



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

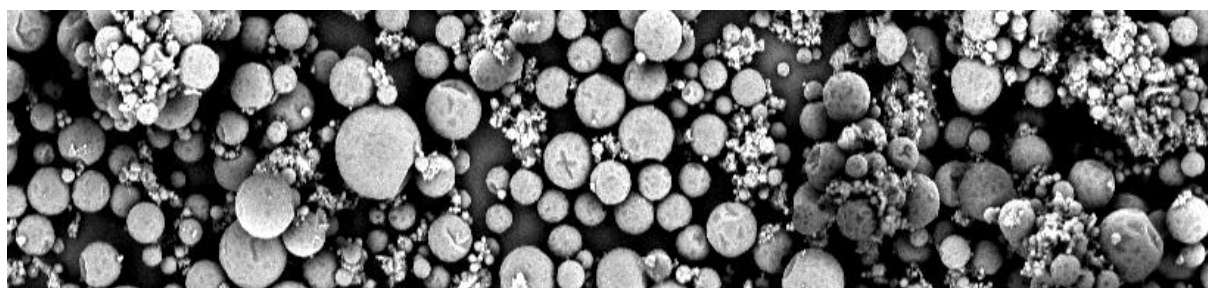
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-
ϊασης με χρήση πολυμερικών μικροκαψουλών***

Βασιλεία Λουκαΐδου



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2021

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. Αντικείμενο της εργασίας αυτής αποτέλεσε η βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών της παραγωγής μικροκαψουλών με Επί Τόπου Πολυμερισμό Ουρίας-Φορμαλδεΰδης και η ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ΐασης (self-healing coatings). Η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε κατά το διάστημα 2019-2021, όπου λόγω της πανδημίας του κορωνοϊού (Covid-19) αντιμετωπίστηκαν δυσκολίες αφού εμποδίστηκε η διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων με φυσική παρουσία. Παρόλα αυτά, η εργασία ολοκληρώθηκε με επιτυχία και σηματοδοτεί το τέλος της φοίτησης μου στην Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Με την ευκαιρία αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους των οποίων η βοήθεια ήταν σημαντική στην διεκπεραίωση της διπλωματικής μου αλλά και καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Σταματίνα Βουγιούκα που με δέχτηκε στην ομάδα του εργαστηρίου της και μου έδωσε την ευκαιρία να μελετήσω ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Επίσης, θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την υπομονή και την καθοδήγηση της κατά την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου. Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αντώνη Καραντώνη για τις χρήσιμες γνώσεις και συμβουλές που μου παρείχε στο κομμάτι της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης.

Στη συνέχεια θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Χρήστο Ζωτιάδη ο οποίος είχε καθοριστικό ρόλο στην υλοποίηση της εργασίας μου. Η πολύτιμη βοήθεια και η υποστήριξη του

συνέλαβαν στην πραγματοποίηση των πειραμάτων και στην συνέχεια στην συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας. Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ, τον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη, τους υποψήφιους διδάκτορας Χριστίνα Γκουντέλα, Αγγελική Μυταρά και Κωνσταντίνα Χρονάκη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για την οποιαδήποτε βοήθεια μου παρείχαν στον εργαστηριακό χώρο. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτριο Ζουράρη του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας για την βοήθεια του στην πειραματική διαδικασία Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης, τον Δρ. Πέτρο Σχοινά για τον χρόνο που αφιέρωσε κατά την ανάλυση των δειγμάτων με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και το Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας που μου επέτρεψε την χρήση του Οπτικού μικροσκοπίου. Ακόμη θα ήθελα να αποδώσω ευχαριστίες στους συμφοιτητές μου που πραγματοποιούσαν και αυτοί τις διπλωματικές τους εργασίες στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών για την δημιουργία ενός φιλικού και ευχάριστου κλίματος στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα τεράστιο ευχαριστώ στα κοντινά μου άτομα, την οικογένεια μου, το αγόρι μου και τις φίλες μου των οποίων η στήριξη, η υπομονή και οι συμβουλές ήταν ιδιαίτερα σημαντικές σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου και με βοήθησαν να φτάσω στο τέλος αυτού του όμορφου ταξιδιού στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Βασιλεία Λουκαΐδου

Αθήνα 2021

Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες.....	i
Περιεχόμενα.....	iii
Κατάλογος Πινάκων	vi
Κατάλογος Σχημάτων.....	viii
Κατάλογος Εικόνων	x
Περίληψη	xv
Abstract	xvii
Κεφάλαιο 1: Αυτο-ΐαση.....	1
1.1. Εισαγωγή.....	1
1.2. Τύποι συστημάτων αυτο-ΐασης	2
1.2.1. Επούλωση με συγκόλληση ρωγμών που έχουν πληρωθεί με επουλωτικό παράγοντα.....	3
1.2.2. Επούλωση με διάχυση	27
1.2.3. Επούλωση με ανάπλαση δεσμών	28
1.2.4. Ενίσχυση της παρθένας μήτρας	32
1.3. Εφαρμογές αυτο-ΐασης.....	32
1.3.1. Σύνθετα και στερεά υλικά	32
1.3.2. Επικαλύψεις.....	33
Κεφάλαιο 2: Τεχνικές Μικροεγκλεισμού.....	36
2.1. Επί τόπου πολυμερισμός (<i>In situ</i> polymerisation).....	38
2.1.1. Μικροκάψουλες από αμίνο-ρητίνες.....	41
2.1.2. Σύστημα ουρίας – φορμαλδεΐδης.....	43

2.2. Διεπιφανειακός πολυμερισμός (Interfacial polymerization)	48
2.3. Εξάτμιση διαλύτη/εκχύλιση διαλύτη (Solvent evaporation/ Solvent extraction)	51
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος	53
3.1. Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια.....	54
3.2. Συσκευές.....	55
3.3. Παραγωγή μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης).....	56
3.4. Ανάπτυξη επικαλύψεων	60
3.4.1. Πείραμα αντίδρασης πολυμερικής μήτρας με καταλύτες	62
3.4.2. Δημιουργία επικάλυψης.....	62
3.4.3. Δημιουργία ρωγμής	64
3.5. Μέθοδοι Επεξεργασίας και Χαρακτηρισμού	65
3.5.1. Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)	65
3.5.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM)	67
3.5.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης Laser (Laser Diffraction Mastersizer micro).....	69
3.5.4. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης.....	72
3.5.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FT-IR).....	73
3.5.6. Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)	75
3.5.7. Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS)	80
Κεφάλαιο 4: Συζήτηση Αποτελεσμάτων-Πειράματα επί τόπου πολυμερισμού	85
4.1. Αναπαραγωγή βέλτιστου πειράματος	85
4.2. Επίδραση του λόγου των υλικών πυρήνα/κελύφους.....	96

4.3. Επίδραση της ποσότητας συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή με λόγο υλικών πυρήνα/κελύφους 3:1	109
4.4. Επίδραση της γεωμετρίας της προπέλας	115
4.5. Επίδραση του ρυθμού ανάδευσης.....	122
4.6. Επίδραση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή με λόγο υλικών πυρήνα/κελύφους 2:1	129
Κεφάλαιο 5: Μελέτη ιδιοτήτων αυτο-ΐασης	139
5.1. Ανάπτυξη επικάλυψης και δημιουργία ρωγμής	139
5.2. Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS)	142
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα	147
Κεφάλαιο 7: Μελλοντική Έρευνα	150
Βιβλιογραφία.....	151

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 Συστήματα αυτο-ΐασης που έχουν βρεθεί βιβλιογραφικά	7
Πίνακας 3.1 Χημικά Αντιδραστήρια για την παραγωγή των μικροκαψουλών. .	54
Πίνακας 3.2 Πρώτες Ύλες για την ανάπτυξη των επικαλύψεων και την μελέτη της ικανότητας αυτο-ΐασης.	55
Πίνακας 3.3 Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία. ..	55
Πίνακας 3.4 Συνθήκες πειραμάτων (1).	59
Πίνακας 3.5 Συνθήκες πειραμάτων (2).	59
Πίνακας 3.6 Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία επικαλύψεων σε μεταλλικά δοκίμια.	63
Πίνακας 3.7 Πίνακας με τα αποτελέσματα της μέτρησης.[47]	71
Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα από την ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων με σκέδαση laser για το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα και για το MC1.	90
Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα και το MC1.	91
Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης βέλτιστου προηγούμενου πειράματος, MC1 και δειγμάτων αναφοράς.	95
Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα από την ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα MC1 και MC2.	98
Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC1 και MC2.	99
Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC1 και MC2.	102
Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα από την ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα MC2 και MC2_1.	105
Πίνακας 4.8 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC2 και MC2_1.	106

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC2 και MC2_1	108
Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα από την ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα MC2 και MC3.....	111
Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC2 και MC3.....	112
Πίνακας 4.12 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC2 και MC3	114
Πίνακας 4.13 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους μέσω της εφαρμογής ImageJ για τα πειράματα MC1 και MC4.	118
Πίνακας 4.14 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC1 και MC4.....	119
Πίνακας 4.15 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC1 και MC4	121
Πίνακας 4.16 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους μέσω της εφαρμογής ImageJ για τα πειράματα MC4, MC5 και MC6.....	125
Πίνακας 4.17 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC4, MC5 και MC6.....	126
Πίνακας 4.18 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC4, MC5 και MC6.....	129
Πίνακας 4.19 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους μέσω της εφαρμογής ImageJ για τα πειράματα MC4, MC7 και MC8.....	134
Πίνακας 4.20 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC4, MC7 και MC8.....	135
Πίνακας 4.21 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC4, MC7 και MC8.....	137
Πίνακας 5.1 Χαρακτηριστικά πειράματος MC2.....	140

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 3.1 Γράφημα από ανάλυση μεγέθους με σκέδαση laser [47].	70
Σχήμα 3.2 Τυπικό θερμογράφημα TG και DTG.	76
Σχήμα 3.3 Θερμογράφημα TG των μικροκαψουλών το οποίο χωρίζεται σε 4 περιοχές για να μπορεί να υπολογιστεί η απόδοση εγκλεισμού από το TGA [40].	77
Σχήμα 3.4 Διάγραμμα Nyquist (φανταστικό μέρος σε συνάρτηση με το πραγματικό μέρος) [74].	82
Σχήμα 3.5 Διαγράμματα Bode. Αριστερά: μέτρο εμπέδησης σε συνάρτηση με την συχνότητα. Δεξιά: φάση σε συνάρτηση με την συχνότητα [74].	82
Σχήμα 3.6 Ισοδύναμο κύκλωμα Randles μαζί με το αντίστοιχο διάγραμμα Nyquist [72][74].	83
Σχήμα 4.1 Γράφημα FTIR για τα δείγματα αναφοράς, το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα, και το MC1.	93
Σχήμα 4.2 Θερμογράφημα των δειγμάτων αναφοράς, του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος και του MC1.	95
Σχήμα 4.3 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC1 και MC2.	100
Σχήμα 4.4 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC1 και MC2.	101
Σχήμα 4.5 Κατανομή μεγέθους μικροκαψουλών των πειραμάτων MC2 και MC2_1.	105
Σχήμα 4.6 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC2 και MC2_1.	107
Σχήμα 4.7 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC2 και MC2_1.	108
Σχήμα 4.8 Κατανομή μεγέθους μικροκαψουλών των πειραμάτων MC2 και MC3.	111
Σχήμα 4.9 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC2 και MC3.	113
Σχήμα 4.10 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC2 και MC3.	114
Σχήμα 4.11 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC1 και MC4.	120
Σχήμα 4.12 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC1 και MC4.	121

Σχήμα 4.13 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC4, MC5 και MC6.	127
Σχήμα 4.14 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC4, MC5 και MC6.	128
Σχήμα 4.15 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC4, MC7 και MC8.	136
Σχήμα 4.16 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC4, MC7 και MC8.	137
Σχήμα 4.17 Ισοθερμοκρασιακό πείραμα MC4.	138
Σχήμα 5.1 Διάγραμμα Nyquist για δοκίμιο αναφοράς	144
Σχήμα 5.2 Διάγραμμα Nyquist για δοκίμιο με 5 w.t % μικροκάψουλες του πειράματος MC2 και καταλύτη αιθυλενοδιαμίνη	144
Σχήμα 5.3 Διάγραμμα Nyquist για δοκίμιο με 5 w.t % μικροκάψουλες του πειράματος MC2 και καταλύτη Aluminium (III) Triflate.	145
Σχήμα 5.4 Διάγραμμα Nyquist για νέο δοκίμιο αναφοράς	146

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1 Τεχνική αυτο-ϊασης βασισμένη σε μικροκάψουλες με πυρήνα κάποιο επουλωτικό παράγοντα και στερεό καταλύτη [1].	4
Εικόνα 1.2 Αντίδραση πολυμερισμού DCPD με καταλύτη Grubbs [15].	10
Εικόνα 1.3 Μονομερή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν επουλωτικός παράγοντας [3].	12
Εικόνα 1.4 Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης της εποξειδικής ρητίνης όταν απελευθερώνεται με τον καταλύτη που δεν αντέδρασε με την μήτρα [9].	14
Εικόνα 1.5 Δεξιά φαίνεται η ιδέα του συστήματος αυτο-ϊασης χρησιμοποιώντας κενές ίνες για αποθήκευση επουλωτικού παράγοντα. Αριστερά φαίνονται κάποια σπασμένα αγγεία πληρωμένα με τον επουλωτικό παράγοντα [1].	18
Εικόνα 1.6 Σχηματική απεικόνιση της ιδέας για αυτο-ϊαση πολυμερικών σύνθετων υλικών με την χρήση κενών ινών γυαλιού [3].	19
Εικόνα 1.7 Αριστερά φαίνονται κενές ίνες με ανοικτό άκρο. Δεξιά φαίνονται κενές ίνες με ανοικτούς πόρους στην επιφάνεια τους [1].	20
Εικόνα 1.8 Η ιδέα της αυτο-ϊασης με μικρά αγγεία: α) ένα δίκτυο από τριχοειδής αγγεία στο εξωτερικό στρώμα του δέρματος όπου υπάρχει ένα κόψιμο β) σχηματική απεικόνισή ενός δείγματος από εποξειδική ρητίνη το οποίο περιέχει ένα δίκτυο από μικρά αγγεία τα οποία παρακολουθούνται μέσω ενός αισθητήρα εκπομπής ήχου [1].	23
Εικόνα 1.9 Παράδειγμα δεντριτικού αγγειακού συστήματος σε φύλλο δέντρου [3].	24
Εικόνα 1.10 Δεξιά: ρωγμή που δημιουργείται στην επιφάνεια (επικάλυψη) του υλικού. Φαίνεται ότι διαδίδεται προς τα μικρά αγγεία που μεταφέρουν τον επουλωτικό παράγοντα. Αριστερά: εικόνα ενός υλικού αυτο-ϊασης μετά από την δημιουργία ρωγμής όπου φαίνεται ο επουλωτικός παράγοντας στην επιφάνεια του [3].	26

Εικόνα 1.11 Αντίδραση Diels-Alder ανάμεσα στο φουράνιο και τον μηλειμίδη [3].	30
Εικόνα 1.12 Επούλωση ρωγμών βασισμένη σε UV πάνω σε κυκλοβουτάνιο που περιέχει τρικινναμικά-tricinnamates [1].	31
Εικόνα 1.13 Σχηματική απεικόνιση της προετοιμασίας υδροφοβικών επικαλύψεων.[42]......	35
Εικόνα 2.1 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας που πρέπει να ακολουθηθεί ώστε ένα υλικό να αποκτήσει ιδιότητες αυτο-ϊασης με την χρήση της τεχνικής του μικροεγκλεισμού του επουλωτικού παράγοντα [43].	36
Εικόνα 2.2 Δομές σωματιδίων που παράγονται από την τεχνική του μικροεγκλεισμού [45]......	37
Εικόνα 2.3 Απεικόνιση της διαδικασίας σχηματισμού των μικροκαψουλών με επί τόπου πολυμερισμό [43][47]......	39
Εικόνα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης για τον σχηματισμό κελύφους μελαμίνης φορμαλδεΐδης (MF). Δημιουργία α) MF πριν την συμπύκνωση και b) PMF [43][47]......	40
Εικόνα 2.5 Χημική δομή φορμαλδεΐδης, ουρίας και μελαμίνης [50].	42
Εικόνα 2.6 Αντίδραση προσθήκης μεταξύ της ουρίας και της φορμαλδεΐδης [46].	44
Εικόνα 2.7 Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης για την δημιουργία του κελύφους [46].	44
Εικόνα 2.8 Αντίδραση συμπύκνωσης προς σχηματισμό PUF [47].	45
Εικόνα 2.9 Απεικόνιση διεπιφανειακού και επί τόπου πολυμερισμού. Διεργασίες διεπιφανειακού πολυμερισμού: (a') Διάλυση μονομερούς A στην συνεχή φάση και μονομερούς B στην διεσπαρμένη φάση, (b') διάχυση των μονομερών στην διεπιφάνεια, (c') αντίδραση πολυμερισμού ανάμεσα στα μονομερή. Διεργασίες επί τόπου πολυμερισμού: (a'') Διάλυση των μονομερών A και B στην συνεχή φάση, (b'') σχηματισμός του πολυμερούς κελύφους, (c'') κατακρήμνιση του πολυμερούς και απόθεση του στην διεπιφάνεια. (d) δημιουργία κελύφους [50].	49
Εικόνα 2.10 Αντίδραση του μικροεγκλεισμού του IPDI [43]......	50
Εικόνα 3.1 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.	57
Εικόνα 3.2 Προπέλες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.	57

Εικόνα 3.3 Μορφή γαλακτώματος κατά την διάρκεια της αντίδρασης.	58
Εικόνα 3.4 Απεικόνιση διάταξης διήθησης υπό κενό.	58
Εικόνα 3.5 Τα δύο στάδια της αντίδρασης σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης DGEBA με την πρωτοταγή αμίνη αιθυλενοδιαμίνη [60].	61
Εικόνα 3.6 Ξεκινώντας από τα αριστερά: δοκιμή 1 (βαφή και αιθυλενοδιαμίνη), δοκίμιο 2 (βαφή και Aluminium (III) Triflate), δοκίμιο 3 (μόνο βαφή).	62
Εικόνα 3.7 Μικροκάψουλες MC2 σε μορφή πούδρας.	63
Εικόνα 3.8 Ξεκινώντας από αριστερά: Δοκίμιο 1 (παρθένο), Δοκίμιο 2 (με Aluminium (III) Triflate), Δοκίμιο 3 (με αιθυλενοδιαμίνη).	64
Εικόνα 3.9 Δοκίμιο παρθένο - ρωγμή με κοπίδι.	64
Εικόνα 3.10 Βασικά μέρη οπτικού μικροσκοπίου [63].	66
Εικόνα 3.11 Όργανο Examet Union 82160 με κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P).	67
Εικόνα 3.12 Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου SEM [65].	68
Εικόνα 3.13 Διάταξη SEM TM3030Plus [65].	69
Εικόνα 3.14 Απεικόνιση αρχής λειτουργίας οργάνου ανάλυσης μεγέθους με σκέδαση δέσμης laser [67].	70
Εικόνα 3.15 Όργανο Laser Malven Mastersizer Micro 2000.	72
Εικόνα 3.16 Φασματομέτρο FTIR απλής δέσμης [68].	74
Εικόνα 3.17 Όργανο Platinum-ATR ALFA II Bruker.	75
Εικόνα 3.18 Όργανο TGA/DSC 1 STARe System της Mettler Toledo.	80
Εικόνα 3.19 Ηλεκτρολυτικό κελί.	84
Εικόνα 4.1 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγμα αναφοράς PUF-εστίαση x10.	86
Εικόνα 4.2 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγμα αναφοράς ρητίνης-εστίαση x10.	86
Εικόνα 4.3 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος-εστίαση x10 [47].	87
Εικόνα 4.4 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC1-εστίαση x10.	87
Εικόνα 4.5 Εικόνα SEM του δείγματος αναφοράς PUF-x100.	88
Εικόνα 4.6 Εικόνα SEM του δείγματος αναφοράς PUF-x1000.	88
Εικόνα 4.7 Εικόνα SEM βέλτιστο προηγούμενο πείραμα-x600.	88
Εικόνα 4.8 Εικόνα SEM βέλτιστο προηγούμενο πείραμα-x5000.	88
Εικόνα 4.9 Εικόνα SEM πείραμα MC1-x100.	89

Εικόνα 4.10 Εικόνα SEM πείραμα MC1-x1000.....	89
Εικόνα 4.11 Εικόνα SEM πείραμα MC1 σπασμένες μικροκάψουλες-x1200.....	89
Εικόνα 4.12 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC1-εστίαση x10 .	97
Εικόνα 4.13 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC2-εστίαση x10 .	97
Εικόνα 4.14 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC2-εστίαση x10 .	97
Εικόνα 4.15 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC2-εστίαση x10	103
Εικόνα 4.16 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC2_1-εστίαση x10	103
Εικόνα 4.17 Εικόνα SEM-πείραμα MC2_1-x500.....	104
Εικόνα 4.18 Εικόνα SEM-πείραμα MC2_1-x1000.	104
Εικόνα 4.19 Εικόνα SEM-πείραμα MC2_1 σπασμένες μικροκάψουλες-x300.....	104
Εικόνα 4.20 Εικόνα SEM-πείραμα MC2_1-x2000.	104
Εικόνα 4.21 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC2-εστίαση x10	110
Εικόνα 4.22 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC3-εστίαση x10	110
Εικόνα 4.23 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC1-εστίαση x10	117
Εικόνα 4.24 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC4-εστίαση x10	117
Εικόνα 4.25 Εικόνα SEM πείραμα MC1-x100.	117
Εικόνα 4.26 Εικόνα SEM πείραμα MC1-x500.	117
Εικόνα 4.27 Εικόνα SEM πείραμα MC4-x100.	118
Εικόνα 4.28 Εικόνα SEM πείραμα MC4-x500.	118
Εικόνα 4.29 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC4-εστίαση x10	123
Εικόνα 4.30 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC5-εστίαση x10	123
Εικόνα 4.31 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC6-εστίαση x5.	123
Εικόνα 4.32 Εικόνα SEM πείραμα MC4-x100.	124
Εικόνα 4.33 Εικόνα SEM πείραμα MC4-x500.	124
Εικόνα 4.34 Εικόνα SEM πείραμα MC5-x100.	124

Εικόνα 4.35 Εικόνα SEM πείραμα MC5-x150.	124
Εικόνα 4.36 Εικόνα SEM πείραμα MC6-x100.	125
Εικόνα 4.37 Εικόνα SEM πείραμα MC6-x200.	125
Εικόνα 4.38 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC4-εστίαση x10	130
Εικόνα 4.39 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC7-εστίαση x10	131
Εικόνα 4.40 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC7-εστίαση x10	131
Εικόνα 4.41 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC8-εστίαση x10	131
Εικόνα 4.42 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC8-εστίαση x10	131
Εικόνα 4.43 Εικόνα SEM πείραμα MC4-x100.	132
Εικόνα 4.44 Εικόνα SEM πείραμα MC4-x500.	132
Εικόνα 4.45 Εικόνα SEM πείραμα MC7-x100.	133
Εικόνα 4.46 Εικόνα SEM πείραμα MC7-x200.	133
Εικόνα 4.47 Εικόνα SEM πείραμα MC8-x100.	133
Εικόνα 4.48 Εικόνα SEM πείραμα MC8-x500.	133
Εικόνα 5.1 Ξεκινώντας από τα αριστερά: Δοκίμιο 1 (αναφοράς-ρωγμή με μολύβι), Δοκίμιο 2 (5 w.t %. MC2, Aluminium (III) Triflate-ρωγμή με μολύβι), Δοκίμιο 3 (5 w.t %. MC2, αιθυλενοδιαμίνη-ρωγμή με μολύβι).....	141
Εικόνα 5.2 Δοκίμιο αναφοράς μετά από 9 ημέρες μετρήσεων, ρωγμή με κοπίδι σε μορφή ευθείας γραμμής.	141

Περίληψη

Τα συστήματα αυτο-ϊασης είναι μια καινοτόμα και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία με εφαρμογή σε πολλούς τομείς της καθημερινής μας ζωής όπως η ναυτιλία, η αυτοκινητοβιομηχανία και τα καταναλωτικά αγαθά. Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ϊασης, με την χρήση πολυμερικών μικροκαψουλών από κέλυφος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) (PUF) και πυρήνα εποξειδικής ρητίνης διγλυκιλαιθέρα δισφαινόλης Α (DGEBA) και η μελέτη των ιδιοτήτων τους. Αρχικά έγινε προσπάθεια αναπαραγωγής του βέλτιστου πειράματος προηγούμενης διπλωματικής εργασίας που έγινε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών ΕΜΠ το οποίο πληρούσε τις προδιαγραφές που είχαμε θέσει σύμφωνα με το μέγεθος (~50 μm), την απόδοση εγκλεισμού (>70 %) και την μορφή των μικροκαψουλών (λευκή πούδρα). Τα αποτελέσματα όμως των χαρακτηρισμών δεν ήταν ικανοποιητικά. Έτσι το μεγαλύτερο μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ασχολείται με την βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών παραγωγής των μικροκαψουλών και με κάποια αρχικά στάδια της ανάπτυξης επικαλύψεων αυτο-ϊασης και μελέτης των ιδιοτήτων τους.

Αναλυτικότερα, η παραγωγή των μικροκαψουλών έγινε με την τεχνική του επί τόπου πολυμερισμού (*in situ* polymerization) ενός σταδίου και αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της αύξησης της ποσότητας της προς εγκλεισμό ρητίνης δηλαδή του λόγου υλικών πυρήνα/κελύφους. Έπειτα, διατηρώντας αυξημένη την ποσότητα της ρητίνης εξετάστηκε η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή η οποία είχε σαν στόχο την μείωση της μεγάλης ποσότητας των ολιγομερών PUF που παρατηρήθηκαν. Στη συνέχεια, έγινε ακόμη μια προσπάθεια αναπαραγωγής του βέλτιστου πειράματος αλλά με προπέλα μικρότερης διαμέτρου ώστε να γίνεται ηπιότερη ανάδευση του γαλακτώματος. Αποδείχτηκε ότι οι μικροκάψουλες που δημιουργήθηκαν σε

αυτή την περίπτωση ήταν επιτυχημένες συγκριτικά με τα προηγούμενα πειράματα. Ακόμη, με βάση τα θετικά αποτελέσματα που φάνηκαν με την αλλαγή της προπέλας μελετήθηκε η επίδραση της μείωσης του ρυθμού ανάδευσης και η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή. Για τον χαρακτηρισμό των μικροκαψουλών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι ανάλυσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser, απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης, φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier και θερμοσταθμικής ανάλυσης. Τέλος, έγιναν κάποια αρχικά πειράματα για την ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ϊασης χρησιμοποιώντας δύο τύπους καταλυτών (ένα σε υγρή μορφή και ένα σε στερεή) και συγκέντρωση μικροκαψουλών 5 w.t %. Μετά τη δημιουργία ρωγμής στην επικάλυψη και μελέτη των ιδιοτήτων αυτο-ϊασης με χρήση της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης διαπιστώθηκε ότι η επικάλυψη με τον υγρό καταλύτη παρέχει αυξημένη προστασία στο υπόστρωμα επιβραδύνοντας τη διάβρωσή του.

Συμπερασματικά, οι μικροκάψουλες από το αποτελεσματικότερο πείραμα που επιτεύχθηκε με την χρήση προπέλας μικρότερης διαμέτρου είχαν την μορφή λευκής πούδρας και μέση διάμετρο κοντά στα 40 μm άρα μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν σε πολυμερικές επικαλύψεις. Επίσης, τα αποτελέσματα από τα αρχικά πειράματα μελέτης των ιδιοτήτων αυτο-ϊασης των επικαλύψεων είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά.

Λέξεις κλειδιά: Επί τόπου πολυμερισμός, Μικροκάψουλες με εποξειδική ρητίνη, Πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη), Αυτο-ϊαση, Επικαλύψεις, Προστασία από την διάβρωση.

Abstract

Self-healing systems are an innovative and highly promising technology that can offer autonomous crack repair and increase the service lifetime of a protective coating. The aim of this study is to develop self-healing coatings with the use of poly(urea-formaldehyde) (PUF) microcapsules containing a diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA) epoxy resin core and subsequently examine their self-healing ability. This diploma thesis mainly focuses on the optimization of the production of polymeric microcapsules. Some initial experiments on the preparation and self-healing ability of coatings are also presented.

More specifically, one step *in situ* polymerization was used to manufacture the microcapsules and the effect of different process parameters was studied in respect to microcapsules' characteristics, i.e. morphology, particle size, encapsulation efficiency and thermal properties. Firstly, the increase of the amount of the encapsulated resin was examined. The second parameter tested was the increase of the emulsifier content while maintaining the higher core:wall mass ratio aiming in the decrease of PUF oligomers. After that, in order to achieve milder agitation and obtain a finer emulsion a smaller diameter propeller was used. This change proved to be fruitful and thus the experiment was successful. Also, based on these promising results, the decrease of the agitation rate and the increase of emulsifier's concentration were studied. The characterization of the microcapsules' properties was determined using advanced analytical instrumentation such as optical microscopy, Scanning Electron Microscopy, laser diffraction particle size analyser, thermogravimetric analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy and encapsulation efficiency measurement. Finally, some experiments on the preparation of self-healing coatings were conducted using two types of catalyst (liquid and solid) and 5 w.t % concentration of microcapsules. After that, a micro-

crack was created and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was used monitor the self-healing ability of the coatings.

In conclusion, the microcapsules obtained from the most successful experiment using the smaller diameter propeller were in the form of free-flowing powder and their mean diameter was around 40 μm . Additionally, the results from the evaluation of coatings' self-healing ability were very promising.

Keywords: *In situ* polymerization, Epoxy loaded microcapsules, Poly(urea-formaldehyde), Self-healing, Coatings, Corrosion protection.

1.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια δραματική μείωση της χρήσης των πολυμερών αλλά και των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας στην παγκόσμια βιομηχανία. Τα υλικά αυτά σταδιακά εκτοπίζονται και παίρνουν τη θέση τους τα μέταλλα, τα κεραμικά και το ξύλο. Ο τομέας με την μεγαλύτερη χρήση και πιο υποσχόμενη ανάπτυξη πολυμερικών σύνθετων υλικών είναι ο τομέας των εναέριων μεταφορών (αεροπλάνα, αεροδιαστημική). Ωστόσο η συνεχής αύξηση της χρήσης τους μας φέρνει αντιμέτωπους με το πρόβλημα της εσωτερικής αστοχίας που παρουσιάζουν. Κάποια παραδείγματα αστοχιών που εμφανίζουν τα πολυμερικά σύνθετα υλικά είναι: ο χωρισμός των διάφορων στρωμάτων, ο διαχωρισμός της ίνας από την πολυμερική μήτρα, η ρήξη της ίνας και η δημιουργία μικρορωγμών στην εύθραυστη πολυμερική μήτρα. Άρα για τη δημιουργία υλικών τα οποία θα αντέχουν τα μεγάλα φορτία σε σχέση με το βάρος τους, θα εμφανίζουν αντίσταση στη διάβρωση, ευελιξία στην κατασκευή και καλή απόσβεση κραδασμών θα πρέπει να αναπτυχθούν μέθοδοι πρόληψης και αντιμετώπισης των πιο πάνω αστοχιών.

Οι αστοχίες των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας συνήθως αντιμετωπίζονται είτε με διαχείριση της καταστροφής είτε με καλύτερο σχεδιασμό των υλικών ώστε να αντέχουν μεγάλα θερμικά και μηχανικά φορτία. Όμως για παράδειγμα η ανίχνευση και η πρόβλεψη των καταστροφών ή η προστασία των επικαλύψεων είναι περιορισμένες και όλες χρειάζονται ανθρώπινη παρέμβαση για να δουλέψουν. Παρ' όλες τις καρποφόρες προσπάθειες για ανοχή των καταπονήσεων η απλή βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων δεν μπορεί να αποτρέψει για πάντα τον πεπερασμένο κύκλο ζωής τους.

Επομένως η βελτίωση των υλικών, κάνοντας τα πιο ισχυρά ώστε να αντέχουν τις καταπονήσεις απλά καθυστερεί την αστοχία αλλά δεν την αποτρέπει. Η επερχόμενη καταστροφή ενδεχομένως να έχει ακόμη μεγαλύτερες συνέπειες. Στην φύση ισχύει ακριβώς η ίδια λογική αφού η χλωρίδα και η πανίδα αποτελούνται από ιστούς, υλικά πολύ πιο εύθραυστα από τα σύνθετα που χρησιμοποιούνται για δομικές κατασκευές. Κι ' όμως η φύση καταφέρνει να επιδιορθώσει τις καταστροφές ενεργοποιώντας ένα αυτόνομο μηχανισμό θεραπείας, επουλώνοντας έτσι τους ιστούς των κυττάρων γρήγορα και αποδοτικά. Άρα ίσως η νοοτροπία της φύσης να αντιμετωπίζει τις αστοχίες, μπορεί να ταιριάζει και στα υλικά που χρησιμοποιούνται στις ανθρώπινες εφαρμογές.

Έτσι από το 1990 οι μηχανικοί και οι επιστήμονες άρχισαν να μελετούν και να δημιουργούν συνθετικά υλικά τα οποία μιμούνται τους ζωντανούς οργανισμούς. Αυτά τα πολυμερή έχουν ιδιότητες αυτο-ϊασης και μπορούν να συμπεριφέρονται σαν βιολογικά συστήματα. Κάποια είναι αυτόνομα ενώ άλλα χρειάζονται εξωτερικά ερεθίσματα για να ξεκινήσουν την διαδικασία της επούλωσης. Κάποιες εφαρμογές στις οποίες μπορεί να γίνει ενσωμάτωση υλικών αυτο-ϊασης είναι: μεμβράνες, επικαλύψεις, στερεά σύνθετα υλικά και υλικά ενισχυμένα με ίνες [1].

1.2. Τύποι συστημάτων αυτο-ϊασης

Λόγω της ποικιλίας των συστημάτων αυτο-ϊασης υπάρχουν πολλές μεθοδολογίες με τις οποίες θα μπορούσε κανείς να τα κατηγοριοποιήσει. Για παράδειγμα θα μπορούσαν να οργανωθούν με βάση την χημεία που υπάρχει πίσω από την διαδικασία επούλωσης, τον βαθμό που μιμούνται τα βιολογικά συστήματα ή την φυσική φάση του επουλωτικού παράγοντα (υγρό ή στερεό). Επίσης θα μπορούσαν να καταταχτούν ανάλογα: με τον τύπο του υλικού που επουλώνεται (όπως θερμοπλαστικά πολυμερή, θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, σύνθετα υλικά και μεταλλικά υλικά), το εξωτερικό ερέθισμα που χρειάζονται ώστε να αρχίσει η διαδικασία επούλωσης και την περιοχή όπου γίνεται η επούλωση (εσωτερικά ή εξωτερικά του υλικού).

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος κατηγοριοποίησης των συστημάτων αυτο-ΐασης είναι με βάση τον μηχανισμό επούλωσης αφού επιτρέπει σε πολλές τεχνικές να οργανωθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

1. Επούλωση με συγκόλληση ρωγμών που έχουν πληρωθεί με κάποιο επουλωτικό παράγοντα.
2. Επούλωση με διάχυση.
3. Επούλωση με ανάπλαση δεσμών.
4. Ενίσχυση της παρθένας μήτρας έτσι ώστε να αντέχει τις καταπονήσεις.

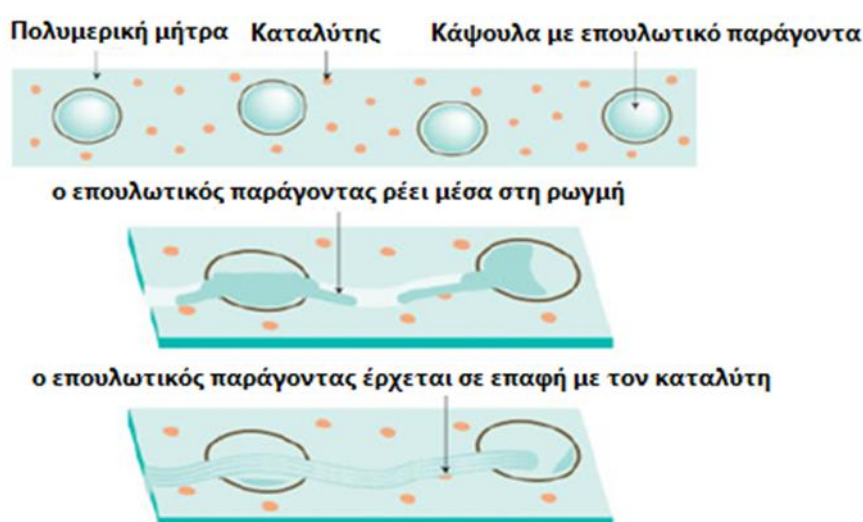
Το πιο διαδεδομένο αλλά και το πιο μελετημένο σύστημα από τα παραπάνω είναι η επούλωση χρησιμοποιώντας κάποιο επουλωτικό παράγοντα και γι' αυτό το λόγο θα είναι το πρώτο που θα αναλυθεί [1].

1.2.1. Επούλωση με συγκόλληση ρωγμών που έχουν πληρωθεί με επουλωτικό παράγοντα

Οι περισσότερες προσπάθειες για ανάπτυξη σύνθετων υλικών τα οποία θα παρουσιάζουν αυτόνομη επιδιόρθωση επικεντρώνονται γύρω από μηχανισμούς επούλωσης ρωγμών, όπου ρευστές ουσίες πληρώνουν την ρωγμή και επιδιορθώνουν την βλάβη με διάφορες χημικές ή/και φυσικές διεργασίες. Οι ουσίες που θα επουλώσουν την ζημιά μπορεί να είναι υγρά μονομερή, υγροί καταλύτες, θερμοπλαστικά πολυμερή, οργανικά ή ανόργανα λεπτά στρώματα (φιλμ) ή διαλύματα διαλύτη και συχνά αποκαλούνται «επουλωτικοί παράγοντες». Η πλήρωση της ρωγμής με τον επουλωτικό παράγοντα εξαλείφει την ανάγκη για κλείσιμο των ρωγμών με κάποιο άλλο τρόπο (π.χ. επιβολή πίεσης), το οποίο θα είναι πάρα πολύ δύσκολο ειδικά για άκαμπτα πολυμερή δομικής χρήσης και σύνθετα υλικά. Ακόμη και να υπήρχε ένας εύκολος τρόπος για κλείσιμο μιας ρωγμής, δεν θα μπορούσε να θεωρηθεί αυτόνομος αφού απαιτείται ανίχνευση της ζημίας και έπειτα ανθρώπινη παρέμβαση. Επομένως, μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι οι μηχανισμοί με πλήρωση ρωγμών είναι πιο κατάλληλοι για επούλωση ενός ευρέου φάσματος ζημιών. Προφανώς, αυτό εξαρτάται και από τον επαρκή εφοδιασμό της ρωγμής με επουλωτικό

παράγοντα, το οποίο μπορεί να κατορθωθεί με βελτιστοποίηση της ποσότητας του επουλωτικού παράγοντα στο πολυμερές.

Μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για επιτυχημένη αυτόνομη αυτο-ΐαση είναι η ενσωμάτωση μικροκάψουλών και του κατάλληλου καταλύτη σε μια πολυμερική μήτρα. Οι μικροκάψουλες περιέχουν σαν πυρήνα τον επουλωτικό παράγοντα και ο καταλύτης μπορεί να είναι είτε σε στερεή είτε σε υγρή μορφή. Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζεται το σύστημα όπου με τον σχηματισμό της ρωγμής κατά μήκος της πολυμερικής μήτρας, πολλές μικροκάψουλες σπάνε απελευθερώνοντας τον επουλωτικό παράγοντα. Έπειτα, σύμφωνα με το τριχοειδές φαινόμενο [1][2], ο επουλωτικός παράγοντας κινείται έξω από τις μικροκάψουλες και πάνω στην επιφάνεια της ρωγμής όπου έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη. Ο καταλύτης βρίσκεται ενσωματωμένος στο επίπεδο της ρωγμής είτε σε στερεή μορφή όπως αναφέρθηκε πιο πάνω είτε εξέρχεται και αυτός από σπασμένες μικροκάψουλες σε υγρή μορφή. Αφού έχουν έρθει σε επαφή, ο επουλωτικός παράγοντας πολυμερίζεται και έτσι κολλάνε οι δύο σπασμένες επιφάνειες μεταξύ τους. Με αυτό τον τρόπο, σταματάει η αναπαραγωγή της ρωγμής και επαναφέρεται η μηχανική αντοχή του υλικού [3].



Εικόνα 1.1 Τεχνική αυτο-ΐασης βασισμένη σε μικροκάψουλες με πυρήνα κάποιο επουλωτικό παράγοντα και στερεό καταλύτη [1].

1.2.1.1. Παράγοντες που επηρεάζουν το σύστημα

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες οι οποίοι πρέπει να ληφθούν υπόψη ώστε να πετύχει το πιο πάνω σύστημα. Η μηχανική ρήξη των μικροκαψουλών είναι αυτή που δίνει το έναυσμα για να αρχίσει η διαδικασία της αυτο-ϊασης, χωρίς αυτή δεν μπορεί να συμβεί η επούλωση. Αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό, ώστε να μπορούν να κατασκευαστούν μικροκάψουλες με καλές μηχανικές ιδιότητες και βέλτιστο πάχος τοιχώματος. Η σχέση επομένως μεταξύ της ακαμψίας των μικροκαψουλών και της ακαμψίας της πολυμερικής μήτρας που τις περιβάλλει θα καθορίσει πώς θα αναπαραχθεί η ρωγμή μέσα στο δοκίμιο. Εάν για παράδειγμα, οι μικροκάψουλες έχουν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας από την πολυμερική μήτρα, η ρωγμή θα εκτρέπεται μακριά από τις μικροκάψουλες και έτσι δεν θα σπάνε. Άρα, για να εξασφαλιστεί ότι η διαδικασία αυτο-ϊασης θα ξεκινήσει θα πρέπει το μέτρο ελαστικότητας των μικροκαψουλών να είναι συμβατό με αυτό της πολυμερικής μήτρας [3].

Όπως έχει αναφερθεί, το πάχος του τοιχώματος των μικροκαψουλών είναι μια ακόμη κρίσιμη παράμετρος που πρέπει να εξεταστεί. Αν για παράδειγμα το τοίχωμα του κελύφους είναι πολύ παχύ, οι μικροκάψουλες δεν θα μπορέσουν να σπάσουν εύκολα ώστε να συμβεί η επούλωση. Εάν από την άλλη, το τοίχωμα τους είναι πολύ λεπτό, υπάρχει η περίπτωση να σπάσει κατά την παρασκευή ή την επεξεργασία του σύνθετου υλικού ή της επικάλυψης, να διαφύγει προς τα έξω ο επούλωτικός παράγοντας ή ακόμη και να εισχωρήσουν μέσα στις μικροκάψουλες άλλα ανεπιθύμητα συστατικά. Επομένως, το κέλυφος πρέπει να είναι αρκετά δυνατό ώστε να αντέχει τις διεργασίες που θα υποβληθεί η πολυμερική μήτρα, αλλά και εύθραυστο ώστε να σπάει εύκολα και να απελευθερώνεται ο επούλωτικός παράγοντας σε περίπτωση ρωγμής [1][3].

Το μέγεθος των μικροκαψουλών επίσης παίζει ρόλο στην επίδοση του συστήματος, αφού έχει συνέπειες στην σκληρότητα της πολυμερικής μήτρας και στην ποσότητα του επούλωτικού παράγοντα που θα είναι διαθέσιμη στην περιοχή της ρωγμής [3]. Μπορεί να ελεγχθεί κυρίως από τον ρυθμό ανάδευσης κατά την διάρκεια της διεργασίας του εγκλεισμού όπως επισημαίνεται από τους Kosarli et al. [4] και Bolimowski et al. [5]. Με αύξηση του ρυθμού ανάδευσης παρατηρείται μείωση της διαμέτρου των μικροκαψουλών. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 1.1.

