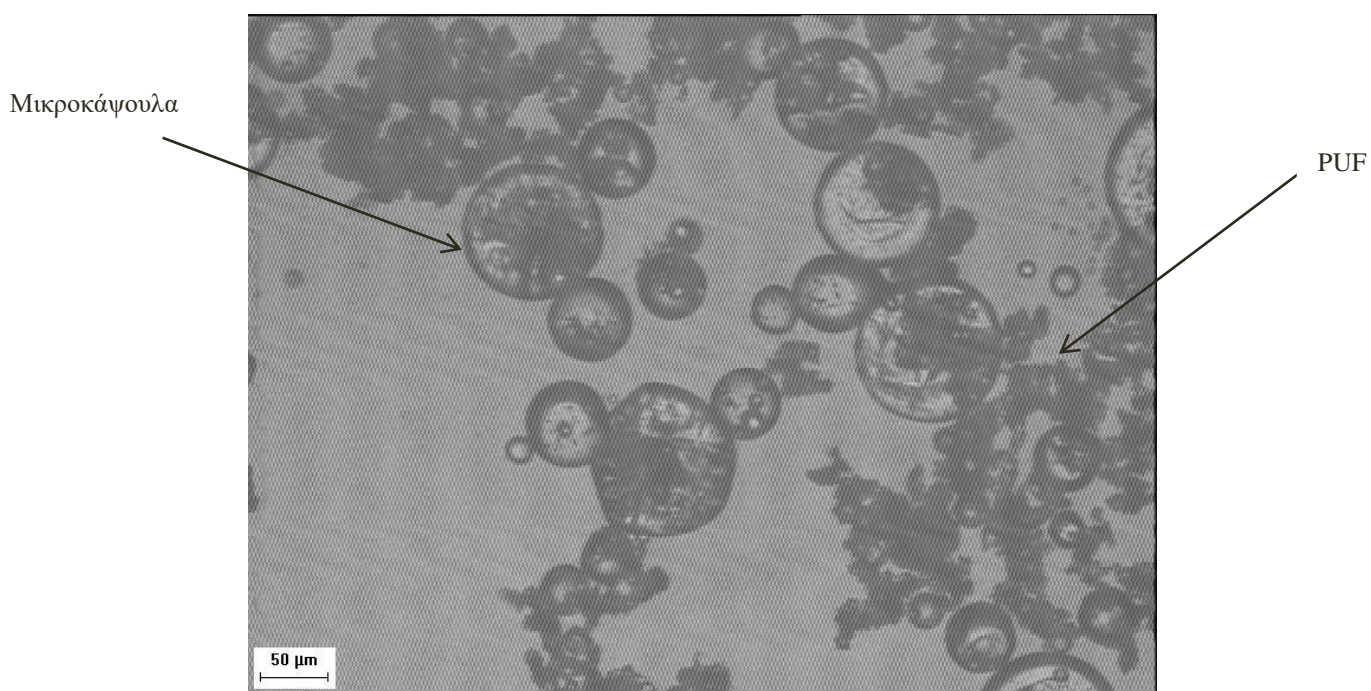
Εξαιτίας της αυξημένης ποσότητας ολιγομερών PUF που παρατηρήθηκαν στο πείραμα MC4, στη συγκεκριμένη παράγραφο εξετάζεται η επίδραση της αύξησης της προς εγκλεισμό ρητίνης στην περίπτωση όπου το pH βρίσκεται στην τιμή 2,7, πείραμα MC5. Με την αύξηση της ρητίνης στο γαλάκτωμα πρόκειται να δημιουργηθεί μεγαλύτερος αριθμός μικυλλίων ρητίνης στα οποία πρόκειται να επικαθήσουν και να αντιδράσουν τα μονομερή PUF που δεν κατάφεραν να δημιουργήσουν κέλυφος μικροκαψουλών στην περίπτωση του πειράματος MC4. Συνεπώς, με την αύξηση της ποσότητας της προς εγκλεισμό ρητίνης αναμένεται να σχηματιστεί μικρότερος αριθμός ολιγομερών PUF τα οποία δημιουργούν συσσωματώματα και να αυξηθεί ο αριθμός των σχηματιζόμενων μικροκαψουλών.

➤ Οπτικό μικροσκόπιο (Optical microscope – OP)

Από τις εικόνες 45 και 46 προκύπτει μία πρώτη εκτίμηση σχετικά με τα αποτελέσματα της σύγκρισης του MC4 με το MC5. Φαίνεται η αύξηση της ποσότητας της προς εγκλεισμό ρητίνης να δημιουργεί έναν επαρκή αριθμό μικροκαψουλών ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η μείωση των ολιγομερών του PUF που δεν συμμετέχουν στην αντίδραση πολυμερισμού του κελύφους. Παράλληλα, με αυτόν τον τρόπο, μειώνεται και η ποσότητα του PUF το οποίο αποβάλλεται κατά τη διαδικασία της διήθησης.



Εικόνα 45. MC4 (Εστίαση x10)



Εικόνα 46. MC5 (Εστίαση x10)

➤ **Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων μέσω σκέδασης δέσμης laser**

Από τον πίνακα 14 προκύπτει το συμπέρασμα ότι με την αύξηση της προς εγκλεισμό ρητίνης, στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, η μέση διάμετρος όγκου $D[4,3]$ του MC5 παρουσίασε μείωση σε σχέση με τη μέση διάμετρο όγκου $D[4,3]$ του πειράματος MC4. Πιο συγκεκριμένα, η μέση διάμετρος για το MC4 είναι 66,07 μm ενώ για το MC5 είναι 53,40 μm . Η μείωση αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι στο MC5 έχει δημιουργηθεί μικρότερη ποσότητα ολιγομερών PUF τα οποία επικάθονται στην εξωτερική πλευρά του κελύφους των μικροκαψουλών με αποτέλεσμα να μην αυξάνεται τόσο οι διάμετρος τους σε σχέση με το MC4. Η μείωση αυτή του μεγέθους που παρουσιάζεται στο MC5 είναι σημαντική διότι πρώτον η μέση διάμετρος όγκου των μικροκαψουλών είναι πιο κοντά στο στόχο των 50 μm που έχει τεθεί αλλά και το 90 % των μικροκαψουλών ανέρχεται στην τιμή των 102,43 μm σε αντίθεση με το αντίστοιχο ποσοστό του MC4 που βρίσκεται κάτω από την τιμή των 148,27 μm .

Πίνακας 14. Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων μέδω σκέδασης δέσμης laser για τα MC4 και MC5

Συνθήκες	D[3,2]	D[4,3]	D(v,0.1)	D(v,0.5)	D(v,0.9)	PDI
MC4	9,53	66,07	15,59	47,91	148,27	2,769E+00
MC5	4,24	53,40	0,86	47,73	102,73	2,134E+00

➤ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης**

Όπως προκύπτει και από τη βιβλιογραφία, όσο αυξάνεται το μέγεθος θεωρητικά αυξάνεται και η απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης στις μικροκάψουλες.

Από τον πίνακα 15 επιβεβαιώνεται η παραπάνω θεώρηση εφόσον το MC4, του οποίου οι μικροκάψουλες εμφανίζουν μεγαλύτερο μέγεθος διαμέτρου, παρουσιάζει απόδοση 81% ενώ στο MC5, που αποτελείται από μικρότερου μεγέθους μικροκάψουλες, η απόδοση ανέρχεται σε ποσοστό 77%. Η διαφορά αυτή βέβαια μεταξύ των δύο πειραμάτων είναι αρκετά μικρή ώστε να θεωρηθεί σημαντική με αποτέλεσμα οι συνθήκες του πειράματος MC5 να είναι ευνοϊκότερες εξαιτίας της μείωσης μεγέθους που έχει προκληθεί [26].