Μια επιπλέον παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη η οποία δεν σχετίζεται με τις ίδιες τις μικροκάψουλες είναι οι ιδιότητες του επολωτικού παράγοντα. Η σχέση μεταξύ των κινητικών της διεργασίας επούλωσης της ρωγμής και της διεργασίας επέκτασης της ρωγμής έχουν μεγάλη σημασία. Εάν για παράδειγμα η ρωγμή μεγαλώνει πολύ γρήγορα σε σχέση με την ταχύτητα του πολυμερισμού αυτο-ΐασης, τότε θα παρατηρηθεί πολύ μικρή ή σχεδόν καθόλου επούλωση. Επίσης, εάν ο επολωτικός παράγοντας πολυμερίζεται πολύ γρήγορα ενώ ο ρυθμός διάσπασης του καταλύτη είναι πολύ μικρός, η επούλωση της ρωγμής θα είναι ανεπαρκής και θα λαμβάνει χώρα κυρίως σε απομονωμένες περιοχές γύρω από τον καταλύτη [1][3]. Έτσι, η απόδοση της επούλωσης θα μειώνεται. Ακόμη, εάν ο επολωτικός παράγοντας πολυμερίζεται πολύ αργά, θα χρειαστούν μεγάλες περίοδοι για ανάκτηση της μηχανικής αντοχής της υλικού.

Ο βασικός παράγοντας όμως για να πετύχει αυτό το σύστημα βρίσκεται στην προσεκτική επιλογή του συνδυασμού επολωτικού παράγοντα και καταλύτη. Για παράδειγμα, και ο επολωτικός παράγοντας και ο καταλύτης πρέπει να έχουν κέλυφος που να αντέχει στο χρόνο έτσι ώστε να μην σπάει χωρίς την ύπαρξη ρωγμής και να απελευθερώνεται η εγκλεισμένη ουσία. Επίσης, πρέπει να είναι σταθεροί για να αντέχουν τις διάφορες κατεργασίες που θα υφίσταται η πολυμερική μήτρα χωρίς να αποσυντίθενται. Επιπλέον, όταν σπάσουν οι μικροκάψουλες, ο επολωτικός παράγοντας πρέπει να έχει χαμηλό ιξώδες για να μπορεί να ρέει έξω από τις μικροκάψουλες και να γεμίζει πλήρως την ρωγμή σε ένα λογικό χρονικό περιθώριο. Η ικανότητα του να εξαπλώνεται εύκολα και ομοιόμορφα καθώς και απώλεια του από το επίπεδο της ρωγμής λόγω εξαέρωσης του και διάχυσης στην πολυμερική μήτρα παίζουν επίσης πολύ σημαντικό ρόλο. Ο επολωτικός παράγοντας πρέπει να διαλύει γρήγορα τον στερεό καταλύτη ή να αναμιγνύεται γρήγορα με τον υγρό καταλύτη, καθώς επίσης και να έχει ταχεία αντίδραση πολυμερισμού. Τέλος, το υλικό που παράγεται πρέπει να έχει μικρή συρρίκνωση μετά τον πολυμερισμό, με αποτέλεσμα το τελικό πολυμερές να έχει καλές μηχανικές ιδιότητες και καλή πρόσφυση στην πολυμερική μήτρα [1].

Πίνακας 1.1 Συστήματα αυτο-ϊασης που έχουν βρεθεί βιβλιογραφικά

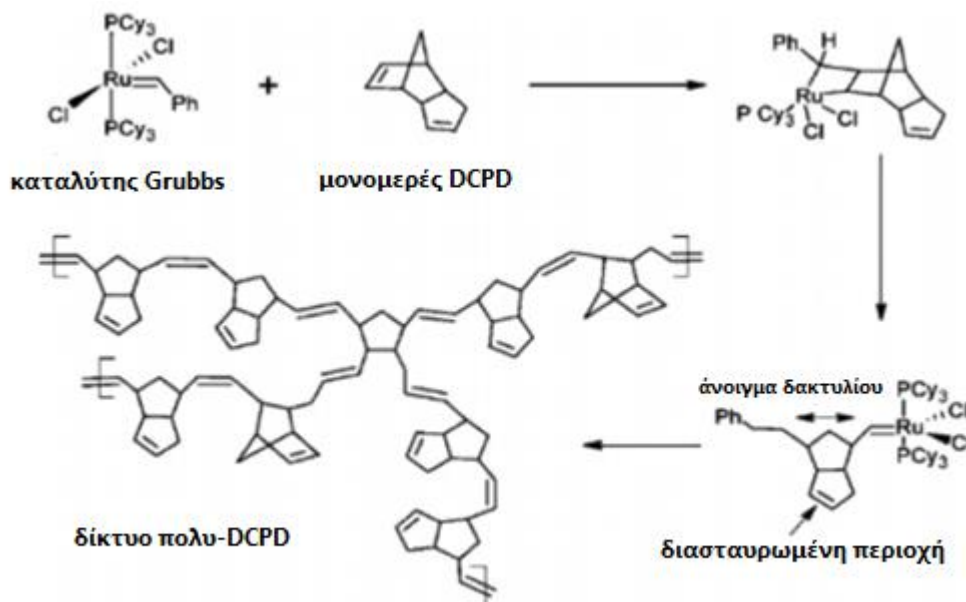
Συγγραφέας	Πυρήνας	Κέλυφος	Καταλύτης	Πολυμερική μήτρα	Παράμετρος που αλλάζει	Μέγεθος Μικροκαψουλών
Alexandre Gonçaves et al. [6]	Λάδι βολφραμίου	Πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη)	-	Φαινολική-αλκυδική ρητίνη	-	22.6 ± 0.14 μm
Sehrish Kanwal et al. [2]	εξαμεθυλενο διισοκυανίδιο (HMDI)	Πολυ(θειοουρία-φορμαλδεΰδη)	-	Εποξειδική ρητίνη (Bisphenol A)	-	1.08-22.06 μm
Maria Kosarli et al. [4]	Εποξειδική ρητίνη (DGEBΑ)	Ουρία-φορμαλδεΰδη	Aluminium (III) Triflate (Al(OTf) ₃)	Εποξειδική ρητίνη (Epikote 828)	Ρυθμός ανάδευσης.	C200: 410.9 ± 21.9 μm C300: 306.7 ± 15.3 μm C400: 205.8 ± 26.3 μm C600: 133.5 ± 34.5 μm C800: 64.0 ± 27.6 μm
Adrienne Weishaar et al. [7]	Λάδι βολφραμίου	Πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη)	-	Εποξειδική ρητίνη	-	0.343 ± 0.093 mm
Haoran Wang et al. [8]	Λινέλαιο	Πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη)	-	Εποξειδική ρητίνη (EPON 828)	-	~80 μm
Fariba Safaei et al. [9]	Εποξειδική ρητίνη (EPL 1012 ^R)	Πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη)	Πολυαμνοαμίδιο (Merginamide A280 ^R)	Εποξειδικό σύστημα (ED 180 ^R & EPON 828 ^R)	Ιξώδες της ελαιώδους φάσης, αρχικό pH, είδος και	Δείγμα 4: 1.06 μm Δείγμα 6: 2.13 μm

Patryk A. Bolimowski et al. [5]	Εποξειδική ρητίνη (Epidian 52)	Πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη)	-	Εποξειδική ρητίνη (Epidian 52)	συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή. Ρυθμός ανάδευσης. Προσθήκη ή χωρίς προσθήκη NH ₄ Cl,	P1: 150 ± 120 μm P2: 90 ± 80 μm P3: 60 ± 30 μm
Chuanjie Fan et al. [10]	Τετραχλωροαιθυλένιο (TCE)	Πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη)	-	-	προσθήκη NH ₄ Cl σε διαφορετικές στιγμές, προσαρμογή του pH.	43 μm – 53 μm
Xiuxiu Liu et al. [11]	Εποξειδική ρητίνη (Diglycidyl ether of bisphenol A)	Εποξειδική ρητίνη (Diglycidyl ether of bisphenol A)	Ρητίνη πολυαμιδίου (diethylenetriamine)	Εποξειδική ρητίνη (DGEBA)	-	~100 μm
B. J. Blaiszik et al. [12]	Δικυκλοπενταδιένιο (DCPD)	Ουρία-φορμαλδεΰδη	-	Εποξειδική ρητίνη (DGEBA – EPON 828)	Παρουσία ή απουσία υπερήχων, Είδος και ποσότητα	0.220 – 183 μm

					σταθεροποιη- τή. Φάση υλικού πυρήνα, λόγος υλικών πυρήνα κελύφους, συνθήκες γαλακτωματο- ποίησης, Ρυθμός ανάδευσης.	
Romina P. Ollier et al. [13]	Εποξειδική ρητίνη (DGEBF)	Πολυ(ουρία- φορμαλδεϋ δη)	-	Εποξειδική ρητίνη (DGEBF)		53 – 397 μm
Hui – Chun Yu et al. [14]	Κόλλα που σκληραίνει με υπεριώδης ακτινοβολία	Πολυ(ουρία- φορμαλδεϋ δη)	-	Εποξειδική ρητίνη	Χρήση μέσου διασποράς.	2 -10 μm

1.2.1.2 Σύστημα με δικυκλοπενταδιένιο (DCPD) και καταλύτη Grubbs

Τα πρώτα συστήματα αυτο-ΐασης χρησιμοποιούσαν μίγμα στυρενίου/πολυστυρενίου και ρητίνες φαινολικής βάσης για την ανάπτυξη μικροκαψουλών με αρκετά ασταθή αποτελέσματα. Με το πέρασμα των χρόνων, διαπιστώθηκε ότι η χημεία που μπορούσε να ικανοποιήσει τις απαιτητικές προδιαγραφές για την επιλογή του επολυτωτικού παράγοντα είναι ο πολυμερισμός μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου (ring opening metathesis polymerization – ROMP) του δικυκλοπενταδιενίου (dicyclopentadiene - DCPD) με τον γνωστό καταλύτη Grubbs (Εικόνα 1.2). Σε αυτή την αντίδραση επιτυγχάνεται άνοιγμα του δακτυλίου του DCPD και προστίθεται μια επιπλέον δομική μονάδα στην αυξανόμενη πολυμερική του αλυσίδα. Επίσης, το DCPD είναι ένα πολύ φτηνό παραπροϊόν του πετρελαίου απευθείας έτοιμο για χρήση. Έχει χαμηλό ιξώδες και πτητικότητα, και πολυμερίζεται γρήγορα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες αφού έρθει σε επαφή με τον κατάλληλο καταλύτη. Αποτελεί ένα πολύ ελκυστικό επολυτωτικό παράγοντα λόγω του ότι περιλαμβάνει μια δεύτερη κυκλική ολεφίνη η οποία δρα ως μια περιοχή που γίνονται σταυροδεσμοί και έτσι παράγεται ένα πολυμερές με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες.

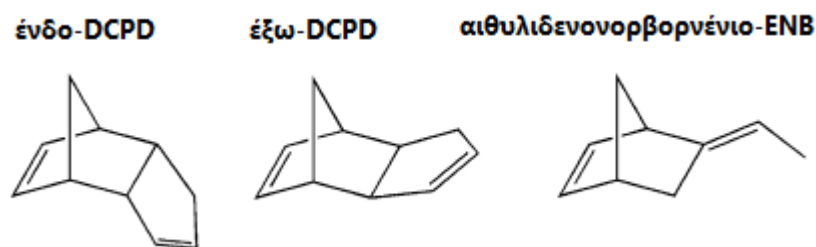


Εικόνα 1.2 Αντίδραση πολυμερισμού DCPD με καταλύτη Grubbs [15].

Η πρώτη αναφορά για χρήση του συστήματος DCPD και καταλύτη Grubbs έγινε από τους White et al. [16] για την δημιουργία δομικών πολυμερικών υλικών με την ιδιότητα να επουλώνουν ρωγμές αυτόματα. Ο επουλωτικός παράγοντας DCPD περικλείεται από κέλυφος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) και οι κάψουλες έχουν ενσωματωθεί σε εποξειδική πολυμερική μήτρα μαζί με τον καταλύτη. Με βάση κάποια αρχικά πειράματα είχε αποδειχθεί ότι το πολυμερικό αυτό υλικό έχει αποκαταστήσει το 75 % της αρχικής του σκληρότητας. Τα θετικά αυτά αποτελέσματα ήταν ο λόγος για γίνει περαιτέρω έρευνα στο συγκεκριμένο σύστημα. Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι βελτιστοποιώντας κάποιες παραμέτρους για παράδειγμα το ποσοστό του καταλύτη και των μικροκαψουλών η αποκατάσταση της σκληρότητας φτάνει και μέχρι το 90 % για 2.5 w.t % καταλύτη Grubbs και 5 w.t % μικροκάψουλες [3].

Έπειτα, αφού έχει διαπιστωθεί ότι το σύστημα αυτό λειτουργεί, άρχισε να εξετάζεται πιο διεξοδικά ο επουλωτικός παράγοντας DCDP. Το DCPD υπάρχει σε 2 μορφές: το ένδο-DCPD και το έξω-DCPD (Εικόνα 1.3). Το ισομερές που επικρατεί στην αγορά είναι το ένδο-DCPD, αλλά όπως διαπιστώθηκε από τους Rule και Moore [17] το έξω - ισομερές πολυμερίζεται 20 φορές πιο γρήγορα από το ένδο-ισομερές [3]. Ωστόσο, η αύξηση της κινητικής του πολυμερισμού με το έξω-DCPD οδηγεί σε κακής ποιότητας αυτο-ΐαση. Αυτό συμβαίνει επειδή η κινητική πολυμερισμού του επουλωτικού παράγοντα και η κινητική διάσπασης του καταλύτη δεν συνάδουν και όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω έχει σαν αποτέλεσμα την ανεπαρκή επούλωση της ρωγμής [1].

Ένα επιπλέον ενεργό μονομερές που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν επουλωτικός παράγοντας σε αυτό το σύστημα είναι το αιθυλιδενονορβορνένιο (ethylidene norbornene-ENB) το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 1.3. Όπως και το έξω-DCPD, το ENB πολυμερίζεται πολύ γρήγορα και έχει πολύ χαμηλότερο σημείο πήξης από το DCPD. Ένα αρνητικό του ENB είναι ότι το τελικό πολυμερές που δημιουργείται είναι γραμμικό και επομένως έχει πολύ κατώτερες μηχανικές ιδιότητες από το τελικό πολυμερές που δημιουργείται με DCPD. Οι Liu et al. [18] εξέτασαν ένα σύστημα όπου ο επουλωτικός παράγοντας ήταν ένας συνδυασμός του ENB και του DCPD και τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ενθαρρυντικά [3].



Εικόνα 1.3 Μονομερή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν επολωτικός παράγοντας [3].

Παρά τα θετικά αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τις έρευνες για επούλωση ρωγμών με αυτό το σύστημα, το μεγαλύτερο μειονέκτημα του είναι η υψηλή τιμή του καταλύτη Grubbs. Ο καταλύτης Grubbs περιέχει ρουθίνιο, ένα πολύτιμο μέταλλο το οποίο τον καθιστά αρκετά ακριβό [1]. Επομένως, το γεγονός αυτό τον καθιστά απαγορευτικό για χρήση στην βιομηχανία. Επιπλέον μειονέκτημα του καταλύτη Grubbs είναι η χαμηλή θερμική και χημική σταθερότητά του. Η παρατεταμένη έκθεση του στον αέρα και την υγρασία έχει ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του. Ακόμη, χάνει την δραστηριότητα του όταν εκτεθεί στην διαιθυλενοδιαμίνη (DETA), η οποία είναι ο βασικός σκληρυντής της εποξειδικής ρητίνης που χρησιμοποιείται πάρα πολύ σαν πολυμερική μήτρα στα σύνθετα υλικά [3].

1.2.1.2. Σύστημα εποξειδικής ρητίνης με τον αντίστοιχο σκληρυντή

Υπάρχουν πάρα πολλές βιβλιογραφικές αναφορές (Πίνακας 1.1) στις οποίες οι μικροκάψουλες που θα χρησιμοποιηθούν για αυτο-ϊαση περιέχουν εποξειδικές ρητίνες. Εκτός από κάποιες εξαιρέσεις, στις πιο πολλές βιβλιογραφίες οι μικροκάψουλες έχουν κέλυφος από πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη) και πυρήνα διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης Α (diglycidyl ether bisphenol A-DGEBA) [1]. Οι εποξειδικές ρητίνες έχουν πολλά θετικά. Πρώτα από όλα, είναι μονομερή τα οποία μπορούν να αντιδράσουν γρήγορα με διάφορα είδη σκληρυντών, όπως για παράδειγμα αμίνες ή ανυδρίτες σε διάφορες θερμοκρασίες. Επίσης, οι εποξειδικές ρητίνες αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες και αυτό βοηθάει τις παραγόμενες μικροκάψουλες να είναι θερμικά πιο σταθερές. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως επικαλύψεις,

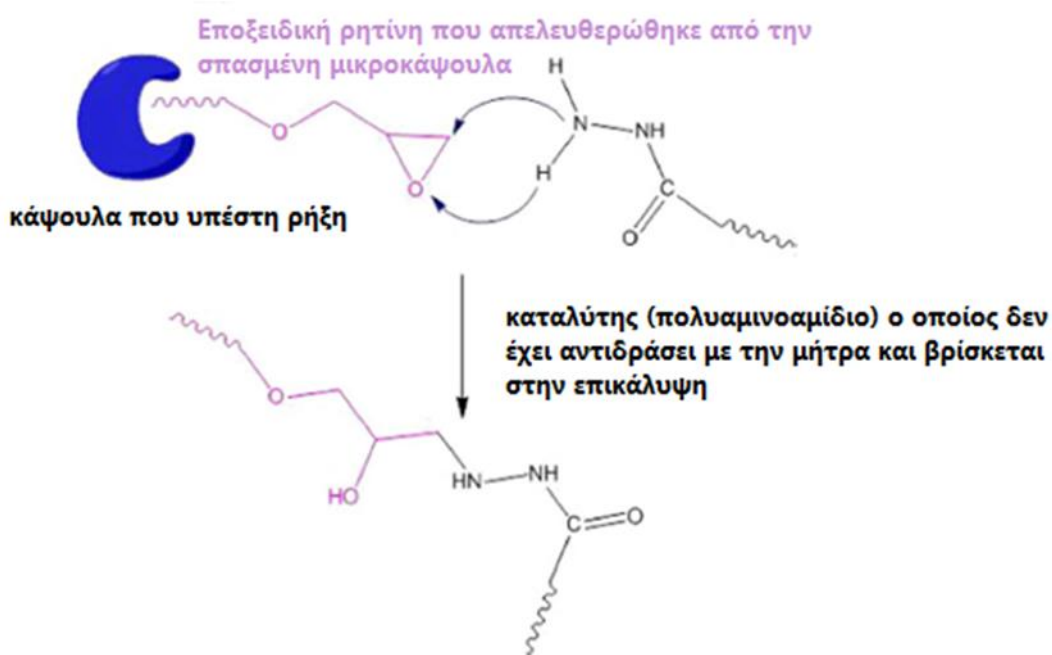
σύνθετα και στερεά υλικά λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων των προϊόντων που παράγονται μετά την σκλήρυνση τους αλλά και της καλής προσκόλλησης που εμφανίζουν με πολλά υποστρώματα [11][13]. Ένα ακόμη πλεονέκτημα του συστήματος αυτό είναι ότι στην περίπτωση που η πολυμερική μήτρα είναι εποξειδικής βάσης, η διαδικασία επούλωσης θα δημιουργήσει το ίδιο υλικό από το οποίο αποτελείται η πολυμερική μήτρα. Έτσι θα υπάρχει πολύ καλή προσκόλληση ανάμεσα στον επουλωτικό παράγοντα και την μήτρα, και επίσης υπάρχει η δυνατότητα να γίνει πλήρης επαναφορά των αρχικών μηχανικών ιδιοτήτων [3].

Για να επιτευχθεί όμως η επούλωση μέσω της χημικής συμβατότητας της μήτρα και του επουλωτικού παράγοντα χρειάζεται και ένα δεύτερο συστατικό, ο σκληρυντής-καταλύτης. Ο σκληρυντής πρέπει και αυτός όπως και ο επουλωτικός παράγοντας να ενσωματωθεί μέσα στην πολυμερική μήτρα. Σε περίπτωση δημιουργίας και αναπαραγωγής ρωγμής, οι κάψουλες θα σπάσουν, ο επουλωτικός παράγοντας (εποξειδική ρητίνη) θα έρθει σε επαφή με τον σκληρυντή. Έπειτα θα αρχίσει ο πολυμερισμός, η ρωγμή θα επουλωθεί και οι μηχανικές ιδιότητες της μήτρας θα αποκατασταθούν [3].

Το 2007 οι Yin et al. [19] ήταν ο πρώτος που μελέτησε αυτό το σύστημα. Για καταλύτη χρησιμοποίησε ένα σύμπλοκο ιμιδαζολίου-μετάλλου (imidazole-metal $\text{CuBr}_2(2\text{-Melm})_4$). Ο σκληρυντής αυτός ήταν διαλυτός στην εποξειδική μήτρα που χρησιμοποιήθηκε και επομένως μπορούσε να αναμιχθεί με την μήτρα και να σχηματιστεί ένα ομογενές υλικό στο οποίο μπορούσε να ξεκινήσει η αυτο-ΐαση σε οποιοδήποτε σημείο. Ο μόνος περιορισμός σε αυτό το σύστημα ήταν ότι δεν ήταν εντελώς αυτόνομο. Για να αντιδράσει το σύμπλοκο της ιμιδαζόλης με την ρητίνη θα έπρεπε να προηγηθεί θέρμανση μεταξύ 130 °C με 170 °C [3].

Σύμφωνα με κάποιες πιο πρόσφατες βιβλιογραφικές αναφορές [9] διαπιστώνεται ότι για σκληρυντή της εποξειδικής ρητίνης DGEBA χρησιμοποιείται συνήθως κάποιο είδος αμίνης. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.1 οι Safaei et al. [9] ανέπτυξαν μικροκάψουλες από κέλυφος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) και πυρήνα εποξειδικής ρητίνης DGEBA και τις ενσωμάτωσαν σε πολυμερική μήτρα εποξειδικής βάσης. Ο καταλύτης της μήτρας (πολυαμινοαμίδιο-polyaminomide) θεωρείται ότι δεν καταναλώνεται όλος κατά

τη διάρκεια σκλήρυνσης της εποξειδικής μήτρας. Επομένως, η ποσότητα που δεν αντέδρασε με την μήτρα αντιδράει με την εγκλεισμένη εποξειδική ρητίνη όταν αυτή σε περίπτωση ρωγμής απελευθερωθεί. Στην Εικόνα 1.4 παρουσιάζεται η αντίδραση μεταξύ του επουλωτικού παράγοντα και του καταλύτη που δεν αντέδρασε με την μήτρα.



Εικόνα 1.4 Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης της εποξειδικής ρητίνης όταν απελευθερώνεται με τον καταλύτη που δεν αντέδρασε με την μήτρα [9].

Επιπρόσθετα, οι Liu et al. [11] ανέπτυξαν κάψουλες με κέλυφος και πυρήνα εποξειδικής ρητίνης και τις ενσωματώνουν σε μήτρα εποξειδικής βάσης. Σε αυτή την περίπτωση και πάλι θεωρείται ότι ο καταλύτης της μήτρας (ρητίνη πολυαμιδίου-polyamide resin) ενώ έχει χρησιμοποιηθεί σε στοιχειομετρική αναλογία, στην πραγματικότητα έχει ξεπεραστεί. Επομένως, με το σπάσιμο των καψουλών ο υπολειπόμενος καταλύτης αντιδρά με τον επουλωτικό παράγοντα. Η διαδικασία επούλωσης της ρωγμής με βάση αυτή την βιβλιογραφία επιτυγχάνεται μέσω δύο διεργασιών πολυμερισμού. Η πρώτη είναι η αντίδραση της εποξειδικής με την πολυαμιδική ρητίνη, η οποία βασίζεται στον πολυμερισμό

των εποξειδικών ομάδων με τις αμιδικές. Η δεύτερη είναι ο πολυμερισμός ανάμεσα στα μόρια της εποξειδικής ρητίνης κάτω από αλκαλικές συνθήκες.

Εκτός από τις αμίνες, οι οποίες είναι σε υγρή μορφή, βρέθηκε βιβλιογραφικά [4] ότι υπάρχει και ένας άλλος τύπος σκληρυντή-καταλύτη για τις εποξειδικές ρητίνες ο οποίος είναι σε στερεή μορφή. Οι Kosarli et al. [4] μελέτησαν τον εγκλεισμό εποξειδικής ρητίνης σε κέλυφος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης), ενώ παράλληλα μετά το σχηματισμό των μικροκαψουλών τις ενσωμάτωσαν σε πολυμερική μήτρα εποξειδικής βάσης μαζί με τον καταλύτη τριφλικό αλουμίνιο (Aluminium (III) triflate- $\text{Al}(\text{OTf})_3$). Ο στερεός αυτός σκληρυντής είναι ένα οξύ κατά Lewis το οποίο χρησιμοποιείται για τον πολυμερισμό ανοίγματος του εποξειδικού δακτυλίου.

Τέλος μια άλλη ερευνητική ομάδα [20] άρχισε να μελετάει τη χρήση της πολυθειόλης (polythiol) ως σκληρυντή της εποξειδικής ρητίνης, αντί για κάποιο είδος αμίνης. Η αμίνη λόγω του ότι είναι σε υγρή μορφή, πολύ πιθανόν να πρέπει να εγκλειστεί για να είναι πιο αποτελεσματικό το σύστημα. Όμως είναι μια πάρα πολύ δραστική ουσία, επομένως είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί [3].

1.2.1.3. Εγκλεισμός ελαίου σαν επουλωτικός παράγοντας

Ο εγκλεισμός κάποιου ξηραντικού ελαίου (drying oils) σαν επουλωτικός παράγοντας είναι πλέον αρκετά διαδεδομένος. Οι λόγοι που θεωρούνται ελκυστικοί επουλωτικοί παράγοντες είναι ότι παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, διατίθενται στην αγορά σε χαμηλή τιμή και δεν χρειάζονται κάποιο καταλύτη για να σκληρύνουν. Σε αντίθεση με το DCPD και τις εποξειδικές ρητίνες τα ξηραντικά λάδια αντιδρούν με το οξυγόνο στον αέρα και πολυμερίζονται ώστε να επουλώσουν την ρωγμή [8]. Χημικά, τα ξηραντικά λάδια είναι ακόρεστα γλυκερίδια τα οποία αποτελούνται από μακριές αλυσίδες λιπαρών οξέων και επίσης είναι αδιάλυτα στο νερό. Ο βαθμός του ακόρεστου διπλού δεσμού είναι αυτός που ελέγχει το ρυθμό ξήρανσης/σκλήρυνσης του λαδιού. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός του ακόρεστου διπλού δεσμού ή του αριθμού ιωδίου τόσο πιο γρήγορα γίνεται η ξήρανση ή ο πολυμερισμός του λαδιού. Η πιο σημαντική αντίδραση που υφίστανται τα λάδια κατά την διάρκεια της ξήρανσης ή του πολυμερισμού τους είναι αυτή με το οξυγόνο. Η οξειδωση

μπορεί να οδηγήσει σε τρανς ισομερή, στην διάσπαση των δεσμών άνθρακα-άνθρακα, στην παραγωγή πτητικών παραπροϊόντων και στον πολυμερισμό [21].

Βιβλιογραφικά (Πίνακας 1.1) έχουν βρεθεί δύο είδη ελαίων τα οποία χρησιμοποιούνται σε επικαλύψεις αυτο-ϊάσης. Το πρώτο είναι το λινέλαιο (linseed oil) το οποίο είναι υδρόφοβο. Όπως ειπώθηκε και παραπάνω πολυμερίζεται όταν αντιδρά με το οξυγόνο δημιουργώντας ένα προστατευτικό φιλμ πάνω στο μεταλλικό υπόστρωμα και επομένως είναι ένας πολύ αποδοτικός επιβραδυντής της διάβρωσης. Επίσης το λινέλαιο υπάρχει άφθονο στην φύση και λόγω του ότι είναι ένα φυσικό προϊόν η χρήση του δεν σχετίζεται με περιβαλλοντικά προβλήματα [22]. Η πρώτη μελέτη της εφαρμογής του λινέλαιου σε επικαλύψεις αυτο-ϊάσης εποξειδικής βάσης έγινε από τους Suryanarayana et al. [23]. Οι Wang et al. [8] μελέτησαν τα προβλήματα αυτού του συστήματος και κατέληξαν ότι μπορεί να μην είναι τόσο αποδοτικό γιατί κάποιες φορές δημιουργούνται αγωγίμα μονοπάτια μεταξύ της μήτρας και του παράγοντα επούλωσης και επομένως περνάει το νερό στο μεταλλικό υπόστρωμα και το διαβρώνει.

Το δεύτερο είναι το έλαιο βολφραμίου (tung oil) το οποίο έχει παρόμοιες ιδιότητες με το λινέλαιο. Όπως και το λινέλαιο, το έλαιο βολφραμίου παράγεται φυσικά από καρπούς δέντρου. Το καθαρό έλαιο βολφραμίου είναι ανθεκτικό στο νερό και τα αλκάλια. Το βασικό του συστατικό είναι ένα γλυκερίδιο του ελαιοστεατικού οξέος. Αυτό το ακόρεστο σύστημα είναι υπεύθυνο για τον γρήγορο πολυμερισμό και ξήρανση του λαδιού. Καθώς το έλαιο βολφραμίου ξηραίνει τα μόρια του ενώνονται σε ένα σφιχτό και σύνθετο σχηματισμό, ο οποίος το καθιστά πολύ αποδοτικό σε συστήματα αυτο-ϊάσης. Τα διασταυρωμένα μόρια του ελαίου κάνουν την επιφάνεια του τελικού προϊόντος αδιάβροχη και αδιαπέραστη από πολλές χημικές ουσίες. Επίσης, της δίνουν μεγάλη ευελιξία να αντέχει τη φθορά [21]. Σύμφωνα με τους Weishaar et al. [7] και Cordeiro et al. [6] μικροκάψουλες που περιέχουν έλαιο βολφραμίου δείχνουν θετικά αποτελέσματα σε επικαλύψεις αυτο-ϊάσης αφού παρατηρείται ότι επουλώνουν τις καταστροφές και εμποδίζουν το υπόστρωμα να διαβρωθεί.

1.2.1.4. Εγκλεισμός του ισοκυανιδίου

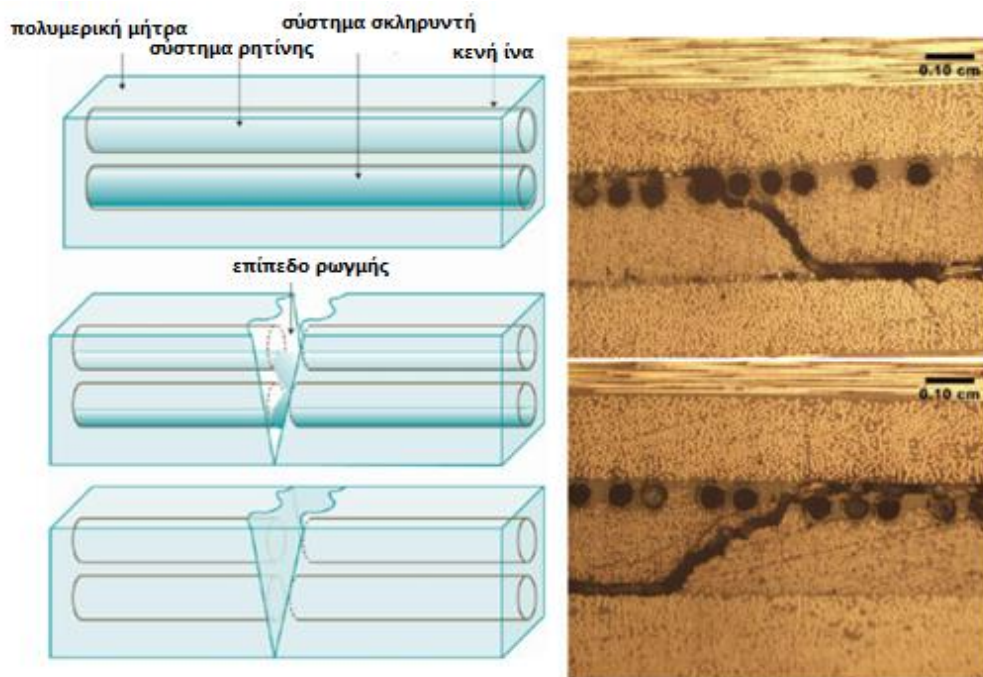
Ένα άλλο είδος συστήματος που προτείνεται είναι για επολωτικούς παράγοντας να χρησιμοποιηθεί κάποια ισοκυανική ένωση ή ισοκυανίδιο (isocyanate). Η ένωση αυτή δεν χρειάζεται κάποιο σκληρυντή-καταλύτη για να αρχίσει να επολώνει μια ρωγμή, αλλά απαιτείται να βρίσκεται σε υδατικό περιβάλλον ή περιβάλλον με υγρασία. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ένα σύστημα αυτο-ΐασης το οποίο να χρειάζεται μόνο ένα συστατικό αφού ο επολωτικός παράγοντας δεν χρειάζεται καταλύτη [3].

Οι Yang et al. [24] μελέτησαν τον εγκλεισμό του ισοφορονικού δισοκυανιδίου (isophorone diisocyanate) και απέδειξε ότι το σύστημα αυτό παραμένει σταθερό με τον χρόνο [3]. Επίσης οι Sehrish Kanwal et al. [2] μελέτησαν την ανάπτυξη μικροκαψουλών με κέλυφος πολύ (θειουρίας-φορμαλδεΰδης) και πυρήνα εξαμεθυλενο δισοκυανίδιο (hexamethylene diisocyanate). Επισημαίνουν ότι τα ισοκυανίδια είναι ένας πολύ καλός επολωτικός παράγοντας λόγω του ότι επεξεργάζονται πολύ ευκολά και έχουν αντιδιαβρωτική συμπεριφορά.

1.2.1.5. Επολωτικοί παράγοντες σε κενές ίνες

Ένα από τα μειονεκτήματα των συστημάτων που ειπώθηκαν πιο πάνω είναι ότι οι μικρές ποσότητες επολωτικού παράγοντα που βρίσκονται σε μια περιοχή περιορίζουν την επαναλαμβανόμενη επούλωση ρωγμής στο ίδιο σημείο. Μια καλή λύση για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό είναι η χρήση αγγείων τα οποία θα έχουν την δυνατότητα να αποθηκεύουν μεγαλύτερες ποσότητες επολωτικού παράγοντα [1]. Όπως είναι πλέον γνωστόν οι μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερικού υλικού μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά προσθέτοντας σε αυτό ενισχυτικές ίνες ή κάποιο άλλο υλικό πλήρωσης. Έτσι δημιουργείται ένα σύνθετο υλικό με μεγάλη αντοχή και ακαμψία σε φορτία. Το κύριο μειονέκτημα των σύνθετων αυτών υλικών είναι ότι σε περίπτωση κρούσης με κάποιο φορτίο έχουν χαμηλές επιδόσεις. Αυτό υποδεικνύει ότι είναι εύθραυστα και εκδηλώνεται μέσω του διαχωρισμού των στρώσεων τους [3]. Τα δύο προβλήματα που προαναφέρθηκαν μπορούν να αντιμετωπιστούν με την ενσωμάτωση ενισχυτικών ινών στο πολυμερές οι οποίες θα περιέχουν κάποιο

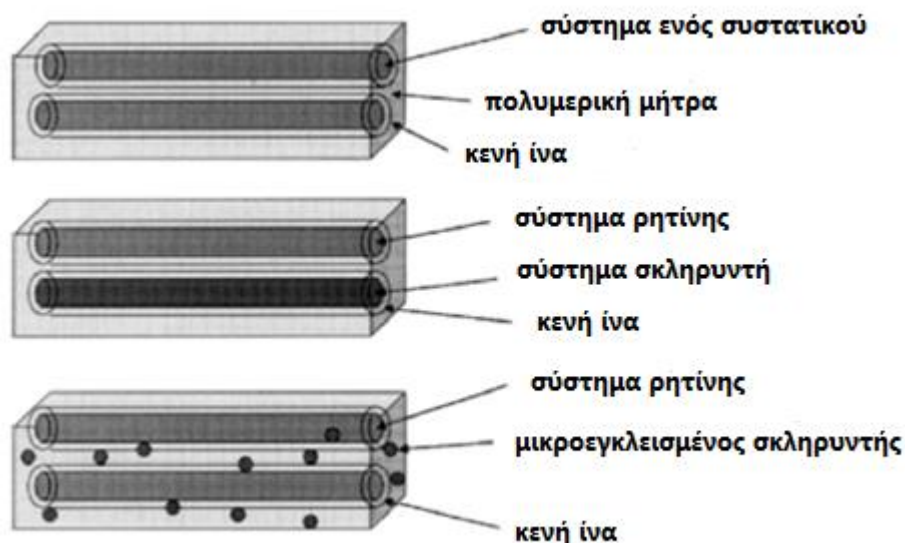
επουλωτικό παράγοντα. Έτσι αυξάνεται η αντοχή του υλικού και σε περίπτωση ζημίας θα υπάρχει αρκετή ποσότητα επουλωτικού παράγοντα για να επιδιορθωθεί. Στην Εικόνα 1.5 φαίνεται η διαδικασία επούλωσης. Όταν συμβεί κάποια καταστροφή, οι ίνες που είναι ενσωματωμένες μέσα στο σύνθετο υλικό σπάνε. Απελευθερώνεται ο επουλωτικός παράγοντας και έπειτα διαχέεται στην περιοχή της ζημίας [1].



Εικόνα 1.5 Δεξιά φαίνεται η ιδέα του συστήματος αυτο-ΐασης χρησιμοποιώντας κενές ίνες για αποθήκευση επουλωτικού παράγοντα. Αριστερά φαίνονται κάποια σπασμένα αγγεία πληρωμένα με τον επουλωτικό παράγοντα [1].

Τα δύο κύρια πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση των σύνθετων υλικών είναι οι ίνες γυαλιού και άνθρακα. Οι στερεές ίνες γυαλιού είναι το πιο συνηθισμένο συστατικό για ενίσχυση πλαστικών, ενώ οι κενές ίνες γυαλιού εμφανίζονται να αυξάνουν τις επιδόσεις των υλικών χωρίς να μειώνουν την δομική τους αντοχή. Επίσης, οι κενές ίνες αυξάνουν την ακαμψία του υλικού ενώ δίνουν την δυνατότητα της αλλαγής των επιδόσεων του προσαρμόζοντας το πάχος των τοιχωμάτων της ίνας και την διάμετρο του κενού [3].

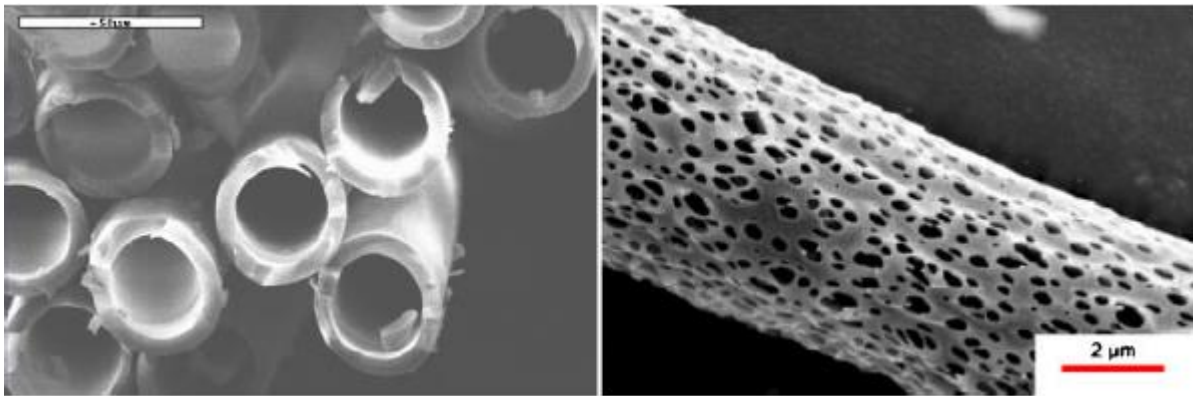
Τα πρώτα συστήματα που μελετήθηκαν ήταν από τους Dry et al. [25] και Li et al. [26] στα μέσα του 1990. Απέδειξαν ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός για απελευθέρωση χημικών ουσιών από ίνες είναι εφικτός. Χρησιμοποίησαν διάφορες ακρυλικές ενώσεις σαν επολωτικούς παράγοντες για επιδιόρθωση ρωγμών σε σκυρόδεμα. Στα τέλη του 1990 οι Motuku et al. [27] αξιοποίησαν αυτή την μεθοδολογία σε σύνθετα πολυμερικά υλικά. Οι επολωτικοί παράγοντες, οι οποίοι εσωκλείονται μέσα στις ίνες γυαλιού μπορεί να είναι ενός συστατικού όπως οι ακρυλικές ενώσεις ή δύο συστατικών όπως το σύστημα εποξειδικής ρητίνης-σκληρυντή. Στα συστήματα δύο συστατικών, όπως φαίνονται και στην Εικόνα 1.6, ο επολωτικός παράγοντας και ο σκληρυντής μπορούν να ενσωματωθούν σε παράλληλες ίνες ή οι κενές ίνες να περιέχουν μόνο τον επολωτικό παράγοντα και ο σκληρυντής να ενσωματωθεί απευθείας μέσα στην πολυμερική μήτρα [3].



Εικόνα 1.6 Σχηματική απεικόνιση της ιδέας για αυτο-ΐαση πολυμερικών σύνθετων υλικών με την χρήση κενών ινών γυαλιού [3].

Για να μπορεί να εφαρμοστεί ο μηχανισμός επιδιόρθωσης με την χρήση κενών ινών γυαλιού, θα ήταν καλό αρχικά να συζητηθούν κάποια προβλήματα που υπάρχουν. Μια από τις πρώτες προκλήσεις που παρουσιάζει αυτό το σύστημα η ανάπτυξη ενός πρακτικού τρόπου πλήρωσης των κενών ινών

γυαλιού με τον επουλωτικό παράγοντα. Προσεγγίζοντας αυτό το πρόβλημα θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι διαστάσεις της ίνας, συμπεριλαμβανομένου της διαμέτρου της ίνας, το πάχος του τοιχώματος της, όπως και το ιξώδες και οι κινητικές του επουλωτικού παράγοντα [3]. Οι τρόποι που μπορεί να πληρωθεί μια ίνα είναι από το ανοικτό άκρο είτε μέσω του τριχοειδούς φαινομένου είτε με την βοήθεια κενού ή μέσω πόρων στην επιφάνεια της ίνας (Εικόνα 1.7) [1]. Οι Bley et al. [28] ήταν ανάμεσα στους πρώτους που ανέπτυξαν και εφάρμοσαν μια μέθοδο για πλήρωση των ρωγμών. Αυτή η μέθοδος σχετιζόταν με το τριχοειδές φαινόμενο βοηθούμενο από κενό, και τώρα είναι μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές [3].



Εικόνα 1.7 Αριστερά φαίνονται κενές ίνες με ανοικτό άκρο. Δεξιά φαίνονται κενές ίνες με ανοικτούς πόρους στην επιφάνεια τους [1].

Ακόμη το σύστημα της ίνας γυαλιού πρέπει να έχει την ικανότητα να αντέχει την διαδικασία παραγωγής του σύνθετου υλικού χωρίς να σπάει. Όμως σε περίπτωση δημιουργίας και αναπαραγωγής μιας ρωγμής στο σύνθετο υλικό να μπορεί να σπάσει ώστε να απελευθερωθεί ο επουλωτικός παράγοντας. Οι Motuku et al. [27] εξακρίβωσαν ότι οι κενές ίνες γυαλιού είναι το κατάλληλο υλικό για αυτές τις εφαρμογές, σε αντίθεση με του σωλήνες από πολυμερές και μέταλλο οι οποίοι δεν έσπαζαν σε περίπτωση ρωγμής. Οι Hucker et al. [29] έδειξαν ότι για οι κενές ίνες γυαλιού με μεγάλη διάμετρο έχουν αυξημένη αντοχή στη συμπίεση, και επιπλέον επιτρέπουν στο σύνθετο υλικό να αποθηκεύει μεγαλύτερη ποσότητα επουλωτικού παράγοντα [3].

Ο επόμενος παράγοντας που πρέπει να μελετηθεί είναι η ικανότητα του επολωτικού παράγοντα να φτάνει στο σημείο της ζημίας και έπειτα να πολυμερίζεται και να κλείνει την ρωγμή. Αυτό εξαρτάται κυρίως από το ιξώδες του επολωτικού παράγοντα, τις κινητικές της διαδικασίας επιδιόρθωσης της ζημίας, και το χρονικό πλαίσιο ώστε να συμβεί αυτο-ϊαση. Για παράδειγμα, οι Bleay et al. [28] χρησιμοποιώντας ένα ακρυλικό σύστημα έδειξαν ότι όντως είναι εφικτή η επαναφορά της μηχανικής αντοχής ενός υλικού, αλλά στην περίπτωση που ο επολωτικός παράγοντας έρθει σε επαφή με το στόμιο της ίνας, ανακόπτετε η πορεία του και δεν μπορεί να φτάσει στο σημείο της καταστροφής. Κάποιες ερευνητικές ομάδες, [27][28] έχουν χρησιμοποιήσει υγρές βαφές μέσα στο σύνθετο υλικό που κατασκεύασαν έτσι ώστε να κατανοήσουν καλύτερα τον μηχανισμό επούλωσης. Η μογιά έπαιζε τον ρόλο ενός ορατού δείκτη της κατεστραμμένης περιοχής, και επιπλέον επέτρεπε την αξιολόγηση της ροής του επολωτικού παράγοντα στο σημείο της ζημίας [3].

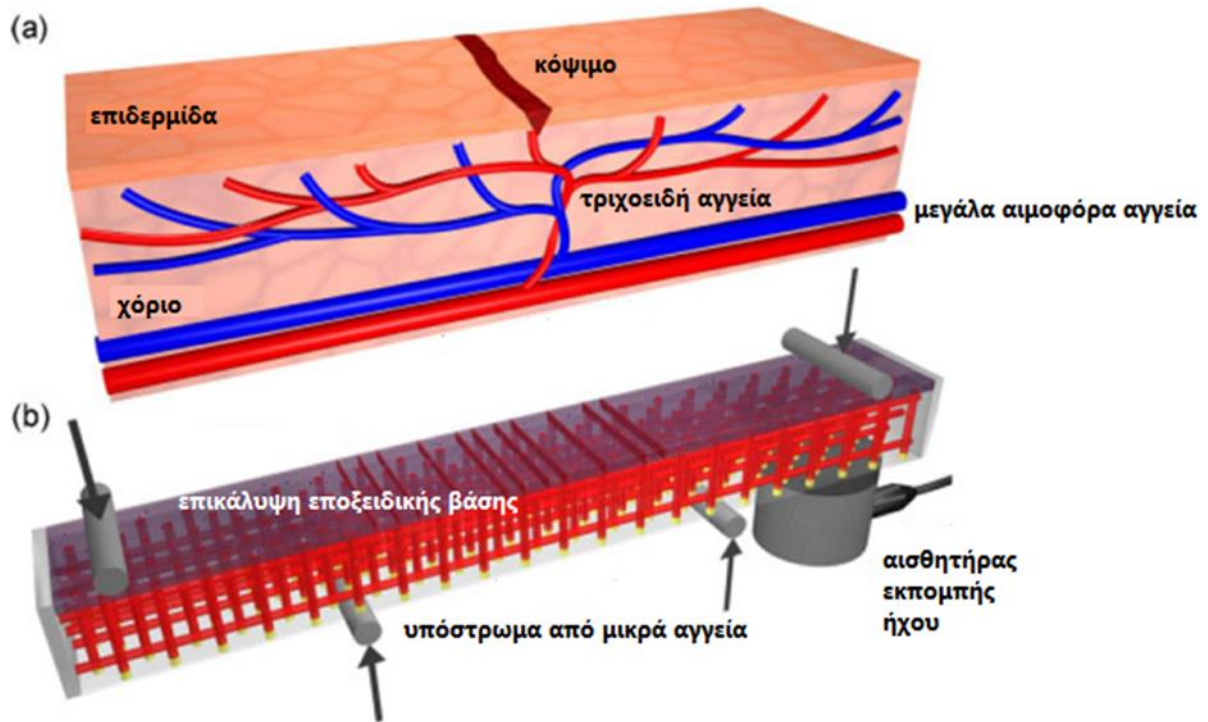
Οι τελευταίες παράμετροι που πρέπει να βελτιστοποιηθούν είναι η συγκέντρωση των ινών μέσα στην μήτρα, ο τρόπος που θα πρέπει να πρέπει να κατανεμηθούν και οι διαστάσεις του τελικού δείγματος. Πρέπει πάντα να λαμβάνονται υπόψη οι συνέπειες που θα έχουν παράμετροι αυτοί πάνω στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού υλικού. Οι Jang et al. [30] ανακάλυψαν ότι η σειρά στοίβαξης των ινών μέσα στην μήτρα παίζει ρόλο στον περιορισμό της πλαστικής παραμόρφωσης και στον διαχωρισμό των στρώσεων του σύνθετου υλικού. Επίσης οι Motuku et al. [27] έδειξαν ότι σύνθετα υλικά με μεγαλύτερο πάχος έχουν καλύτερες επιδόσεις σε μελέτες αυτο-ϊασης. Οι πιο πάνω παράμετροι όμως εξαρτώνται από τις διαστάσεις της ίνας και το είδος του επολωτικού παράγοντα που θα χρησιμοποιηθεί και άρα η βελτιστοποίηση συνδέεται άμεσα με το σύστημα που μελετάται [3].

Το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας που έχει γίνει σε συστήματα αυτο-ϊασης με χρήση κενών ινών γυαλιού έχει επικεντρωθεί στο να αποδείξει ότι αυτή η ιδέα είναι εφικτή. Επομένως έχουν αναφερθεί ποιοτικά στις ικανότητες του συστήματος και μόνο πιο πρόσφατες έρευνες έχουν παρουσιάσει ποσοτικά δεδομένα για παράδειγμα πάνω στις μηχανικές ιδιότητες του. Η ενσωμάτωση των κενών ινών γυαλιού σε σύνθετα υλικά έχει παρουσιαστεί από τους Williams, Trask και Bond [31][32]. Τα δείγματα που ετοίμασαν υποβλήθηκαν όμως σε

θερμή επεξεργασία για να βοηθηθεί η μετάβαση του επουλωτικού παράγοντα στο σημείο καταστροφής αλλά και για να γίνει ο πολυμερισμός του. Αυτά τα συστήματα ενώ απέδειξαν ότι μπορούν να επουλώσουν ρωγμές, η χρήση της θερμότητας αύξησε την απόδοσή τους. Άρα δεν μπορούν να θεωρηθούν τελείως αυτόνομα και θα πρέπει να συνεχιστούν οι έρευνες έτσι ώστε να γίνουν εξ ολοκλήρου αυτόνομα και να μπορούν να διατεθούν στη αγορά [3].

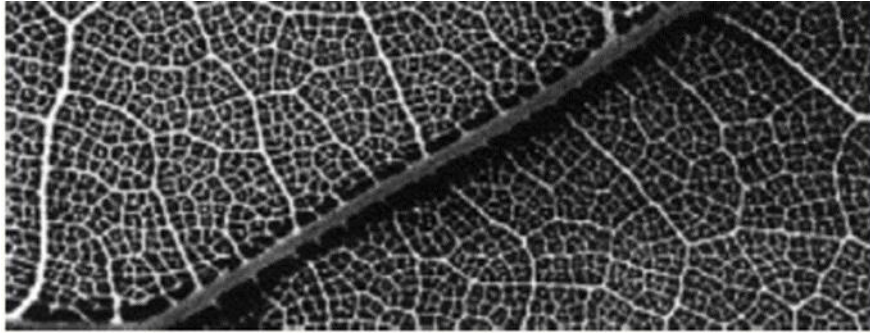
1.2.1.6. Δίκτυα από μικρά αγγεία

Χτίζοντας πάνω στις υπάρχουσες μελέτες για τις κενές ίνες γυαλιού και τα συστήματα μικροκαψουλών πολλοί ερευνητές πασχίζουν να δημιουργήσουν ένα υλικό το οποίο θα μιμείται πλήρως τα βιολογικά συστήματα στο κομμάτι της αυτο-ϊάσης. Οι νέες έρευνες εστιάζουν την προσοχή τους στην κατασκευή σύνθετων υλικών αυτο-ϊάσης με την χρήση δικτύων από μικρά αγγεία. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω ένα από τα κύρια προβλήματα των συστημάτων αυτο-ϊάσης είναι ότι δεν έχουν την ικανότητα να επουλώσουν το ίδιο σημείο μέσα σε ένα υλικό για περισσότερες από μια φορά [3]. Στην περίπτωση των μικροκαψουλών, εάν μια δεύτερη ρωγμή γίνει κοντά σε ένα σημείο όπου έχει ήδη επουλωθεί, δεν υπάρχει η δυνατότητα επούλωσης της αφού ο επουλωτικός παράγοντας στο συγκεκριμένο σημείο θα έχει καταναλωθεί. Η χρήση μεγάλων αγγείων αποθήκευσης όπως των κενών ινών γυαλιού που αναλύθηκε πιο πάνω, θα έχει σαν αποτέλεσμα την πολλαπλή επούλωση ρωγμών σε ένα σημείο αλλά και πάλι η συνολική ποσότητα επουλωτικού παράγοντα μέσα στις ίνες είναι περιορισμένη. Μια λογική σκέψη για την παροχή μεγαλύτερων ποσοτήτων επουλωτικού παράγοντα στα σημεία όπου υπάρχει ζημία, είναι μέσω μιας σειράς διασυνδεδεμένων καναλιών τα οποία θα είναι πληρωμένα με τον επουλωτικό παράγοντα. Αυτά τα κανάλια θα μπορούσε να είναι συνδεδεμένα με κάποια εξωτερική αντλία υγρού η οποία θα μπορούσε να γεμίζει ξανά με επουλωτικό παράγοντα. Η επούλωση ζημιών με την χρήση συνδεδεμένων δικτύων είναι ίσως ο μηχανισμός που μιμείται πιο καλά την αυτο-ϊάση βιολογικών συστημάτων. Το δίκτυο από κανάλια είναι οπτικά και εννοιολογικά πολύ παρόμοιο με το αγγειακό σύστημα πολλών φυτών και ζώων όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.8 [1].



Εικόνα 1.8 Η ιδέα της αυτο-ϊασης με μικρά αγγεία: a) ένα δίκτυο από τριχοειδής αγγεία στο εξωτερικό στρώμα του δέρματος όπου υπάρχει ένα κόψιμο b) σχηματική απεικόνισή ενός δείγματος από εποξειδική ρητίνη το οποίο περιέχει ένα δίκτυο από μικρά αγγεία τα οποία παρακολουθούνται μέσω ενός αισθητήρα εκπομπής ήχου [1].

Επιστήμονες και μηχανικοί ψάχνουν συνεχώς τρόπους στο πώς να δημιουργήσουν αποτελεσματικά και αποδοτικά συστήματα αυτο-ϊασης παίρνοντας έμπνευση από τη φύση. Τα ζώα αλλά και τα φυτά διαθέτουν δίκτυα ροής ρευστών και επομένως μπορούν να θεωρηθούν μια χρήσιμη πηγή έμπνευσης για την μελέτη μιας πιθανής ζημίας. Για παράδειγμα, κάποια φυτά διαθέτουν κανάλια μέσα τους, τα οποία περιέχουν λάτεξ ή/και ρητίνη και χρησιμοποιούνται σε μηχανισμούς άμυνας του φυτού. Μετά από ρωγμή, ο επουλωτικός παράγοντας απελευθερώνεται έξω από τα κανάλια, γίνεται κολλώδες και έτσι προστατεύει το φυτό από διάφορους παθογόνους μικροοργανισμούς. Μελετώντας τα διάφορα αγγειακά συστήματα στα φυτά (Εικόνα 1.9) και παρατηρώντας τους διαφορετικούς μηχανισμούς που υπάρχουν και την αποδοτικότητά τους, οι επιστήμονες μπορούν να σχεδιάσουν καλύτερα υλικά που θα έχουν τις ίδιες λειτουργίες.[3]



Εικόνα 1.9 Παράδειγμα δεντριτικού αγγειακού συστήματος σε φύλλο δέντρου [3].

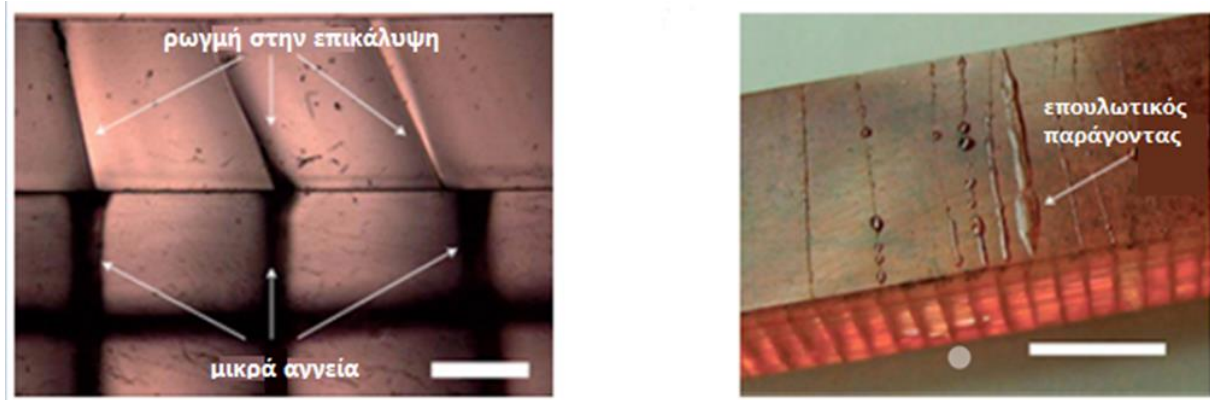
Το βασίλειο των ζώων επίσης προσφέρει έμπνευση σε αυτού του είδους τα συστήματα. Το κυκλοφορικό μας σύστημα εντοπίζει την ζημία και υποδεικνύει την επιδιόρθωση που πρέπει να γίνει κατά τη διάρκεια της αιμόστασης. Σε αυτό το σύστημα, σε φυσιολογικές συνθήκες το αίμα διατηρείται σε ρευστή μορφή χωρίς θρόμβους. Όταν όμως καταστραφεί κάποιο αγγείο δημιουργείται ένας στερεός θρόμβος ώστε να μπορεί να επουλωθεί το σημείο της ζημίας. Όπως και σε πολλά δίκτυα αγγείων, το ανθρώπινο κυκλοφορικό σύστημα αποτελείται από αγγεία διαφορετικής διαμέτρου και μήκους: αρτηρίες, φλέβες και τριχοειδή αγγεία. Τα αγγεία αυτά λειτουργούν όλα μαζί δημιουργώντας ένα διακλαδωμένο σύστημα το οποίο παρέχει αίμα σε όλα τα σημεία του σώματος ταυτόχρονα [3].

Μια από τις βασικές αρχές στην μελέτη αλλά και στην εφαρμογή δικτύων από αγγεία σε υλικά είναι γνωστή ως ο νόμος του Murray (Murray's Law). Αυτός ο νόμος βασίζεται στη υπόθεση ότι σε ένα ιδανικό ιστό πρέπει να υπάρχει μια βέλτιστη διαδρομή σύνδεσης των μεγάλων αγγείων με τα μικρά έτσι ώστε να επιτυγχάνεται γρήγορη μεταφορά με πολύ μικρό έργο. Μελετώντας το αγγειακό σύστημα στον άνθρωπο είναι μια καλή ιδέα ώστε να διακρίνει κάποιος αυτή την σύνδεση [3].

Προκείμενου να γίνει η εφαρμογή ενός συστήματος αγγείων που θα υπακούει στον νόμο του Murray σε σύνθετα υλικά πρέπει αρχικά να δοθεί απαραίτητη σημασία στην κατασκευή του δικτύου και του υλικού. Όπως έχει συζητηθεί από τους Williams et al. [33] η χρήση ενός δικτύου που θα περιέχει δύο ειδών αγγεία είναι ιδανική. Το βασικό αγγείο παροχής επουλωτικού

παράγοντα πρέπει να είναι στιβαρό έτσι ώστε να διατηρεί την ακεραιότητα του ακόμη και μετά την δημιουργία ρωγμής. Τα μικρότερα αγγεία πρέπει να είναι σχεδιασμένα να σπάνε κατά τη διάρκεια δημιουργίας και διάδοσης της ρωγμής για να απελευθερώνεται ο επουλωτικός παράγοντας στην περιοχή της ζημίας και να αρχίζει η αυτο-ϊαση. Κάποια από τα πιθανά σενάρια αστοχίας αυτού του συστήματος είναι: η διαφυγή του επουλωτικού παράγοντα από το βασικό αγγείο, φράξιμο του βασικού αγγείου, αναποτελεσματικότητα των μικρών αγγείων να σπάσουν, αποτυχία του επουλωτικού παράγοντα να πολυμεριστεί σωστά [3].

Το 2007 οι Toohy et al. [34] δημοσίευσαν ένα από τα πρώτα σύνθετα υλικά αυτού του τύπου. Στα πειράματα του χρησιμοποίησε το γνωστό συνδυασμό του υγρού DCPD σαν επουλωτικό παράγοντα και τον στερεό καταλύτη Grubbs. Ο καταλύτης έχει ενσωματωθεί σε πολυμερική μήτρα εποξειδικής βάσης η οποία έχει εφαρμοστεί με την μορφή επικάλυψης στην πάνω επιφάνεια ενός υποστρώματος από μικρά αγγεία. Τα κανάλια αυτά έχουν πληρωθεί με τον επουλωτικό παράγοντα DCPD και έπειτα σφραγίστηκα (Εικόνα 1.10). Το δίκτυο των καναλιών μπορούσε να ανεφοδιαστεί με επιπλέον ποσότητα DCPD, επιτρέποντας έτσι την επούλωση πολλών ζημιών στο ίδιο σημείο του υλικού. Η ποσότητα του καταλύτη στην εποξειδική επικάλυψη δεν επηρέασε την απόδοση της αυτο-ϊασης αλλά έδινε μια ένδειξη για το πόσοι κύκλοι επούλωσης μπορούσαν να εκτελεστούν επιτυχώς. Συμπερασματικά, αυτό δείχνει ότι ο περιοριστικός παράγοντας της προσέγγισης αυτής είναι η ποσότητα του καταλύτη, αφού όταν ο καταλύτης καταναλωθεί δεν θα μπορεί να συμβεί επούλωση ακόμη και αν συνεχιστεί η τροφοδότηση επουλωτικού παράγοντα [3].



Εικόνα 1.10 Δεξιά: ρωγμή που δημιουργείται στην επιφάνεια (επικάλυψη) του υλικού. Φαίνεται ότι διαδίδεται προς τα μικρά αγγεία που μεταφέρουν τον επουλωτικό παράγοντα. Αριστερά: εικόνα ενός υλικού αυτο-ΐασης μετά από την δημιουργία ρωγμής όπου φαίνεται ο επουλωτικός παράγοντας στην επιφάνεια του [3].

Την ίδια περίοδο οι Williams et al. [35] δημοσιοποίησαν την δικιά τους εκδοχή στα σύνθετα υλικά που περιέχουν μικρά αγγεία με επουλωτικό παράγοντα, τα οποία είχαν την μορφή sandwich. Η δομή sandwich αποτελείται από υλικά υψηλών επιδόσεων όπως είναι οι ίνες γυαλιού και άνθρακα τα οποία διαχωρίζονται από ένα λεπτό στρώμα ενός κεντρικού υλικού. Τα σύνθετα αυτά παρουσιάζουν μεγάλη ακαμψία. Για να πετύχει την επούλωση των ζημιών χρησιμοποίησε το σύστημα εποξειδικής ρητίνης και σκληρυντή. Τα δείγματα που κατασκευάστηκαν περιείχαν δύο σειρές από κανάλια (οριζόντια και κάθετα) όπου η κάθε σειρά είχε πληρωθεί με ένα από τα δύο συστατικά (ρητίνη και σκληρυντή). Μετά την δημιουργία ρωγμής παρατηρήθηκε ότι μόνο τα μισά δοκίμια είχαν επουλωθεί. Από τα δοκίμια που είχαν επουλωθεί πλήρως συμπεραίνεται ότι αφού έχουν σπάσει και τα δύο είδη αγγείων, τα συστατικά αντέδρασαν επιτυχώς ώστε να επουλώσουν την ζημία και να αποκατασταθούν οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Από αυτά που δεν κατάφεραν να επουλωθούν συμπεραίνεται ότι η αποτυχία τους οφείλεται στο γεγονός ότι ένα από τα δύο συστατικά (όχι και τα δύο) δεν κατάφεραν να απελευθερωθούν από τα κανάλια τους. Επομένως χρειάζονται περαιτέρω έρευνες ώστε να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό και να κατασκευαστούν αξιόπιστα υλικά αυτο-ΐασης [3].

1.2.2. Επούλωση με διάχυση

Στην ενότητα αυτή θα συζητηθούν μηχανισμοί αυτο-ϊασης οι οποίοι βασίζονται στην μοριακή διάχυση ενός είδους που μπορεί να κινηθεί έτσι ώστε να δημιουργήσει ένα χημικό ή φυσικό δεσμό. Μια πολύ σημαντική διάκριση ανάμεσα σε αυτά τα συστήματα και σε αυτά της συγκόλλησης ρωγμών που έχουν πληρωθεί με κάποιο επουλωτικό παράγοντα είναι ότι απαιτείται η μεταφορά των συστατικών που κινούνται από μια κατεστραμμένη περιοχή σε άλλη. Σε αντίθεση τα συστήματα επούλωσης ρωγμών που έχουν πληρωθεί με κάποιο επουλωτικό παράγοντα γεμίζουν το κενό ανάμεσα στην κατεστραμμένη περιοχή χωρίς να απαιτείται να κινηθεί κάποιο συστατικό. Αυτή η διάκριση φέρνει στην επιφάνεια πολλά προβλήματα όπως την αναγκαιότητα να κλείσει η ρωγμή αλλά και την εφαρμογή κάποιου εξωτερικού ερεθισμού που θα ωθήσει την μεταφορά των κινούμενων ομάδων [1].

1.2.2.1. Συνδυασμός Θερμοπλαστικών και Θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών

Οι Hayes et al. [36] του ανέπτυξαν μια προσέγγιση αυτο-ϊασης βασισμένη στον συνδυασμό ενός θερμοπλαστικού και ενός θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς. Το θερμοπλαστικό πολυμερές πολυδισφαινόλη Α συν επίχλωροϋδρίδιο (polybisphenol-A-co epichlorohydrid) επιλέχθηκε για να σχηματίσει ένα ομοιογενές μίγμα με εποξειδική ρητίνη (θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές). Το θερμοπλαστικό πολυμερές διαλύθηκε μέσα στην ρητίνη και κατασκευάστηκε ένα σύνθετο υλικό με ίνες άνθρακα. Μετά από δοκιμή σε εφελκυσμό και κρούση παρατηρήθηκε μείωση της τάσης διαχωρισμού των στρώσεων, αύξηση της αντοχής σε κρούση και θραύση έπειτα από θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες από 100 °C μέχρι 140 °C. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα το λιώσιμο του θερμοπλαστικού πολυμερούς ώστε μέσω διάχυσης να κινηθεί κοντά στην ζημία και να επουλώσει την ρωγμή [1].

1.2.2.2. Ιξωδοελαστική Επούλωση

Οι Kalista, Jr et al. [37][38] εφάρμοσαν μια καινούρια τεχνική αυτο-ϊασης η οποία εκμεταλλεύεται την έμφυτη ιξωδοελαστική συμπεριφορά των

πολυμερών. Λεπτά φιλμ από εμπορικά διαθέσιμο πολυ(αιθυλένο-συν-μεθακρυλικό οξύ) (poly(ethylene-co-methacrylic acid)-EMMA), είτε ουδέτερο είτε μερικώς ιονισμένο, υποβλήθηκαν σε δοκιμή καταστροφής από υψηλή ενέργεια ή από πριόνι. Η επούλωση αποδόθηκε στην ιξωδοελαστική απόκριση του EMMA, η οποία διευκολύνθηκε από την μεταφορά ενέργειας κατά την δημιουργία της ζημίας στο πολυμερές ώστε να λιώσει. Πιο συγκεκριμένα, κατά την διάρκεια της καταστροφής προκλήθηκε λιώσιμο της κατεστραμμένης περιοχής, το οποίο είχε σαν αποτέλεσμα την ελαστική απόκριση του EMMA. Ακολουθώντας, η ιξώδης συμπεριφορά του πολυμερούς επέτρεψε την διάχυση των πολυμερικών αλυσίδων στο σημείο τις ζημίας και τέλος την επούλωση της. Αυτός ο μηχανισμός έδειξε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο στην περίπτωση που η δημιουργία της καταστροφής έχει μεγάλη ενέργεια ώστε να μπορεί να λιώσει τοπικά την περιοχή γύρο από την ρωγμή. Επίσης, η επούλωση παρατηρήθηκε μόνο μέσα σε ένα θερμοκρασιακό εύρος (-30 °C – 60 °C). Το γεγονός αυτό συμβαίνει γιατί στις χαμηλές θερμοκρασίες η δημιουργία της ζημίας δεν μπορεί να μεταφέρει αρκετή ενέργεια στο πολυμερές ώστε να θερμανθεί πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 60°C η ενέργεια της ζημίας διασκορπιζόταν πιο εύκολα σε όλο το πολυμερές με συνέπεια να μην μπορούσε να θερμανθεί τοπικά η κατεστραμμένη περιοχή [1].

1.2.3. Επούλωση με ανάπλαση δεσμών

Τα πολυμερή τα οποία μπορούν να υποστούν αναστρέψιμες διαδικασίες πολυμερισμού έχουν μεγάλες δυνατότητες αυτο-ϊασης. Αυτά τα πολυμερή, ονομάζονται «mendomers» ή «dynamers» και περιέχουν συγκεκριμένους δεσμούς οι οποίοι μπορούν να αναπλασθούν ξανά σε απόκριση εξωτερικού ερεθίσματος (π.χ. θερμότητα, φως, όξινες ή βασικές συνθήκες). Αυτό το χαρακτηριστικό έχει σημαντικές επιπτώσεις στα υλικά αυτο-ϊασης αφού το πολυμερές έχει τη δυνατότητα να επουλωθεί πολλές φορές συνεχόμενα με τέτοιο τρόπο ώστε να αποκατασταθεί πλήρως, ακόμη και σε μοριακό επίπεδο. Βιβλιογραφικά [1] έχουν βρεθεί πολλά διαφορετικά συστήματα πολυμερών που επουλώνονται με ανάπλαση δεσμών όμως σε αυτή την υποενότητα θα

συζητηθούν μόνο αναστρέψιμα πολυμερή που επουλώνουν στερεά (bulk) πολυμερή.

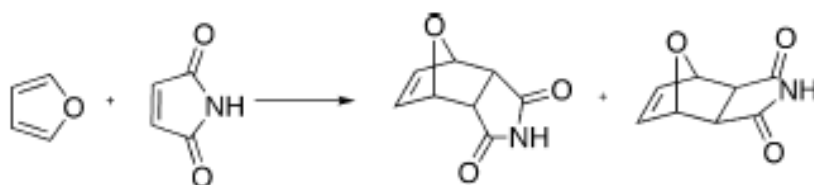
Οι αναστρέψιμοι δεσμοί μπορούν να σχεδιαστούν ώστε να συμπεριφέρονται ως «αδύναμοι σύνδεσμοι» που σπάνε ως απόκριση στην επιβολή τάσης, μένοντας όμως άθικτοι. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για εφαρμογές αυτο-ϊασης. Για παράδειγμα, σε περίπτωση βλάβης μεγάλης κλίμακας αν σε μοριακό επίπεδο συμβαίνει αποκλειστικά η διάσπαση των «αδύναμων δεσμών», τότε η μοριακή δομή μπορεί να αποκατασταθεί πλήρως με τη χρήση των εξωτερικών ερεθισμάτων για τη ανάπλαση τους. Ωστόσο, είναι απίθανο η καταστροφή μιας περιοχής πολυμερούς να συμβεί αποκλειστικά κατά μήκος των «αδύναμων συνδέσμων» (παρόλο που δεν υπήρξαν βιβλιογραφικές αναφορές που να επιβεβαιώνουν ή να αντικρούουν αυτόν τον ισχυρισμό). Για το λόγο αυτό, πολλά από τα πολυμερή επουλώνονται μόνο μετά από έναν κύκλο αποπολυμερισμού/πολυμερισμού, ο οποίος επιτρέπει σε άθικτους «αδύναμους συνδέσμους» στο σημείο βλάβης να σπάσουν και στη συνέχεια να έρθουν σε επαφή με «αδύναμους συνδέσμους» σε άλλες επιφάνειες βλάβης και να αναπλασθούν. Επίσης, το στάδιο αποπολυμερισμού μπορεί να παρέχει επιπλέον μοριακή κινητικότητα για στους «αδύναμους συνδέσμους». Με αυτό τον τρόπο μπορούν να πληρώσουν ρωγμές και να διαχυθούν σε άλλες επιφάνειες που έχουν καταστραφεί για να βρουν αντίστοιχα άλλους «αδύναμους συνδέσμους» και να συνενωθούν.

Ένας σημαντικός περιορισμός που παρατηρείται σε αυτά τα συστήματα είναι ότι η εφαρμογή του εξωτερικού ερεθίσματος για την έναρξη αποπολυμερισμού/πολυμερισμού των κατεστραμμένων δεσμών απαιτεί χειροκίνητη παρέμβαση. Συνεπώς η επούλωση δεν είναι πλήρως αυτόνομη. Ωστόσο, έχουν αρχίσει να εμφανίζονται έρευνες [1] που χρησιμοποιούν έξυπνες λύσεις σε αυτό το πρόβλημα. Για παράδειγμα, τα πολυμερή που απαιτούν θερμικά ερεθίσματα μπορούν να θερμανθούν περνώντας μέσα από το υλικό ηλεκτρικό ρεύμα μέσω ενισχυτικών ινών γραφίτη. Επίσης, πολυμερή που απαιτούν ακτινοβολία UV για να αρχίσει ο πολυμερισμός τους μπορούν να λάβουν αυτό το εξωτερικό έναυσμα από το ηλιακό φως. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν κάποια προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Για παράδειγμα, πρέπει να βρεθούν τρόποι το ηλιακό φως να πέφτει αποκλειστικά

σε κατεστραμμένες περιοχές, ώστε να μην αποπολυμερίζεται συνεχώς όλο το πολυμερές [1].

1.2.3.1. Θερμικά Αναστρέψιμη Αυτο-ΐαση

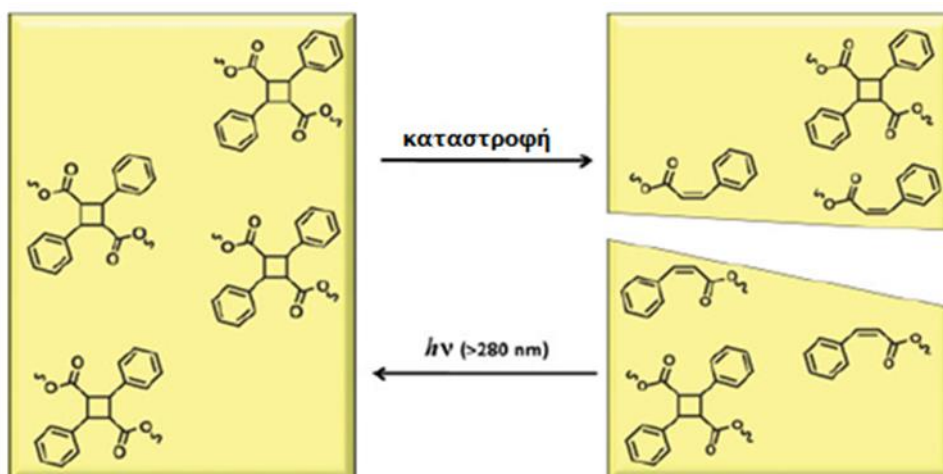
Για ένα μεγάλο αριθμό πολυμερών που επουλώνονται μέσω της ανάπλασης δεσμών, η θερμότητα είναι το εξωτερικό ερέθισμα που ξεκινά τη διαδικασία επούλωσης. Ο λόγος της ευρεία χρήσης αυτού του συστήματος αποδίδεται στο γεγονός ότι μια θερμικά αναστρέψιμη χημική αντίδραση, η Diels–Alder (DA) (μεταξύ ενός διενίου και ενός διενόφιλου), είναι ιδανική για αυτο-ΐαση. Επιλέγοντας ένα κατάλληλο ζεύγος διενίου και διενόφιλου (όπως παράγωγα φουρανίου και μηλεϊμιδίου, αντίστοιχα όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.11, η αντίδραση DA μπορεί να συμβεί σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς την ανάγκη εξωτερικών αντιδραστηρίων ή διαλυτών, κάτι το οποίο είναι αρκετά σημαντικό κυρίως στην παρασκευή στερεών (bulk) πολυμερών, αφού διευκολύνεται η διαδικασία παραγωγής. Επιπλέον, η ελεγχόμενη αντίδραση retro-Diels–Alder (rDA) των πολυμερών που παράγονται από φουράνιο/μηλεϊμίδη λαμβάνει χώρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 90 °C μέχρι 120 °C. Και τέλος, η ένωση προσθήκης που δημιουργείται από την DA θεωρείται ότι λειτουργεί ως «αδύναμος σύνδεσμος» κατά τη διάρκεια δημιουργίας ζημίας και έτσι το διένιο και το διενόφιλο ωθούνται σε τυχαία αποκοπή δεσμών. Αυτό σημαίνει ότι, εάν τα «σπασμένα» διένια και διενόφιλα μέρη συγκεντρωθούν ξανά σε αντίδραση DA στερεάς κατάστασης, η ζημιά μπορεί να αποκατασταθεί σε μοριακό επίπεδο [1].



Εικόνα 1.11 Αντίδραση Diels-Alder ανάμεσα στο φουράνιο και τον μηλεϊμίδη [3].

1.2.3.2. Αυτο-ϊαση μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας (UV)

Πολύ παρόμοια με τα θερμικά αναστρέψιμα συστήματα, είναι τα συστήματα που χρησιμοποιούν υπεριώδες φως ως εξωτερικό ερέθισμα, με τα οποία μπορεί επίσης να επιτευχθεί αναμόρφωση δεσμού κατεστραμμένων πολυμερών. Ένας τύπος χημείας που προσδιορίζεται από τους Cho et al. [39] ως κατάλληλο για αυτόν τον τύπο επούλωσης είναι η κυκλοπροσθήκη των ομάδων κινναμοϋλίου. Σχηματίστηκε κυκλοβουτάνιο που περιείχε μεμβράνες με διασυνδεδεμένα πολυμερή (τρικινναμικά-tricinammates), και παρατηρήθηκε ότι μετά τη δημιουργία ρωγμής στις μεμβράνες, οι ομάδες στις περιοχές της καταστροφής αναδιαμορφώθηκαν για να επαναφέρουν την λειτουργικότητά τους (Εικόνα 1.12). Μετά από 10 λεπτά ακτινοβολίας με υπεριώδες φως, οι ομάδες κινναμοϋλίου ήταν σε θέση να ανακτήσουν περίπου το 25 % της αντοχής σε κάμψη της παρθένας επικάλυψης. Οι πιο ελκυστικές πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας (π.χ. ηλιακό φως) μπορεί να έχουν την δυνατότητα να διεισδύσουν μόνο σε μικρά βάθη μέσα στο υλικό. Το γεγονός αυτό, καθιστά αδύνατη την επούλωση φθορών που βρίσκονται μακριά από την επιφάνεια του υλικού [1].



Εικόνα 1.12 Επούλωση ρωγμών βασισμένη σε UV πάνω σε κυκλοβουτάνιο που περιέχει τρικινναμικά-tricinammates [1].

1.2.4. Ενίσχυση της παρθένας μήτρας

Μια διαφορετική μέθοδος, σχετικά καινούρια στον τομέα της αυτο-ϊασης πολυμερών είναι η ανάπτυξη υλικών που χρησιμοποιούν τοπικούς μηχανισμούς ενίσχυσης της παρθένας μήτρας σε περίπτωση επιβολής τάσης, πριν προλάβει να υποστεί ζημία το υλικό. Σε αυτά τα πολυμερή ενσωματώνονται μηχανικά και χημικά δραστικές μονάδες κατά μήκος της ραχοκοκαλιάς τους. Αυτές οι μονάδες έχουν σχεδιαστεί να παραμένουν αδρανείς όταν δεν ασκείται κάποια εξωτερική τάση, αλλά σε περίπτωση που κάποιες περιοχές του πολυμερούς βρεθούν υπό καταπόνηση έχουν την δυνατότητα να τις ενισχύσουν με επιπλέον διεργασίες πολυμερισμού ή/και χημική διασύνδεση. Η έρευνα αυτών των συστημάτων βρίσκεται ακόμη σε αρχικά στάδια, αφού μέχρι σήμερα δεν έχουν αναπτυχθεί πολυμερή που να ενισχύουν πλήρως την παρθένα μήτρα, αλλά έχουν γίνει αρκετά σημαντικές προσπάθειες [1].

1.3. Εφαρμογές αυτο-ϊασης

Πολλά από τα συστήματα αυτο-ϊασης που αναφέρθηκαν παραπάνω μπορούν να εφαρμοστούν είτε μόνο στην περίπτωση λεπτών επικαλύψεων είτε μόνο στην περίπτωση σύνθετων και στερών (bulk) πολυμερών. Κάποιες από αυτές αναλύονται παρακάτω.

1.3.1. Σύνθετα και στερεά υλικά

Τα σύνθετα και τα στερεά υλικά μπορούν να παράγονται σε διάφορα πάχη και διαστάσεις και επομένως πολλά από τα παραπάνω συστήματα αυτο-ϊασης εφαρμόζονται εύκολα σε αυτά, σε αντίθεση με τις επικαλύψεις. Για παράδειγμα, τα δίκτυα από μικρά αγγεία είναι στην κλίμακα πάχους 5-7 mm, που είναι τουλάχιστον 1-2 τάξεις μεγέθους παχύτερα από πολλές λεπτές επικαλύψεις οι οποίες είναι μεταξύ 100-200 μm [40], και επομένως εφαρμόζονται αποκλειστικά σε σύνθετα ή στερεά υλικά. Επίσης, οι κενές ίνες οι οποίες είναι πληρωμένες με επουλωτικούς παράγοντες περιορίζονται και αυτές σε στερεά ή σύνθετα πολυμερή για παρόμοιους λόγους [1].

Ωστόσο, τα συστήματα αυτο-ΐασης με επούλωση ρωγμών που έχουν πληρωθεί με κάποιο επουλωτικό παράγοντα δεν είναι τόσο περιορισμένα. Η χρήση μικροκαψουλών που έχουν πληρωθεί με επουλωτικό παράγοντα είναι πολύ διαδεδομένη σε στερεά ή σύνθετα υλικά. Μια από τις πιο γνωστές προσεγγίσεις είναι η χρήση του DCPD σαν επουλωτικός παράγοντας. Ο πολυμερισμός μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου είναι πολύ ελκυστικός για πολλούς ερευνητές αφού τηρούνται πολλά από τα κριτήρια που χρειάζεται ένα σύστημα αυτο-ΐασης. Το DCPD έχει πολύ χαμηλό ιξώδες, άρα μπορεί να βγαίνει εύκολα έξω από τις κάψουλες, δεν είναι πτητικό, πολυμερίζεται γρήγορα σε θερμοκρασία δωματίου και δεν συρρικνώνεται μετά τον πολυμερισμό του [16].

Επιπλέον, το σύστημα εγκλεισμού εποξειδικής ρητίνης σε κέλυφος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) είναι πολύ κοινό σε αυτά τα υλικά. Η επιλογή της εποξειδικής ρητίνης σαν επουλωτικός παράγοντας έχει γίνει για διάφορους λόγους. Αρχικά, μπορεί να αντιδράσει με ποικιλία σκληρυντών σε διάφορες θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι εποξειδικές ρητίνες έχουν υψηλή θερμοκρασία αποσύνθεσης και άρα αυξάνουν την θερμική σταθερότητα των μικροκαψουλών. Στα πολυμερή αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως πολυμερικές μήτρες εποξειδικής βάσης. Η συμβατότητα της μήτρας με τον επουλωτικό παράγοντα είναι ένα ακόμη θετικό αυτής της προσέγγισης [13].

1.3.2. Επικαλύψεις

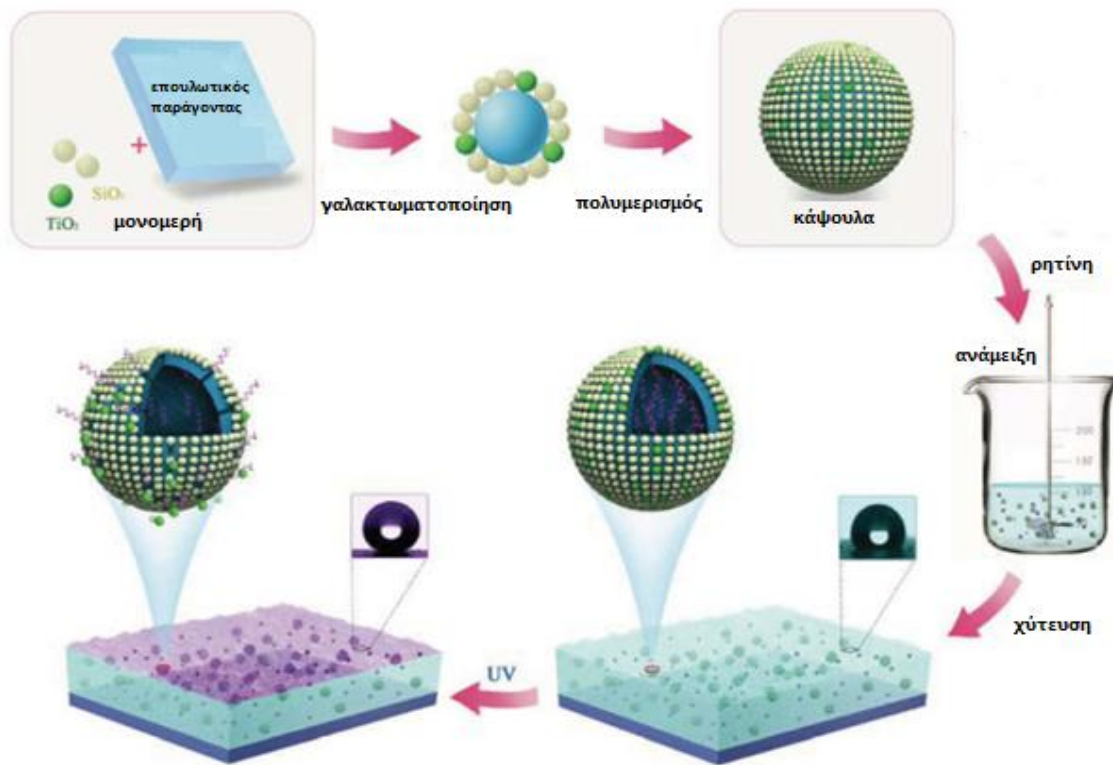
Από την άλλη, στην περίπτωση των επικαλύψεων υπάρχει ο περιορισμός τους πάχους, αφού όπως ειπώθηκε παραπάνω (1.3.1) οι επικαλύψεις έχουν τυπικό πάχος 100-200 μm. Η επούλωση μέσω θερμικά αναστρέψιμης αυτο-ΐασης και πιο συγκεκριμένα με εξωτερικό έναυσμα υπεριώδη ακτινοβολία (UV) μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε αυτές τις περιπτώσεις. Η ακτινοβολία UV ως εξωτερικό ερέθισμα από είτε φυσικές πηγές (ηλιακό φως) είτε από τεχνητές, μπορεί να μην έχει αρκετό βάθος διείσδυσης ώστε να μπορεί να φτάσει στο κέντρο των σύνθετων ή στερεών πολυμερών τα οποία έχουν μεγάλο πάχος. Επιπλέον, η σχετικά χαμηλή αποτελεσματικότητα επούλωσης των πολυμερών με αυτή την προσέγγιση όπως αποδεικνύεται από τους Chung et al. [41] (ανάκτηση 25 % των αρχικών ιδιοτήτων του πολυμερούς) είναι ένας περιοριστικός παράγοντας. Σε

εφαρμογές επικάλυψης η δομική ακεραιότητα δεν έχει πάρα πολύ σημασία σε αντίθεση με τα στερεά πολυμερή που παίζει σημαντικό ρόλο. Με το ίδιο σκεπτικό, άλλα συστήματα αυτο-ϊασης που είναι γνωστό ότι έχουν σχετικά χαμηλή αποτελεσματικότητα επούλωσης μπορεί επίσης να περιορίζονται σε εφαρμογές επικάλυψης [1].