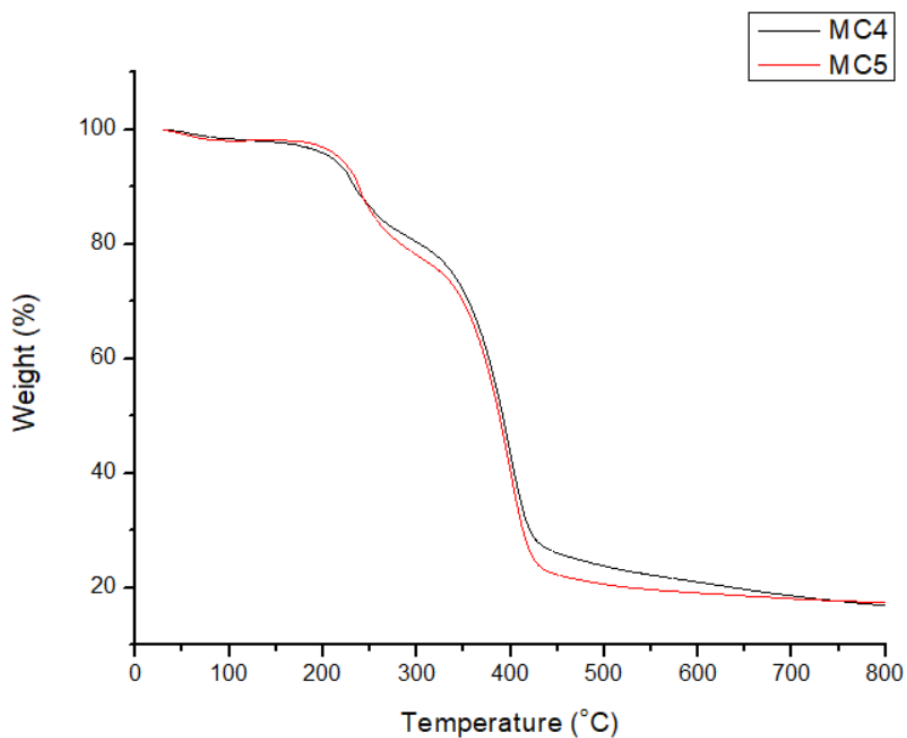
Πίνακας 15. Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης για τα MC2 και MC4

	MC4	MC5
Απόδοση εγκλεισμού (%)	81	77

➤ **Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermal gravimetric analysis-TGA)**

Όπως προκύπτει από τις θερμικές ιδιότητες που απεικονίζονται στον πίνακα 15, η αποικοδόμηση του MC5 καθυστερεί σε σχέση με την αποικοδόμηση του MC4, αφού ξεκινάει σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, το πείραμα MC5 παρουσιάζει θερμοκρασία αποικοδόμησης $T_{d5\%}$ στη τιμή των 191°C ενώ το MC4 για το αντίστοιχο μέγεθος παρουσιάζει θερμοκρασία 167°C . Η θερμοκρασιακή αυτή διαφορά μεταξύ των δύο πειραμάτων οφείλεται στο γεγονός ότι στο MC4 υπάρχει περισσότερη ποσότητα ολιγομερών PUF σε σχέση με το MC5. Όπως υποδεικνύει όμως το διάγραμμα του σχήματος 11, αλλά και η ανάλυση του οπτικού μικροσκοπίου, η διαφορά στην ποσότητα των ολιγομερών μεταξύ των δύο πειραμάτων να μεν υπάρχει αλλά δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική. Τέλος, τα δύο πειράματα δεν δείχνουν να διαφέρουν ουσιαστικά ως προς κάποια άλλη θερμική ιδιότητα εφόσον και η θερμοκρασία αποικοδόμησης T_{d1} , που χαρακτηρίζει το στάδιο αποικοδόμησης του PUF, αλλά και η θερμοκρασία αποικοδόμησης T_{d2} , που

χαρακτηρίζει το στάδιο αποικοδόμησης της ρητίνης παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές. [13], [14], [15], [16], [21].



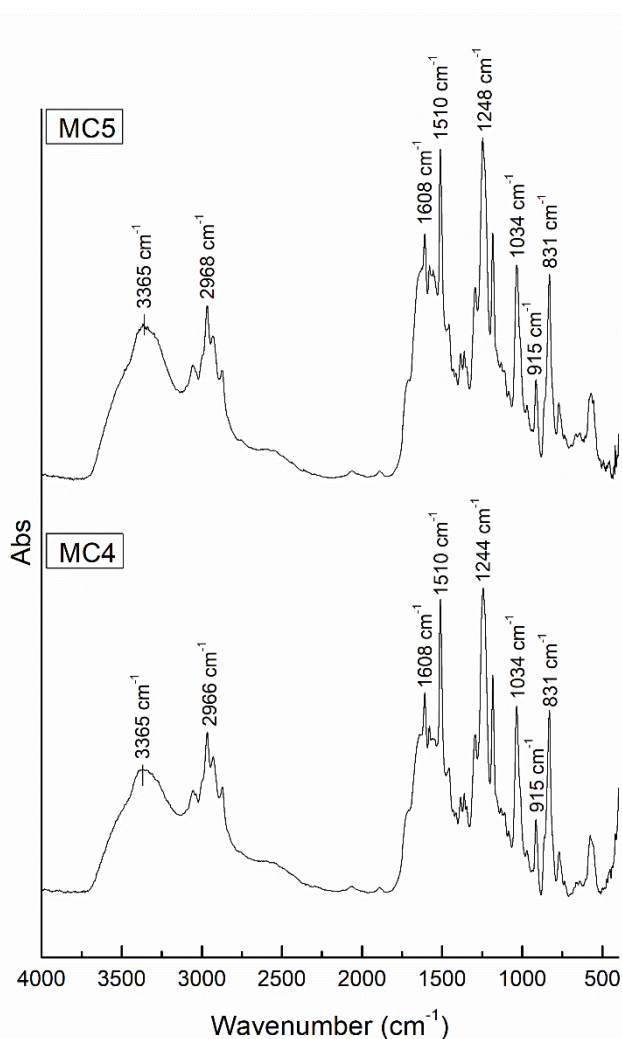
Σχήμα 11. Γράφημα TGA για τα MC4 και MC5

Πίνακας 16. Θερμικές ιδιότητες για τα MC4 και MC5

	Td_{5%} (°C)	Td₁ (°C)	Td₂ (°C)	Residue %
MC4	167	237	390	16,9
MC5	191	243	390	17,4

➤ Φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)

Σε αντίθεση με την παρατήρηση του οπτικού μικροσκοπίου, την ανάλυση μεγέθους μικροκαψουλών αλλά και την ανάλυση μέσω του TGA οι οποίες προσφέρουν βάσιμα συμπεράσματα για τη σύγκριση των πειραμάτων MC4 και MC5 η φασματοσκοπία υπερέυθρου δεν παρέχει κάποια ουσιαστική πληροφορία η οποία να διαχωρίζει το περιεχόμενο των δύο πειραμάτων ως προς τη χημική τους δομή.



Σχήμα 12. Γραφήματα FTIR για το MC4 και MC5

Όπως προκύπτει και από τα δεδομένα του FTIR είναι φανερό ότι οι κορυφές των δύο πειραμάτων, MC4 και MC5, δεν διαφέρουν ούτε ως προς τον κυματαριθμό αλλά ούτε και ως προς την ένταση που παρουσιάζουν. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση

της ρητίνης στο MC5 μπορεί να ελάττωσε τη διάμετρο των μικροκαψουλών αλλά όπως φαίνεται από το FTIR και το TGA δεν κατάφερε να μειώσει σε σημαντικό βαθμό την ποσότητα των ολιγομερών PUF που υπήρχε στο MC4. Πιο συγκεκριμένα, το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από την ένταση της κορυφής στα 3365 cm^{-1} , που χαρακτηρίζει τις πρωτοταγείς αμίνες και ως επακόλουθο τα ολιγομερή του PUF, η οποία φαίνεται να κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και στα δύο πειράματα που συγκρίνονται [15], [23], [24].