Επίσης αναφέρεται συχνά στην βιβλιογραφία [5][9] ότι το σύστημα αυτο-ϊασης με επούλωση ρωγμών που έχουν πληρωθεί με κάποιο επουλωτικό παράγοντα έχει πολλές εφαρμογές σε επικαλύψεις. Πιο συγκεκριμένα, η προσέγγιση του εγκλεισμού εποξειδικής ρητίνης σε μικροκάψουλες ή νανοκάψουλες πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) είναι πολύ διαδεδομένη για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω. Επιπλέον, οι εποξειδικές ρητίνες έχουν πολύ καλή συνάφεια με πολλά υποστρώματα και επομένως μπορούν να τα προστατεύσουν πολύ αποτελεσματικά.

Ακόμη, αρκετά διαδεδομένος είναι ο εγκλεισμός κάποιου ξηραντικού λαδιού σε κάψουλες πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης). Βιβλιογραφικά [6][7][8] βρέθηκαν δύο ειδών ελαίων τα οποία χρησιμοποιούνται για αυτο-ϊαση επικαλύψεων. Το πρώτο είναι το λινέλαιο (linseed oil) και το δεύτερο το έλαιο βολφραμίου (tung oil). Ο κύριος λόγος που χρησιμοποιούνται σε επικαλύψεις είναι ότι δεν χρειάζονται κάποιο καταλύτη για να σκληρύνουν και να επουλώσουν ρωγμές αλλά αντιδράνε με το οξυγόνο στον αέρα και δημιουργεί ένα νέο υλικό που έχει την δυνατότητα να προστατεύσει το υπόστρωμα.

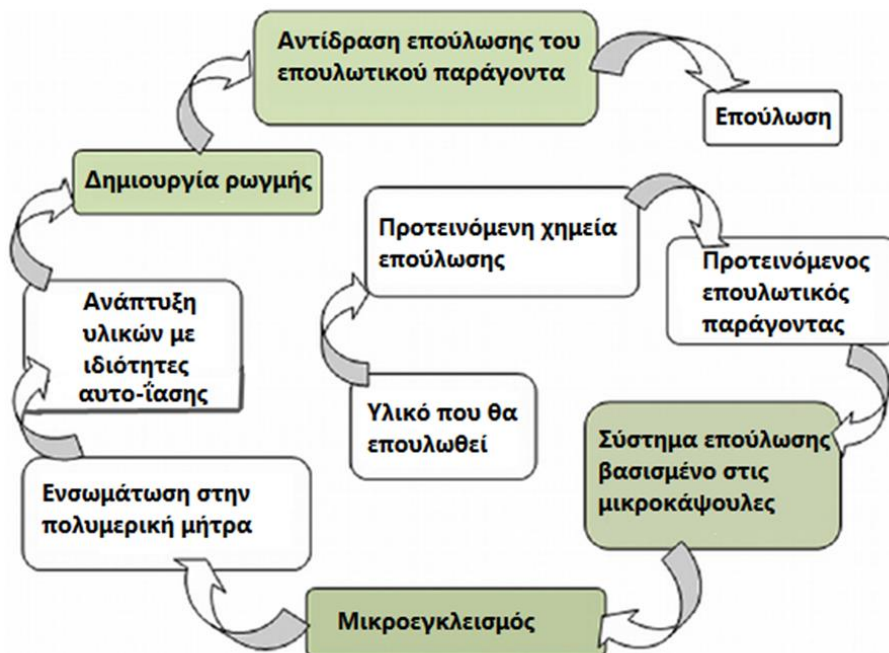
Τέλος, λιγότερο συχνά εμφανίζονται συστήματα όπου μέσα σε κάψουλες γίνεται εγκλεισμός κάποιας ουσίας η οποία πολυμερίζεται με υπεριώδη ακτινοβολία [14]. Μια τέτοια περίπτωση φαίνεται στην Εικόνα 1.13. Αρχικά γίνεται παρασκευή των μικροκαψουλών, έπειτα ενσωματώνονται στην πολυμερική μήτρα η οποία παίρνει την μορφή επικάλυψης πάνω στο υπόστρωμα. Οι κάψουλες έχουν στην επιφάνεια τους νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου έτσι ώστε να μην αποικοδομούνται στην υπεριώδη ακτινοβολία [42].



Εικόνα 1.13 Σχηματική απεικόνιση της προετοιμασίας υδροφοβικών επικαλύψεων.[42]

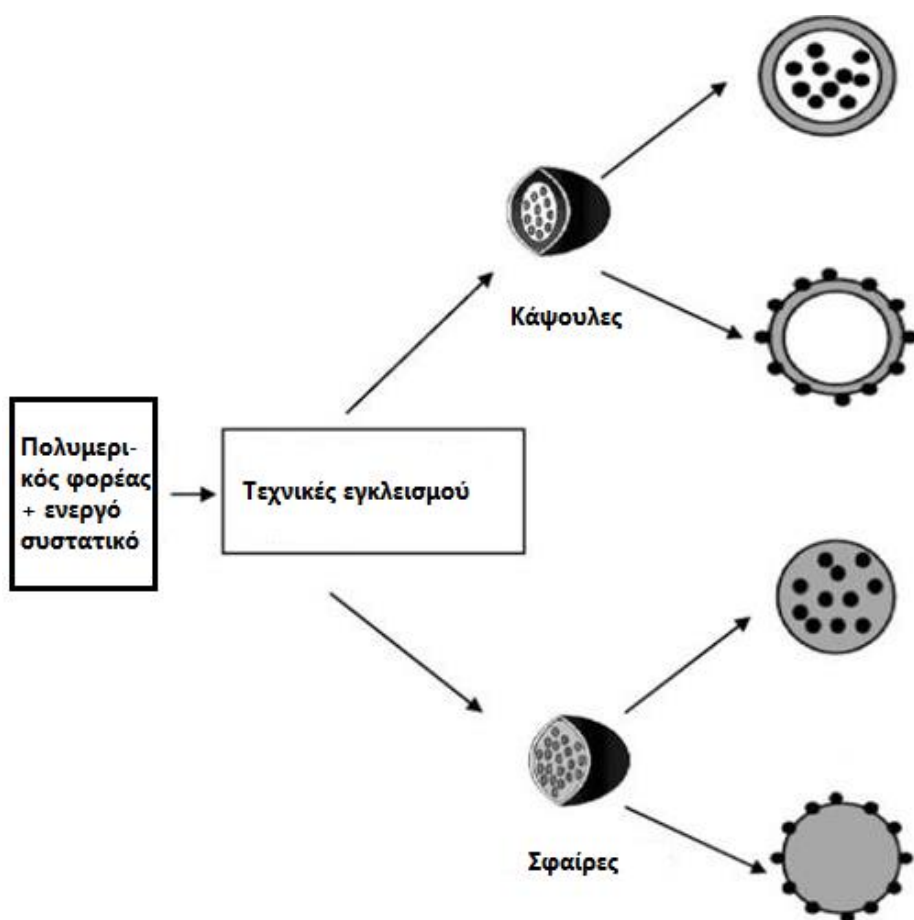
Κεφάλαιο 2: Τεχνικές Μικροεγκλεισμού

Όπως επισημάνθηκε παραπάνω το επικρατέστερο σύστημα αυτο-ϊασης είναι η επούλωση με συγκόλληση ρωγμών που έχουν πληρωθεί με κάποιο επουλωτικό παράγοντα. Στο σύστημα αυτό γίνεται χρήση μικροκαψουλών οι οποίες έχουν εγκλεισμένο στον πυρήνα τους τον επουλωτικό παράγοντα. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν οι διαφορές τεχνικές μικροεγκλεισμού με έμφαση στο σύστημα που έχει επιλεγεί για την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας, το επί τόπου πολυμερισμού. Στην Εικόνα 2.1 φαίνεται η διαδικασία που ακολουθείται για να αποκτήσει ένα πολυμερικό υλικό ιδιότητες αυτο-ϊασης χρησιμοποιώντας μικροεγκλεισμό επουλωτικού παράγοντα.



Εικόνα 2.1 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας που πρέπει να ακολουθηθεί ώστε ένα υλικό να αποκτήσει ιδιότητες αυτο-ϊασης με την χρήση της τεχνικής του μικροεγκλεισμού του επουλωτικού παράγοντα [43].

Εγκλεισμός (encapsulation) ονομάζεται η διαδικασία εγκλωβισμού μιας δραστικής ουσίας εντός ενός κελύφους, συνήθως πολυμερικής φύσης. Η εγκλεισμένη-δραστική ουσία μπορεί να έχει στερεή, υγρή ή αέρια μορφή και να είναι υδρόφιλη ή λιπόφιλη. Τα σωματίδια που παράγονται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την μορφή τους: τις κάψουλες και τις σφαίρες (Εικόνα 2.2) [44].



Εικόνα 2.2 Δομές σωματιδίων που παράγονται από την τεχνική του μικροεγκλεισμού [45].

Από την μία μεριά, ο όρος κάψουλα (capsules) αναφέρεται σε ένα σύστημα όπου στον πυρήνα του σωματιδίου βρίσκεται συγκεντρωμένη η εγκλεισμένη ουσία και ταυτόχρονα πλαισιώνεται από ένα πολυμερικό κέλυφος. Ο πυρήνας μπορεί να είναι σε στερεή, υγρή, αέρια μορφή ή να είναι συνδυασμός φάσεων, για παράδειγμα γαλάκτωμα ή αιώρημα, ενώ το κέλυφος είναι συνεχές με πόρους ή χωρίς. Από την άλλη, ο όρος σφαίρα (sphere) περιγράφει ένα σύστημα όπου η

δραστική ουσία (ενεργό συστατικό) βρίσκεται ομοιογενώς διεσπαρμένη ή διαλυμένη στην στερεή πολυμερική μήτρα. Σε αυτή την περίπτωση όλο το σύστημα είναι στερεό [44]. Στα συστήματα αυτο-ΐασης που μελετώνται σε αυτή την διπλωματική εργασία, ο εγκλεισμός γίνεται στην μορφή καψουλών.

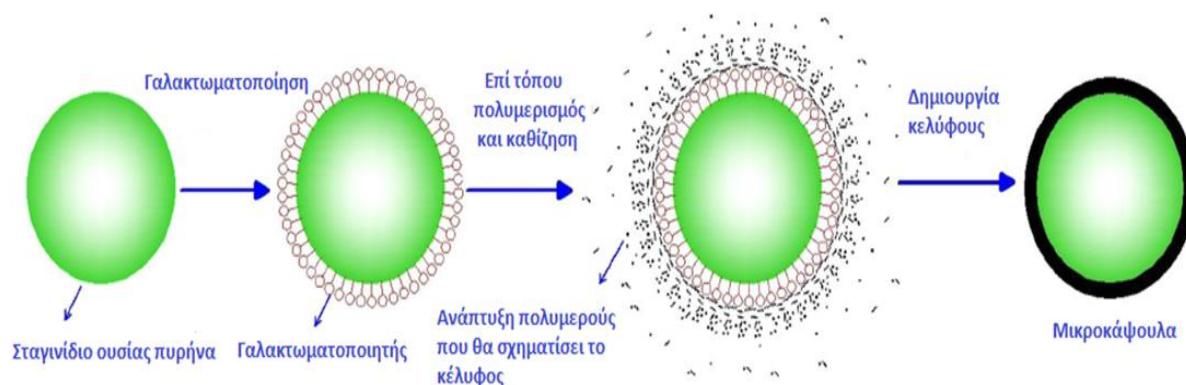
Ο εγκλεισμός του επουλωτικού παράγοντα γίνεται για να προστατευτεί από περιβάλλον γύρω του αλλά και από την μήτρα ώστε να παραμείνει αδρανής για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αν και υπάρχουν πολλές τεχνικές μικροεγκλεισμού δεν είναι όλες κατάλληλες για εφαρμογές αυτο-ΐασης, και πολύ συχνά είναι κατάλληλες για συγκεκριμένα υλικά πυρήνα. Για να μπορεί να γίνει σωστή επιλογή της τεχνικής μικροεγκλεισμού και του υλικού που θα χρησιμοποιηθεί για το τοίχωμα των μικροκαψουλών υπάρχουν πολλοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Αρχικά, σημαντικό ρόλο παίζουν οι ιδιότητες του υλικού στον πυρήνα, το μέγεθος των καψουλών, η διαπερατότητα του κελύφους και η απόδοση εγκλεισμού που επιθυμείται. Επίσης, η αντοχή των μικροκαψουλών όταν ενώνονται με την πολυμερική μήτρα, η διαφορά σκληρότητας και οι διεπιφανειακή αλληλεπίδραση τους με την πολυμερική μήτρα είναι βασικοί παράγοντες επιλογής της τεχνικής μικροεγκλεισμού [43].

2.1. Επί τόπου πολυμερισμός (*In situ* polymerisation)

Ο επί τόπου πολυμερισμός χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως μέθοδος εγκλεισμού τη δεκαετία του 1980 και εισήλθε στις βιομηχανίες τη δεκαετία του 1990. Αυτή η μέθοδος έχει πολλά πλεονεκτήματα. Για παράδειγμα, μπορεί εύκολα να ελεγχθεί το μέγεθος των μικροκαψουλών και το πάχος κελύφους. Επίσης είναι μια απλή διαδικασία, έχει χαμηλό κόστος και μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί και στην βιομηχανία. Ωστόσο, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους εγκλεισμού, ο επί τόπου πολυμερισμός απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης [43].

Το πρώτο βήμα στον επί τόπου πολυμερισμό είναι η διασπορά της ουσίας που θα εγκλειστεί (υλικό πυρήνα), η οποία είναι υδρόφοβη. Έπειτα, με την χρήση έντονης ανάδευσης ή υπερήχων σε διφασικό υγρό και την χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών (Εικόνα 2.3) παράγεται γαλάκτωμα ελαίου σε νερό

ή γαλάκτωμα νερού σε έλαιο. Τα μονομερή των πολυμερών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του κελύφους των μικροκάψουλών είναι υδρόφιλα και διαλύονται είτε στη διεσπαρμένη είτε στη συνεχή φάση. Λόγω του ότι, το πολυμερές που παράγεται από τα μονομερή είναι αδιάλυτο στο γαλάκτωμα, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται στην επιφάνεια των σταγονιδίων της διεσπαρμένης ουσίας ή το πολυμερές που προκύπτει συσσωρεύεται στην επιφάνεια των σταγονιδίων. Ο πολυμερισμός αρχίζει όταν τα αντιδραστήρια του κελύφους συναντηθούν, και έχει εφαρμοστεί θέρμανση. Με αυτό τον τρόπο, παράγονται μικροκάψουλες με την επιθυμητή ουσία στον πυρήνα τους [43][46].

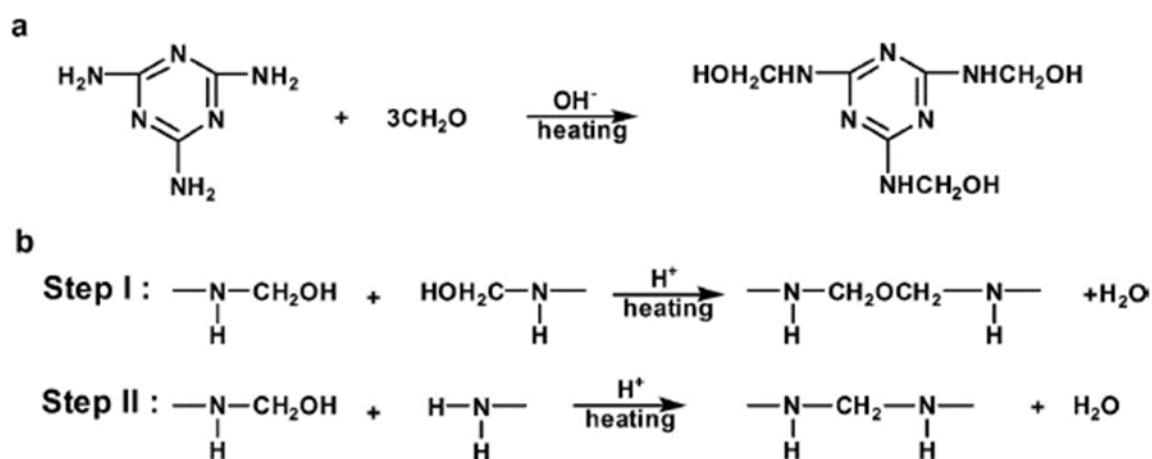


Εικόνα 2.3 Απεικόνιση της διαδικασίας σχηματισμού των μικροκάψουλών με επί τόπου πολυμερισμό [43][47].

Μέχρι στιγμής, οι περισσότερες κάψουλες που χρησιμοποιούνται σε υλικά αυτο-ΐασης παρασκευάζονται με επί τόπου πολυμερισμό σε ένα σύστημα γαλακτώματος ελαίου-νερού. Οι πρώτες μικροκάψουλες για υλικά αυτο-ΐασης παρασκευάστηκαν με αυτή την τεχνική, σαν υλικό πυρήνα χρησιμοποιήθηκε το DCPD και σαν υλικό κελύφους πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη) (PUF). Οι μικροκάψουλες που παράχθηκαν είχαν σφαιρικό σχήμα και μετά την ξήρανση τους είχαν τη μορφή λευκής πούδρας (free flowing). Η μέση διάμετρος τους ήταν 10-1000 μm και παρατηρήθηκε ότι μπορούσε να προσαρμοστεί μεταβάλλοντας την ταχύτητα ανάδευσης. Το πάχος του κελύφους κυμαινόταν από 160 nm μέχρι

220 nm. Αυτή η μελέτη έγινε μια από τις κύριες βιβλιογραφικές αναφορές για πολλούς ερευνητές που επιθυμούσαν να συνθέσουν μικρο- ή νανο κάψουλες για υλικά αυτο-ϊασης [43].

Το πολυμερές πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη) PUF χρησιμοποιείται πολύ συχνά σε αυτά τα συστήματα ως υλικό κελύφους. Η ικανότητα του να αντέχει τις καταπονήσεις κατά τη διάρκεια της ανάμιξης με την πολυμερική μήτρα και δημιουργίας της πολυμερικής επικάλυψης ή του σύνθετου υλικού και η ικανότητα του να σπάει εύκολα σε περίπτωση ρωγμής είναι κάποια από τα θετικά του [13]. Ακόμη, προτιμάται λόγω της χαμηλής τιμής του, της ευκολίας στην διαχείριση των μονομερών που το αποτελούν, και της αδιαπερατότητας του τελικού προϊόντος [48][49]. Ωστόσο κάποια από τα μειονεκτήματα του είναι η χαμηλή αντοχή του στις καιρικές συνθήκες και οι κακές ιδιότητες σφράγισης. Για να αποφευχθούν αυτά τα προβλήματα, οι Yuan et al. [20] αντικατέστησαν το πολυμερές της ουρίας με μελαμίνη και ανέπτυξε κάψουλες πολυ(μελαμίνης-φορμαλδεΰδης) (PMF) (Εικόνα 2.4) με πυρήνα διγλυκιδυλ-τέτραϋδρο φθαλικό (DTP) και πολυθειόλη. Τα σύνθετα που κατασκευάστηκαν και περιείχαν τις μικροκάψουλες μπόρεσαν αυτόνομα να αποκαταστήσουν τις ιδιότητες τους ακόμα και μετά από έκθεση στους 250 °C για 24 ώρες [43].



Εικόνα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης για τον σχηματισμό κελύφους μελαμίνης φορμαλδεΰδης (MF). Δημιουργία α) MF πριν την συμπύκνωση και b) PMF [43][47].

Η πολυ(μελαμίνη-φορμαλδεΐδη) είναι πολύ πιο ακριβή από την πολυ(ουρία – φορμαλδεΐδη), και για αυτό το λόγο έχει προταθεί η προετοιμασία ενός συμπολυμερούς αυτών των υλικών. Οι Liu et al. [51] ανέπτυξαν μικροκάψουλες πολυ(μελαμινοουρίας-φορμαλδεΐδης) (PMUF) που περιέχουν αιθυλιδενονορβορνένιο (ethylidene norbornene-ENB). Οι μικροκάψουλες PMUF διαπιστώθηκε ότι έχουν καλύτερες ιδιότητες από τις UF. Επιπλέον, η σύνθεσή τους είναι πολύ πιο απλή από αυτή των μικροκαψουλών με UF. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι όλες οι κάψουλες με κέλυφος UF, PMF και PMUF έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό: ένα μέρος της φορμαλδεΐδης απομακρύνεται πάνω από τους 200 °C.

Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα και να δημιουργηθούν υλικά που να αντέχουν υψηλές θερμοκρασίες, προτάθηκε ένα άλλο υλικό για κέλυφος. Σχηματίστηκαν μικροκάψουλες από πολυ(φαινυλεν-οξείδιο) (PPO) και πυρήνα την εποξειδική ρητίνη διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης A (DGEBA). Οι μικροκάψουλες αυτές παρέμειναν σταθερές έως τους 258 °C, υποδεικνύοντας ότι είναι θερμικά σταθερότερες [43].

Κάτι πολύ σημαντικό που πρέπει να σημειωθεί, είναι ότι η παρασκευή μικροκαψουλών με επί τόπου πολυμερισμό δεν εξαρτάται μόνο από τα υλικά του πυρήνα και του κελύφους αλλά και στις συνθήκες της αντίδρασης. Ο τύπος του γαλακτωματοποιητή, η ταχύτητα ανάδευσης, ο λόγος της μάζας του πυρήνα προς το κέλυφος, τιμή του pH και η θερμοκρασία αντίδρασης είναι κάποιες κύριες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Για παράδειγμα ο τύπος του γαλακτωματοποιητή πρέπει να επιλεγεί ανάλογα με τον τύπο του πυρήνα που χρησιμοποιείται [43].

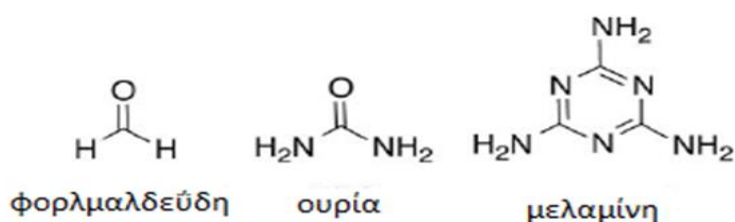
2.1.1. Μικροκάψουλες από αμίνο-ρητίνες

Στην πλειονότητα των εφαρμογών που σχετίζονται με τον επί τόπου πολυμερισμό γίνεται χρήση αμίνο-ρητινών οι οποίες παρασκευάζονται από ουρία και/ή μελαμίνη και φορμαλδεΐδη όπως αναφέρθηκε παραπάνω (Εικόνα 2.5). Το 1957, οι Veatch και Burhans [52] απέδειξαν ότι με την χρήση των ρητινών φαινόλης, φορμαλδεΐδης, και ουρίας ή μελαμίνης, μπορούσαν να

κατασκευαστούν κενές μικροκάψουλες. Έπειτα, οι Macaulay [53] και Soloway [54] περιέγραψαν τον εγκλεισμό αιθάλης και κάποιων φυσικών υγρών προϊόντων, με τον ίδιο τρόπο, χρησιμοποιώντας δηλαδή ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης και κάποιες επιφανειοδραστικές ουσίες.

Η πρώτη εμπορική διαδικασία παραγωγής μικροκαψουλών από αμίνο-ρητίνες έγινε από τον Matson [55]. Ο εφευρέτης κατάφερε να παρασκευάσει μικροκάψουλες ουρίας-φορμαλδεΐδης με πολύ καλές ιδιότητες όπως σκληρότητα και αδιαπερατότητα σε μεγάλη κλίμακα. Η διαδικασία περιλάμβανε αρχικά, τον σχηματισμό ενός προ-συμπυκνώματος (ή προ-πολυμερούς) που αποτελείτο από ολιγομερή ουρίας φορμαλδεΐδης χωρίς την χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών. Με αυτή την μέθοδο υπήρχε η δυνατότητα να γίνει εγκλεισμός πολλών υλικών, όπως στερεών (θείο), αερίων (αέρας, οργανικοί διαλύτες που εξατμίζονται) και υγρών. Οι ιδιότητες του κελύφους των μικροκαψουλών μπορούσαν να τροποποιηθούν προσθέτοντας επιπλέον αντιδραστήρια (τροποποιητές) στο διάλυμα του προ-πολυμερούς όπως φαινόλη και μελαμίνη. Η σκληρότητα και η διαπερατότητα των καψουλών μπορούσαν και αυτά να τροποποιηθούν με την προσθήκη άλατος ή με ρύθμιση του pH κατά τη διάρκεια της σύνθεσης.

Οι έρευνες του Matson [55] για την παρασκευή των καψουλών από αμίνο-ρητίνες προσέλκυσε το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, ιδιαίτερα για τον σχεδιασμό αρωμάτων, χημικών για χρήση στην γεωργία, και φυτικών ελαίων. Πρόσφατα, μέσω πληροφοριών που σύλλεξε ο Duan [56] το ενδιαφέρον για αυτή την μέθοδο επικεντρώνεται στα καταναλωτικά αγαθά, στους επιβραδυντικές φλόγας, σε επουλωτικούς παράγοντες, στις έξυπνες επικαλύψεις, και στα πρόσθετα πολυμερών [50].



Εικόνα 2.5 Χημική δομή φορμαλδεΐδης, ουρίας και μελαμίνης [50].

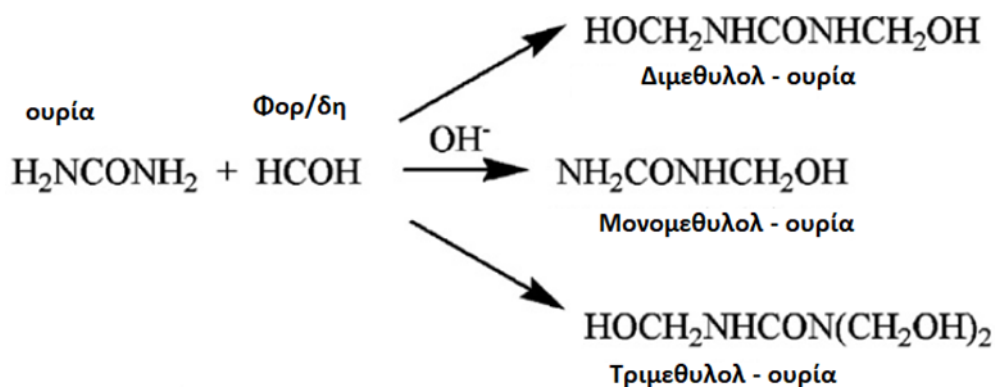
2.1.2. Σύστημα ουρίας – φορμαλδεΰδης

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έχει επιλεχθεί να χρησιμοποιηθούν σαν μονομερή για τον σχηματισμό του κελύφους η ουρία και η φορμαλδεΰδη.

2.1.2.1. Χημικές αντιδράσεις μεταξύ ουρίας και φορμαλδεΰδης

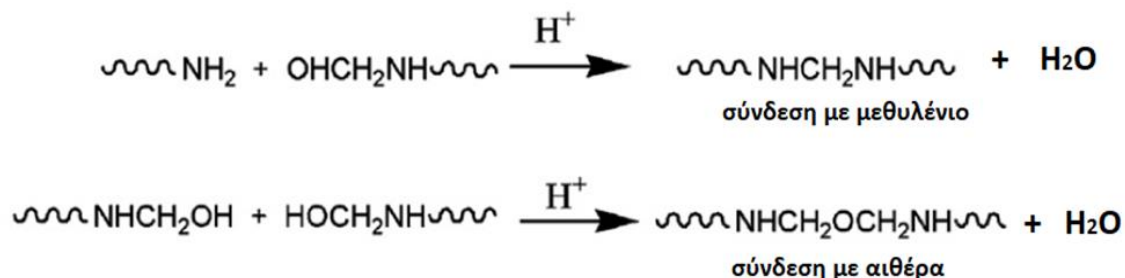
Οι κύριες χημικές αντιδράσεις μεταξύ της ουρίας και της φορμαλδεΰδης για τον σχηματισμό του κελύφους των μικροκάψουλών είναι δύο. Η πρώτη αντίδραση είναι μια αντίδραση προσθήκης μεταξύ της ουρίας και της φορμαλδεΰδης (αντίδραση μεθυλίωσης) και φαίνεται στην Εικόνα 2.6. Η αντίδραση αυτή φαίνεται να οδηγεί στο σχηματισμό υδροξυμεθυλ ενώσεων δηλαδή στην μονομεθυλόλ-ουρία, στην διμεθυλόλ-ουρία και στην τριμεθυλολ-ουρία. Η μεθυλίωση, στην ουσία αναφέρεται στην προσθήκη έως και τριών μορίων φορμαλδεΰδη σε ένα μόριο ουρίας αφού είναι γνωστό ότι η τετραμεθυλολ-ουρία δεν παράγεται σε ανιχνεύσιμες ποσότητες [46][47][57].

Η παραγωγή των υδροξυμεθυλ ενώσεων μπορεί λάβει χώρα και σε ουδέτερο και σε βασικό και σε όξινο pH. Στην πειραματική διαδικασία που ακολουθεί παρακάτω, έχει επιλεγεί όξινο pH λόγω του ότι η φορμαλδεΰδη σε αυτές τις συνθήκες πρωτονιώνεται με συνέπεια να γίνεται περισσότερο ηλεκτρονιόφιλη και να καταλύει την αντίδραση με την ουρία [47][50]. Επιπλέον, παρατηρείται ότι με μείωση του pH αυξάνεται η παραγωγή νανοσωματιδίων PUF τα οποία προσκολλούνται στη επιφάνεια της μικροκάψουλας και έτσι παράγονται μικροκάψουλες με πιο χοντρό κέλυφος [9]. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι εάν το pH είναι πολύ βασικό (πάνω από 7), τα προ-πολυμερή αρχίζουν και σκληραίνουν με αποτέλεσμα να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό του κελύφους της κάψουλας [19][46].

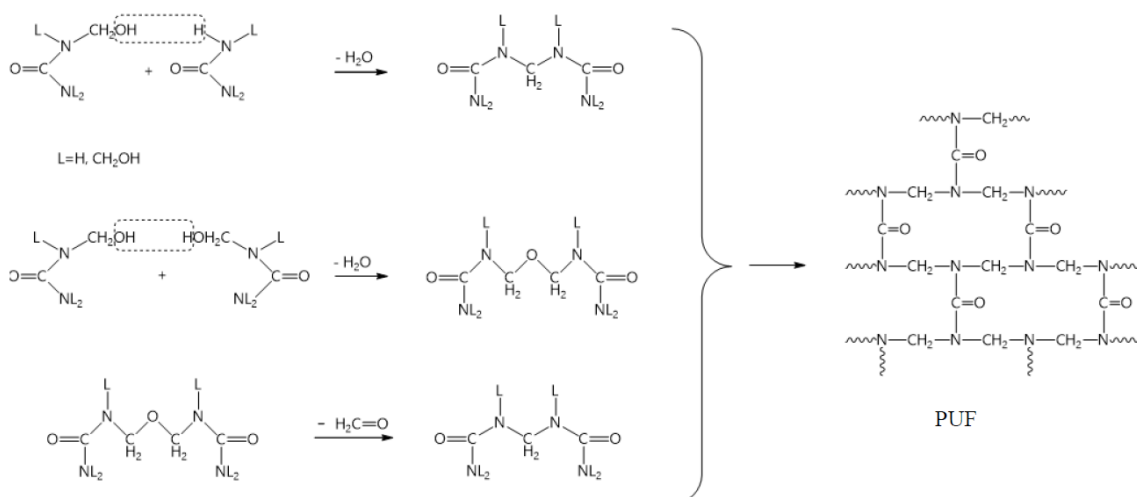


Εικόνα 2.6 Αντίδραση προσθήκης μεταξύ της ουρίας και της φορμαλδεΐδης [46].

Η δεύτερη αντίδραση για τον σχηματισμό του κελύφους πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) είναι μια αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ των προϊόντων που προέκυψαν από την αντίδραση προσθήκης. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.7 οι αντιδράσεις συμπύκνωσης οδηγούν στην δημιουργία ολιγομερών που συνδέονται με μεθυλένιο και ολιγομερών που συνδέονται με αιθέρα. Τα προϊόντα αυτά εναποτίθενται στην επιφάνεια των σταγονιδίων του επουλωτικού παράγοντα και έπειτα από περαιτέρω συμπύκνωση τους σχηματίζεται ένα θερμοσκληρυνόμενο δίκτυο το οποίο είναι αδιάλυτο στο νερό (Εικόνα 2.8). Αυτή η αντίδραση σε αντίθεση με την αντίδραση προσθήκης καταλύεται κυρίως από οξύ και επομένως αυτός είναι ένας επιπλέον λόγος για την επιλογή του όξινου περιβάλλοντος [46][47][50][57].



Εικόνα 2.7 Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης για την δημιουργία του κελύφους [46].



Εικόνα 2.8 Αντίδραση συμπύκνωσης προς σχηματισμό PUF [47].

2.1.2.2. Στάδια διεργασίας

Η παραγωγή μικροκαψουλών που θα ακολουθήσει στο πειραματικό μέρος όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω γίνεται με την μέθοδο του επί τόπου πολυμερισμού ουρίας φορμαλδεΐδης. Η διεργασία αυτή μπορεί να γίνει είτε σε δύο στάδια είτε σε ένα.

Η παραδοσιακή διαδικασία παρασκευής μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF) βασίζεται στην μέθοδο των δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο, παράγεται σε βασικό περιβάλλον (pH = 8-9) ένα προ-πολυμερές το οποίο είναι μείγμα ουρίας και φορμαλδεΐδης. Με τον σχηματισμό του γραμμικού πολυμερούς ουρίας-φορμαλδεΐδης το ιξώδες του υγρού αυξάνεται. Στο δεύτερο στάδιο γίνεται ο εγκλεισμός του επολυτωτικού παράγοντα. Το υλικό πυρήνα που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί αρχικά διασπείρεται σε υδατική φάση και έπειτα υπό ανάδευση δημιουργείται ένα γαλάκτωμα. Το προ-πολυμερές προστίθεται στο γαλάκτωμα και υπό όξινες συνθήκες (pH = 3,5) και αρχίζει η αντίδραση συμπύκνωσης. Με αυτό τον τρόπο το προ-πολυμερές αποκτά μια τρισδιάστατη μορφή η οποία οφείλετε στους σταυροδεσμούς ανάμεσα στα μορια του και σχηματίζεται το κέλυφος των μικροκαψουλων στην επιφάνεια του υλικού πυρήνα. Το κέλυφος όπως προαναφέρθηκε είναι πλέον αδιάλυτο στο νερό.

Η διαδικασία παρασκευής μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) ενός σταδίου βασίζεται στις ίδιες αντιδράσεις με αυτές των δύο σταδίων ωστόσο δεν απαιτείται ο σχηματισμός προ-πολυμερούς και η αντίδραση γίνεται σε όξινες συνθήκες. Η χρήση του γαλακτωματοποιητή είναι πολύ σημαντική σε αυτή την διεργασία, κυρίως στον σχηματισμό του κελύφους γύρω από τον επουλωτικό παράγοντα. Τα πλεονεκτήματα της σε σύγκριση με την διεργασία δύο σταδίων, είναι ότι είναι πολύ πιο απλή και σύντομη αφού λόγω της απουσίας προ-πολυμερούς δεν χρειάζεται να ρυθμιστεί προσεκτικά το pH κατά τη διάρκεια της αντίδρασης συμπύκνωσης [48].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται η παραγωγή μικροκαψουλών με επί τόπου πολυμερισμό ουρίας-φορμαλδεΐδης ενός σταδίου.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η χρήση του γαλακτωματοποιητή είναι πολύ σημαντική στην διαδικασία παραγωγής των μικροκαψουλών. Γαλακτωματοποιητής στην ουσία είναι μια επιφανειοδραστική ένωση η οποία επιταχύνει την διασπορά του πυρήνα στην υδατική φάση, σταθεροποιεί το γαλάκτωμα, επιταχύνει τη δημιουργία του κελύφους προσελκύνοντας τα μονομερή στην επιφάνεια των μικκυλίων της ρητίνης και τέλος σταθεροποιεί τις μικροκάψουλες [47][50]. Έχει την ικανότητα να δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα γύρω από τον πυρήνα της κάψουλας αφού το υδρόφιλο άκρο του επεκτείνεται προς την υδατική φάση (νερό) και το υδρόφοβο άκρο του βρίσκεται διαλυμένο στην επιφάνεια της προς εγκλεισμό ουσίας (ελαιώδης φάση). Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [48] υπάρχουν πολλά είδη γαλακτωματοποιητών όπως το αραβικό κόμμι (Gum Arabic-GA) και το θειικό νάτριο δωδεκύλ βενζόλιο (Sodium dodecyl benzene sulfonate-SDBS). Στην πειραματική διαδικασία που ακολουθείται σε αυτή την διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται μηλεϊνικός ανυδρίτης του αιθυλενίου (EMA-ethylene maleic anhydride) ο οποίος έχει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλους γαλακτωματοποιητές. Η αλυσίδα του EMA είναι πολύ μεγάλη και έχει πολλές καρβοξυλικές ομάδες (-COOH). Όταν ξεκινήσει ο πολυμερισμός, οι καρβοξυλικές ομάδες καταλύουν την αντίδραση, τα μονομερή προσελκύνονται στην επιφάνεια της ουσίας προς εγκλεισμό, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται το κέλυφος γύρω από την αλυσίδα του. Με αυτό τον τρόπο η μορφολογία της επιφάνειας της κάψουλας μοιάζει με αχινό.

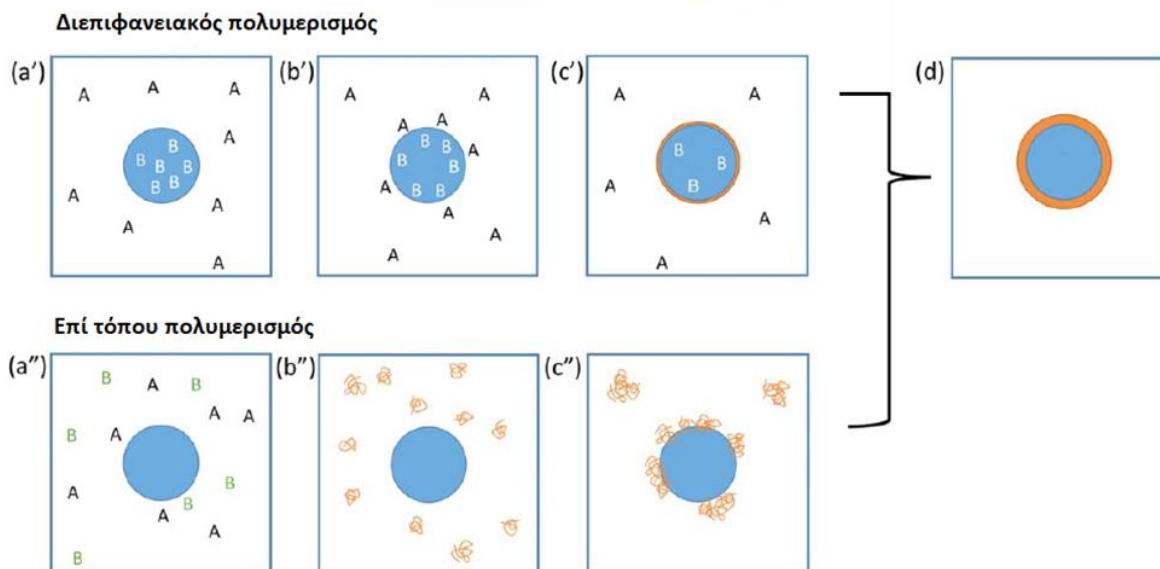
Επιπλέον, κατέχει μεγάλη απορροφητικότητα και διασπείρεται πιο εύκολα στο γαλάκτωμα ελαίου-νερού.

Εξίσου σημαντική στην διαδικασία παραγωγής των μικροκαψουλών είναι και η χρήση προσθέτων. Τα πρόσθετα χλωριούχο αμμώνιο και ρεσορκινόλη, βοηθούν στην δημιουργία ενός σκληρού και τρισδιάστατου κελύφους. Πιο συγκεκριμένα, ο ρόλος του χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) είναι ότι χρησιμοποιείται σαν καταλύτης και σαν σκληρυντής για τον σχηματισμό του κελύφους από πολυ(ουρία-φορμαλδεΐδη). Κατά τη διαδικασία του εγκλεισμού της ουσίας λαμβάνουν χώρα δύο γεγονότα: Η αντίδραση της ρητίνης με τη UF για σχηματισμό του κελύφους και η αντίδραση της UF στο διάλυμα όπου δημιουργούνται κολλοειδή σωματίδια. Με τη βοήθεια του NH_4Cl πιο πολλά σωματίδια UF εναποτίθενται στην επιφάνεια της ρητίνης αφού καταστρέφει τη σταθερότητα των κολλοειδών. Ακόμη οδηγεί τα νανοσωματίδια που καταβυθίστηκαν στο γαλάκτωμα στην επιφάνεια των μικροκαψουλών με αποτέλεσμα το τοίχωμα να γίνεται πιο σκληρό. Το NH_4Cl έχει μεγάλη επίδραση στο μέγεθος και στη μορφολογία των μικροκαψουλών. Με τη χρήση του οι μικροκάψουλες αποκτούν μια τραχιά και σκληρή δομή. Επίσης αυξάνεται η μηχανική αντοχή της κάψουλας και η αντίσταση της στη θερμότητα [10]. Από την άλλη, η ρεσορκινόλη ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) χρησιμοποιείται ως ουσία δημιουργίας σταυροδεσμών δηλαδή βοηθάει στη δημιουργία διακλαδώσεων στο κέλυφος της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης). Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η ρεσορκινόλη είναι πολύ δραστική και μπορεί να αντιδράσει με αλδεΐδες και αμίνες μέσω του αρωματικού της δακτυλίου. Επίσης η ενσωμάτωση της στον πολυμερισμό βελτιώνει την αντίσταση των δεσμών της ουρίας-φορμαλδεΐδης στο νερό. Τέλος, η ικανότητα της να αντιδράει πολύ γρήγορα σε αυξανόμενες θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία τρισδιάστατων δικτύων στα οποία η θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη δεν είναι πλέον θερμο-διαμορφώσιμη [48][49][57].