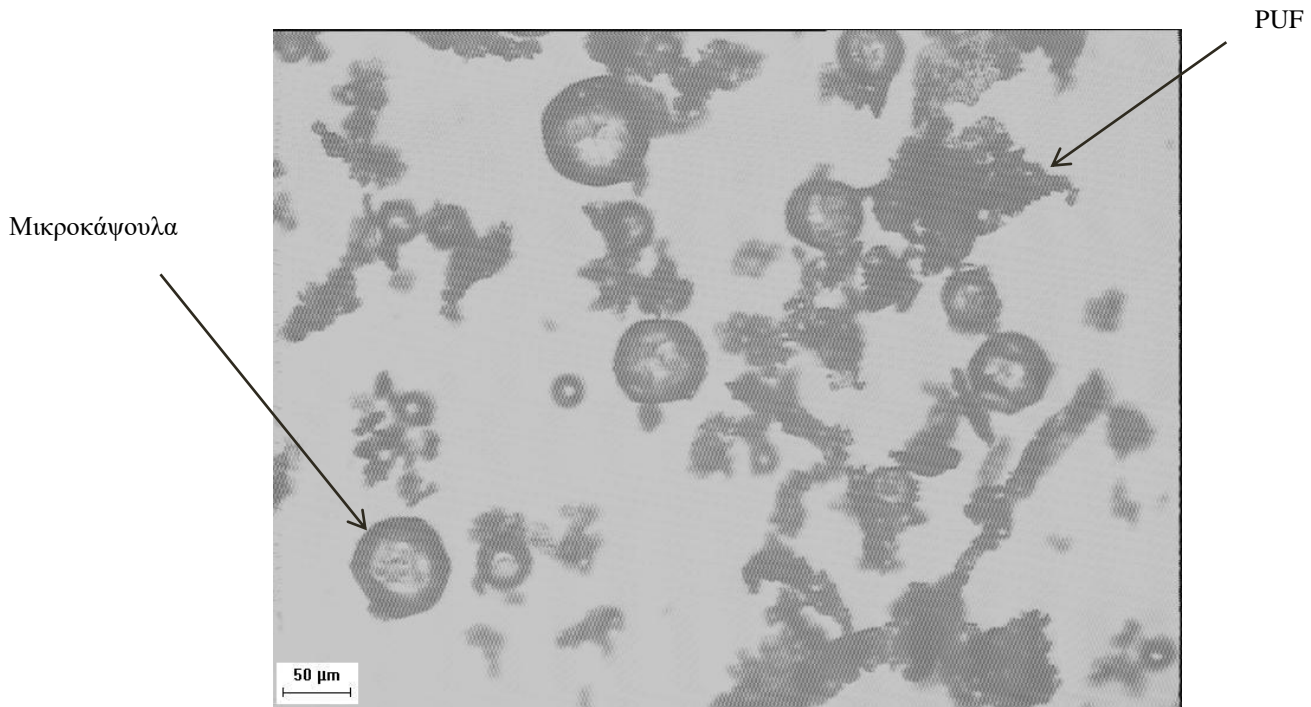
4.4 Επίδραση ομογενοποιητή στη διεργασία παραγωγής μικροκαψουλών επί τόπου πολυμερισμού με μειωμένο pH

Στην παράγραφο αυτή διερευνάται η επίδραση της χρήσης ομογενοποιητή κατά τη διάρκεια του σταδίου γαλακτωματοποίησης και το πως επηρεάζεται το μέγεθος, η τραχύτητα αλλά και η απόδοση εγκλεισμού ρητίνης των μικροκαψουλών, πείραμα MC6, σε σχέση με το πείραμα MC4. Εξαιτίας των υψηλότερων διατμητικών τάσεων που εμφανίζονται κατά τη χρήση του ομογενοποιητή, σε σχέση με τη μηχανική ανάδευση, η εποξειδική ρητίνη θραύεται σε μικρότερα μκύλλια με αποτέλεσμα το σχηματισμό μικροκαψουλών μικρότερου μεγέθους. Παράλληλα, ο ομογενοποιητής χρησιμοποιήθηκε για να ελεγχεί εάν κατά τη θραύση της εποξειδικής ρητίνης σε μικρότερα σταγονίδια ενδέχεται να ευνοηθεί η αντίδραση πολυμερισμού ώστε να δημιουργηθεί πιο διακλαδωμένο κέλυφος μικροκαψουλών ώστε ταυτόχρονα να μειωθεί ο σχηματισμός ολιγομερών PUF [22], [27].

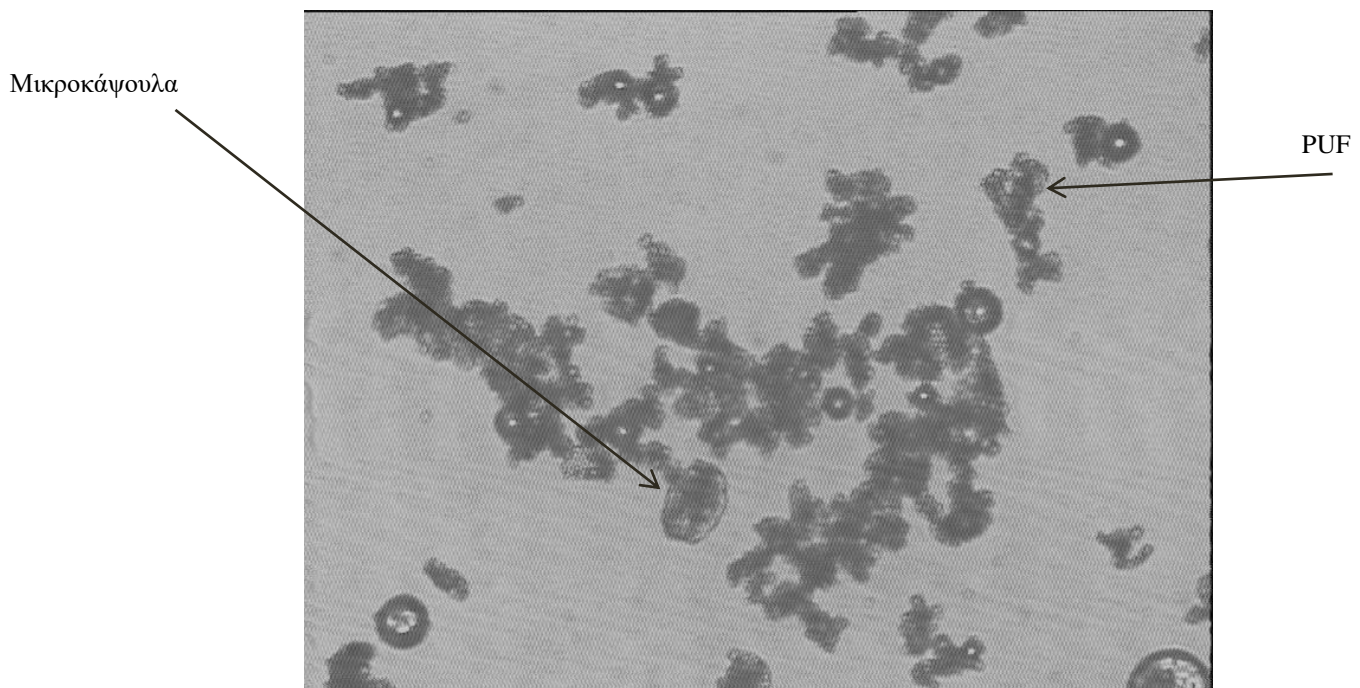
➤ Οπτικό μικροσκόπιο (Optical microscope – OP)

Από την παρατήρηση των εικόνων 47 και 48 προκύπτει μία πρώτη εκτίμηση σχετικά με τα αποτελέσματα της σύγκρισης του MC4 με το MC6. Με τον

ομογενοποιητή αρχικά φαίνεται να μειώθηκε το μέγεθος των μικροκαψουλών του πειράματος MC6 σε σχέση με τις μικροκάψουλες του MC4, ενώ ως προς την ποσότητα συσσωματωμάτων ολιγομερών PUF δεν φαίνεται να οδήγησε σε ιδιαίτερη ελάττωση της ποσότητάς τους.