2.2. Διεπιφανειακός πολυμερισμός (Interfacial polymerization)

Ο διεπιφανειακός πολυμερισμός είναι παρόμοιος με τον επί τόπου πολυμερισμό που αναλύθηκε προηγουμένως (Εικόνα 2.9). Ωστόσο, τα αντιδρώντα μονομερή ή τα προ-πολυμερή που εμπλέκονται στη σύνθεση του κελύφους των καψουλών βρίσκονται και στην διεσπαρμένη και στη συνεχή φάση. Αρχικά, το υλικό του πυρήνα διασπείρεται στη συνεχή φάση η οποία περιέχει ένα προ-διαλυμένο μονομερές του πολυμερούς που θα σχηματίσει το κέλυφος. Στη συνέχεια, προστίθεται ένα άλλο μονομερές το οποίο είναι διαλυτό στη διεσπαρμένη φάση. Έπειτα, αρχίζει αμέσως ο πολυμερισμός ο οποίος λαμβάνει χώρα στην υδατο-οργανική διεπιφάνεια, και έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μικροκαψουλών με πυρήνα τα σταγονίδια της διεσπαρμένης ουσίας. Το κέλυφος των μικροκαψουλών δημιουργείται από αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ αμινών και αλδεϋδών, χλωριούχων οξέων ή ισοκυανιδίων [43].

Αυτή η τεχνική έχει πολλά πλεονεκτήματα. Κάποια από αυτά είναι ο γρήγορος εγκλεισμός, η μεγάλη απόδοση εγκλεισμού, οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης και ευέλικτες απαιτήσεις όσον αφορά την καθαρότητα και την ποσότητα των αντιδρώντων. Ωστόσο, μέσα στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι οι μικροκάψουλες που παράγονται μπορεί να περιέχουν μονομερή του κελύφους τα οποία δεν αντέδρασαν. Τα μονομερή αυτά μπορεί να αντιδράσουν με το υλικό του πυρήνα με αποτέλεσμα να χάσει την δραστηριότητά του [43][47]. Επιπλέον, ένα ακόμη μειονέκτημα είναι η δημιουργία ενός λεπτού στρώματος πολυμερούς ανάμεσα στα αντιδραστήρια, το οποίο μπορεί να εμποδίζει την περαιτέρω αντίδραση τους. Έτσι, υπάρχει η πιθανότητα να σχηματιστούν μικροκάψουλες με μειωμένες μηχανικές ιδιότητες [50].

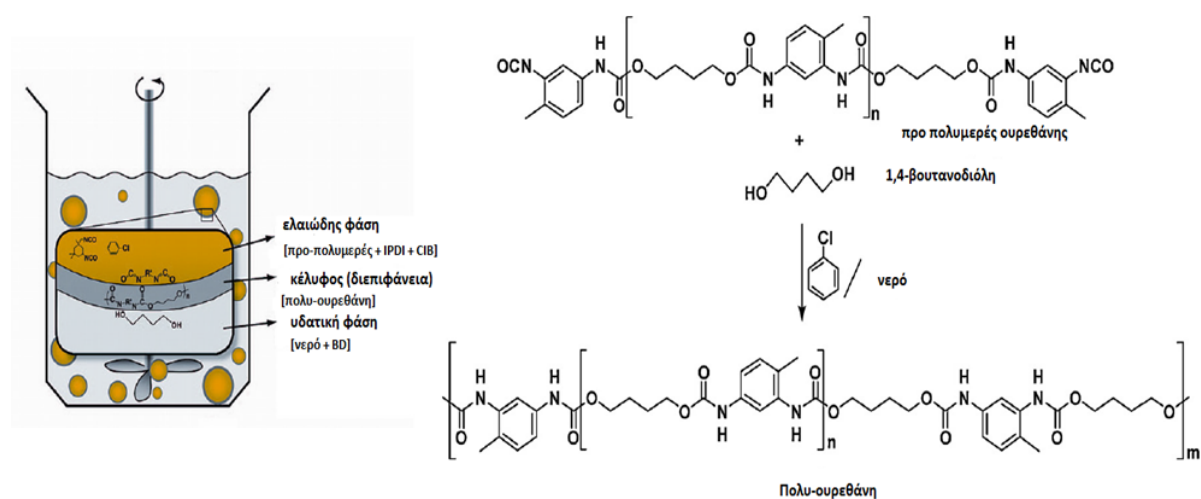


Εικόνα 2.9 Απεικόνιση διεπιφανειακού και επί τόπου πολυμερισμού. Διεργασίες διεπιφανειακού πολυμερισμού: (a') Διάλυση μονομερούς A στην συνεχή φάση και μονομερούς B στην διεσπαρμένη φάση, (b') διάχυση των μονομερών στην διεπιφάνεια, (c') αντίδραση πολυμερισμού ανάμεσα στα μονομερή. Διεργασίες επί τόπου πολυμερισμού: (a'') Διάλυση των μονομερών A και B στην συνεχή φάση, (b'') σχηματισμός του πολυμερούς κελύφους, (c'') κατακρήμνιση του πολυμερούς και απόθεση του στην διεπιφάνεια. (d) δημιουργία κελύφους [50].

Για την ανάπτυξη συστήματος αυτο-ΐασης οστών με ακρυλική συγκολλητική ουσία παρασκευάστηκαν μικροκάψουλες κελύφους πολυουρεθάνης (PU) με διεπιφανειακό πολυμερισμό του τολουολίου-2,4-δισοκυανικού (TDI) και της 1,4-βουτανοδιόλης (BD) για τον εγκλεισμό του 2-οκτυλο-κυανοακρυλικού (OCA). Οι μικροκάψουλες παρασκευάστηκαν με ρυθμούς ανάδευσης 350–1100 rpm και είχαν μέση διάμετρο 75-220 μm . Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του ρυθμού ανάδευσης, μειωνόταν το μέγεθος της κάψουλας αλλά και το πάχος του κελύφους. Ακόμη, ο διεπιφανειακός πολυμερισμός του προπολυμερούς TDI και της 1,4-βουτανοδιόλης (BD) χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μικροκάψουλών PU με πυρήνα δισοκυανική ισοφορόνη (IPDI) (Εικόνα 2.10). Το IPDI είναι ένας επολωτικός παράγοντας που δεν χρειάζεται καταλύτη για να αντιδράσει και είναι ιδανικός σε περιβάλλον με υγρασία [43].

Λόγω του ότι το IPDI είναι ευαίσθητο στην υγρασία, προτάθηκε μια νέα μέθοδος που θα παρέχει μακροχρόνια προστασία του επολωτικού παράγοντα.

Με την νέα αυτή μέθοδος παράγονταν μικροκάψουλες νικελίου με IPDI σε μεγάλη κλίμακα. Η σύνθεση τους περιλαμβάνει αρχικά την γαλακτωματοποίηση, έπειτα τον διεπιφανειακό πολυμερισμό και τέλος την επικάλυψη με ηλεκτρόλυση. Οι μικροκάψουλες με μεταλλικό κέλυφος είχαν διάμετρο 50 μm και αποδείχθηκε ότι είχαν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και μπορούσαν να προστατεύσουν τον πυρήνα από τον αέρα και το νερό [43].



Εικόνα 2.10 Αντίδραση του μικροεγκλεισμού του IPDI [43].

Επίσης, εκτός από τον επί τόπου πολυμερισμό, ο διεπιφανειακός πολυμερισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί και αυτός για τον εγκλεισμό εποξειδικής ρητίνης. Ο Liu et al. [11] ανέπτυξε εποξειδικές μικροκάψουλες με διεπιφανειακό πολυμερισμό των σταγονιδίων της εποξειδικής ρητίνης με αιθυλενοδιαμίνη (EDA). Οι μικροκάψουλες κατασκευάστηκαν με σκοπό να ενσωματωθούν σε πολυμερική μήτρα εποξειδικής βάσης για δημιουργία επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ίασης. Ο εγκλεισμός έγινε μέσω της αντίδρασης του εποξειδίου (που είναι αδιάλυτο στο νερό) και του EDA (που είναι ευδιάλυτο στο νερό) στη διεπιφάνεια των εποξειδικών σταγονιδίων [43].

Ο διεπιφανειακός πολυμερισμός, όπως και ο επί τόπου πολυμερισμός έχει χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό για τον εγκλεισμό εποξειδικών παραγόντων. Οι απλές συνθήκες και η ευρεία εφαρμογή των δύο αυτών μεθόδων τις

καθιστούν τις κύριες διεργασίες για την δημιουργία καψουλών με ιδιότητες αυτο-ΐασης [43].

2.3. Εξάτμιση διαλύτη/εκχύλιση διαλύτη (Solvent evaporation/Solvent extraction)

Στον μικροεγκλεισμό με εξάτμιση διαλύτη, το πολυμερές που θα αποτελέσει το κέλυφος των καψουλών, διαλύεται σε ένα πτητικό οργανικό διαλύτη ο οποίος είναι μη αναμίξιμος με το νερό, για παράδειγμα διχλωρομεθάνιο και χλωροφόρμιο. Μέσα σε αυτό το διαλύτη το υλικό του πυρήνα επίσης διαλύεται ή διασπείρεται. Στη συνέχεια, το διάλυμα που λαμβάνεται προστίθεται σε ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει τον κατάλληλο σταθεροποιητή, για παράδειγμα πολυβινυλική αλκοόλη PVA ή πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP). Έπειτα με την βοήθεια ανάδευσης γίνεται σχηματισμός μικρών σταγονιδίων πολυμερούς που περιέχουν το υλικό του πυρήνα. Όσο συνεχίζει η διαδικασία της ανάδευσης, τα σταγονίδια σταδιακά σκληραίνουν και έτσι σχηματίζονται οι μικροκάψουλες. Η διαδικασία σκλήρυνσης των σταγονιδίων επιτυγχάνεται με απομάκρυνση του διαλύτη μέσω εξάτμισης σε υψηλές θερμοκρασίες ή μειωμένες πιέσεις [43]. Ο μικροεγκλεισμός με εκχύλιση διαλύτη, γίνεται συνήθως σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, γίνεται η διασπορά του επολυτωτικού παράγοντα σε κάποιο διαλύτη και στην συνέχεια αναμιγνύεται με μια μικρή ποσότητα συνεχούς φάσης ώστε να δημιουργηθεί γαλάκτωμα με το μέγεθος σταγονιδίων που επιθυμείτε. Έπειτα, μια επιπλέον συνεχής φάση και/ή επιπλέον παράγοντες εκχύλισης προστίθενται σε επαρκής ποσότητες ώστε να απορροφήσει όλο τον διαλύτη που αποστραγγίζει κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης των μικροκαψουλών [58].

Οι δύο αυτές μέθοδοι εγκλεισμού παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες τεχνικές. Πρώτα από όλα, βασίζονται σε απλές αρχές χημείας, η διαδικασία υλοποίησης τους είναι εύκολη, γρήγορη και χρειάζονται ήπιες συνθήκες. Ακόμη, μπορούν να εφαρμοστούν σε ένα ευρύ φάσμα επολυτωτικών παραγόντων, δεν απαιτείται ακριβός εξοπλισμός και μπορούν εύκολα να εφαρμοστούν σε βιομηχανική κλίμακα. Ένα μειονέκτημά είναι ότι επειδή το

υλικό του κελύφους πρέπει να προ-διαλυθεί σε ένα οργανικό διαλύτη, αυτό έχει ως συνέπεια ότι οι μικροκάψουλες θα αντιδρούν με τον συγκεκριμένο οργανικό διαλύτη όταν έρθουν σε επαφή. Επομένως, περιορίζονται οι δυνατότητες εφαρμογής των μεθόδων αυτών [43].

Η τεχνική εγκλεισμού μέσω εξάτμισης διαλύτη δίνει την δυνατότητα παρασκευής μικροκαψουλών με θερμοπλαστικό κέλυφος με μέγεθος από νανόμετρα έως χιλιοστά. Για παράδειγμα, με αυτή την μέθοδο παράχθηκαν σωματίδια στην κλίμακα του μικρομέτρου από πολυστυρένιο (PS) για να προστατεύσουν τον καταλύτη Grubbs (~1,5 μm) [43]. Επιπλέον με την τεχνική εξάτμισης διαλύτη παρασκευάστηκαν μικροκάψουλες από εποξειδική ρητίνη (DGEBA) και πολυαιθεραμίνη (σκληρυντής) με κέλυφος πολύ(μεθακρυλικό-μεθύλιο) (PMMA). Οι κάψουλες αυτές προορίζονταν για αυτο-ϊάση εποξειδικής ρητίνης. Οι σφαιρικές μικροκάψουλες που σχηματίστηκαν είχαν μέση διάμετρο 50–62 μm [43].

Σε αντίθεση η μέθοδος εκχύλισης διαλύτη είναι κατάλληλη κυρίως για τον εγκλεισμό ενός στερεού υλικού παρά υγρού. Ως αποτέλεσμα, συνήθως δεν προτείνονται για την παραγωγή καψουλών αυτο-ϊάσης. Χρησιμοποιείται όμως σαν βοηθητικό εργαλείο για την παρασκευή πιο σύνθετων μικροκαψουλών. Για παράδειγμα οι Zhu et al. [59] χρησιμοποίησαν την εκχύλιση διαλύτη ως ενδιάμεσο στάδιο για την παραγωγή μικροκαψουλών [43].

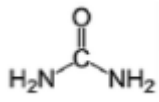
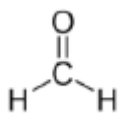
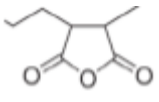
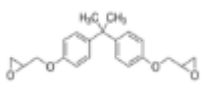
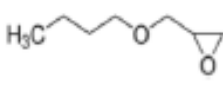
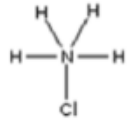
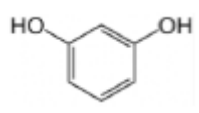
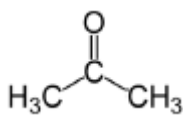
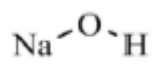
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος

Στόχος της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι αρχικά η παρασκευή μικροκαψουλών με επί τόπου πολυμερισμό (ουρίας-φορμαλδεΰδης) με πυρήνα εποξειδική ρητίνη (DGEBA), βασισμένη στο βέλτιστο πείραμα προηγούμενης διπλωματικής εργασίας που είχε διεξαχθεί στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ [47]. Οι μικροκάψουλες αυτές θα πρέπει να έχουν μέγεθος κάτω από 50 μm και να είναι όσο το δυνατό πιο καθαρές δηλαδή να έχουν τη μορφή λευκής πούδρας (free flowing powder) για να είναι εύκολη η ενσωμάτωση τους στις επικαλύψεις. Έπειτα, γίνεται χαρακτηρισμός των μικροκαψουλών με Οπτικό Μικροσκόπιο, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), μέτρηση μεγέθους με τη μέθοδο της σκέδασης δέσμης laser, Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA). Επόμενο βήμα είναι η ενσωμάτωση των μικροκαψουλών σε πολυμερική μήτρα, μαζί με τον κατάλληλο καταλύτη σκλήρυνσης του πυρήνα και η δημιουργία επικάλυψης πάνω σε μεταλλικά δοκίμια. Τέλος, γίνεται μελέτη της ικανότητας αυτο-ϊασης και διατήρησης των ιδιοτήτων της επικάλυψης με την χρήση Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS). Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται περιγραφή όλων των πρώτων υλών, των πειραματικών διατάξεων και της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε. Κατόπιν, περιγράφεται η λειτουργία των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των μικροκαψουλών και των επικαλύψεων.

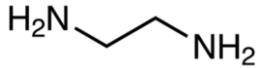
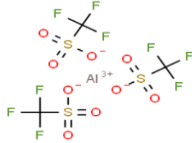
3.1. Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια

Για την παραγωγή των μικροκαψουλών πολυ(ουρίας – φορμαλδεΐδης) αλλά και για τη δημιουργία των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια που φαίνονται στους Πίνακες 3.1 και 3.2.

Πίνακας 3.1 Χημικά Αντιδραστήρια για την παραγωγή των μικροκαψουλών.

Αντιδραστήριο	Προμηθευτής	Χημική Δομή
Ουρία (UREA)	Penta	
Υδατικό διάλυμα Φορμαλδεΐδης (Formaldehyde) 37%w/v	Penta	
Μηλεϊνικός ανυδρίτης του αιθυλενίου (EMA)	Aldrich Chemistry	
Εποξειδική ρητίνη Διγλυκιδυλαιθέρα Δισφαινόλης A (DGEBA)	fluorochem	
1 – Βούτυλο Διγλυκιδυλαιθέρας (BGE)	Alfa Aesar	
Χλωριούχο Αμμώνιο	GARANTIESCHEIN	
Ρεσορκινόλη	Alfa Aesar	
Ακετόνη	Techno Bio Chem	
Υδροξείδιο του νατρίου	SIGMA Life Science	

Πίνακας 3.2 Πρώτες Ύλες για την ανάπτυξη των επικαλύψεων και την μελέτη της ικανότητας αυτο-ΐασης.

Πρώτες Ύλες	Προμηθευτής	Χημική Δομή
Αιθυλενοδιαμίνη	Sigma Aldrich	
Aluminium (II) Triflate	Alfa Aesar	
Χρώμα εμπορίου (αλκυδικής βάσης)	Vivechrom	-
Διαλύτης μπογιάς (White Spirit)	Pansil	-
Χλωριούχο αμμώνιο	Scharlau	NaCl

3.2. Συσκευές

Παρακάτω αναγράφονται οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των μικροκαψουλών αλλά και για την απομόνωση τους.

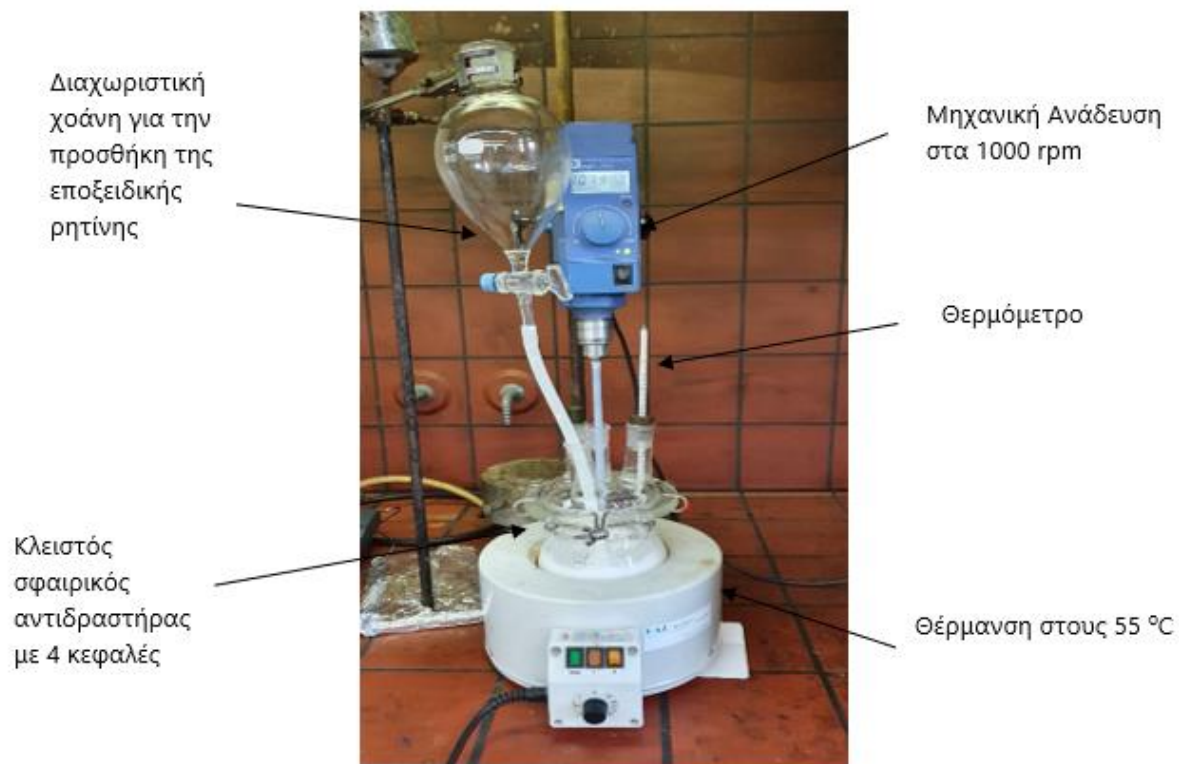
Πίνακας 3.3 Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία.

Συσκευή	Κατασκευαστής	Μοντέλο
Σφαιρικός αντιδραστήρας 1000 mL	Quickfit	-
Μηχανικός Αναδευτήρας	Ika - Werke	Euro – ST P CV
Θερμομανδύας	Val electronic	Horst GmbH D-64653
Θερμόμετρο	-	-
Διαχωριστική χοάνη	-	-
Προπέλα από τεφλόν (PTFE) τρίφτερη με διάμετρο 7.5 cm	-	-
Προπέλα μεταλλική τετράφτερη με διάμετρο 4.5 cm	-	-
Πεχάμετρο	Hanna Instruments	IKA TER – 2 Temperierbad
Ζυγός ακριβείας	Mettler Toledo	New lassic MFS 105DU

Φιάλη διήθησης	-	-
Χωνί Buchner	-	-
Διηθητικό χαρτί	Macherey - Nagel	MN 640w (110mm)

3.3. Παραγωγή μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης)

Το πρώτο βήμα είναι η προσθήκη 50 mL γαλακτωματοποιητή EMA 2.5 w.t % και 200 mL απιονισμένου νερού στον σφαιρικό αντιδραστήρα. Έπειτα γίνεται ανάδευση του διαλύματος με μηχανική ανάδευση στα 1000 rpm για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, προστίθενται 5 g ουρίας, 0.5 g ρεσορκινόλης και 0.5 g χλωριούχου αμμωνίου. Το επόμενο βήμα είναι η παρασκευή του διαλύματος μεταξύ ρητίνης (DGEBA) και του διαλύτη της (BGE), στο οποίο ο διαλύτης βρίσκεται σε αναλογία 30 % ως προς τη ρητίνη. Το διάλυμα αυτό, προστίθεται με τη βοήθεια διαχωριστικής χοάνης, στάγδην στον αντιδραστήρα ο οποίος βρίσκεται σε διαρκής ανάδευση (Εικόνα 3.1). Μετά ακολουθεί η ρύθμιση του pH του διαλύματος με την προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) στην τιμή 3.5. Το τελευταίο στάδιο είναι η προσθήκη 12.8 mL διαλύματος φορμαλδεΰδης 37 % w/v. Η φορμαλδεΰδη προστίθεται σε περίσσεια ώστε να επιτευχθεί αναλογία ουρίας προς φορμαλδεΰδη ίση με 1:1.9 mol. Το γαλάκτωμα θερμαίνεται στους 55 °C για 4 ώρες υπό συνεχή μηχανική ανάδευση στα 1000 rpm (Εικόνα 3.3). Μετά το τέλος της αντίδρασης, το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα γίνεται διήθηση υπό κενό για την παραλαβή των μικροκαψουλών (Εικόνα 3.4). Κατά την διάρκεια της διήθησης, γίνεται έκπλυση των μικροκαψουλών αρχικά με απιονισμένο νερό και ακολούθως με ακετόνη για την απομάκρυνση της ρητίνης που δεν έχει εγκλειστεί. Τέλος, οι μικροκάψουλες αφήνονται σε ξηραθούν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και έπειτα, πραγματοποιείται η παραλαβή και η ζύγιση τους.



Εικόνα 3.1 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.



Εικόνα 3.2 Προπέλες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.



Εικόνα 3.3 Μορφή γαλακτώματος κατά την διάρκεια της αντίδρασης.



Εικόνα 3.4 Απεικόνιση διάταξης διήθησης υπό κενό.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η παραγωγή των μικροκαψουλών γίνεται με βάση το βέλτιστο πείραμα από προηγούμενη διπλωματική εργασία στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών (MC1 στον Πίνακα 3.4). Όμως, αντιμετωπίστηκαν κάποια προβλήματα στην αναπαραγωγή τους και έτσι πραγματοποιήθηκε αλλαγή κάποιων συνθηκών. Στους Πίνακες 3.4 και 3.5 παρουσιάζονται οι συνθήκες για κάθε πείραμα. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι αρχικά η αλλαγή του λόγου πυρήνα/κελύφους από 2:1 σε 3:1 στο πείραμα MC2 και στην επανάληψη του (MC2_1). Έπειτα, η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή με λόγο πυρήνα/κελύφους 3:1 στο πείραμα MC3, η αλλαγή της γεωμετρίας της προπέλας στο πείραμα MC4 και η επίδραση της μείωσης του ρυθμού ανάδευσης στα πειράματα MC5 και MC6. Τέλος στα πειράματα MC7 και MC8 έγινε μείωση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή με λόγο πυρήνα/κελύφους 2:1.

Πίνακας 3.4 Συνθήκες πειραμάτων (1).

Συνθήκες	MC1	MC2	MC2-1	MC3
Συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή EMA(%)	0.5	0.5	0.5	0.68
Απιονισμένο νερό (mL)	200	200	200	200
Ρητίνη DGEBA (g)	16.2	23.2	23.2	23.2
Διαλύτης ρητίνης BGE (g)	3.8	5.5	5.5	5.5
Λόγος υλικών πυρήνα/κέλυφος	2	3	3	3
Ταχύτητα Μηχανικής Ανάδευσης (rpm)	1000	1000	1000	1000
Διάμετρος προπέλας (cm)	7.5	7.5	7.5	7.5

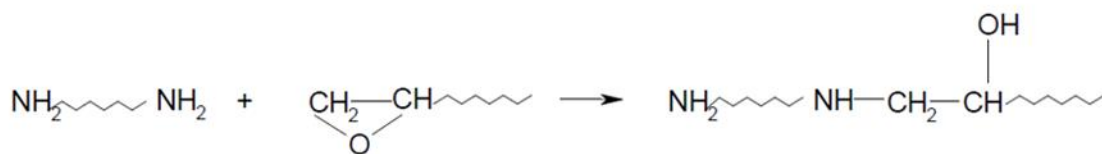
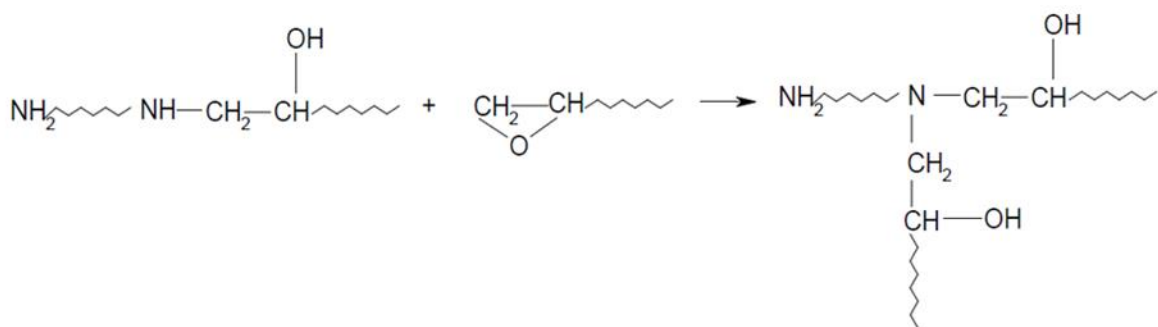
Πίνακας 3.5 Συνθήκες πειραμάτων (2).

Συνθήκες	MC4	MC5	MC6	MC7	MC8
Συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή EMA(%)	0.5	0.5	0.5	0.63	0.75
Απιονισμένο νερό (mL)	200	200	200	187	175
Ρητίνη DGEBA (g)	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2
Διαλύτης ρητίνης BGE (g)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
Λόγος υλικών πυρήνα/κέλυφος	2	2	2	2	2

Ταχύτητα Μηχανικής Ανάδευσης (rpm)	1000	800	500	1000	1000
Διάμετρος προπέλας (cm)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5

3.4. Ανάπτυξη επικαλύψεων

Το πρώτο βήμα για την ανάπτυξη των επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ίτασης είναι η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη που αντιδράσει με την εποξειδική ρητίνη ώστε να σκληρύνει και να επουλωθεί η ρωγμή. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω οι εποξειδικές ρητίνες έχουν την δυνατότητα να αντιδράσουν με ένα μεγάλο εύρος καταλυτών με κύρια κατηγορία τις αμίνες. Για αυτό το λόγο επιλέχθηκε η αιθυλενοδιαμίνη σαν καταλύτης της ρητίνης. Το επόμενο στάδιο είναι ο καθορισμός της ποσότητας της αιθυλενοδιαμίνης που θα ενσωματωθεί στην πολυμερική μήτρα μαζί με τις μικροκάψουλες. Με βάση τη βιβλιογραφία [60] η αντίδραση της ρητίνης (DGEBA) με την αιθυλενοδιαμίνη (πρωτοταγής αμίνη) φαίνεται στην Εικόνα 3.5 σε δύο στάδια. Ο εποξειδικός δακτύλιος σπάει (ανοίγει) με τη συνεισφορά ενός υδρογόνου από την αμίνη. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται σταυροδεσμοί (crosslinked) όπως φαίνεται στο 2ο στάδιο. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι 1:1 επομένως η ποσότητα αμίνης που θα προστεθεί προκύπτει από τη διαίρεση του ισοδύναμου βάρους υδρογόνων αμίνης (Amine hydrogen equivalent weight-AHEW) με το ισοδύναμο βάρος εποξειδίου ρητίνης (Epoxy equivalent weight-EEW) πολλαπλασιάζοντας με 100 [60][61]. Το αποτέλεσμα μας δίνει τα γραμμάρια της αμίνης που πρέπει να προστεθούν για 100 g εποξειδικής ρητίνης (Parts by weight of amine to be used with 100 parts by weight of epoxy resin-PHR). Οι αντίστοιχες εξισώσεις φαίνονται παρακάτω (Εξισώσεις 3.1 με 3.3) [60].

1^ο στάδιο**2^ο στάδιο**

Εικόνα 3.5 Τα δύο στάδια της αντίδρασης σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης DGEBA με την πρωτοταγή αμίνη αιθυλενοδιαμίνη [60].

$$AHEW = \frac{\text{Μοριακό βάρος ενός μορίου αμίνης}}{\text{Αριθμός υδρογόνων στο μόριο}} = \frac{60}{4} = 15 \text{ g/mol} \quad (3.1)$$

$$EEW = \frac{\text{Μοριακό βάρος ενός μορίου ρητίνης}}{\text{Αριθμός εποξειδικών δακτυλίων στο μόριο}} = \frac{340}{2} = 170 \text{ g/mol} \quad (3.2)$$

$$PHR = \frac{\text{Ισοδύναμο βάρος υδρογόνων αμίνης}}{\text{Ισοδύναμο βάρος εποξειδίου ρητίνης}} = \frac{15}{170} * 100 = 8.8235 \text{ g} \quad (3.3)$$

Λόγω του ότι η αιθυλενοδιαμίνη είχε υγρή μορφή πάρθηκε η απόφαση να μελετηθεί και ένας δεύτερος καταλύτης της εποξειδικής ρητίνης ο οποίος θα είχε στερεή μορφή και θα ήταν πιο εύκολη η ενσωμάτωση του στην πολυμερική μήτρα. Οι Kosarli et al. [4] χρησιμοποίησαν σαν καταλύτη της εποξειδικής ρητίνης τον καταλύτη τριφλικό αλουμίνιο (Aluminium (III) Triflate) ο οποίος είναι σε στερεή μορφή. Επομένως, σαν δεύτερος στερεός καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το Aluminium (III)Triflate. Η ποσότητα του καταλύτη που θα ενσωματωθεί στην

πολυμερική μήτρα αποφασίστηκε να γίνει με την ίδια αναλογία όπως και στην βιβλιογραφία, δηλαδή για 20 w.t % μικροκάψουλες 2.5 w.t % καταλύτη.

Σαν πολυμερική μήτρα επιλέγηκε απλό χρώμα γενικής χρήσης για μέταλλα αλκυδικής βάσης.

3.4.1. Πείραμα αντίδρασης πολυμερικής μήτρας με καταλύτες

Πριν την ενσωμάτωση των μικροκαψουλών στην πολυμερική μήτρα έγινε ένα πείραμα για να διαπιστωθεί ότι η πολυμερική μήτρα (εμπορικό χρώμα) δεν αντιδρά με τους καταλύτες της εποξειδικής ρητίνης. Σε αλουμινένια ταψάκια παρασκευάστηκαν 3 μίγματα (Εικόνα 3.6). Το πρώτο περιείχε, 4.3 g εμπορικό χρώμα, 1.4 g White Spirit και 0.100 g αιθυλενοδιαμίνη, το δεύτερο, 4.3 g εμπορικό χρώμα, 1.4 g White Spirit και 0.125 g Aluminium (III) Triflate και το τρίτο, 4.3 g εμπορικό χρώμα και 1.4 g White Spirit. Η ποσότητα των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκε είναι σε περίσσεια.



Εικόνα 3.6 Ξεκινώντας από τα αριστερά: δοκιμή 1 (βαφή και αιθυλενοδιαμίνη), δοκιμή 2 (βαφή και Aluminium (III) Triflate), δοκιμή 3 (μόνο βαφή).

3.4.2. Δημιουργία επικάλυψης

Για να μελετηθεί η διασπορά των καψουλών και η διαδικασία δημιουργίας επικάλυψης πάνω στα μεταλλικά δοκίμια, παρασκευάστηκαν τριών ειδών δοκίμια: ένα παρθένο χωρίς μικροκάψουλες ως δοκίμιο αναφοράς, ένα με

καταλύτη Aluminium (III) Triflate και ένα με καταλύτη αιθιλενοδιαμίνη. Στα δύο τελευταία δοκίμια επιλέχθηκε συγκέντρωση καψουλών 5 w.t % του πειράματος MC2 (αφού έγινε κοσκίνισμα τους-Εικόνα 3.7) και περίσσεια καταλυτών. Οι ακριβείς ποσότητες φαίνονται στον Πίνακα 3.6. Μετά την ζύγιση των ποσοτήτων σε αλουμινένιο ταψάκι, ακολουθεί ανάδευση για 5 λεπτά στις 200 στροφές για ομοιογενή διασπορά των καψουλών. Η εφαρμογή της βαφής έγινε με πινέλο και παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου 48 ώρες μέχρι να στεγνώσουν. Τα παρθένα δοκίμια είχαν πάχος επικάλυψης 150 μm ενώ τα δοκίμια με τις μικροκάψουλες είχαν πάχος επικάλυψης 250 μm (Εικόνα 3.8).

Πίνακας 3.6 Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία επικαλύψεων σε μεταλλικά δοκίμια.

A/A Δοκίμιου	1	2	3
Μπογιά (g)	30	30	30
White Spirit (g)	2	2	2
Μικροκάψουλες (g)	-	1.5	1.5
Αιθυλενοδιαμίνη (g)	-	-	0.25
Aluminium (III) Triflate	-	0.35	-



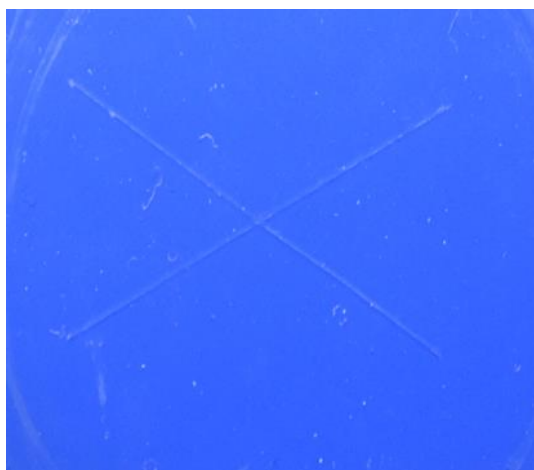
Εικόνα 3.7 Μικροκάψουλες MC2 σε μορφή πούδρας



Εικόνα 3.8 Ξεκινώντας από αριστερά: Δοκίμιο 1 (αναφοράς), Δοκίμιο 2 (με Aluminium (III) Triflate), Δοκίμιο 3 (με αιθυλενοδιαμίνη).

3.4.3. Δημιουργία ρωγμής

Για να μελετηθεί η ικανότητα αυτο-ϊασης των επικαλύψεων δημιουργήθηκε ρωγμή στην επίστρωση πάνω στα μεταλλικά δοκίμια διαστάσεων 8 cm x 8 cm. Στα πρώτα δοκίμια η ρωγμή έγινε με μηχανικό μολύβι σε μορφή «X» (Εικόνα 3.9). Το μήκος της κάθε γραμμής ήταν 3.5 cm και η μεταξύ τους γωνία 45°. Σε μετέπειτα στάδιο παρατηρήθηκε ότι αυτός ο τρόπος δημιουργίας της ρωγμής δεν ήταν επαναλήψιμος αφού σε κάποια σημεία υπήρχε αποκόλληση της βαφής από το μεταλλικό υπόστρωμα. Για αυτό το λόγο σε επόμενα δοκίμια η ρωγμή έγινε με κοπίδι και σε μορφή μιας ευθείας γραμμής 3.5cm.



Εικόνα 3.9 Δοκίμιο παρθένο - ρωγμή με κοπίδι.

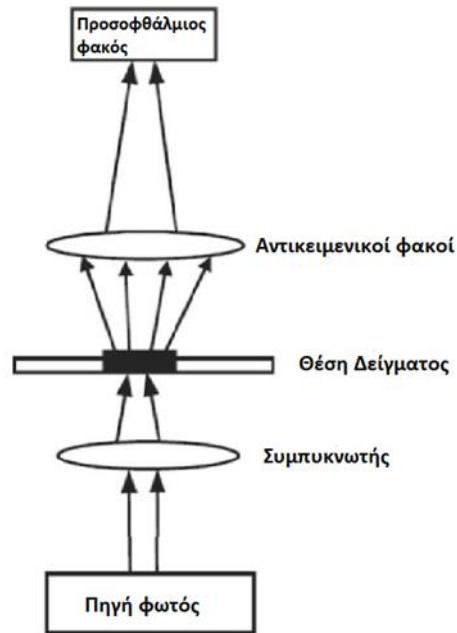
3.5. Μέθοδοι Επεξεργασίας και Χαρακτηρισμού

3.5.1. Οπτικό Μικροσκόπιο (*Optical Microscope*)

Για την παρατήρηση της μορφολογίας των μικροκαψουλών αλλά και μιας πρώτης ένδειξης της διαμέτρου τους έγινε χρήση του οπτικού μικροσκοπίου.

Τα πρώτα οπτικά μικροσκόπια που αναπτύχθηκαν είχαν μεγαλύτερες δυνατότητες μεγέθυνσης και βελτιωμένη ποιότητα εικόνας σε σύγκριση με προηγούμενα μικροσκόπια. Αυτό συνέβη, λόγω της ανακάλυψης νέων φακών οι οποίοι κατάφεραν να εξαλείψουν ή να ελαχιστοποιήσουν τις χρωματικές και άλλες οπτικές αποκλίσεις. Σε σύγκριση με τα μικροσκόπια που αναπτύχθηκαν τον 19ο αιώνα, τα οπτικά μικροσκόπια που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα δεν έχουν ουσιαστική διαφορά ή βελτίωση, επειδή έχουν φτάσει τον μέγιστο των ικανοτήτων τους στην χωρική ανάλυση.

Αν και έχουν αναπτυχθεί πολλοί διαφορετικοί τύποι μικροσκοπίων, η βασική ιδέα απεικονίζεται στην Εικόνα 3.10. Το οπτικό σύστημα ενός μικροσκοπίου περιλαμβάνει κυρίως αντικειμενικούς και προσοφθάλμιους φακούς. Ο σκοπός ενός αντικειμενικού φακού είναι να μεγεθύνει ένα αντικείμενο έτσι ώστε να μπορεί να παρατηρηθεί με ευκρίνεια από τον χρήστη. Είναι ένας φακός με μικρό εστιακό μήκος και επομένως πρέπει να είναι κοντά στο δείγμα που εξετάζεται. Ο φακός αυτός επιτρέπει στο φως από το δείγμα να έρθει σε εστίαση εντός του σωλήνα του μικροσκοπίου, δημιουργώντας μια μεγεθυμένη και ανεστραμμένη εικόνα του δείγματος. Η πραγματική εικόνα που δημιουργείται από τον αντικειμενικό φακό, αντιστρέφεται και αποκτά περαιτέρω ευκρίνεια από τον προσοφθάλμιο φακό έτσι ώστε ένα άτομο να μπορεί να την δει [62][63].



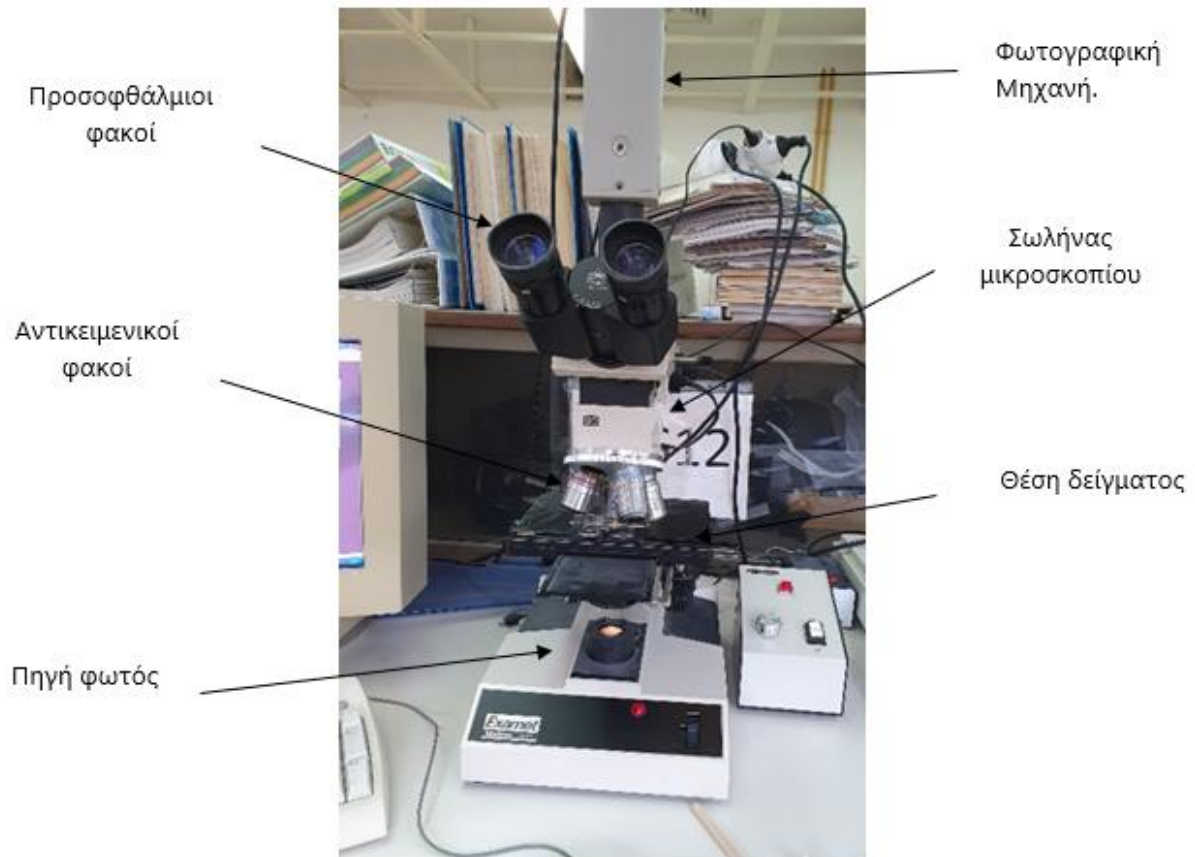
Εικόνα 3.10 Βασικά μέρη οπτικού μικροσκοπίου [63].