Εικόνα 47. MC4 (Εστίαση x10)



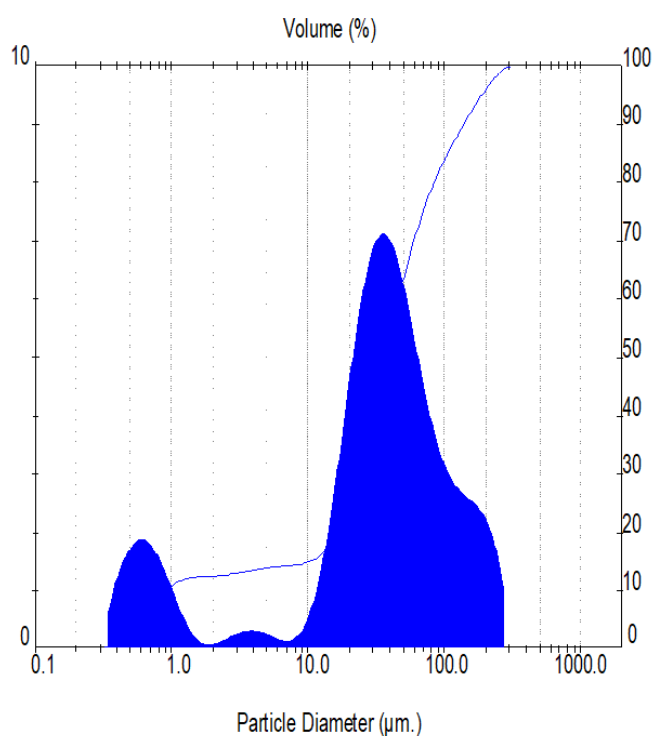
Εικόνα 48. MC6 (Εστίαση x10)

➤ **Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων μέσω σκέδασης δέσμης laser**

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του πίνακα 17, όπως ήταν αναμενόμενο, η χρήση ομογενοποιητή προκαλεί μείωση του μεγέθους των μικροκαψουλών, λόγω του καταμερισμού της ρητίνης σε μικρότερα σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι η μέση διάμετρος όγκου $D[4,3]$ είναι 60,94 μm για το MC6 ενώ για το MC4 η αντίστοιχη τιμή είναι 66,07 μm . Ταυτόχρονα, προκύπτει ότι το 90% του πληθυσμού των μικροκαψουλών του MC4 βρίσκεται κάτω από τα 148,27 μm ενώ το 90% του πληθυσμού μικροκαψουλών του MC6 βρίσκεται κάτω από τα 109,72 μm . Η χρήση ομογενοποιητή βέβαια δημιούργησε και ένα σημαντικό ποσοστό μικροκαψουλών στη νανο-κλίμακα, όπως φαίνεται στην εικόνα 49, γεγονός το οποίο δεν είναι ενθαρρυντικό διότι οι μικροκάψουλες αυτές είναι εκτός των προδιαγραφών που έχουν οριστεί ως προς το μέγεθος ενώ παράλληλα παρουσιάζουν μικρή απόδοση εγκλεισμού ρητίνης.

Πίνακας 17. Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων μέδω σκέδασης δέσμης laser για τα MC4 και MC6

Συνθήκες	D[3,2]	D[4,3]	D(v,0.1)	D(v,0.5)	D(v,0.9)	PDI
MC4	9,53	66,07	15,59	47,91	148,27	2,769E+00
MC6	38,48	60,94	23,79	51,35	109,72	1,673E+00



Εικόνα 49. Πληθυσμοί μικροκαψουλών για το MC6

➤ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης**

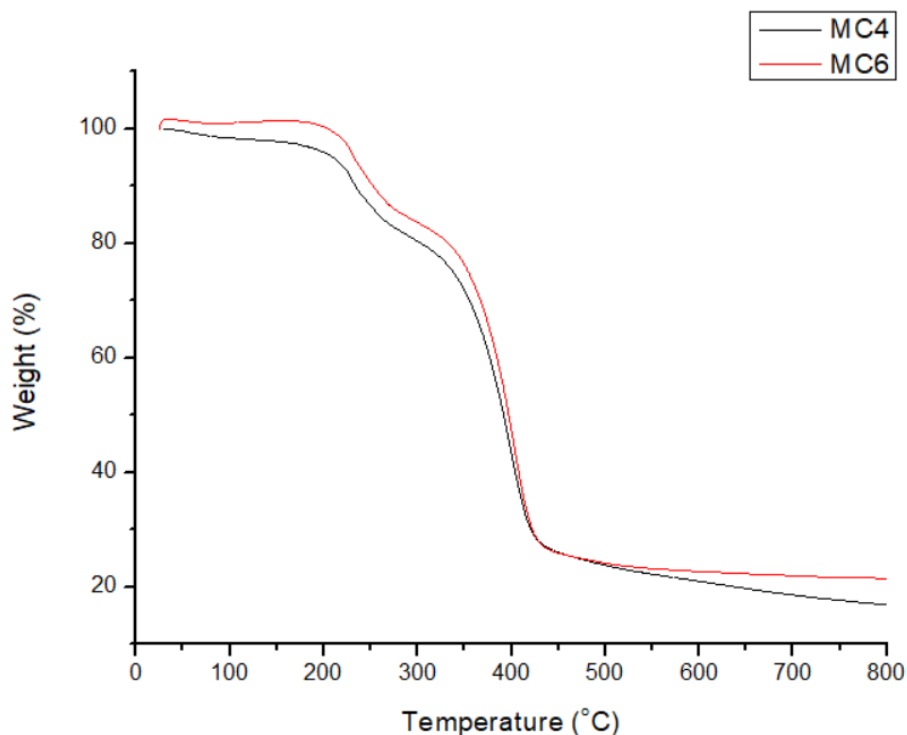
Από τα δεδομένα για την απόδοση εγκλεισμού ρητίνης του πίνακα 18, είναι φανερό πως το πείραμα MC6 εμφανίζει σημαντικά μικρότερη τιμή σε σχέση με το MC4. Το ποσοστό απόδοσης για το πείραμα με χρήση ομογενοποιητή είναι 68% ενώ το αντίστοιχο ποσοστό χωρίς τη χρήση ομογενοποιητή είναι 81%. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη μείωση μεγέθους μικροκαψουλών μεταξύ των δύο πειραμάτων εφόσον, όπως προκύπτει και βιβλιογραφικά, όσο μειώνεται το μέγεθος αναλογικά μειώνεται και η απόδοση εγκλεισμού ρητίνης. Συνεπώς, μία τόσο σημαντική ελάττωση της απόδοσης καθιστά το πείραμα MC6 ως μη επιτυχημένο σε σχέση με το MC4 [26].

Πίνακας 18. Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης για τα MC2 και MC4

	MC4	MC6
Efficiency (%)	81	68

➤ **Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermal gravimetric analysis-TGA)**

Από το σχήμα 13 αλλά και από τον πίνακα 19 που παρατίθεται παρακάτω προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αποικοδόμηση του MC4 ξεκινάει σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι η αποικοδόμηση του MC6. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι το MC4 περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα ολιγομερών PUF, τα οποία λόγω του ότι δεν είναι επαρκώς διακλαδωμένα αποικοδομούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το PUF του κελύφους των μικροκαψουλών. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία αποικοδόμησης $Td_{5\%}$ του MC4 εμφανίζει την τιμή 167°C σε αντίθεση με το MC6 που για το ίδιο μέγεθος η τιμή είναι 221°C . Οι διαφορές στις θερμικές ιδιότητες μεταξύ των δύο αυτών πειραμάτων περιορίζονται στη διαφορά των θερμοκρασιών αποικοδόμησης $Td_{5\%}$, αφού οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης Td_1 και Td_2 είναι παραπλήσιες μέσω του οποίου συνεπάγεται ότι παρουσιάζουν παρόμοια θερμική σταθερότητα ως προς το κέλυφος των μικροκαψουλών αλλά και ως προς το υλικό του πυρήνα. [13], [14], [15], [16], [21].



Σχήμα 13. Γράφημα TGA για τα MC4 και MC6

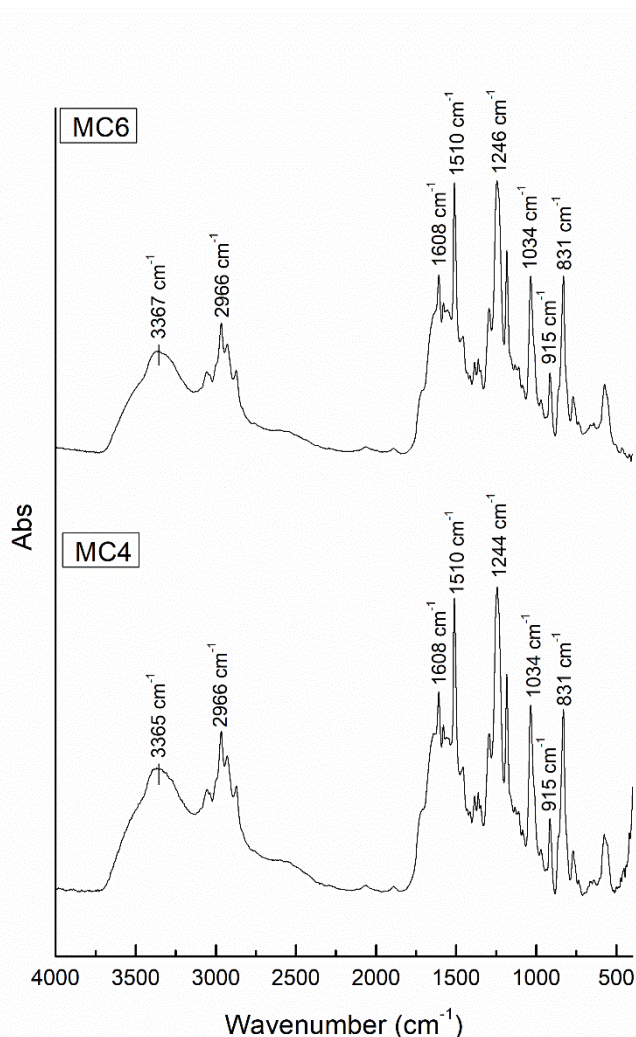
Πίνακας 19. Θερμικές ιδιότητες για τα MC4 και MC6