Τα οπτικά μικροσκόπια όμως παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα για παράδειγμα η παρατήρηση των εικόνων του μικροσκοπίου με γυμνό μάτι μπορεί να οδηγήσει σε κόπωση των ματιών αν γίνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, οι εικόνες που αναπαράγονται δεν μπορούν να αποθηκευτούν ούτε να επεξεργαστούν. Οι περιορισμοί αυτοί έχουν λυθεί με την ανάπτυξη ψηφιακών μικροσκοπίων. Τα ψηφιακά μικροσκόπια συνδυάζουν τα παραδοσιακά οπτικά μικροσκόπια με ψηφιακά πολυμέσα και τεχνολογία ψηφιακής επεξεργασίας. Στο πάνω μέρος των οπτικών μικροσκοπίων τοποθετείτε μια ψηφιακή φωτογραφική μηχανή η οποία παράγει εικόνες του δείγματος και μέσω της μονάδας λήψης δεδομένων οι εικόνες αυτές μεταφέρονται στον υπολογιστή [63].

Πειραματική διαδικασία

Μετά το πέρας κάθε πειράματος παραγωγής μικροκαψουλών και πριν την διαδικασία διήθησης λήφθηκε μικρή ποσότητα γαλακτώματος. Μια μικρή ποσότητα του δείγματος τοποθετήθηκε με μια πιπέτα ανάμεσα σε δύο υάλινες

πλάκες και ακολούθως έγινε ανάλυση του μέσω του οργάνου Examet Union 82160 με κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P) (Εικόνα 3.11).



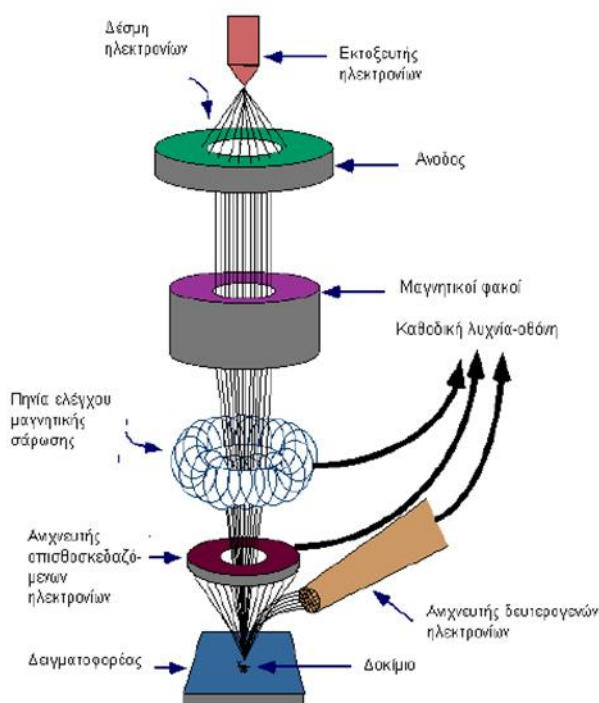
Εικόνα 3.11 Όργανο Examet Union 82160 με κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P).

3.5.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM)

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω το οπτικό μικροσκόπιο είναι μια κλασική τεχνική για την λήψη πληροφοριών για διάφορες επιφάνειες. Η διακριτική ικανότητα όμως της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται λόγω περίθλασης σε διαστάσεις πολύ κοντά στο μήκος κύματος του φωτός. Για αυτό το λόγο, άρχισε να γίνεται χρήση των ηλεκτρονικών μικροσκοπικών μεθόδων, οι οποίες προσφέρουν πληροφορίες για την επιφάνεια του δείγματος με πολύ καλύτερη διακριτική ικανότητα. Δύο από τις πιο σημαντικές μεθόδους είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) και η μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης (Transmission Electron Microscopy-TEM).

Οι δύο αυτές μέθοδοι μοιάζουν πολύ μεταξύ τους αλλά η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρέχει είδωλα εξωτερικής μορφολογίας, όμοια με αυτά που βλέπει το ανθρώπινο μάτι.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εξετάζει το δείγμα σε λεπτομερή κλίμακα χρησιμοποιώντας δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, σε αντίθεση με ένα οπτικό μικροσκόπιο το οποίο χρησιμοποιεί φως. Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια της δέσμης παράγονται από θερμαινόμενη κάθοδο (νήμα βολφραμίου). Έπειτα, επιταχύνονται με την εφαρμογή θετικού ηλεκτρικού δυναμικού. Η δέσμη των ηλεκτρονίων κατευθύνεται και εστιάζεται με την βοήθεια ηλεκτρονικών «φακών», οι οποίοι αποτελούνται από πηνία. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος και παράγονται δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες X και ηλεκτρόνια Auger. Αυτά καταγράφονται από ανιχνευτές και δίνουν πληροφορίες σχετικά με την επιφάνεια, τη σύσταση αλλά και άλλες πληροφορίες για το δείγμα που εξετάζεται (Εικόνα 3.12) [64][65].



Εικόνα 3.12 Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου SEM [65].

Πειραματική Διαδικασία

Για την περαιτέρω παρατήρηση της μορφολογίας των μικροκαψουλών έγινε χρήση του οργάνου SEM TM3030Plus (Εικόνα 3.13) το οποίο διαθέτει ανιχνευτές σήματος που έχουν ενσωματωθεί σε FE-SEM και VP-SEM και παρέχουν πολύ καλή ποιότητα εικόνας. Το TM3030Plus μπορεί να χρησιμοποιηθεί για προβολή εικόνων BSE, εικόνων SE και μικτών εικόνων με εύρος μεγέθυνσης 15-60.000x. Χορηγήθηκε δείγμα μικροκαψουλών μετά την διαδικασία διήθησης και ξήρανσης, αφού είχε επιχρυσωθεί. Η επιχρύσωση έγινε με χρήση του οργάνου EMITECH SC7620 Sputter Coater στα 18 mA για 120 δευτερόλεπτα [47]. Για την μέτρηση του κελύφους των μικροκαψουλών σε κάποιες εικόνες από το SEM χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα ImageJ.



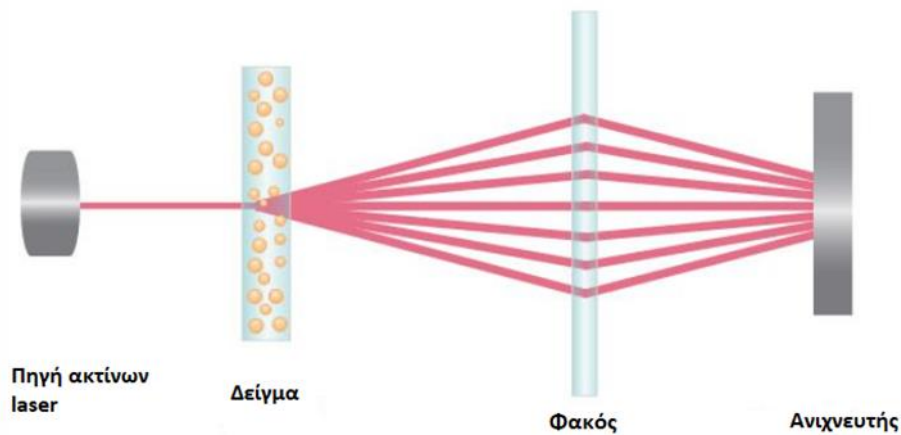
Εικόνα 3.13 Διάταξη SEM TM3030Plus [65].

3.5.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης Laser (Laser Diffraction Mastersizer micro)

Για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους των μικροκαψουλών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανάλυσης σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser.

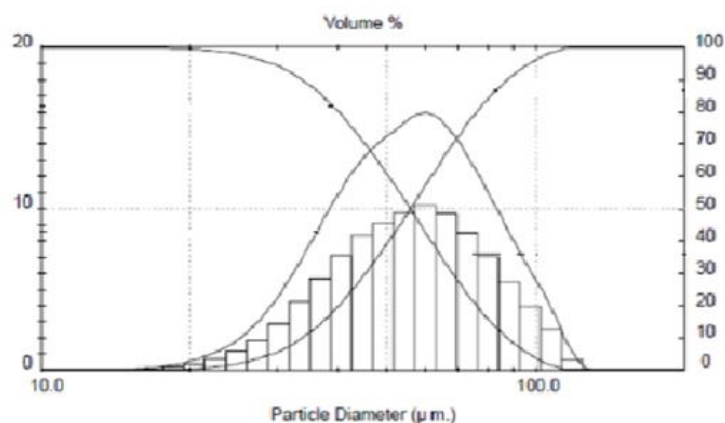
Η αρχή με την οποία δουλεύει αυτή η μέθοδος φαίνεται αναλυτικά στην Εικόνα 3.14. Το δείγμα διέρχεται μέσω μιας ακτίνας λέιζερ με αποτέλεσμα το

φως του λέιζερ να σκεδάζεται σε ένα ευρύ φάσμα γωνιών. Οι ανιχνευτές μετρούν την ένταση του φωτός που σκεδάζεται στην συγκεκριμένη θέση και έπειτα εφαρμόζεται ένα μαθηματικό μοντέλο ώστε να δημιουργηθεί η κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Το τελικό αποτέλεσμα αναφέρεται σε ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας [66].



Εικόνα 3.14 Απεικόνιση αρχής λειτουργίας οργάνου ανάλυσης μεγέθους με σκέδαση δέσμης laser [67].

Τα αποτελέσματα της κάθε μέτρησης απεικονίζονται συνήθως σε ένα γράφημα (Σχήμα 3.1) της κατανομής μεγέθους το οποίο συνδέεται με ένα πίνακα (Πίνακας 3.7) ο οποίος παρέχει τις ίδιες πληροφορίες.



Σχήμα 3.1 Γράφημα από ανάλυση μεγέθους με σκέδαση laser [47].

Πίνακας 3.7 Πίνακας με τα αποτελέσματα της μέτρησης. [47]

2

Result: Analysis Table							
ID: Sample D File: MSSTEST Path: C:\SIZERS\DATA\		Run No: 1 Rec. No: 3		Measured: 9/08/94 14:52 Analysed: 9/08/94 14:54 Source: Analysed			
Range: 1000 mm Presentation: 3\$\$D Modifications: None		Bean: 2.40 mm Analysis: Polydisperse		Sampler: None Residual: 0.617 %		Obs*: 10.3 %	
Conc. = 0.3827 %Vol Distribution: Volume D(v, 0.1) = 211.47 um Span = 0.43		Density = 1.000 g/cm ³ D[4, 3] = 260.14 um D(v, 0.5) = 253.18 um Uniformity = 0.14		S.S.A. = 0.0238 m ² /g D[3, 2] = 252.31 um D(v, 0.9) = 319.36 um			
4						3	1
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

Παρακάτω ερμηνεύονται τα αποτελέσματα του πίνακα:

1. $D(v,0,1)$: αντιστοιχεί στο μέγεθος σωματιδίων από το οποίο το 10% του δείγματος είναι μικρότερο.
 $D(v,0,5)$: αντιστοιχεί στο μέγεθος σωματιδίων από το οποίο το 50% του δείγματος είναι μικρότερο και το υπολειπόμενο 50% μεγαλύτερο.
 $D(v,0,9)$: αντιστοιχεί στο μέγεθος σωματιδίων από το οποίο το 90% του δείγματος είναι μικρότερο.
2. $D[4,3]$: αντιστοιχεί στη μέσου όγκου διάμετρο.
3. $D[3,2]$: αντιστοιχεί στη μέση επιφάνειας διάμετρο.
4. Span/ PDI: αντιστοιχεί στο δείκτη πολυδιασποράς. Όσο πιο μικρή είναι η τιμή, τόσο πιο στενή είναι η κατανομή [47].

Πειραματική διαδικασία

Για την ανάλυση του μέσου μεγέθους των μικροκαψουλών λήφθηκε δείγμα μετά το τέλος κάθε πειράματος και πριν την διήθηση. Το δείγμα

αναλύεται μέσω του οργάνου Laser Malvern Mastersizer Micro 2000. Σαν μέση διάμετρος του δείγματος θεωρείται η διάμετρος μέσου όγκου $D[4,3]$.



Εικόνα 3.15 Όργανο Laser Malvern Mastersizer Micro 2000.

Επιπλέον, σε κάποιες περιπτώσεις η ανάλυση του μεγέθους σωματιδίων έγινε με την βοήθεια της εφαρμογής ImageJ όπου πάρθηκαν 100 μετρήσεις διαμέτρου μικροκαψουλών από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου και υπολογίστηκε ο μέσος όρος τους.

3.5.4. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης

Η μελέτη της απόδοσης εγκλεισμού (Encapsulation Efficiency-EE) της ρητίνης έγινε με την μέθοδο της εκχύλισης. Αρχικά ζυγίζεται περίπου 1 g μικροκαψουλών, τοποθετείται σε γουδί και διασπάται με γουδοχέρι. Στη συνέχεια ακολουθεί έκπλυση και διήθηση των θρυμματισμένων μικροκαψουλών ώστε να διαχωριστεί η εποξειδική ρητίνη από το κέλυφος. Τα κελύφη των μικροκαψουλών, τα οποία έχουν παραμείνει στο ήδη προζυγισμένο διηθητικό χαρτί, αφήνονται να ξηραθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες. Το

διήθημα, στο οποίο βρίσκεται η ρητίνη, τοποθετείται σε προζυγισμένο δισκίο και αφήνεται σε απαγωγό για δύο μέρες ώστε να εξατμιστεί όλη η ποσότητα της ακετόνης. Η απόδοση του εκγλεισμού υπολογίζεται μέσω της Εξίσωσης 3.4:

$$EE \% = 1 - \frac{m_{UF}}{m_{καψ}} * 100 \quad (3.4)$$

Όπου:

EE: το ποσοστό του πυρήνα (ρητίνης) στις αρχικές μικροκάψουλες.

m_{UF} : η μάζα του κελύφους των μικροκαψουλών

$m_{καψ}$: η αρχική μάζα των μικροκαψουλών.

3.5.5. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FT-IR)

Για την εξέταση της χημικής δομής των μικροκαψουλών αλλά και την ταυτοποίηση άλλων ενώσεων που μπορεί να σχηματίστηκαν χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier.

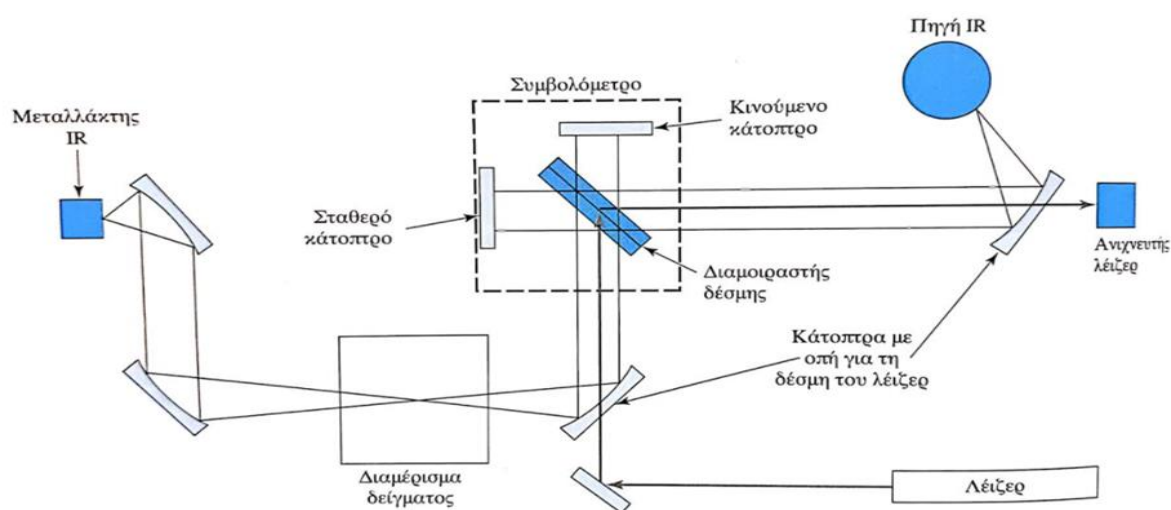
Η Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier ανήκει στις Φασματομετρικές τεχνικές και συγκεκριμένα κατατάσσεται στην μοριακή φασματομετρία, όπου η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γίνεται μόνο με μόρια της ύλης. Επομένως, οι πληροφορίες που μετά το τέλος κάθε μέτρησης αφορούν μόρια του δείγματος.

Με την υπέρυθρη φασματοσκοπία στην ουσία μετριέται το ποσοστό απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα. Προϋπόθεση για να μπορεί ένα μόριο να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία είναι η ύπαρξη διπολικής ροπής στο μόριο. Με την απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας, προκαλούνται διεγέρσεις μεταξύ των διάφορων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής του μορίου. Τα κύρια είδη δονήσεων στα πολυατομικά μόρια είναι οι δονήσεις έκτασης (συμμετρική - ασύμμετρη) και οι δονήσεις κάμψης.

Τα περισσότερα από τα εμπορικά όργανα φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier είναι απλής δέσμης και δεν διαθέτουν μονοχρωμάτορα αλλά ένα συμβολόμετρο Michelson πριν από την κυψελίδα του δείγματος. Το συμβολόμετρο Michelson αποτελείται από ένα διαιρέτη της ακτινοβολίας και δύο κάτοπτρα, ένα σταθερό και ένα κινητό. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.16 δημιουργούνται δύο δέσμες ακτινοβολίας, η μια προσκρούει πάνω στο κινητό κάτοπτρο και η άλλη στο σταθερό, και έπειτα ενώνονται. Όταν συναντηθούν οι δύο δέσμες μπορεί να υποστούν μεταξύ τους συμβολή. Το συμβολόγραμμα που δημιουργείται, είναι επομένως η απεικόνιση του σήματος ως προς την μετακίνηση του κατόπτρου. Με την βοήθεια του υπολογιστή το συμβολόγραμμα μετατρέπεται μέσω του μετασχηματισμού Fourier σε ένα τυπικό φάσμα IR απορρόφησης – κυματαριθμού.

Τα θετικά του ενός φασματομέτρου υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier είναι η υψηλή διακριτική ισχύος του και η επαναληψιμότητα του, τα οποία καθιστούν δυνατή την ανάλυση πολλαπλών φασμάτων. Επίσης, είναι πολύ γρήγορα αφού μπορούν να μετρήσουν ταυτόχρονα όλες τις συχνότητες.

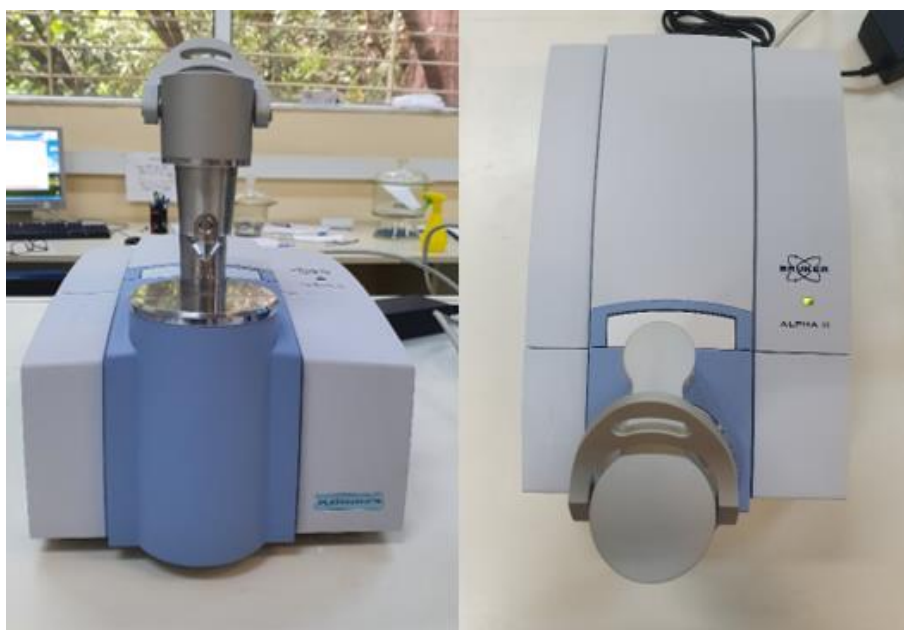
Μέθοδος εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR): Σε αυτή τη μέθοδο το δείγμα τοποθετείται σε επαφή με κάποιο υλικό πολύ υψηλού δείκτη διάθλασης. Η υπέρυθη ακτινοβολία χτυπά στο υλικό αυτό υφίσταται ολική ανάκλαση και έπειτα εισέρχεται στο δείγμα σε μικρό βάθος [68][69].



Εικόνα 3.16 Φασματομέτρο FTIR απλής δέσμης [68].

Πειραματική διαδικασία

Μετά την διήθηση και την παραλαβή των μικροκαψουλών, μια μικρή ποσότητα αναλύεται με Platinum-ATR ALFA II Bruker (Εικόνα 3.17). Μια μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετείται πάνω στον κρύσταλλο του οργάνου και γίνεται σάρωση του 16 φορές σε εύρος $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ με ευκρίνεια (resolution) 4 cm^{-1} .



Εικόνα 3.17 Όργανο Platinum-ATR ALFA II Bruker.

3.5.6. Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)

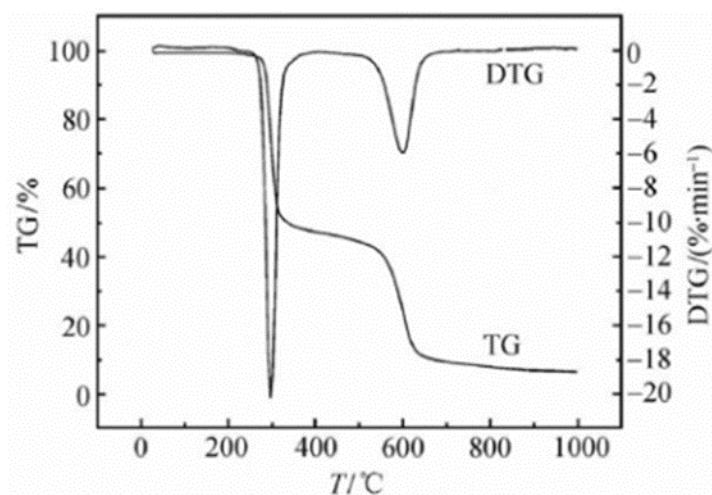
Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι η τεχνική όπου καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ή τον χρόνο όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Συνήθως η αύξηση της θερμοκρασίας είναι γραμμική σε σχέση με τον χρόνο. Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για θερμοστατικές αναλύσεις αποτελούνται από:

- α) Ένα αναλυτικό ζυγό ο οποίος είναι το πιο σημαντικό κομμάτι του οργάνου και γι' αυτό πολύ συχνά αποκαλείται και θερμοζυγός.
- β) Ένα φούρνο.

- γ) Ένα σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου το οποίο εξασφαλίζει αδρανή ή δραστική ατμόσφαιρα.
- δ) Ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο του οργάνου και την επεξεργασία των δεδομένων.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας των υλικών, όταν θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Επίσης, χρησιμοποιείται πολύ για την μελέτη της κινητικής φυσικοχημικών δράσεων όταν αυτό καταπονείται θερμικά για παράδειγμα παρακολούθησης αντιδράσεων πολυμερισμού.

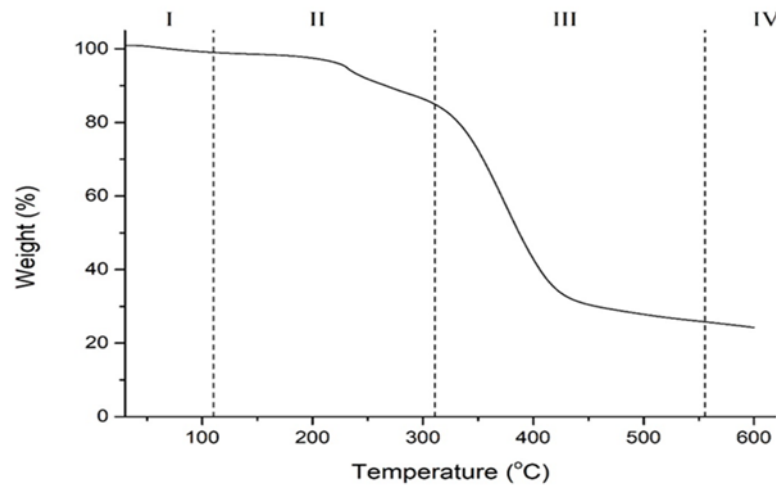
Το διάγραμμα της μεταβολής της μάζας του δείγματος ή του ποσοστού απώλειας μάζας σε συνάρτηση με τον χρόνο ή την θερμοκρασία ανάλυσης ονομάζεται θερμογράφημα TG. Το διάγραμμα της πρώτης παραγώγου της καμπύλης του βάρους ονομάζεται διαφορικό θερμογράφημα (DTG) και στην ουσία εκφράζει τον ρυθμό μεταβολής του βάρους κατά την θέρμανση. Τα διαγράμματα DTG παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ερμηνεία των διαγραμμάτων TG κυρίως στην περίπτωση που γίνονται πολλά φαινόμενα ταυτόχρονα και υπερκαλύπτονται (Σχήμα 3.2) [69][70][71].



Σχήμα 3.2 Τυπικό θερμογράφημα TG και DTG.

Ακόμη, η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης. Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 3.3,

το θερμογράφημα αποικοδόμησης των μικροκαψουλών, χωρίζεται σε 4 περιοχές.



Σχήμα 3.3 Θερμογράφημα TG των μικροκαψουλών το οποίο χωρίζεται σε 4 περιοχές για να μπορεί να υπολογιστεί η απόδοση εγκλεισμού από το TGA [40].

Η περιοχή I αντιστοιχεί στην απώλεια μάζας η οποία οφείλεται αποκλειστικά σε απώλεια υγρασίας (από 30 °C–110 °C). Στην περιοχή II συμβαίνει η αποικοδόμηση του κελύφους πολυ(ουρίας–φορμαλδεΰδης) (από τους 110 °C μέχρι το τέλος του πρώτου σταδίου). Στο III στάδιο αποικοδόμησης χάνετε το μεγαλύτερο ποσοστό μάζας. Οφείλεται κυρίως στη ρητίνη αλλά και σε ένα πιο μικρό ποσοστό στην αποικοδόμηση του κελύφους. Στην περιοχή IV, σύμφωνα με τα θερμογραφήματα που πάρθηκαν από τα παρθένα δείγματα κελύφους και ρητίνης, όλη η απώλεια μάζας σε αυτό το στάδιο οφείλεται στο κέλυφος πολυ(ουρίας–φορμαλδεΰδης).

Ο βασικός λόγος υπολογισμών είναι η περιοχή III γιατί περιέχει και απώλεια ρητίνης και απώλεια κελύφους. Για να υπολογίσουμε την απόδοση εγκλεισμού χρειαζόμαστε την απώλεια ρητίνης. Οι περιοχές χωρίζονται κάθε φορά με βάση θερμογραφήματα των παρθένων δειγμάτων αλλά και με το εκάστοτε δείγμα.

Για τον υπολογισμό της απόδοσης εγκλεισμού ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα κάνοντας αρχικά την παραδοχή ότι η αναλογία πυρήνα προς κέλυφος είναι σταθερή και υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.5:

$$\frac{\text{πυρήνας}}{\text{κέλυφος}} = \frac{m_{DGEB} + m_{BGE}}{m_U + m_F} \quad (3.5)$$

Όπου:

m_{DGEB} : η μάζα της ρητίνης.

m_{BGE} : η μάζα του διαλύτη της ρητίνης.

m_U : η μάζα της ουρίας.

m_F : η μάζα της φορμαλδεΐδης.

Αρχικά με βάση την αναλογία πυρήνα κελύφους και την συνολική μάζα των καψουλών που αναλύθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση προσδιορίζεται ξεχωριστά η μάζα της ρητίνης και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) που αποτελούν τις μικροκάψουλες. Έπειτα γίνεται ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών για την κάθε περιοχή ξεχωριστά με βάση τα θερμογράφημα αλλά και τις τιμές που δίνει η θερμοσταθμική ανάλυση για τα παρθένα δείγματα (κέλυφος και πυρήνα) και τις κάψουλες. Ακολούθως, προσδιορίζεται η μάζα της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) που χάθηκε για τις περιοχές II και IV. Μετά, γίνεται προσδιορισμός του συνολικού υπολείμματος αλλά και του υπολείμματος της ρητίνης και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) ξεχωριστά με βάση τα παρθένα δείγματα. Στην συνέχεια από τη Εξίσωση 3.6 υπολογίζεται η μάζα της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) στη περιοχή III .

$$m_{PUFIII} = m_{PUF} - m_{lossII} - m_{lossIV} - m_{PUFresidue} \quad (3.6)$$

Όπου:

m_{PUFIII} : η ολική μάζα της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) στην περιοχή III.

m_{PUF} : η ολική μάζα της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης).

m_{lossII} : η ολική απώλεια μάζας στην περιοχή II.

m_{lossIV} : η ολική απώλεια μάζας στην περιοχή IV.

$m_{PUFresidue}$: το υπόλειμμα της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) το οποίο λαμβάνεται από το θερμογράφημα TG της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης).

Τέλος, από την Εξίσωση 3.7 προσδιορίζεται η απόδοση εγκλεισμού (encapsulation efficiency) με βάση το TGA.

$$EE - TGA = \frac{m_{lossII} - m_{PUFIII} - m_{resin\ residue}}{m_{sample}} \quad (3.7)$$

Όπου:

m_{lossII} : η ολική απώλεια μάζας στην περιοχή II.

m_{PUFIII} : η ολική μάζα της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) στην περιοχή III.

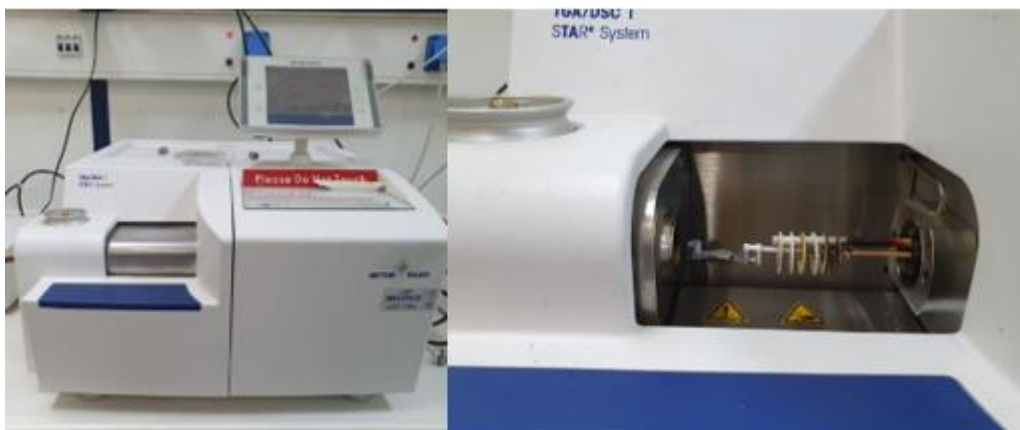
$m_{resin\ residue}$: το υπόλειμμα της ρητίνης το οποίο λαμβάνεται από το θερμογράφημα TG της ρητίνης.

m_{sample} : η μάζα που χρησιμοποιείται στην ανάλυση TGA [40].

Πειραματική διαδικασία

Μικρή ποσότητα δείγματος μικροκαψουλών τοποθετείται εντός των καψιδίων αλούμινας (Al_2O_3) και έπειτα ζυγίζεται. Η μέτρηση καταγράφεται και στη συνέχεια τοποθετούνται μέσα στον θερμοζυγό. Κατά την διάρκεια της μέτρησης γίνεται χρήση αζώτου ως φέρον αέριο για την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας (10 mL/min). Η θέρμανση γίνεται σε εύρος θερμοκρασιών από 30 °C-800 °C, με ρυθμό 10 °C/min, ώστε να μην υπάρχει μεγάλη ποσότητα

υπολείμματος. Για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των μικροκαψουλών πραγματοποιήθηκαν και ισοθερμοκρασιακά πειράματα. Το δείγμα θερμαίνεται από τους 30 °C μέχρι τους 180 °C (με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min) όπου και παραμένει για δύο ώρες. Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το TGA/DSC 1 STAR^e System της Mettler Toledo (Εικόνα 3.18).



Εικόνα 3.18 Όργανο TGA/DSC 1 STAR^e System της Mettler Toledo.

3.5.7. Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS)

Για την μελέτη της ικανότητας αυτο-ϊασης των επικαλύψεων καθώς και για την διατήρηση των ιδιοτήτων επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy). Η επιλογή της μεθόδου αυτής έγινε με βάση 2 κριτήρια. Πρώτον, είναι μια μη καταστροφική μέθοδος και δεύτερον έχει πάρα πολλές δυνατότητες αφού μπορεί να μας δώσει αρκετές πληροφορίες για την επικάλυψη μας.

Η Εμπέδηση (Z) είναι βασικά μια σύνθετη ηλεκτρική αντίσταση. Ηλεκτρική αντίσταση όπως όλοι γνωρίζουμε είναι η αντίσταση στην ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm ορίζεται ως ο λόγος της τάσης E προς την ένταση ρεύματος I (Εξίσωση 3.8).

$$R = \frac{E}{I} \quad (3.8)$$

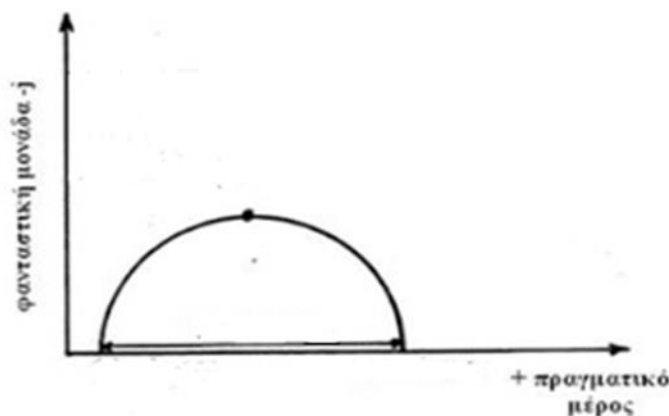
Η πιο πάνω σχέση όμως ισχύει μόνο στην περίπτωση της ιδανικής ηλεκτρικής αντίστασης για την οποία ισχύουν και οι ακόλουθοι κανόνες: α) Ακολουθεί τον νόμο του Ohm σε όλες τις τάσεις και εντάσεις του ρεύματος. β) Η τιμή της είναι ανεξάρτητη της συχνότητας. γ) Σε εναλλασσόμενο ρεύμα το σήμα της τάσης και της έντασης διαμέσου της αντίστασης βρίσκονται σε φάση.

Στον πραγματικό κόσμο όμως τα στοιχεία των ηλεκτρικών κυκλωμάτων παρουσιάζουν μια πιο σύνθετη συμπεριφορά. Αυτά τα ηλεκτρικά στοιχεία εγκαταλείπουν την απλή θεωρία της ηλεκτρικής αντίστασης, και στη θέση της χρησιμοποιείται η εμπέδηση (Impedance) σαν μια πιο γενική παράμετρος. Η εμπέδηση όπως και η ηλεκτρική αντίσταση μετράει την ικανότητα του κυκλώματος να αντιστέκεται στην ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, αλλά σε αντίθεση δεν ακολουθεί τους πιο πάνω απλούς κανόνες.

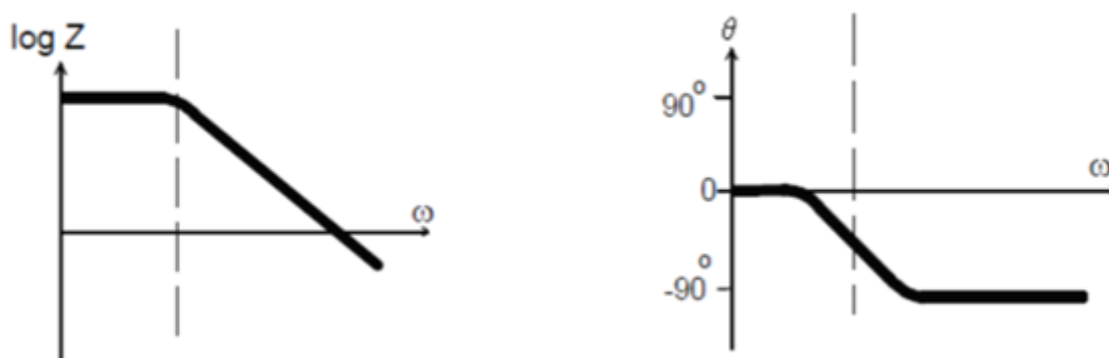
Η Ηλεκτροχημική Εμπέδηση μετράει την ένταση του ρεύματος που διέρχεται από ένα ηλεκτρολυτικό κελί στο οποίο εφαρμόζεται εναλλασσόμενο δυναμικό. Υποθέτοντας ότι εφαρμόζεται μια ημιτονοειδής διέγερση τάσης, η απόκριση που περιμένουμε είναι ένα σήμα εναλλασσόμενης έντασης ρεύματος η οποία μπορεί να αναλυθεί σε ένα σύνολο ημιτονοειδών συναρτήσεων (Fourier) [72].

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, εμπέδηση ορίζεται ο λόγος της τάσης ως προς την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος για μια συγκεκριμένη συχνότητα εναλλασσόμενου ρεύματος. Η εμπέδηση αναπαρίσταται ως μιγαδικός αριθμός. Το πραγματικό μέρος της καρτεσιανής εξίσωσης είναι η ωμική συνιστώσα της αντίστασης ενώ το φανταστικό μέρος αντιστοιχεί στην επαγωγική ή στην χωρητική συνιστώσα της αντίστασης [73].

Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την εμπέδηση, είναι τα διαγράμματα Nyquist και Bode. Για κάθε συχνότητα προκύπτει διαφορετική σύνθετη αντίσταση Z και στα διαγράμματα Nyquist (Σχήμα 3.4) απεικονίζεται το φανταστικό και το πραγματικό μέρος της σε καρτεσιανές συντεταγμένες. Στα διαγράμματα Bode (Σχήμα 3.5) αναπαρίσταται το μέτρο της εμπέδησης ($|Z|$) σε συνάρτηση με την συχνότητα ή η φάση σε συνάρτηση με την συχνότητα.



Σχήμα 3.4 Διάγραμμα Nyquist (φανταστικό και πραγματικό μέρος) [74].

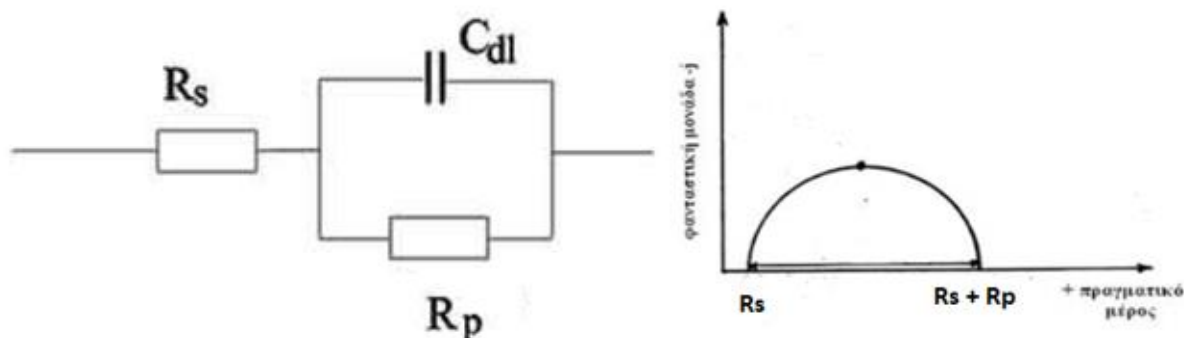


Σχήμα 3.5 Διαγράμματα Bode. Αριστερά: μέτρο εμπέδησης σε συνάρτηση με την συχνότητα. Δεξιά: φάση σε συνάρτηση με την συχνότητα [74].

Τα πιο πάνω διαγράμματα συνήθως ερμηνεύονται με την εφαρμογή μοντέλων από ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα. Τα πιο συχνά στοιχεία αυτών των μοντέλων είναι ηλεκτρικά στοιχεία όπως αντιστάσεις, πυκνωτές και πηνία. Για να είναι χρήσιμα όμως αυτά τα μοντέλα θα πρέπει κάθε ένα από αυτά τα ηλεκτρικά στοιχεία να έχουν κάποια φυσική σημασία στην ηλεκτροχημεία του συστήματος. Για παράδειγμα, πολλά μοντέλα χρησιμοποιούν την αντίσταση για να αναπαραστήσουν την αντίσταση στην κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα διάλυμα. Επομένως, τα ισοδύναμα κυκλώματα και τα διαγράμματα Nyquist μας δίνουν τις ίδιες πληροφορίες.

Αν θεωρήσουμε ότι έχουμε μια διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος, τότε σχηματίζεται το παρακάτω ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα το οποίο

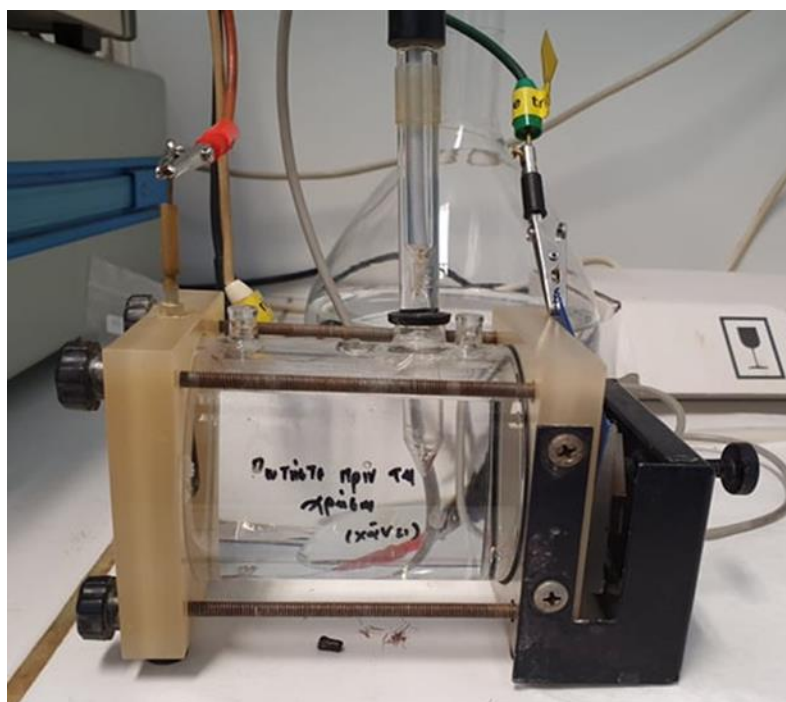
ονομάζεται Randles (Σχήμα 3.6). Η αντίσταση R_s αντιστοιχεί στην αντίσταση του διαλύματος, ο πυκνωτής C_{dl} αντιστοιχεί στην διπλοστοιβάδα που σχηματίζεται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και το διάλυμα που βρίσκεται γύρω του (ηλεκτρολύτης) και η αντίσταση R_p αντιστοιχεί στην αντίσταση πόλωσης [72][74].



Σχήμα 3.6 Ισοδύναμο κύκλωμα Randles μαζί με το αντίστοιχο διάγραμμα Nyquist [72][74].

Πειραματική διαδικασία

Οι μετρήσεις στην Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρολυτικό κελί (Εικόνα 3.19). Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν το μεταλλικό δοκίμιο με την επικάλυψη, σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο καλομέλανα ($Ag|AgCl$) και σαν αντίθετο ηλεκτρόδιο λευκόχρυσος. Επίσης, σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου ($NaCl$) 3.5 w.t % και η επιφάνεια της επικάλυψης που ήταν εκτεθειμένη στον ηλεκτρολύτη είχε εμβαδόν 13.46 cm^2 . Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Solatron 1260 impedance/phase gain analyzer σε συνδυασμό με τον ποτενσιοστάτη PAR 263A. Το εύρος της διαταραχής ήταν $\pm 10 \text{ mV}$ και εφαρμόστηκε έναντι ενός δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε συχνότητες $2 \times 10^4 - 10^{-2} \text{ Hz}$.



Εικόνα 3.19 Ηλεκτρολυτικό κελί.