	Td_{5%} (°C)	Td₁ (°C)	Td₂ (°C)	Residue %
MC4	167	237	390	16,9
MC6	221	241	392	21,5

➤ **Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)**

Μέσω της παρατήρησης του οπτικού μικροσκοπίου, της ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης Laser, του υπολογισμού απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης αλλά και του TGA προκύπτει το συμπέρασμα ότι, στο MC6 μειώθηκε κατά ένα ποσοστό η ποσότητα των ολιγομερών που είχαν σχηματιστεί στο MC4. Η

φασματοσκοπία υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier έρχεται να επιβεβαιώσει το συμπέρασμα αυτό.



Σχήμα 14. Γραφήματα FTIR για το MC4 και MC6

Όπως προκύπτει και από τα δεδομένα του FTIR του σχήματος 14, στην κορυφή των 3365 cm⁻¹, η οποία χαρακτηρίζει τις πρωτοταγείς αμίνες που εμφανίζονται στα oligομερή του PUF, το πείραμα MC6 παρουσιάζει μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με το MC4. Η διαφορά αυτή όμως δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική ώστε να θεωρηθεί ότι με τη χρήση ομογενοποιητή μείωνεται η ποσότητα των oligομερών που παρασκευάζονται στο γαλάκτωμα. Συνεπώς, μέσω του αποτελέσματος αυτού αλλά και της μείωσης της απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης του

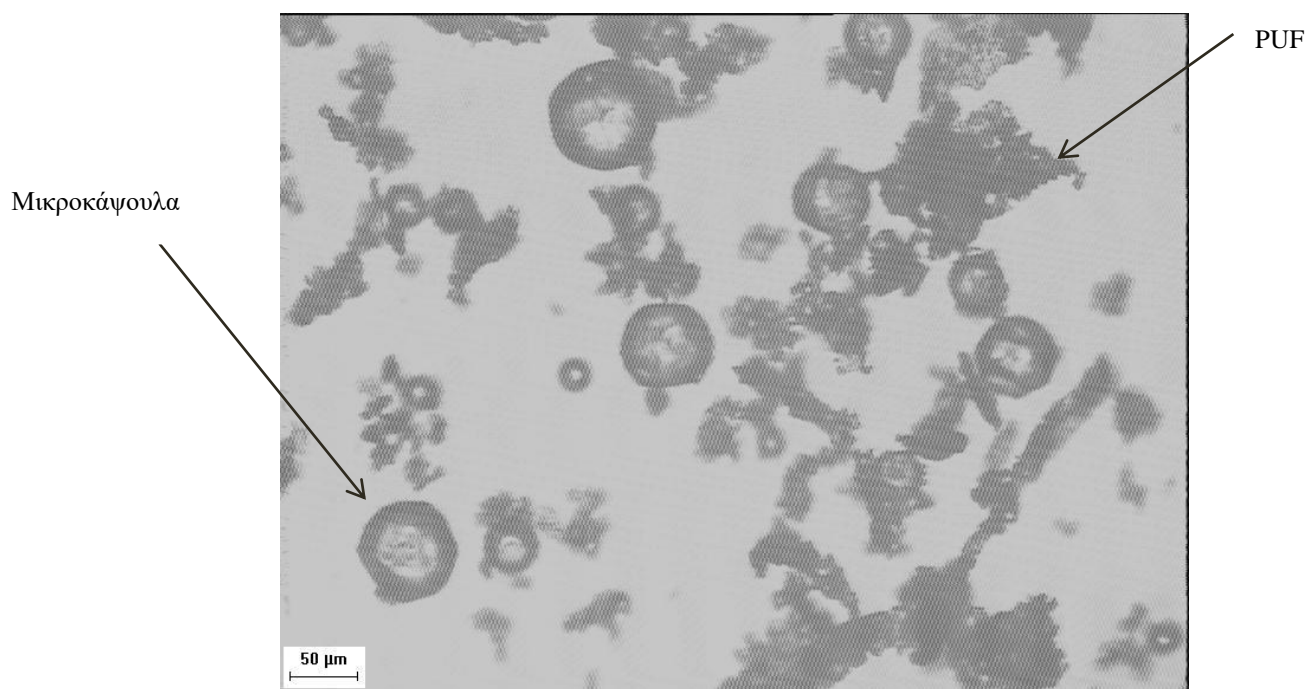
MC6 σε σχέση με το MC4, συνεπάγεται ότι η χρήση ομογενοποιητή δεν αποδίδει ευνοϊκότερες συνθήκες στο πείραμα.

4.5 Επίδραση ποσότητας γαλακτωματοποιητή στη διεργασία παραγωγής μικροκαψουλών επί τόπου πολυμερισμού με μειωμένο pH

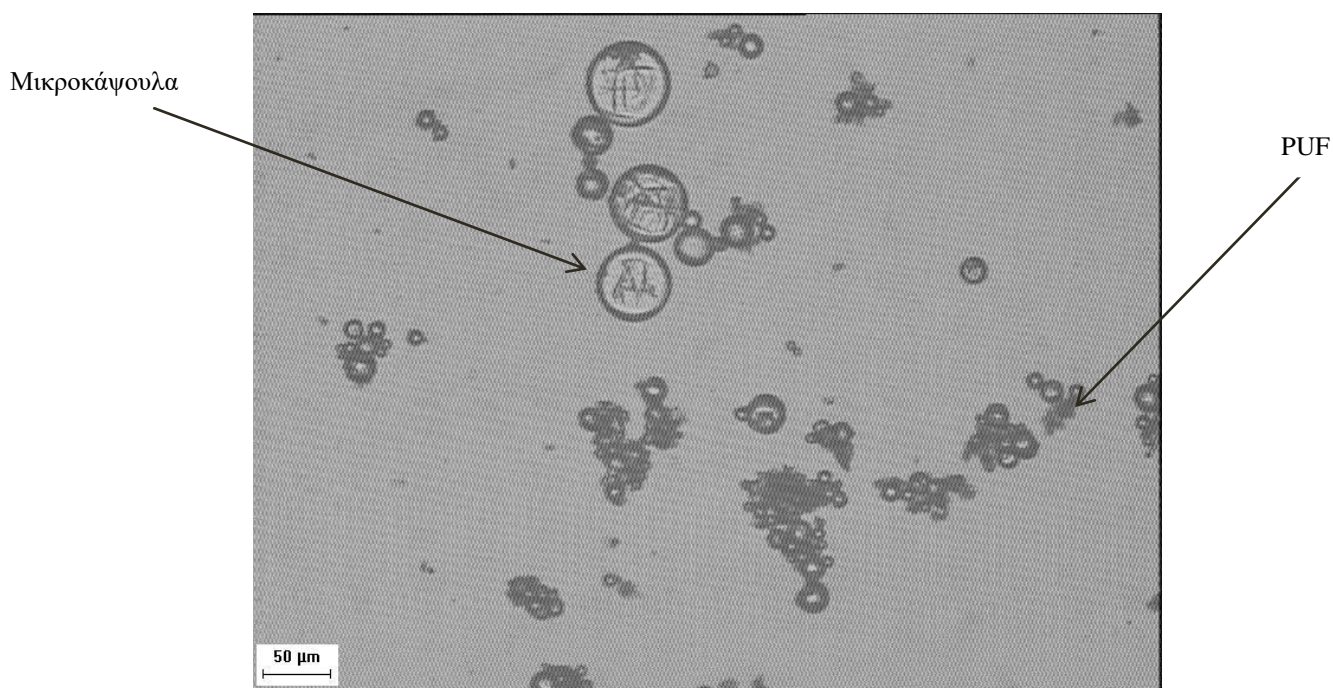
Στην παράγραφο αυτή μελετάται η επίδραση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή στη διεργασία παραγωγής μικρολαψουλών όταν το pH βρίσκεται στην τιμή 2,7. Ο γαλακτωματοποιητής (EMA) είναι μία ένωση η οποία είναι υπεύθυνη για τη σταθεροποίηση του γαλακτώματος ελαίου-νερού. Πιο συγκεκριμένα, είναι μία επιφανειοδραστική ένωση η οποία προσελκύει τα μονομερή του PUF στα σταγονίδια των μικροκαψουλών ώστε να αντιδράσουν και να δημιουργηθεί το τρισδιάστατο κέλυφος που απαιτείται. Η αύξηση του γαλακτωματοποιητή έχει ως στόχο την καλύτερη σταθερότητα του γαλακτώματος αλλά και την περαιτέρω προσέλυση των μονομερών του PUF, με απώτερο σκοπό την ελάττωση των ολιγομερών PUF που σχηματίστηκαν στα προηγούμενα πειράματα. Για το λόγο αυτό συγκρίνεται το πείραμα MC4 όπου η ποσότητα του γαλακτωματοποιητή ήταν 50 ml με το MC7 στο οποίο προστέθηκαν ακόμη 25 ml.

➤ Οπτικό μικροσκόπιο (Optical microscope – OP)

Από την παρατήρηση των εικόνων 50 και 51 προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αύξηση του γαλακτωματοποιητή κατά 25 ml βοήθησε σημαντικά στη διαδικασία παραγωγής μικροκαψουλών, μειώνοντας την ποσότητα των ολιγομερών του PUF που σχηματίζονται. Παράλληλα, εκτός από την ελάττωση της ποσότητας των ολιγομερών φαίνεται να έχει δημιουργηθεί και μεγαλύτερος αριθμός μικροκαψουλών με τη διαφορά ότι οι μικροκάψουλες αυτές είναι μικρότερης διαμέτρου από εκείνες των προηγούμενων πειραμάτων.



Εικόνα 50. MC4 (Εστίαση x10)



Εικόνα 51. MC7 (Εστίαση x10)

- **Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων μέσω σκέδασης δέσμης laser**

Από το οπτικό μικροσκόπιο αλλά και από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που προσφέρει η ανάλυση μεγέθους σωματιδίων του πίνακα 20 για τα πειράματα MC4 και MC7, παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή επιφέρει μείωση του μεγέθους των μικροκαψουλών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η αυξημένη ποσότητα του γαλακτωματοποιητή δεν επιτρέπει στα σταγονίδια της ρητίνης να επανενωθούν και να σχηματίσουν μεγαλύτερου μεγέθους μικροκάψουλες. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται ότι η μέση διάμετρος όγκου D[4,3] του MC4 είναι σαφώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή για το MC7, ενώ ταυτόχρονα και το μέγεθος που αντιστοιχεί στο 90% των μικροκαψουλών που σχηματίζονται στα δύο αυτά πειράματα παρουσιάζει σημαντική διαφορά με τιμές 148,27 μm και 88,90 μm αντίστοιχα.

Πίνακας 20. Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων μέδω σκέδασης δέσμης laser για τα MC4 και MC7

Συνθήκες	D[3,2]	D[4,3]	D(v,0.1)	D(v,0.5)	D(v,0.9)	PDI
MC4	9,53	66,07	15,59	47,91	148,27	2,769E+00
MC7	2,02	40,25	0,54	34,32	88,90	2,575E+00

➤ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης**

Όπως φαίνεται από την απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης αλλά και από την ανάλυση του μεγέθους των μικροκαψουλών, το MC7 είναι πιο κοντά στις προδιαγραφές-στόχους που έχουν οριστεί από ότι το MC4. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση του MC4 ανέρχεται στην τιμή του 81% και η απόδοση του MC7 ανέρχεται στην τιμή του 78%. Μία τέτοια παραπλήσια τιμή δεν αποτελεί κριτήριο για ώστε να θεωρηθεί κάποιο από τα δύο πειράματα ως επιτυχημένο σε σχέση με το άλλο. Σε συνδιασμό όμως με την μείωση των ολιγομερών λόγω του σταθερότερου

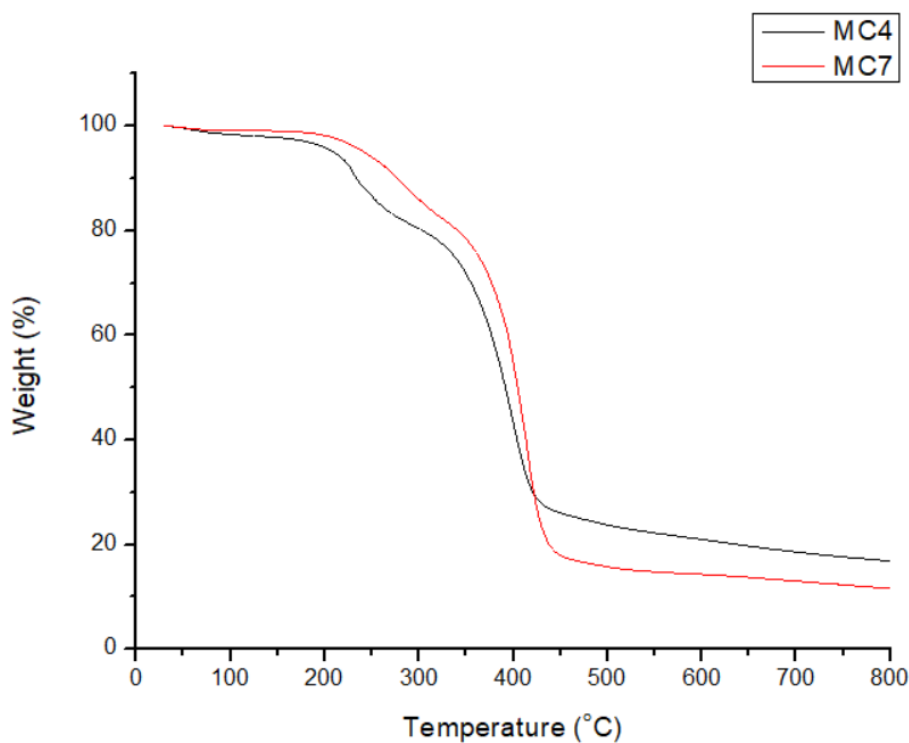
γαλακτώματος και με το μέγεθος των μικροκαψουλών που είναι πιο κοντά στην τιμή των 50 μm το πείραμα MC7 εμφανίζει συνολικά πιο επιθυμητές ιδιότητες σε σχέση με το MC4.

Πίνακας 21. Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης για τα MC4 και MC7

	MC4	MC7
Efficiency (%)	81	78

➤ **Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermal gravimetric analysis-TGA)**

Από το σχήμα 15 αλλά και από τον πίνακα 22 όπου αναγράφονται οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης για τα πείραματα MC4 και MC7, καταδεικνύεται ότι η αποικοδόμηση του MC4 ξεκινάει σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι η αποικοδόμηση του MC7 με θερμοκρασίες αποικοδόμησης, $Td_{5\%}$, 167°C και 204°C αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει ότι το MC4 περιέχει περισσότερα ολιγομερή PUF, όπως φάνηκε και από την ανάλυση του οπτικού μικροσκοπίου, τα οποία αποσυντίθενται σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το διακλαδωμένο PUF το οποίο αποτελεί το κέλυφος των μικροκαψουλών. Παράλληλα, ενδιαφέρουσα διαφορά μεταξύ των δύο πειραμάτων παρουσιάζουν και η θερμοκρασία αποικοδόμησης Td_1 που αφορά την αποικοδόμηση του PUF αλλά και η θερμοκρασία αποικοδόμησης Td_2 που αφορά την αποικοδόμηση της ρητίνης. Η αύξηση των θερμοκρασιών αυτών στο πείραμα MC7, σε σχέση με το MC4, από 237°C σε 275°C και από 390°C σε 406°C αντίστοιχα, σημαίνει ότι οι μικροκάψουλες του πειράματος MC7 παρουσιάζουν καλύτερη θερμική σταθερότητα αλλά και ότι το υλικό του πυρήνα προστατεύεται περισσότερο από το κέλυφος των μικροκαψουλών [13], [14], [15], [16], [21].