Κεφάλαιο 4: Συζήτηση Αποτελεσμάτων-Πειράματα επί τόπου πολυμερισμού

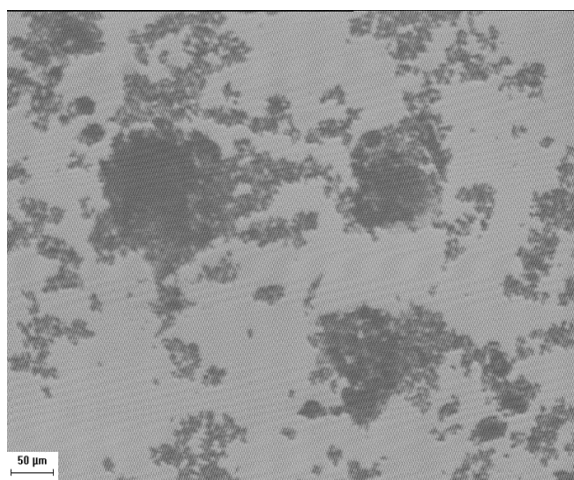
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και ερμηνεύονται όλα τα πειράματα τα οποία έγιναν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά είχε γίνει η προσπάθεια αναπαραγωγής του βέλτιστου πειράματος της προηγούμενης διπλωματικής (MC1). Έπειτα, στα πειράματα MC2, MC2-1 έγινε αλλαγή του λόγου υλικών πυρήνα/υλικών κελύφους από 2:1 σε 3:1 και στο πείραμα MC3 με λόγο πυρήνα/κελύφους 3:1 έγινε αλλαγή της αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή. Στη συνέχεια, στο πείραμα MC4 γίνεται μια προσπάθεια αναπαραγωγής του πειράματος MC1 αλλά χρησιμοποιώντας προπέλα μικρότερης διαμέτρου. Στα πειράματα MC5 και MC6 μελετάται η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης σε σχέση με το πείραμα MC4 και στα πειράματα MC7, MC8 μελετάται η επίδραση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή.

4.1. Αναπαραγωγή βέλτιστου πειράματος

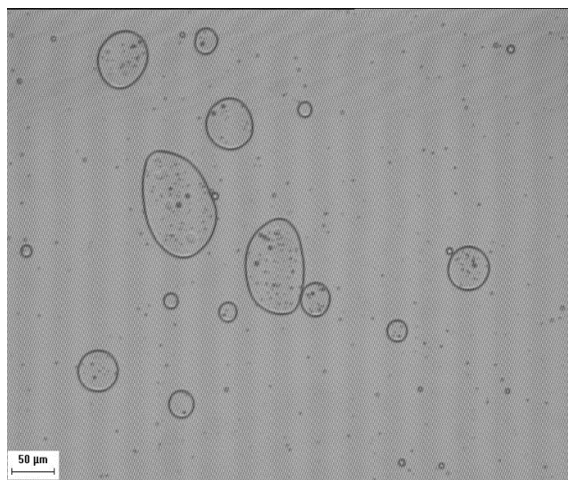
Στην παράγραφο αυτή διερευνώνται τα προβλήματα που προέκυψαν κατά την προσπάθεια αναπαραγωγής του βέλτιστου πειράματος προηγούμενης διπλωματικής εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, στο πείραμα MC1 εφαρμόστηκαν οι ίδιες συνθήκες με το βέλτιστο πείραμα (Πίνακας 3.4), αλλά τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών όπως υποδεικνύεται και παρακάτω ήταν διαφορετικά. Επίσης, γίνεται αναφορά στα παρθένα δείγματα ρητίνης (DGEBA) και πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF) ως δείγματα αναφοράς.

❖ **Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)**

Στις Εικόνες 4.1 και 4.2 φαίνονται τα δείγματα αναφοράς της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF) και της ρητίνης (DGEBA) αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι τα μόρια του PUF δημιουργούν μακροσκελή συσσωματώματα πολυμερούς, ενώ σε αντίθεση τα μόρια της ρητίνης είναι κυκλικά και με την πάροδο του χρόνου έχουν την τάση να συσσωματώνονται [47].

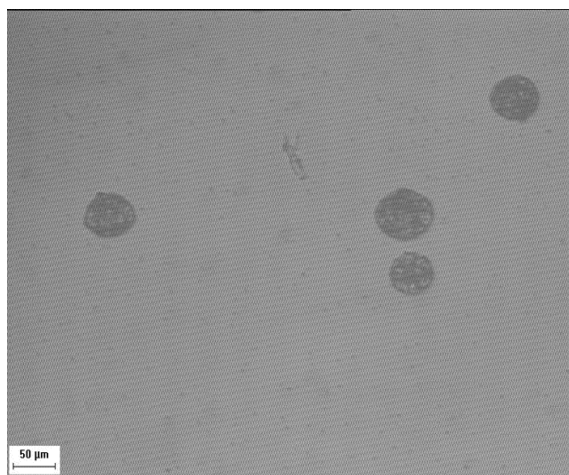


Εικόνα 4.1 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγμα αναφοράς PUF-εστίαση x10.

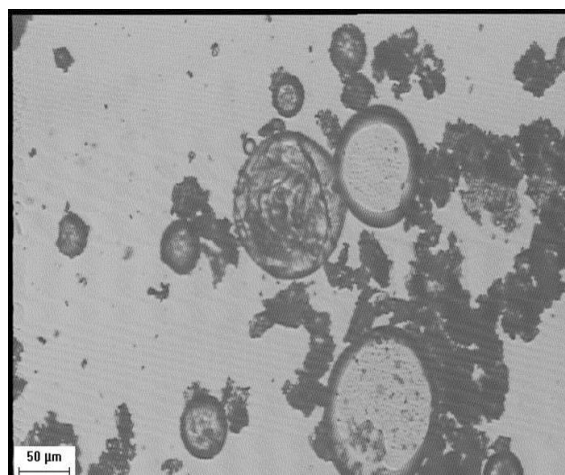


Εικόνα 4.2 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγμα αναφοράς ρητίνης-εστίαση x10.

Στις Εικόνες 4.3 και 4.4 φαίνονται το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα και η επανάληψη του (MC1) αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι στο βέλτιστο προηγούμενο πείραμα, οι κάψουλες φαίνονται πολύ καθαρά μέσα στο γαλάκτωμα, και δεν υπάρχει καθόλου ελεύθερη ρητίνη και ολιγομερή PUF. Επίσης, φαίνεται ότι οι μικροκάψουλες έχουν διάμετρο περίπου 50 μm . Σε αντίθεση, στο πείραμα MC1 ενώ οι συνθήκες του πειράματος ήταν οι ίδιες η εικόνα που πήραμε ήταν πολύ διαφορετική. Αρχικά, παρατηρούνται πολλά συσσωματώματα ολιγομερών PUF, κάτι το οποίο δεν υπήρχε καθόλου στο βέλτιστο προηγούμενο πείραμα. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η διάμετρος κάποιων μικροκαψουλών έχει υπερβεί τα 50 μm .



Εικόνα 4.3 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος-εστίαση x10 [47].

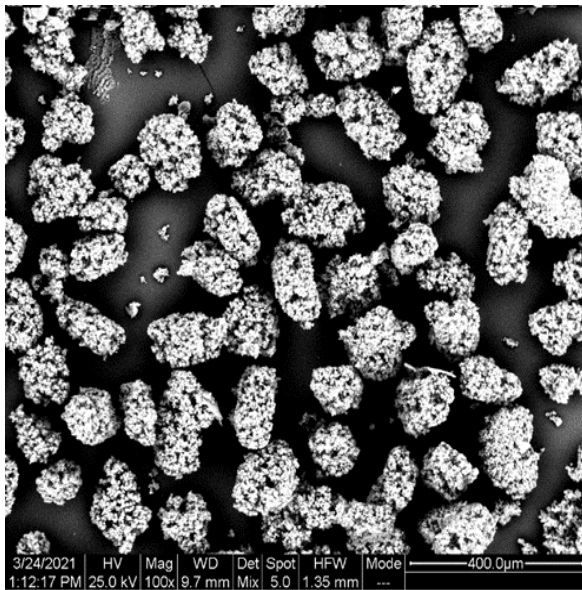


Εικόνα 4.4 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC1-εστίαση x10

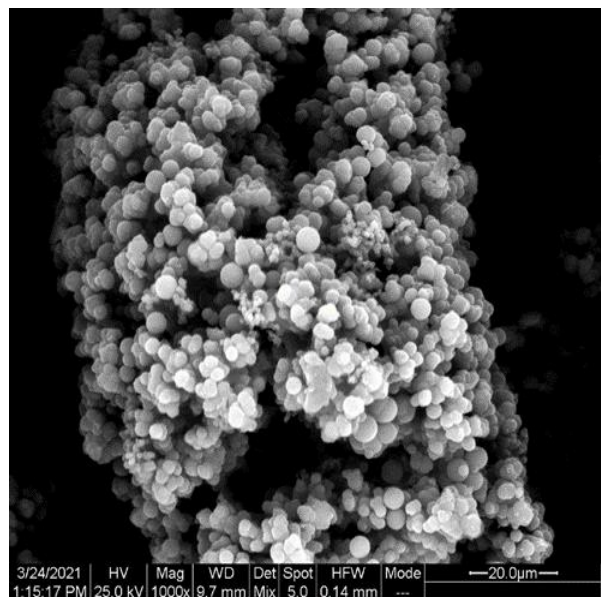
❖ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης χρησιμοποιείται για την περαιτέρω μελέτη της μορφολογίας των καψουλών αλλά και του μεγέθους τους. Στις Εικόνες 4.5 και 4.6, είναι φαίνεται το παρθένο PUF, όπου παρατηρούνται τα συσσωματώματα των ολιγομερών PUF. Στις Εικόνες 4.7 και 4.8 φαίνονται οι μικροκάψουλες του βέλτιστου πειράματος. Όπως διαπιστώνεται, οι μικροκάψουλες φαίνονται πολύ καθαρά, και έχουν διάμετρο κάτω από 50 μm και πιο αναλυτικά κοντά στα 30 μm. Επίσης, η επιφάνεια τους είναι ελαφρώς τραχειά λόγω της προσκόλλησης ολιγομερών PUF το οποίο ήταν αναμενόμενο με βάση την βιβλιογραφία [6]. Στις Εικόνες 4.9 και 4.10, όπου φαίνονται οι μικροκάψουλες από το πείραμα MC1 όπως και στην περίπτωση του οπτικού μικροσκοπίου, η εικόνα έχει αρκετές διαφορές. Πρώτα από όλα, παρατηρούνται πολλά συσσωματώματα ολιγομερών PUF και λίγες μικροκάψουλες. Η διάμετρος τους φαίνεται να ξεπερνάει κατά πολύ τα 50 μm και επίσης η επιφάνεια τους διαπιστώνεται ότι είναι πιο τραχειά σε σχέση με το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα, επομένως έχουν προσκολληθεί πιο πολλά ολιγομερή PUF. Το γεγονός αυτό μπορεί να είναι λογικό και να οφείλεται στην αύξηση των ελεύθερων ολιγομερών PUF. Άρα, τα αποτελέσματα της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από το οπτικό μικροσκόπιο.

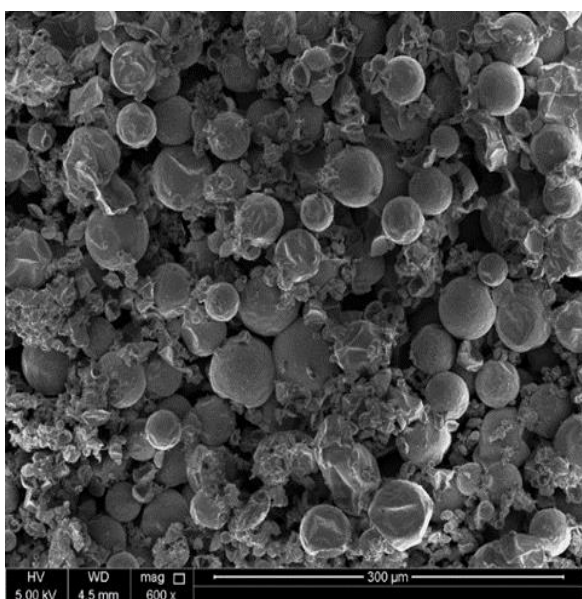
Επίσης, στην Εικόνα 4.11 παρατηρείται ότι κάποιες από τις μικροκάψουλες του πειράματος MC1 είναι σπασμένες και επομένως η ρητίνη έχει βγει προς τα έξω. Αυτό διαπιστώνεται και από την μορφή των καψουλών μετά την διήθηση και την ξήρανση τους. Στο βέλτιστο προηγούμενο πείραμα οι μικροκάψουλες είχαν τη μορφή λευκής πούδρας, ενώ στο πείραμα MC1 υπήρχαν πολλά στερεά συσσωματώματα.



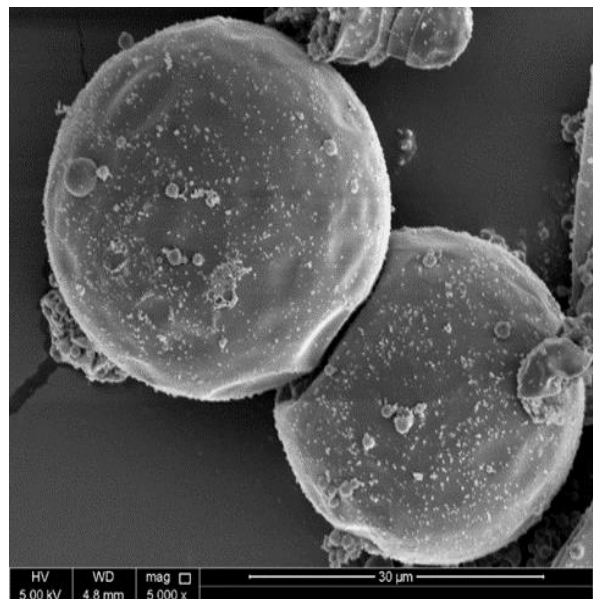
Εικόνα 4.5 Εικόνα SEM του δείγματος αναφοράς PUF-x100.



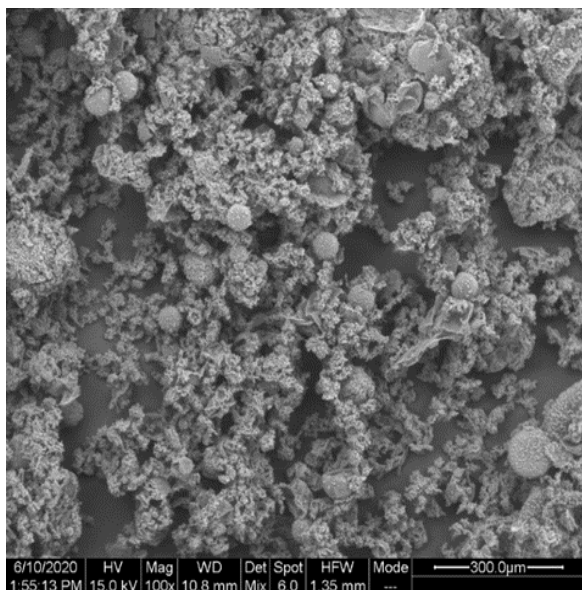
Εικόνα 4.6 Εικόνα SEM του δείγματος αναφοράς PUF-x1000.



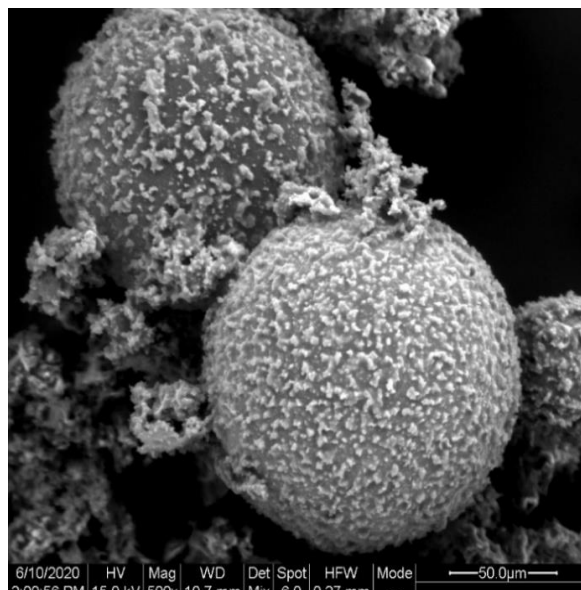
Εικόνα 4.7 Εικόνα SEM βέλτιστο προηγούμενο πείραμα-x600.



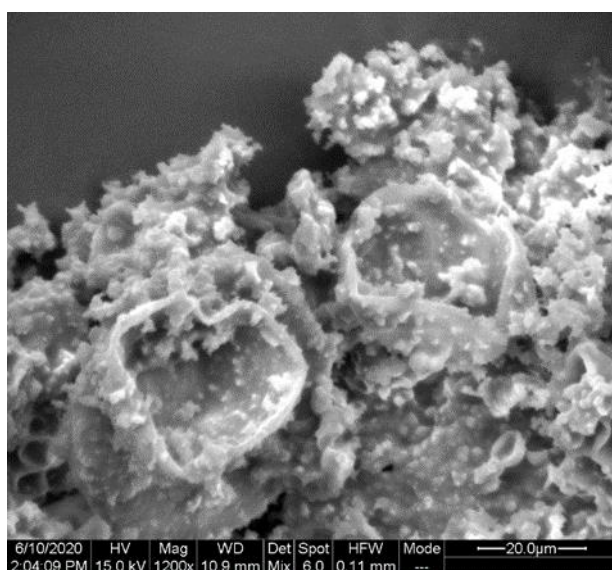
Εικόνα 4.8 Εικόνα SEM βέλτιστο προηγούμενο πείραμα-x5000.



Εικόνα 4.9 Εικόνα SEM πείραμα MC1-x100.



Εικόνα 4.10 Εικόνα SEM πείραμα MC1-x1000.



Εικόνα 4.11 Εικόνα SEM πείραμα MC1 σπασμένες μικροκάψουλες-x1200.

❖ Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser

Στον Πίνακα 4.1 δίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης μεγέθους για το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα και για το MC1, όπου διαπιστώνεται ότι το μέγεθος των σωματιδίων στο MC1 αυξήθηκε σημαντικά. Πιο συγκεκριμένα, η μέση διάμετρος του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος είναι 39.1 μm ενώ του

πειράματος MC1 είναι 49.6 μm . Η αύξηση του μεγέθους στο πείραμα MC1 διαπιστώνεται και από το γεγονός ότι το 90 % των σωματιδίων του MC1 είναι κάτω από 100.3 μm , ενώ το 90 % των σωματιδίων του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος είναι κάτω από 82.5 μm . Το αυξημένο μέγεθος όμως μπορεί να μην οφείλεται μόνο στις μικροκάψουλες, αλλά όπως παρατηρήθηκε και στο οπτικό μικροσκόπιο και στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης υπάρχει πολύ ελεύθερο PUF και ολιγομερή τα οποία συσσωματώνονται αυξάνοντας το μέγεθος που μετρείται.

Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα από την ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων με σκέδαση laser για το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα και για το MC1.

Δείγμα	D[4,3] (μm)	D(v,0.1) (μm)	D(v,0.5) (μm)	D(v,0.9) (μm)	PDI
Βέλτιστο προηγούμενο πείραμα	39.1	0.8	34.6	82.5	2.36
MC1	49.6	0.8	43.3	100.3	2.30

❖ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (Encapsulation Efficiency)**

Η απόδοση εγκλεισμού ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το στάδιο της γαλακτωματοποίησης. Σε αυτό το στάδιο όπως περιγράφεται και παραπάνω γίνεται η διασπορά της ρητίνης στην υδατική φάση και με την βοήθεια του γαλακτωματοποιητή τα μονομερή της ουρίας-φορμαλδεΐδης περιβάλλουν τα σταγονίδια της ρητίνης [47]. Στον Πίνακα 4.2 φαίνεται η απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης (encapsulation efficiency) όπως υπολογίστηκε πειραματικά, αλλά και μέσω της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) όπως περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο (3.5.6). Παρατηρείται ότι η απόδοση εγκλεισμού που μετρήθηκε με την μέθοδο της εκχύλισης παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή στο βέλτιστο προηγούμενο πείραμα (78 %) σε σχέση με την επανάληψη του (62 %). Το γεγονός αυτό μπορεί να είναι αναμενόμενο αφού όπως φάνηκε και από τους προηγούμενους χαρακτηρισμούς στο πείραμα MC1 υπάρχουν πολλά συσσωματώματα PUF και πολύ λίγες μικροκάψουλες. Επομένως, στην ίδια μάζα

υπάρχει περισσότερο PUF παρά καθαρές μικροκάψουλες. Επίσης όπως φαίνεται και στο SEM κάποιες έχουν σπάσει κατά τη διάρκεια της διήθησης και της παραλαβής τους. Η απόδοση εγκλεισμού που υπολογίστηκε μέσω του TGA δεν έχει ιδιαίτερες διαφορές για τα 2 πειράματα (54 % για το βέλτιστο πείραμα και 56 % για το MC1). Τα αποτελέσματα όμως από την ανάλυση αυτή δεν θεωρούνται εντελώς αξιόπιστα λόγω του ότι γίνεται η παραδοχή ότι ο λόγος πυρήνα/κελύφους είναι ίσος με 2:1 για όλο τον όγκο των μικροκαψουλών, κάτι το οποίο δεν ισχύει κυρίως στην περίπτωση του δείγματος MC1 καθώς η ποσότητα των ολιγομερών PUF που υπάρχουν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ανάλυση αυτή.

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα και το MC1.

Δείγμα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)	Απόδοση Εγκλεισμού μέσω TGA (%)
Βέλτιστο προηγούμενο πείραμα	78 %	54 %
MC1	62 %	56 %

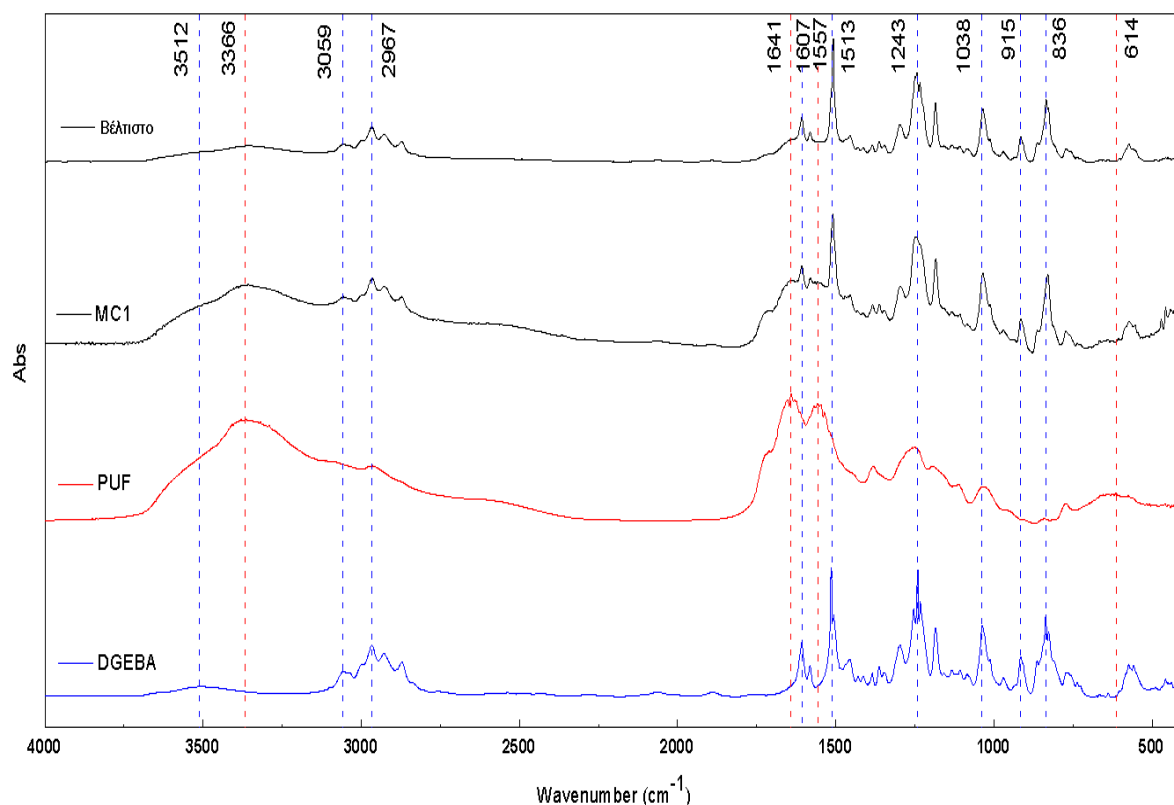
❖ **Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)**

Στο Σχήμα 4.1 φαίνονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier για το πείραμα MC1 συγκριτικά με το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα αλλά και τα δείγματα αναφοράς της ρητίνης (DGEBA) και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) (PUF). Όπως διαπιστώνεται, οι χαρακτηριστικές κορυφές της ρητίνης είναι: στα 3512 cm^{-1} και στα 3059 cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις έκτασης του -OH και του C-H του εποξειδικού δακτυλίου, στα 1607 cm^{-1} και στα 1513 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των C=C και C-C του αρωματικού δακτυλίου. Επίσης, η κορυφή στα 1243 cm^{-1} αποδίδεται στην εκπομπή του δεσμού C-O, και τέλος στα 915 cm^{-1} και στα 836 cm^{-1} αποτυπώνονται οι δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O και C-O-C του εποξειδικού δακτυλίου αντίστοιχα. Οι χαρακτηριστικές κορυφές της

πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF) όπως φαίνονται και από το Σχήμα 4.1 είναι: στην περιοχή των $3707-3050\text{ cm}^{-1}$ και αποδίδεται στις πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αμίνες αλλά και στους δεσμούς νΟ-Η. Επιπλέον, πολύ σημαντική είναι η εκπομπή των πρωτοταγών αμίνων -NH-C=O-NH- και -C=O-NH στα 1641 cm^{-1} και στα 1557 cm^{-1} αντίστοιχα [13][40][47][57][75].

Αρχικά, για την ερμηνεία των διαγραμμάτων για τις μικροκάψουλες πρέπει να αναφερθεί ότι λόγω του ότι η ένταση των κορυφών της ρητίνης (μπλε χρώμα) είναι πολύ μεγαλύτερη από την ένταση των κορυφών του PUF (κόκκινο χρώμα), τις υπερκαλύπτουν με συνέπεια οι χαρακτηριστικές κορυφές του PUF να μην είναι διακριτές. Για αυτό το λόγο, η μόνη κορυφή που δίνει πληροφορίες για το κέλυφος των μικροκαψουλών είναι αυτή στα 3366 cm^{-1} . Όπως προαναφέρθηκε, η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες. Όταν η ένταση της κορυφής αυτής είναι υψηλή σημαίνει ότι το δείγμα έχει πολλά ολιγομερή PUF αφού αποτελούνται κυρίως από πρωτοταγείς αμίνες. Τα ολιγομερή αυτά δεν έχουν αντιδράσει επαρκώς ώστε να δημιουργηθεί το διασταυρωμένο πλέγμα του κελύφους των μικροκαψουλών το οποίο αποτελείται από τριτοταγείς αμίνες. Επομένως η υψηλή τιμή της κορυφής κοντά στα 3366 cm^{-1} υποδεικνύει ότι τα ολιγομερή PUF είναι σε περίσσεια από τις μικροκάψουλες. Σε αντίθεση, η χαμηλή τιμή της κορυφής αυτής υποδεικνύει ότι τα μονομερή του PUF έχουν αντιδράσει επαρκώς ώστε να έχει δημιουργηθεί ένα διακλαδωμένο κέλυφος μικροκαψουλών [47].

Στο Σχήμα 4.1, παρατηρείται ότι η δομή των μικροκαψουλών στο βέλτιστο πείραμα και στην επανάληψη του παρουσιάζουν πολλές διαφορές. Πρώτα από όλα, στο πείραμα MC1 παρατηρείται μεγαλύτερη ποσότητα ολιγομερών PUF αφού η κορυφή στα 3366 cm^{-1} , έχει πολύ μεγάλη ένταση σε σχέση με την αντίστοιχη στο βέλτιστο προηγούμενο πείραμα. Επίσης, το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τις κορυφές στα 1641 και 1557 cm^{-1} , οι οποίες αντιστοιχούν σε πρωτοταγείς αμίνες. Στο βέλτιστο προηγούμενο πείραμα οι κορυφές αυτές υπερκαλύπτονται από αυτές της ρητίνης, ενώ στο πείραμα MC1 φαίνονται πολύ πιο ξεκάθαρα. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου και από του SEM.



Σχήμα 4.1 Γράφημα FTIR για τα δείγματα αναφοράς, το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα, και το MC1.

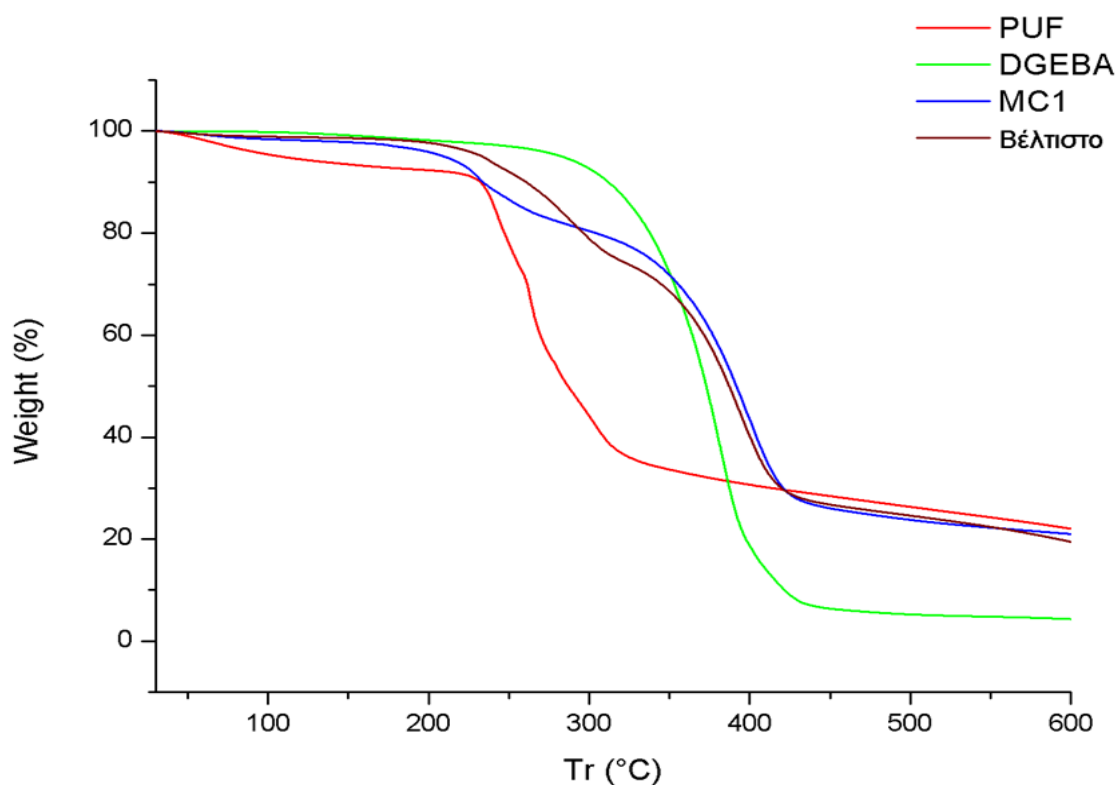
❖ Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)

Τα θερμογραφήματα του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος και του MC1 παρουσιάζονται συγκριτικά με τα δείγματα αναφοράς της ρητίνης (DGEBA) και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) (PUF) παρακάτω (Σχήμα 4.2). Παρατηρείται ότι τα δείγματα αναφοράς της ρητίνης που αποτελεί το υλικό του πυρήνα αλλά και του PUF που αποτελεί το κέλυφος των μικροκαψουλών παρουσιάζουν αποικοδόμηση ενός σταδίου. Σε αντίθεση, τα δύο δείγματα των μικροκαψουλών παρουσιάζουν αποικοδόμηση δύο σταδίων λόγω της πολυπλοκότητας της δομής τους.

Σύμφωνα με τις θερμοκρασίες αποικοδόμησης των δειγμάτων αναφοράς (Πίνακας 4.3) και του Σχήματος 4.2, παρατηρείται ότι το PUF παρουσιάζει μέγιστη απώλεια βάρους στους 262.8 °C. Η μικρή απώλεια μάζας, στην αρχή του διαγράμματος αποδίδεται μέχρι τους 110 °C στην απομάκρυνση παγιδευμένου

νερού και στην ποσότητα της ελεύθερης φορμαλδεΐδης που δεν αντέδρασε ενώ μετά τους 110 °C μάλλον οφείλεται σε ολιγομερή PUF [9][75]. Η ρητίνη που επίσης παρουσιάζει ένα στάδιο αποικοδόμησης, έχει μέγιστη απώλεια μάζας στους 381.8 °C. Επιπλέον, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η ρητίνη εμφανίζει μικρή ποσότητα υπολείμματος στους 600 °C (4.3 %) σε σχέση με το κέλυφος PUF που εμφανίζει υπόλειμμα 22 %. Στην συνέχεια, στα δείγματα των μικροκαψουλών εμφανίζονται δύο στάδια αποικοδόμησης. Το πρώτο στάδιο αποδίδεται στην αποικοδόμηση του PUF, είτε ανήκει στο κέλυφος των μικροκαψουλών, είτε αποτελεί ολιγομερή PUF. Το δεύτερο στάδιο αποδίδεται στην θερμική αποικοδόμηση της ρητίνης, η οποία διαχέεται έξω από τις μικροκάψουλες μόλις σπάσει το κέλυφος [9][47][75]. Στο βέλτιστο προηγούμενο πείραμα φαίνεται ότι η θερμοκρασία αποικοδόμησης T_d (291.2 °C) είναι μεγαλύτερη από αυτή του παρθένου PUF (262.8 °C), υποδεικνύοντας ότι οι μικροκάψουλες έχουν ικανοποιητική θερμική σταθερότητα και ότι έχει δημιουργηθεί διασταυρωμένο πολυμερές κελύφους με μεγάλο μοριακό βάρος. Στο δεύτερο στάδιο αποικοδόμησης του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος επίσης εμφανίζεται μια αύξηση στη θερμοκρασία (395.2 °C) σε σχέση με το παρθένο δείγμα ρητίνης (381.8 °C). Αυτό συμβαίνει λόγω της προστασίας του υλικού του πυρήνα από το κέλυφος. Η θερμοκρασία του δευτέρου σταδίου στο πείραμα MC1 ($T_d = 398.5$ °C) δεν έχει μεγάλη διαφορά από το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα ($T_d = 395.2$ °C). Η μικρή αυτή διαφορά μπορεί να οφείλεται στην πιο τραχεία επιφάνεια του κελύφους των μικροκαψουλών στο πείραμα MC1 όπως φαίνεται από τις εικόνες του SEM. Η κύρια διαφορά τους εμφανίζεται στην θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης $T_{d5\%}$ και στην θερμοκρασία αποικοδόμησης κελύφους, όπου στο πείραμα MC1 είναι αρκετά μειωμένες ($T_{d5\%} = 209.9$ °C και $T_d = 229.8$ °C) σε σχέση με το βέλτιστο προηγούμενο πείραμα ($T_{d5\%} = 233.3$ °C και $T_d = 291.2$ °C). Η μείωση των θερμοκρασιών αυτών οφείλεται στην παρουσία ολιγομερών PUF στο πείραμα MC1 (όπως φάνηκε και στις προηγούμενες τεχνικές χαρακτηρισμού) τα οποία αποικοδομούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το PUF του κελύφους λόγω του ότι δεν είναι επαρκώς διακλαδωμένα και υποδεικνύει ότι οι μικροκάψουλες του πειράματος MC1 είναι λιγότερο θερμικά σταθερές από αυτές του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος [47][57]. Επίσης, η θερμοκρασία αποικοδόμησης του

κελύφους στο πρώτο στάδιο του πειράματος MC1 ($T_d = 229.8 \text{ }^\circ\text{C}$) είναι αρκετά χαμηλότερη από την θερμοκρασία αποικοδόμησης του παρθένου PUF ($T_d = 262.8 \text{ }^\circ\text{C}$). Όπως και αναφέρθηκε και παραπάνω η μείωση αυτή αποδίδεται στην παρουσία των oligομερών PUF



Σχήμα 4.2 Θερμογράφημα των δειγμάτων αναφοράς, του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος και του MC1.

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης βέλτιστου προηγούμενου πειράματος, MC1 και δειγμάτων αναφοράς.

Δείγμα	$T_{d5\%}$ ($^\circ\text{C}$)	T_d ($^\circ\text{C}$) (Κέλυφος)	T_d ($^\circ\text{C}$) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 600 $^\circ\text{C}$ (%)
PUF	107.6	262.8	-	22
DGEBA	283.2	-	381.8	4.3
MC1	209.9	229.8	398.5	21
Βέλτιστο	233.3	291.2	395.2	19.5

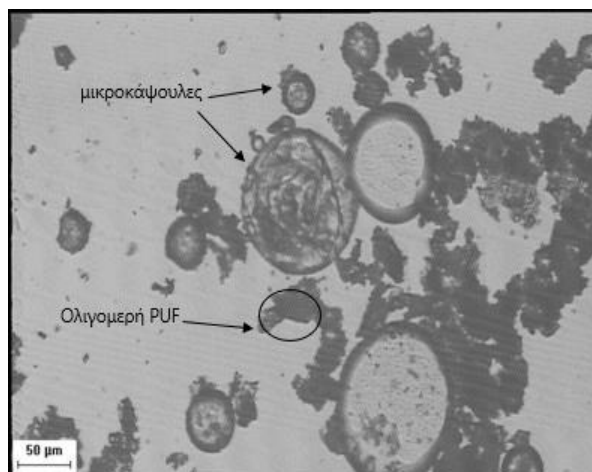
4.2. Επίδραση του λόγου των υλικών πυρήνα/κελύφους

Το κύριο πρόβλημα στην επανάληψη του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος όπως φάνηκε πιο πάνω ήταν η μορφή των καψουλών μετά την διήθηση και την παραλαβή τους. Τα πολλά ολιγομερή PUF οδήγησαν στην δημιουργία στερεών συσσωματωμάτων στο πείραμα MC1 κάνοντας αδύνατη την παραλαβή των μικροκαψουλών σε μορφή λευκής πούδρας ώστε να γίνει η ενσωμάτωση τους σε επικαλύψεις αυτο-ϊασης. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος των πολλών ολιγομερών PUF στο δείγμα MC1, στο επόμενο πείραμα (MC2) έγινε αύξηση του λόγου των υλικών πυρήνα κελύφους από 2:1 σε 3:1. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ποσότητα της ρητίνης στο γαλάκτωμα ώστε να μειωθεί η ποσότητα των ελευθέρων ολιγομερών PUF. Τα μόρια της ρητίνης στη ουσία, δρουν σαν ενεργά κέντρα πάνω στα οποία κάθονται τα μονομερή της πολυ(ουρίας-φορμαλδεϋδης) και πραγματοποιείται η αντίδραση πολυμερισμού του κελύφους με την βοήθεια του γαλακτωματοποιητή [47]. Όπως αποδεικνύεται παρακάτω το πείραμα MC2 ήταν επιτυχημένο. Οι μικροκάψουλες του πειράματος αυτού είχαν την μορφή λευκής πούδρας, η διήθηση και η παραλαβή τους έγινε πολύ εύκολα, και επομένως μπορούσαν να ενσωματωθούν εύκολα σε επικάλυψη. Για αυτό τον λόγο έγινε μια προσπάθεια αναπαραγωγής του πειράματος MC2 στο πείραμα MC2_1 χρησιμοποιώντας ακριβώς τις ίδιες συνθήκες παραγωγής μικροκαψουλών. Σε αυτό το κεφάλαιο, γίνεται σύγκριση του πειράματος MC1 με το πείραμα MC2. Τέλος γίνεται σύγκριση του πειράματος MC2 με το πείραμα MC2_1.

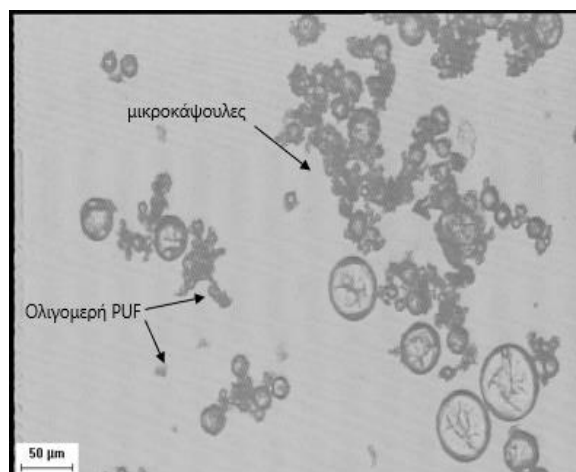
❖ **Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)**

Οι παρακάτω εικόνες από το οπτικό μικροσκόπιο, δίνουν μια πρώτη εκτίμηση για την ποιότητα των μικροκαψουλών που παρήχθησαν στα πλαίσια του πειράματος MC2 (Εικόνες 4.12, 4.13 και 4.14). Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο στο πείραμα MC1 παρατηρείται ότι υπάρχουν πολλά συσσωματώματα ολιγομερών PUF και πολύ λίγες μικροκάψουλες. Αντίθετα, στο πείραμα MC2 η αύξηση της ποσότητας της ρητίνης φαίνεται να είχε θετικά αποτελέσματα, αφού μειώθηκαν αρκετά τα συσσωματώματα ολιγομερών PUF

και εμφανίζονται αρκετές μικροκάψουλες. Οι μικροκάψουλες του πειράματος MC2 παρουσιάζουν ποικιλία μεγεθών σύμφωνα με τις Εικόνες 4.13 και 4.14 από το οπτικό μικροσκόπιο. Οι περισσότερες φαίνεται να έχουν πολύ μικρή διάμετρο, ενώ υπάρχουν και κάποιες με διάμετρο κοντά στα 50 μm και κάποιες αρκετά μεγαλύτερες.



Εικόνα 4.12 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC1-εστίαση x10



Εικόνα 4.13 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC2-εστίαση x10



Εικόνα 4.14 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC2-εστίαση x10.

❖ **Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser**

Σύμφωνα με τον Yuan et al. [75] περιμένουμε ότι η αύξηση του λόγου πυρήνα κελύφους θα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των μικροκαψουλών. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι όσο περισσότερη ρητίνη προστίθεται στο γαλάκτωμα, η ικανότητα της μηχανικής ανάδευσης να μοιράσει την ποσότητα αυτή σε μικρότερου μεγέθους μικκύλια περιορίζεται [47]. Η τάση αυτή δεν επιβεβαιώνεται στα πειράματα MC1 και MC2 (Πίνακας 4.4). Όπως φαίνεται, η μέση διάμετρος των πειραμάτων MC1 και MC2 είναι πολύ κοντά (49.6 και 50.3 μm αντίστοιχα). Στο πείραμα MC1 όμως παρατηρήθηκαν πολλά συσσωματώματα ολιγομερών PUF, τα οποία σίγουρα επηρεάζουν την μέση όγκου διάμετρο. Επιπλέον, ο δείκτης πολυδιασποράς PDI στο πείραμα MC2 είναι μεγαλύτερος από αυτό του πειράματος MC1 (3.2 και 2.3). Αυτό, επιβεβαιώνει την παρατήρηση που έγινε στο οπτικό μικροσκόπιο, δηλαδή ότι οι μικροκάψουλες παρουσιάζουν ποικιλία μεγεθών.

Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα από την ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα MC1 και MC2.