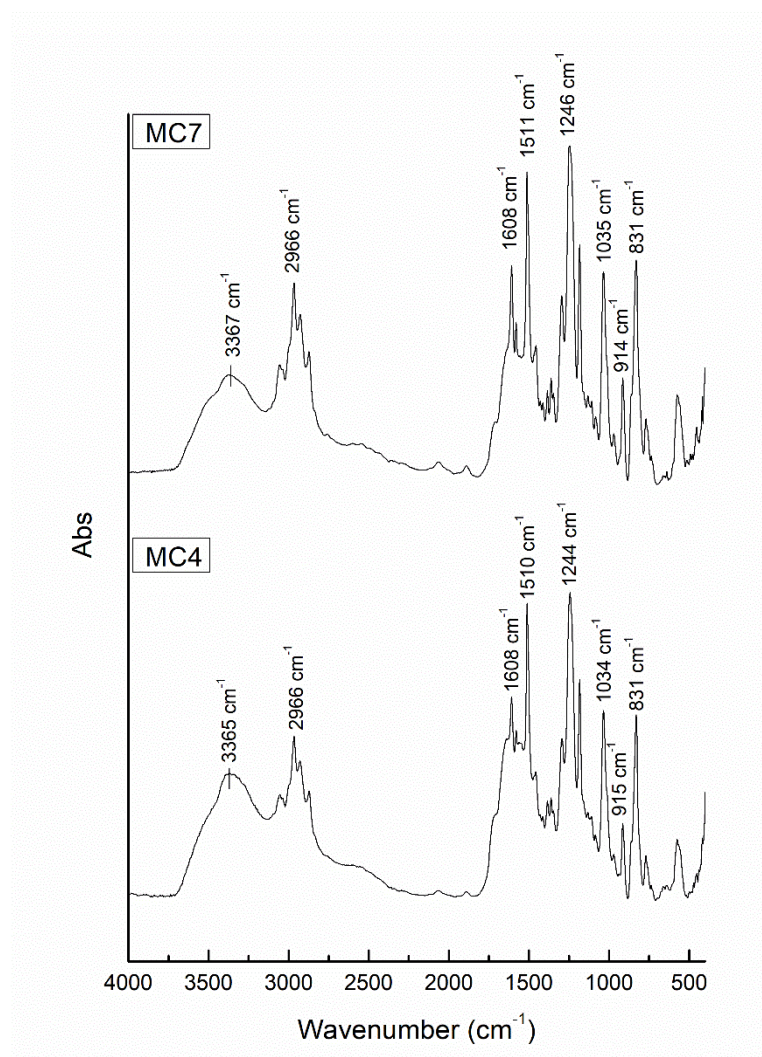
Σχήμα 15. Γράφημα TGA για τα MC4 και MC7

Πίνακας 22. Θερμικές ιδιότητες για τα MC4 και MC7

	Td_{5%} (°C)	Td₁ (°C)	Td₂ (°C)	Residue %
MC4	167	237	390	16,9
MC7	214	275	406	11,6

➤ **Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)**

Μέσω του οπτικού μικροσκοπίου, της ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης Laser αλλά και του TGA προκύπτει το συμπέρασμα ότι, το MC7 εμφανίζει μειωμένο ποσοστό ολιγομερών PUF σε σχέση με το MC4. Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier επιβεβαιώνει το αποτέλεσμα αυτό.



Σχήμα 16. Γραφήματα FTIR για το MC4 και MC7

Από τα σχήμα 16 που προηγείται, όπως ήταν αναμενόμενο στην κορυφή των 3365 cm^{-1} το MC4 εμφανίζει υψηλότερη τιμή σε σχέση με το MC7. Η κορυφή αυτή χαρακτηρίζει τις πρωτοταγείς αμίνες και ως επακόλουθο τα oligομερή του PUF, με αποτέλεσμα λόγω της υψηλής τιμής να υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα oligομερών στο πείραμα MC4 σε σχέση με το πείραμα MC7. Απεναντίας, συνεπάγεται ότι στο MC2 υπάρχουν περισσότερες μικροκάψουλες και μικρότερος αριθμός oligομερών PUF, λόγω της χαμηλής έντασης της συγκεκριμένης κορυφής που σημαίνει ότι στο πείραμα αυτό κυριαρχούν οι τριτοταγείς αμίνες οι οποίες χαρακτηρίζουν το κέλυφος των μικροκαψουλών το οποίο είναι αρκετά διακλαδισμένο [15], [23], [24].

Κεφάλαιο 5^ο: Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η παραγωγή μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) PUF με υλικό πυρήνα εποξειδική ρητίνη για την εφαρμογή τους σε προστατευτικές επικαλύψεις (πχ. ναυτιλιακά χρώματα). Κύρια κριτήρια επιτυχίας της μεθόδου παρασκευής αποτελούν (i) το μέγεθος των μικροκαψουλών να είναι κάτω από 50 μm , (ii) η απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης να είναι σε υψηλά επίπεδα (π.χ. της τάξεως του 80%), ενώ απαραίτητο είναι (iii) τα παραγώμενα υλικά να βρίσκονται σε μορφή πούδρας (free flowing powder). Οι μικροκάψουλες PUF που παράγονται μέσω επί τόπου πολυμερισμού ουρίας-φορμαλδεΰδης έχουν σφαιρικό σχήμα αλλά πολλές φορές η σφαιρικότητα διαταράσσεται λόγω των ολιγομερών PUF που επικάθονται στην εξωτερική επιφάνεια των μικροκαψουλών. Οι τιμές της διαμέτρου των μικροκαψουλών κυμαίνονται που επιτεύχθηκαν κυμαίνονται από 36,77 μm έως 66,07 μm , ενώ το εύρος της απόδοσης εγκλεισμού που παρατηρείται είναι 43-81%. Αναλυτικότερα, η μεταβολή της ποσότητας της προς εγκλεισμό ρητίνης στα πειράματα έδειξε ότι παίζει καθοριστικό ρόλο στην παραγωγή των μικροκαψουλών. Οι διαφορετικές τιμές του λόγου πυρήνα/κελύφους που δοκιμάστηκαν στα τρία πρώτα πειράματα έδειξαν ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα ρητίνης, τιμή λόγου ίση με 3, οι διατμητικές τάσεις της μηχανικής ανάδευσης δυσκολεύονται να διασπάσουν τη ρητίνη σε μικύλλια ώστε να δημιουργηθούν μικροκάψουλες ενώ όσο μειώνεται η ποσότητα της ρητίνης δημιουργείται περίσσεια ποσότητας PUF με αποτέλεσμα να δημιουργείται μεγάλη ποσότητα ολιγομερών. Παράλληλα, η ρύθμιση του pH στην τιμή 3,5 φαίνεται να είναι υποχρεωτική διότι στην περίπτωση που η τιμή βρίσκεται στο 2,7 σχηματίζεται μεγάλη ποσότητα ολιγομερών PUF, όπως υποδεικνύει το οπτικό μικροσκόπιο αλλά και η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA). Η περίσσεια των ολιγομερών PUF προέρχεται από το χαμηλό βαθμό πολυμερισμού των μονομερών που αδυνατούν να δημιουργήσουν τρισδιάστατο πλέγμα. Ακόμη, η χρήση ομογενοποιητή δεν είχε ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην παραγωγή μικροκαψουλών διότι δεν εμφανίστηκε μείωση της ποσότητας ολιγομερών PUF,

σχηματίστηκε και μία σημαντική ποσότητα μικροκαψουλών στη νανο-κλίμακα ενώ μειώθηκε σημαντικά η απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης. Τέλος, η αύξηση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή, από 50 σε 75 ml, έδειξε να βοηθάει το γαλάκτωμα και ως προς την σταθεροποίησή του αλλά και ως προς τη μείωση της ποσότητας των ολιγομερών του PUF, διατηρώντας το μέγεθος και την απόδοση εγκλεισμού των μικροκαψουλών σε επιθυμητά επίπεδα με τιμές 40,25 μm και 78% αντίστοιχα. Ο γαλακτωματοποιητής ως επιφανειοδραστική ουσία προσελκύει τα μονομερή του PUF να αντιδράσουν στην επιφάνεια των μικυλλίων της ρητίνης χωρίς να τους επιτρέπουν να ενσωματώνονται ξανά σε μία ενιαία μάζα. Από όλα τα παραπάνω προκύπτει ότι το πείραμα MC2 παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα υπόλοιπα πειράματα αφού συνδίαζε υψηλή απόδοση εγκλεισμού ρητίνης με ποσοστό 78%, ικανοποιητικό μέγεθος μικροκαψουλών διαμέτρου 36,77 μm ενώ οι μικροκάψουλες ήταν καθαρές, είχαν τη μορφή πούδρας και μετά τη διήθηση δεν περιείχαν καθόλου ποσότητα σε ολιγομερών PUF. Οι συνθήκες που συνέβαλαν στην επιτυχία του πειράματος ήταν η τιμή του pH που είχε οριστεί στην τιμή 3,5 αλλά και η ιδανική αναλογία του λόγου πυρήνα/κέλυφος που ήταν ίση με 2. Επιπλέον, στο MC2 αλλά και στο MC7, στα οποία έχει σχηματιστεί μεγάλος αριθμός μικροκαψουλών και μικρή ποσότητα ολιγομερών PUF, φαίνεται οι μικροκάψουλες να εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα γεγονός που προκύπτει από την αύξηση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης T_{d1} , 287°C και 275°C αντίστοιχα, συγκρίνοντας τη με τη θερμοκρασία αποικοδόμησης του παρθένου PUF, 242°C. Επίσης το κέλυφος των μικροκαψουλών του MC2 φαίνεται να προστατεύει το υλικό του πυρήνα εξαιτίας των διακλαδώσεων του και αυτό φαίνεται από την αύξηση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης T_{d2} , 387°C, σε σχέση με τη θερμοκρασία αποικοδόμησης T_{d1} του παρθένου δείγματος της ρητίνης, 371°C. Η μελέτη σταθερότητας μικροκαψουλών για το MC2 έδειξε ότι η απόδοση εγκλεισμού μειώνεται λαμβάνοντας τη σταθερή τιμή του 66% από 78% που ήταν η αρχική της τιμή .

Κεφάλαιο 6^ο: Μελλοντική έρευνα

Η άμεση μελλοντική έρευνα απαρτίζεται από τις εξής προτάσεις:

1. Πραγματοποίηση πειράματος στο οποίο θα ρυθμιστεί το pH στην τιμή 3,5 και θα γίνει χρήση του ομογενοποιητή για την καλύτερη διασπορά του γαλακτωματοποιητή και της ρητίνης στο αρχικό διάλυμα.
2. Πραγματοποίηση πειράματος στο οποίο θα ρυθμιστεί το pH στην τιμή 3,5 και θα προστεθεί στο διάλυμα αυξημένη ποσότητα γαλακτωματοποιητή.
3. Εφαρμογή των μικροκαψουλών του καλύτερου πειράματος, δηλαδή του MC2, σε επικάλυψη εποξειδικής βάσης στην οποία οι μικροκάψουλες θα βρίσκονται σε διασπορά και έλεγχος αυτοϊασης ύστερα από πρόκληση κάποιας ρωγμής. Εάν τα αποτελέσματα προκύψουν ενθαρρυντικά υπάρχουν βλέψεις για εκβιομηχάνιση τους προϊόντος ενώ σε αντίθετη περίπτωση πρέπει να ελεγχθούν διαφορετικές συνθήκες παραγωγής των μικροκαψουλών.
4. Εύρεση μεθόδου μέτρησης του πάχους των μικροκαψουλών που διαμορφώνεται για κάθε πείραμα.

Βιβλιογραφία

- [1] Swapan Kumar Ghosh (2008), *Self-healing Materials, 'Fundamentals, Design Strategies, and Applications'*, ProCoat India Private Limited, Kalayaninagar, Pune-411 014, India
- [2] Dong Yang Wu et al. (2008) 'Self-healing polymeric materials: A review of recent developments', *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 33(5), pp479-522. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.02.001
- [3] Guoqiang Li and Harper Meng (2015) 'Overview of crack self-healing', in *Recent Advances in Smart Self-healing Polymers and Composites. First.* Woodhead Publishing, p.426
- [4] Guoqiang Li and Harper Meng (2015) 'Microcapsule-based self-healing materials', in *Recent Advances in Smart Self-healing Polymers and Composites. First.* Woodhead Publishing, p.426
- [5] Dietrich, K. et al. (1989) 'Amino resin microcapsules IV. Surface tension of the resins and mechanism of capsule formation', *Acta Polymerica*, 41(2), pp.91-95
- [6] Fan, C. et al. (2011) 'Effect of emulsifier on poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of tetrachloroethylene', *Polymer Bulletin*, 67(1), pp.15-27. doi: 10.1007/s00289-010-0355-1
- [7] Cosco , S. et al. (2006) 'Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing an Epoxy Resin: Influence of Reaction Parameters on the Encapsulation Yield', *Macromolecular Symposia*, 234 (1), pp. 184-192. Doi: 10.1002/masy.200650224
- [8] Yoshizawa, H. et al. (2004) 'Membrane formation mechanism of cross-linked polyurea microcapsules by phase separation method', *Journal of Microencapsulation*, 21(3), pp.241-249. doi: 10.1080/02652040410001673946

- [9] Hamaguchi, Y. et al. (1997) 'Optical microscopy', *Tanpakushitsu kakusan koso. Protein, nucleic acid, enzyme*, 42 (7 Suppl), pp. 1026-1032. doi: 10.1002/0471143030.cb1206s17
- [10] Gray, D. O. and Carolina, N. (1997) 'Getting Started':, (August),pp. 21-58
- [11] Skoog Douglas, A., James, H. F. and Grouch Stanley, R. (2007) *Principles of Instrumental Analysis. Sixth. Thomson Brooks/Cole*
- [12] B.J. Inkson (2016) 'Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization', in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. Woodhead Publishing*, p. 320. doi: <https://doi.org/10.1016/C2014-0-00661-2>
- [13] Cosco, S. et al. (2007) 'Properties of Poly(urea-formaldehyde) Microcapsules Containing an Epoxy Resin', *Journal of Applied Polymer Science*, 105(3), pp. 1400– 1411. doi: 10.1002/app.26263
- [14] Yuan, L. et al. (2006) 'Thermal stability of microencapsulated epoxy resins with poly(urea-formaldehyde)', *Polymer Degradation and Stability*, 91(10), pp. 2300– 2306. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.026.
- [15] Yuan, L. et al. (2006) 'Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins', *Polymer*, 47(15), pp. 5338–5349. doi: 10.1016/j.polymer.2006.05.051.
- [16] Ollier, R. P. et al. (2016) 'Microencapsulation of epoxy resins: Optimization of synthesis conditions', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Elsevier B.V.*, 511, pp. 27–38. doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.081.
- [17] S. R. White. et al. (2001) 'Autonomic Healing of polymer composites', Department of Aeronautical and Astronautical Engineering, Department of Theoretical and Applied Mechanics, Department of Chemistry, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801, USA

- [19] Yan Peng. et al. (2018) 'Strong and tough self-healing elastomers enabled by dual reversible networks formed by ionic interactions and dynamic covalent bonds', State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065, China/<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.09.038>
- [20] Cosco, S. et al. (2007) 'Properties of Poly(urea-formaldehyde) Microcapsules Containing an Epoxy Resin', *Journal of Applied Polymer Science*, 105(3)pp. 1400–1411. doi: 10.1002/app.26263
- [21] Safaei, F.; Khorasani, S. N.; Rahnema, H.; Neisiany, R. E.; Koochaki, M. S. *Prog. Org. Coat.* 2018, *114*, 40-46
- [22] Kumar, A.; Stephenson, L. D.; Murray, J. N. *Prog. in Org. Coat.* 2006, *55*, 244–253
- [23] Katoueizadeh, E.; Zebarjad, S. M.; Janghorban, K. J. *Mater. Res. Technol.* 2019, *8*, 541-552.
- [24] Cabanelas, J. C.; Gonzales, M. G.; Baselga, J. In *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*; Theophanides, T.; InTech: Spain, 2012; Chapter 13, pp 261-284.
- [25] G.Kurt Comlekci, et al. (2018) 'Role of hardener, crosslinker, and pH in bare process of urea– formaldehyde polymerization and for in situ encapsulation of linseed oil' , Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, Ege University, Bornova, 35100, Izmir, Turkey, doi: 10.1002/app.46947
- [26] Ollier, R. P.; Penoff, M.E.; Alvarez, V.A. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2016, *511*, 27–38
- [27] Nesterova, T.; Dam-Johansen, K.; Pedersen, L.T.; Kiil, S. *Prog. Org Coat.* 2012, *75*, 309-318