Δείγμα	D[4,3] (μm)	D(v,0.1) (μm)	D(v,0.5) (μm)	D(v,0.9) (μm)	PDI
MC1	49.6	0.8	43.3	100.3	2.30
MC2	50.3	0.8	35.6	116.0	3.24

❖ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (Encapsulation Efficiency)**

Η απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης στο πείραμα MC2 όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.5 εμφανίζει πολύ υψηλότερη τιμή (90 %) σε σχέση με το από πείραμα MC1 (62 %). Το γεγονός αυτό είναι σε συμφωνία με τους Ollier et al. [13] οι οποίοι παρατήρησαν ότι με αύξηση του λόγου υλικών πυρήνα κελύφους από 1.9 σε 3.6 η απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης αυξάνεται από 73 % σε 80.9 %. Η αύξηση αυτή μπορεί να είναι λογική διότι όπως αποδεικνύεται και στο οπτικό μικροσκόπιο στο πείραμα MC2 εμφανίζεται μεγαλύτερη ποσότητα μικροκαψουλών από το πείραμα MC1 και επίσης η αύξηση του λόγου υλικών

πυρήνα/κελύφους έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μεγαλύτερων μικκυλίων και επομένως μεγαλύτερων μικροκαψουλών υψηλότερης απόδοσης εγκλεισμού [42]. Όμως, κατά την διάρκεια του υπολογισμού της απόδοσης εγκλεισμού με την μέθοδο της εκχύλισης παρατηρείται ότι το διήθημα δεν είναι διαυγές. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω του ότι υπάρχουν αρκετά μικρά σωματίδια (ολιγομερή και μικροκάψουλες) τα οποία καθώς γίνεται η διήθηση περνάνε στο διήθημα, επομένως το ποσοστό της απόδοσης εγκλεισμού είναι υπερεκτιμημένο στην περίπτωση του πειράματος MC2. Η αύξηση της απόδοσης εγκλεισμού με αύξηση του λόγου υλικών πυρήνα/κελύφους εμφανίζεται και στα ποσοστά που υπολογίστηκαν μέσω της θερμοσταθμικής ανάλυσης (MC2 = 65 %, MC1 = 56 %).

Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC1 και MC2.

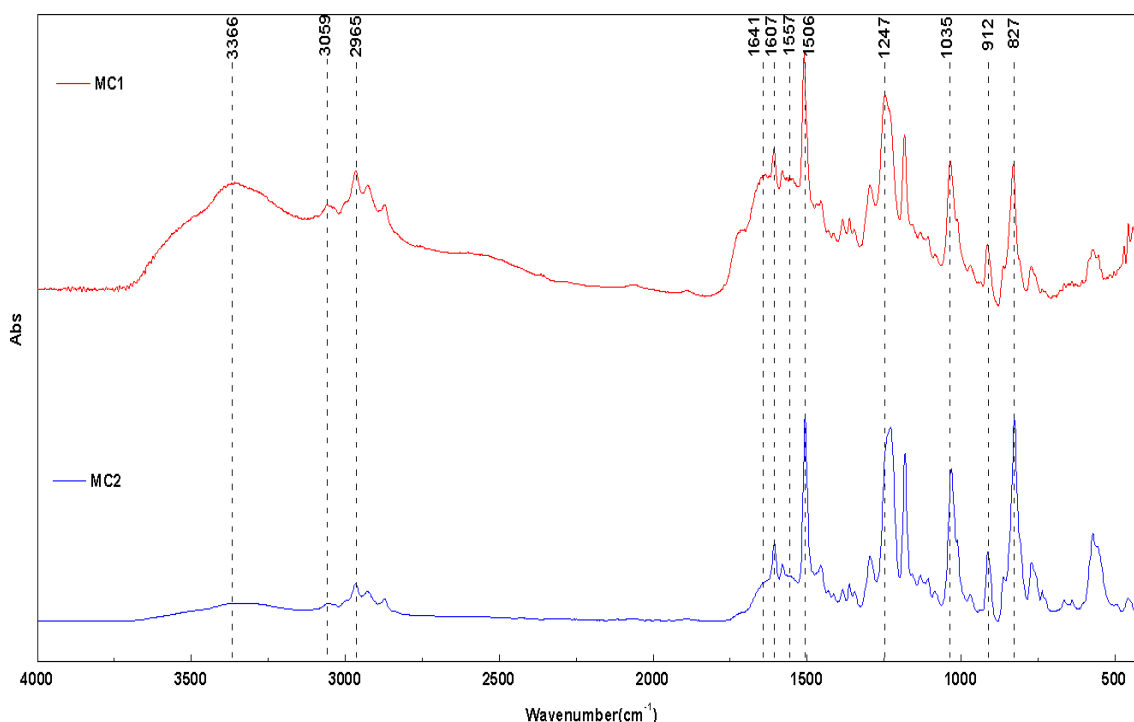
Δείγμα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)	Απόδοση Εγκλεισμού μέσω TGA (%)
MC1	62%	56%
MC2	90%*	65%

*υπερεκτιμημένη λόγω πειραματικού σφάλματος.

❖ **Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)**

Η χημική δομή των μικροκαψουλών του πειράματος MC2 παρουσιάζεται βελτιωμένη σε σχέση με το πείραμα MC1 (Σχήμα 4.3). Αρχικά γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχουν οι κορυφές και της ρητίνης και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) υποδεικνύοντας ότι έχει γίνει ο εγκλεισμός. Ακόμη, παρατηρείται ότι η κορυφή στα 3366 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, έχει μικρή ένταση στο πείραμα MC2 και μεγάλη στο πείραμα MC1. Επομένως, στο πείραμα MC2 έχει πραγματοποιηθεί επαρκής πολυμερισμός των μονομερών της ουρίας και φορμαλδεΰδης και έχει δημιουργηθεί διασταυρωμένο πλέγμα. Αντίθετα, στο πείραμα MC1, η ύπαρξη πρωτοταγών αμινών δείχνει ότι υπάρχουν πολλά ολιγομερή PUF τα οποία δεν έχουν αντιδράσει. Η ύπαρξη

διασταυρωμένου πλέγματος, αποτελούμενο από τριτοταγείς αμίνες στο πείραμα MC2, αποδεικνύεται και από την μείωση των κορυφών στα 1641 και 1557 cm^{-1} , οι οποίες αντιστοιχούν στις πρωτοταγείς αμίνες. Άρα, η αύξηση του λόγου των υλικών πυρήνα/κελύφους, έχει δείξει θετικά αποτελέσματα.

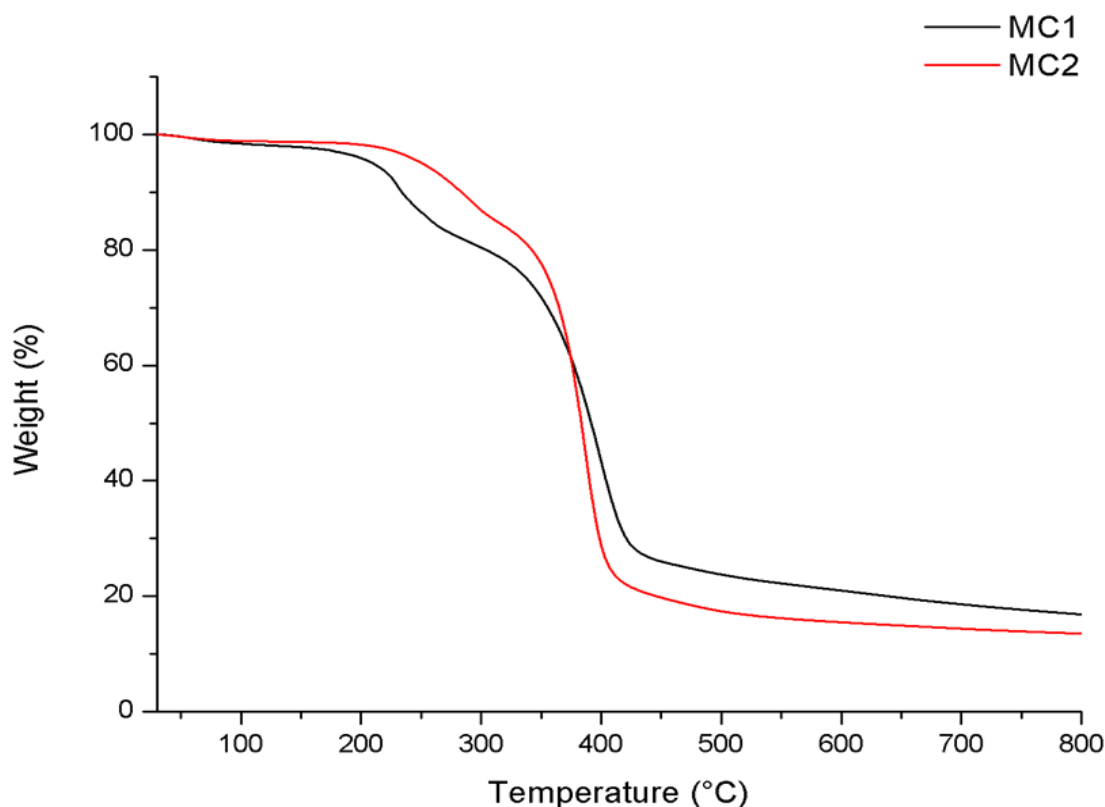


Σχήμα 4.3 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC1 και MC2.

❖ Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.4 και τον Πίνακα 4.6, οι θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων MC1 και MC2 δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την αποικοδόμηση των μικροκαψουλών. Αρχικά, από το θερμογράφημα των δύο δειγμάτων παρατηρείται ότι η αποικοδόμηση του δείγματος MC1 πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την αποικοδόμηση του MC2. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία $T_{d5\%}$ του πειράματος MC2 εμφανίζει την τιμή 250.5 $^{\circ}\text{C}$, ενώ η αντίστοιχη θερμοκρασία του πειράματος MC1 είναι πολύ χαμηλότερη (209.9 $^{\circ}\text{C}$). Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο ότι το πείραμα MC1 περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα ολιγομερών PUF, τα οποία επειδή δεν είναι

διακλαδωμένα επαρκώς, αποικοδομούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι το κέλυφος των μικροκαψουλών [57]. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι και οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης του πρώτου σταδίου έχουν σημαντικές διαφορές. Στο πείραμα MC1 η θερμοκρασία αυτή παίρνει την τιμή 229.8 °C, ενώ παράλληλα στο πείραμα MC2 παίρνει την τιμή 288.52 °C. Αυτό αποδεικνύει ότι οι κάψουλες του πειράματος MC2 είναι θερμικά πιο σταθερές από αυτές του πειράματος MC1 λόγω του υψηλότερου βαθμού διακλαδώσεων. Ακόμη, η θερμοκρασία αποικοδόμησης του πυρήνα στο πείραμα MC1 (398.5 °C) είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του πειράματος MC2 (386.5 °C), επομένως γίνεται αντιληπτό ότι ο πυρήνας προστατεύεται καλύτερα από το κέλυφος στο πείραμα MC1 [57]. Αυτό, ίσως αποδίδεται στο γεγονός ότι τα ολιγομερή PUF στο πείραμα MC1 έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια των μικροκαψουλών, προσφέροντας περαιτέρω προστασία την ρητίνη.



Σχήμα 4.4 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC1 και MC2.

Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC1 και MC2.

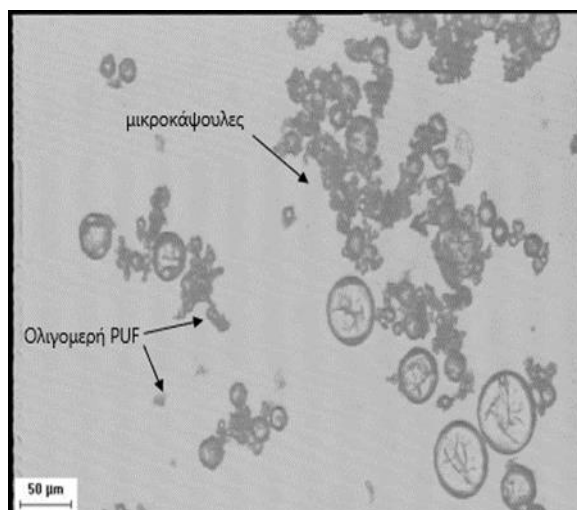
Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 800 °C (%)
MC1	209.9	229.8	398.5	16.9
MC2	251.3	288.5	386.5	13.5

❖ Αναπαραγωγή πειράματος MC2

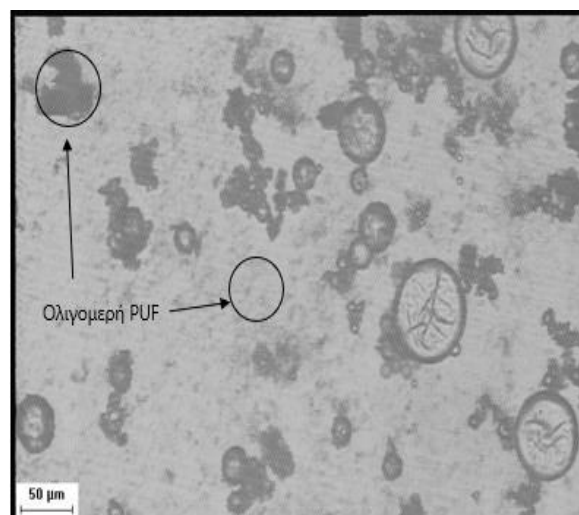
Το πείραμα MC2_1 σε αντίθεση με το MC2 θεωρήθηκε αποτυχημένο. Η παραλαβή των μικροκαψουλών του πειράματος MC2_1 από το διηθητικό χαρτί μετά την ξήρανση τους, ήταν δύσκολη έως αδύνατη. Οι μικροκάψουλες δεν είχαν την μορφή λευκής πούδρας όπως το πείραμα MC2 αλλά αντίθετα υπήρχαν πολλά συσσωματώματα. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε σφάλμα κατά την μέτρηση και ρύθμιση του pH. Όπως ειπώθηκε στο Κεφάλαιο 2 η ρύθμιση του pH είναι πολύ σημαντική αφού το σύστημα είναι ευαίσθητο στην αλλαγή του.

❖ Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)

Οι εικόνες του πειράματος MC2_1 από το οπτικό μικροσκόπιο όπως φαίνεται παρακάτω έδειξαν κάποιες διαφορές σε σχέση με το πείραμα MC2. Στην Εικόνα 4.16, παρατηρείται ότι στο πείραμα MC2_1 υπάρχουν εκτός από τις μικροκάψουλες και αρκετά ολιγομερή PUF, κάτι που στο πείραμα MC2 δεν φαίνεται τόσο έντονα (Εικόνα 4.15). Τα πολλά ολιγομερή, ίσως είναι και ο λόγος που οι μικροκάψουλες κατά την παραλαβή τους είχαν την μορφή συσσωματωμάτων αντί λευκής πούδρας.



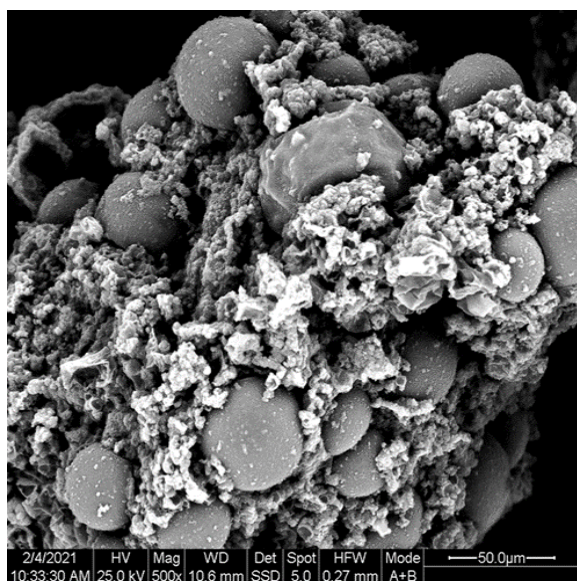
Εικόνα 4.15 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC2-εστίαση x10



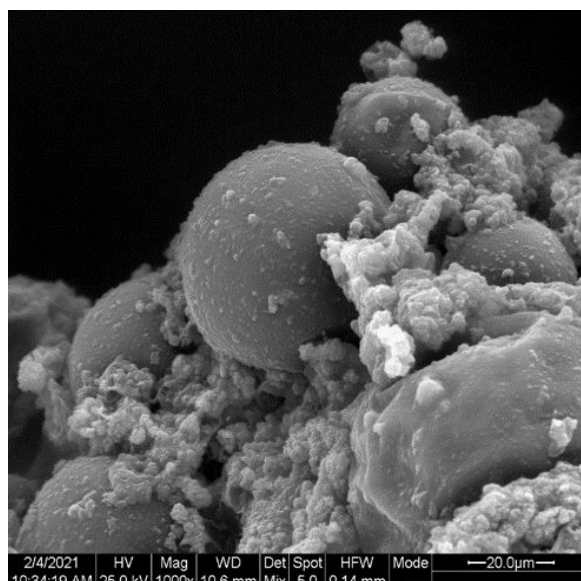
Εικόνα 4.16 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC2_1-εστίαση x10

❖ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

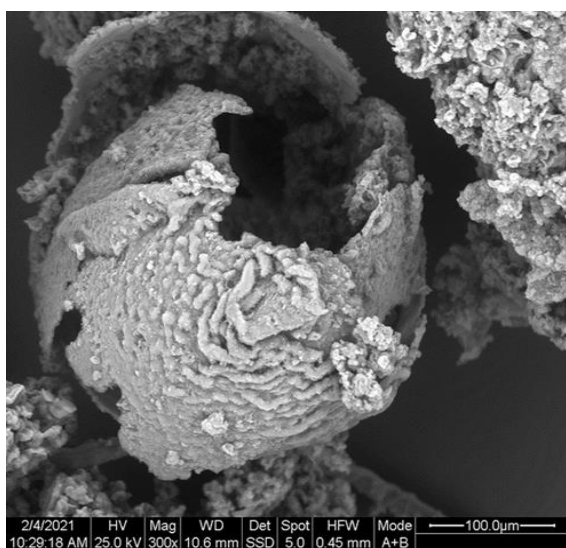
Τα συσσωματώματα που παρατηρήθηκαν μετά την παραλαβή των μικροκαψουλών φαίνονται ξεκάθαρα στις εικόνες που λήφθηκαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Εικόνες 4.17 και 4.18). Γίνεται αντιληπτό, ότι υπάρχουν κάποιες μικροκάψουλες αλλά είναι ενσωματωμένες σε πολυμερικές μάζες από ολιγομερή PUF, επομένως η δυσκολία που αντιμετωπίστηκε στην παραλαβή τους μετά την ξήρανση φαίνεται να είναι λογική. Επιπλέον, φαίνεται ότι οι πιο πολλές μικροκάψουλες έχουν μικρό μέγεθος (περίπου 20 μm) ενώ υπήρχαν και κάποιες σπασμένες (Εικόνα 4.19). Με την βοήθεια του προγράμματος ImageJ υπολογίστηκε το πάχος κελύφους των μικροκαψουλών από την Εικόνα 4.19 και βρέθηκε ίσο με 6 μm περίπου. Τέλος, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι οι μικροκάψουλες που υπάρχουν έχουν τραχιά επιφάνεια (Εικόνα 4.20).



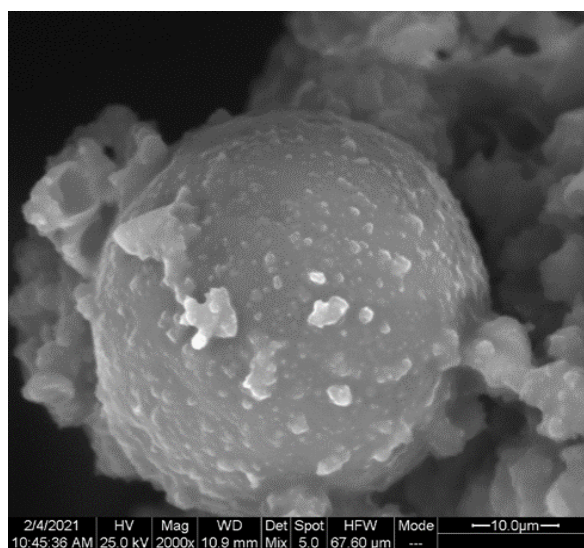
Εικόνα 4.17 Εικόνα SEM-πείραμα MC2_1-
x500.



Εικόνα 4.18 Εικόνα SEM-πείραμα MC2_1-
x1000.



Εικόνα 4.19 Εικόνα SEM-πείραμα MC2_1
σπασμένες μικροκάψουλες-x300.



Εικόνα 4.20 Εικόνα SEM-πείραμα MC2_1-
x2000.

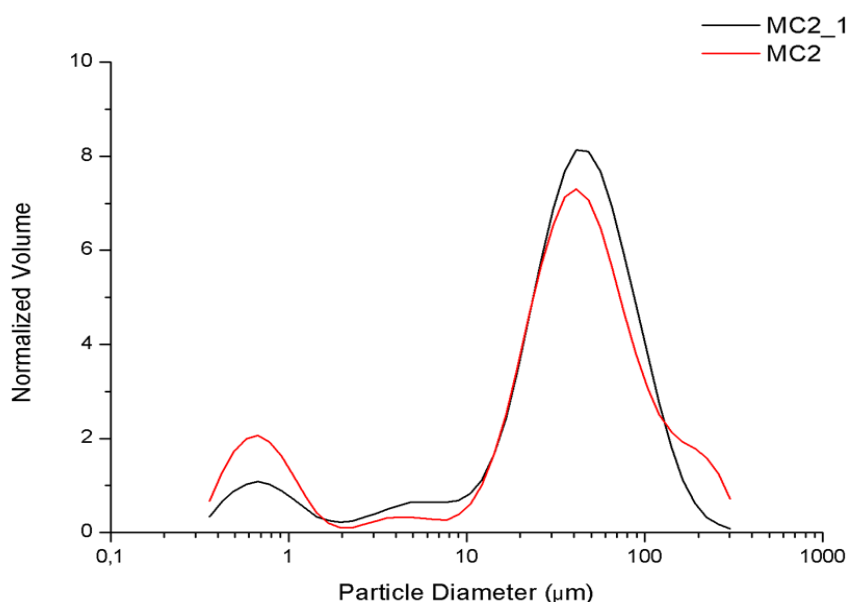
❖ Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser

Η ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων των δύο δειγμάτων έδωσε παρόμοια αποτελέσματα όπως αποδεικνύεται από τον Πίνακα 4.7 και το Σχήμα 4.5. Αρχικά, στο πείραμα MC2_1 παρατηρείται ότι η μέση διάμετρος όγκου έχει μειωθεί ελαφρώς από 50.3 μm στο πείραμα MC2 σε 44.9 μm στο πείραμα MC2_1. Αυτό, φαίνεται και από το γεγονός ότι το 90 % του δείγματος MC2 είναι κάτω

από 116 μm ενώ του δείγματος MC2_1 είναι κάτω από 91 μm . Επιπλέον, από την κατανομή του μεγέθους των δύο πειραμάτων (Σχήμα 4.5) παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο πληθυσμοί σωματιδίων, ένας από 10-250 μm και ένας δεύτερος κάτω από 1 μm . Όπως αναφέρεται βιβλιογραφικά, ο δεύτερος πληθυσμός αντιστοιχεί στα ολιγομερή PUF [76]. Στο πείραμα MC2_1 γίνεται αντιληπτό ότι ο δεύτερος πληθυσμός μειώνεται σε σχέση με το πείραμα MC2 αλλά αυξάνεται λίγο ο πρώτος πληθυσμός. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του PDI στο πείραμα MC2_1, λόγω των ολιγομερών που υπάρχουν στο δείγμα, τα οποία συσσωματώνονται δημιουργώντας μεγαλύτερα σωματίδια.

Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα από την ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα MC2 και MC2_1.

Πείραμα	D[4,3] (μm)	D[3,2] (μm)	D(v,0.1) (μm)	D(v,0.5) (μm)	D(v,0.9) (μm)	PDI
MC2	50.3	3.9	0.8	35.6	116.0	3.24
MC2_1	44.9	6.2	4.2	37.1	91.0	2.34



Σχήμα 4.5 Κατανομή μεγέθους μικροκαψουλών των πειραμάτων MC2 και MC2_1.

❖ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (Encapsulation Efficiency)**

Η απόδοση εγκλεισμού της ρητίνης όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 4.8 αυξάνεται στο πείραμα MC2_1. Το ποσοστό που υπολογίστηκε για το πείραμα MC2 είναι 90 % ενώ αντίστοιχα για το πείραμα MC2_1 είναι 98 %. Η απόδοση εγκλεισμού, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι υπερεκτιμημένη λόγω του ότι το διήθημα δεν ήταν διαυγές και επομένως υπάρχουν κάποια σωματίδια PUF. Ακόμη, η απόδοση μέσω του TGA παίρνει την τιμή 65 % για το πείραμα MC2 και 73 % για το MC2_1. Το ποσοστό του πειράματος MC2_1 δεν θεωρείται αντιπροσωπευτικό, λόγω της μεγάλης ποσότητας ολιγομερών PUF που παρατηρήθηκε.

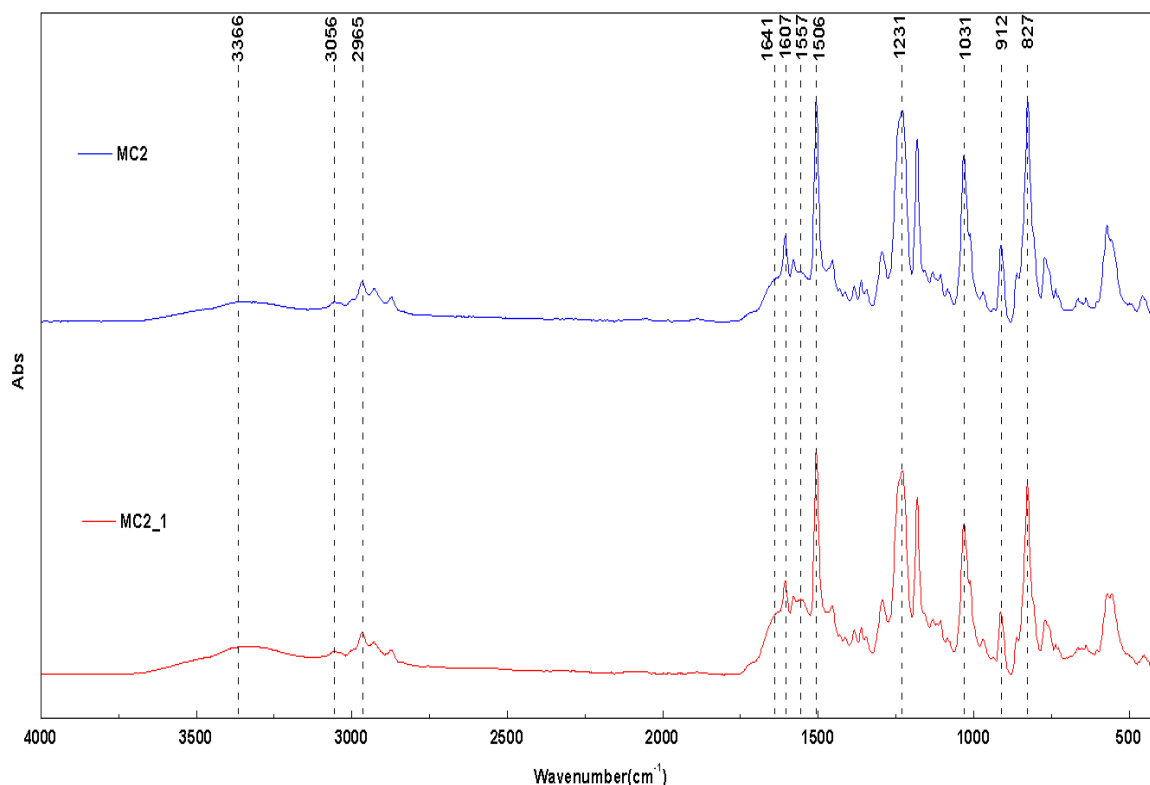
Πίνακας 4.8 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC2 και MC2_1.

Δείγμα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)	Απόδοση Εγκλεισμού μέσω TGA (%)
MC2	90%*	65%
MC2_1	98%*	73%

*υπερεκτιμημένη λόγω πειραματικού σφάλματος.

❖ **Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)**

Με βάση το οπτικό μικροσκόπιο, την ανάλυση μεγέθους σωματιδίων και την απόδοση εγκλεισμού, φαίνεται ότι τα δύο πειράματα δεν έχουν σημαντικές διαφορές. Έτσι και στη φασματοσκοπία υπερύθρου παρατηρείται ότι οι διάφορες στη χημική δομή τους δεν είναι τόσο έντονες. Αρχικά γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 4.6 ότι ο εγκλεισμός είναι αφού παρατηρούνται ξεκάθαρα και οι κορυφές της ρητίνης και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης). Επιπλέον, η μόνη διαφορά που μπορεί να παρατηρηθεί είναι ότι στο πείραμα MC2_1 οι κορυφές στα 3366 cm^{-1} , στα 1641 cm^{-1} και στα 1557 cm^{-1} οι οποίες υποδεικνύουν την ύπαρξη ολιγομερών PUF έχουν λίγο μεγαλύτερη ένταση από τις αντίστοιχες στο πείραμα MC2.

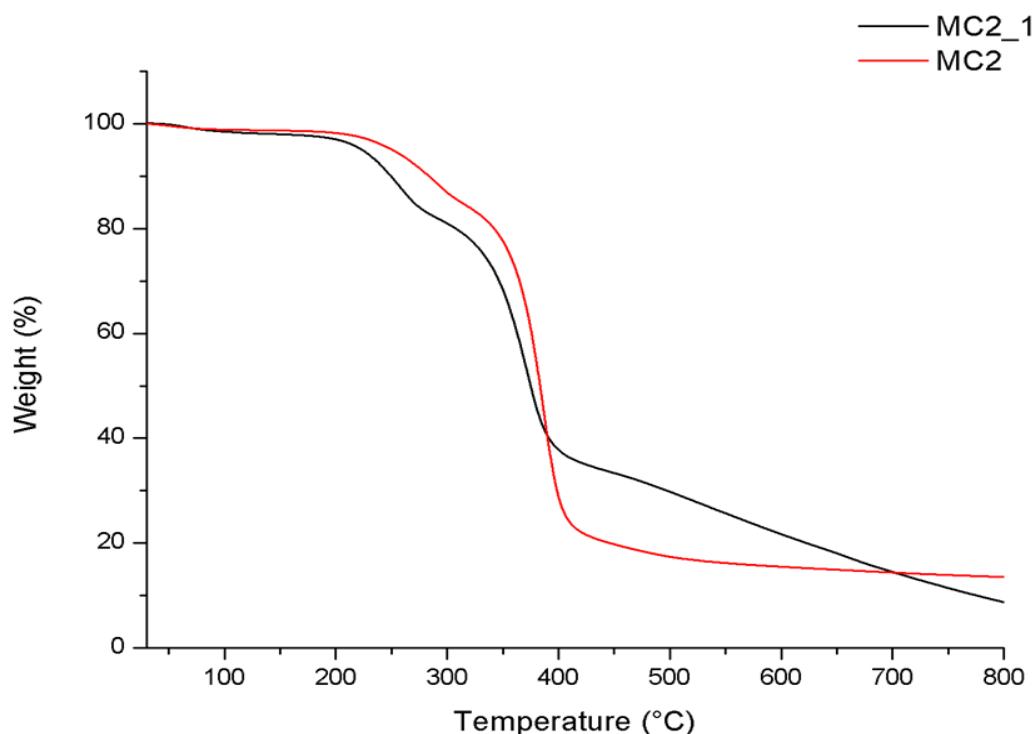


Σχήμα 4.6 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC2 και MC2_1.

❖ Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)

Σε αντίθεση με το FTIR, στο TGA εμφανίζονται ξεκάθαρα οι διαφορές ανάμεσα στα δύο δείγματα. Από το Σχήμα 4.7 και τον Πίνακα 4.9 προκύπτει ότι η αποικοδόμηση του δείγματος MC2_1 ξεκινάει σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την αποικοδόμηση του MC2. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία αποικοδόμησης $T_{d5\%}$ στο πείραμα MC2_1 παίρνει την τιμή 223.3 °C ενώ στο πείραμα MC2 έχει τιμή 250.5 °C. Η μείωση αυτή αποδίδεται στην μεγάλη ποσότητα ολιγομερών PUF στο πείραμα MC2_1, τα οποία αποικοδομούνται σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες από ότι το διασταυρωμένο κέλυφος των μικροκαψουλών [47][57]. Επιπλέον, γίνεται αντιληπτό ότι και οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης του κελύφους και του πυρήνα είναι πιο χαμηλές στο πείραμα MC2_1 σε σχέση με το MC2. Αναλυτικότερα, η θερμοκρασία αποικοδόμησης του πρώτου σταδίου στο MC2 είναι 288.5 °C και στο MC2_1 είναι 259.3 °C, επομένως, οι μικροκάψουλες του πειράματος MC2 είναι θερμικά πιο σταθερές. Οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης του δεύτερου σταδίου για τα πειράματα MC2 και MC2_1 είναι

386.5 °C και 371.3 °C αντίστοιχα, συνεπώς ο πυρήνας στις μικροκάψουλες του πειράματος MC2 προστατεύεται καλύτερα από τον πυρήνα των μικροκαψουλών του MC2_1. Τέλος, σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι ενώ η αποικοδόμηση των μικροκαψουλών σταθεροποιείται μετά τους 400 °C στο πείραμα MC2, στο πείραμα MC2_1 η απώλεια βάρους συνεχίζεται.



Σχήμα 4.7 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC2 και MC2_1.

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC2 και MC2_1

Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 800 °C (%)
MC2	251.3	288.5	386.5	13.5
MC2_1	223.3	259.3	371.3	8.7

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω το πείραμα MC2_1 θεωρείται αποτυχημένο. Με βάση τις μεθόδους χαρακτηρισμού παρατηρείται ότι

εμφανίζει σημαντικές διαφορές με το πείραμα MC2 κυρίως στη θερμοσταθμική ανάλυση, όπου φαίνεται ότι έχει μειωμένες θερμικές ιδιότητες. Παρόλα αυτά, ο κύριος λόγος αποτυχίας του ήταν η τελική μορφή των μικροκαψουλών η οποία δεν ήταν λευκή πούδρα αλλά μεγάλα συσσωματώματα.

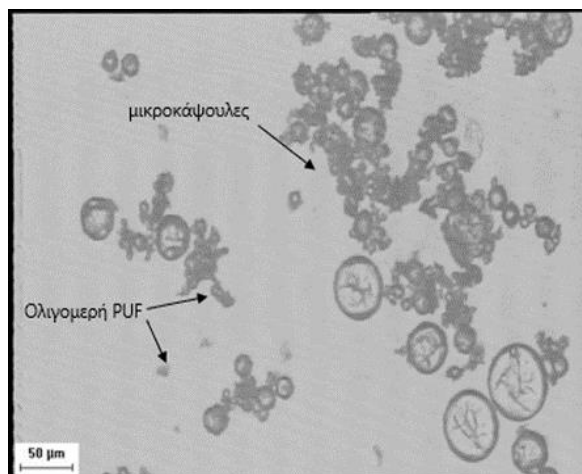
4.3. Επίδραση της ποσότητας συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή με λόγο υλικών πυρήνα/κελύφους 3:1

Στην παράγραφο αυτή μελετάται η επίδραση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή όταν ο λόγος υλικών πυρήνα/κελύφους είναι ίσος με 3:1. Ο γαλακτωματοποιητής (EMA) είναι μια επιφανειοδραστική ένωση η οποία αρχικά προωθεί την διασπορά της ρητίνης στην υδατική φάση, και έπειτα συγκεντρώνεται στην διεπιφάνεια των δύο φάσεων (ελαίου και νερού) δημιουργώντας ένα φιλμ. Αυτά τα φιλμ, βοηθούν στην σταθεροποίηση του γαλακτώματος αφού μειώνουν την διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στις δύο φάσεις και σαν αποτέλεσμα μειώνουν την τάση των σταγονιδίων ρητίνης να συνενώνονται. Επίσης, προσελκύουν τα μονομερή ουρίας και φορμαλδεΐδης στα σταγονίδια του πυρήνα ώστε να αντιδράσουν και να δημιουργηθεί το τρισδιάστατο κέλυφος [47][77]. Όπως επισημαίνεται βιβλιογραφικά από τους Yuan et al. [78] και Safaei et al. [9] με αύξηση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή, μειώνεται το μέγεθος των σταγονιδίων του πυρήνα και σαν συνέπεια μειώνεται το μέγεθος των μικροκαψουλών. Η αύξηση της ποσότητας του σε αυτό το κεφάλαιο είχε σαν στόχο την μείωση της μεγάλης ποσότητας ολιγομερών PUF που φάνηκε στα προηγούμενα πειράματα, αφού με μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων του πυρήνα υπάρχει αυξημένη ελεύθερη επιφάνεια για να αντιδράσουν τα μονομερή. Για αυτό το λόγο στο πείραμα MC3, αυξήθηκε η συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή EMA από 0.5 % σε 0.68 % διατηρώντας τον λόγο πυρήνα/κελύφους ίσο με 3:1. Κατά την διάρκεια όμως της διήθησης του πειράματος MC3 αντιμετωπίστηκαν αρκετά προβλήματα. Αρχικά, η διήθηση ήταν πολύ αργή έως αδύνατη και, μετά την παραλαβή τους οι μικροκάψουλες δεν είχαν την μορφή λευκής πούδρας αλλά είχαν μια σπογγώδη μορφή με πολλά συσσωματώματα. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι ο γαλακτωματοποιητής είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα από

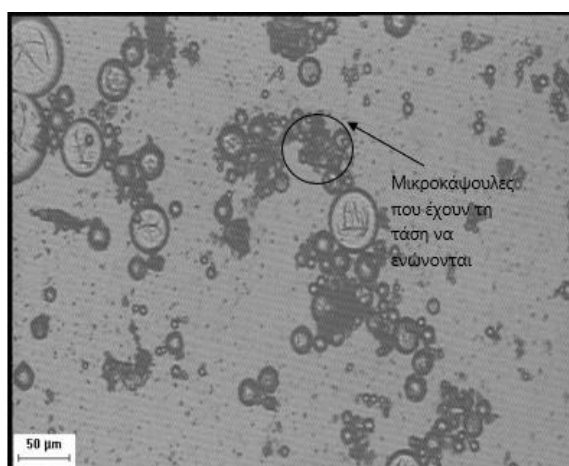
ότι χρειάζεται το σύστημα και έτσι μια ποσότητα μένει ελεύθερη στην συνεχή φάση. Κατά την διάρκεια του γρήγορου πολυμερισμού των μονομερών ουρίας και φορμαλδεΰδης στη συνεχή φάση ο ελεύθερος γαλακτωματοποιητής μπορεί να παγιδεύεται μέσα στο PUF και έτσι να το διογκώνει.

❖ **Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)**

Από την παρατήρηση των Εικόνων 4.21 και 4.22 γίνεται αντιληπτό ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή είχε θετικά αποτελέσματα αφού τα ολιγομερή PUF έχουν μειωθούν σημαντικά στο πείραμα MC3. Επιπρόσθετα, φαίνεται ότι στο πείραμα MC3 έχουν δημιουργηθεί μικροκάψουλες με μικρότερη διάμετρο οι οποίες φαίνονται πολύ πιο καθαρές και διακριτές συγκριτικά με το πείραμα MC2. Επομένως, οι εικόνες που λαμβάνονται από το οπτικό μικροσκόπιο, φαίνεται να καθιστούν το MC3 ένα επιτυχημένο πείραμα. Επίσης, σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι οι μικροκάψουλες φαίνεται να έχουν τη τάση να ενώνονται.



Εικόνα 4.21 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC2-εστίαση x10



Εικόνα 4.22 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC3-εστίαση x10

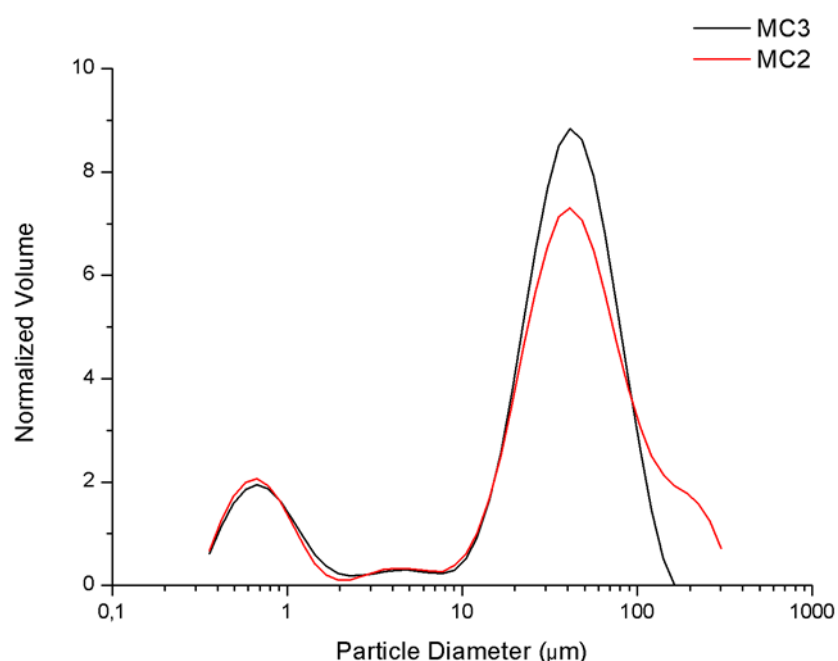
❖ **Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser**

Η παρατήρηση της μείωσης της διαμέτρου των μικροκαψουλών στο πείραμα MC3 από το οπτικό μικροσκόπιο, φαίνεται και στα αποτελέσματα της

ανάλυσης του μεγέθους των σωματιδίων (Πίνακας 4.10). Η μέση διάμετρος του πειράματος MC2 είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη διάμετρο του πειράματος MC3 (50.3 μm και 36.7 μm). Επιπρόσθετα, το 90 % των σωματιδίων των δύο πειραμάτων παρουσιάζουν σημαντική διαφορά αφού η τιμή που αντιστοιχεί στο πείραμα MC2 είναι 116.0 μm ενώ στο πείραμα MC3 73.1 μm . Η μείωση αυτή δικαιολογείται αφού, η αυξημένη ποσότητα του γαλακτωματοποιητή στο πείραμα MC3 δεν επιτρέπει στα σταγονίδια της ρητίνης να συνενωθούν μεταξύ τους σχηματίζοντας μικροκάψουλες με μεγαλύτερο μέγεθος. Μελετώντας την κατανομή μεγέθους των μικροκαψουλών των δυο πειραμάτων (Σχήμα 4.8) φαίνεται να είναι παραπλήσια.

Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα από την ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα MC2 και MC3.

Δείγμα	D[4,3] (μm)	D[3,2] (μm)	D(v,0.1) (μm)	D(v,0.5) (μm)	D(v,0.9) (μm)	PDI
MC2	50.3	3.9	0.8	35.6	116.0	3.24
MC3	36.7	3.9	0.9	33.3	73.1	2.17



Σχήμα 4.8 Κατανομή μεγέθους μικροκαψουλών των πειραμάτων MC2 και MC3.

❖ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (Encapsulation Efficiency)**

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της απόδοσης εγκλεισμού στον Πίνακα 4.11, το ποσοστό που υπολογίστηκε εμφανίζεται αυξημένο στο πείραμα MC3. Όμως και σε αυτή την περίπτωση όπως και στην περίπτωση του MC2 τα αποτελέσματα είναι υπερεκτιμημένα αφού το διήθημα δεν ήταν διαυγές όπως θα έπρεπε να ήταν. Σύμφωνα με τον Yuan et al. [78] η αύξηση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή δεν θα πρέπει να επηρεάζει σημαντικά την απόδοση εγκλεισμού. Η εικόνα αυτή παρατηρείται στο ποσοστό που υπολογίστηκε μέσω του TGA, αφού τα ποσοστά της απόδοσης εγκλεισμού εμφανίζουν πολύ κοντινές τιμές.

Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC2 και MC3.

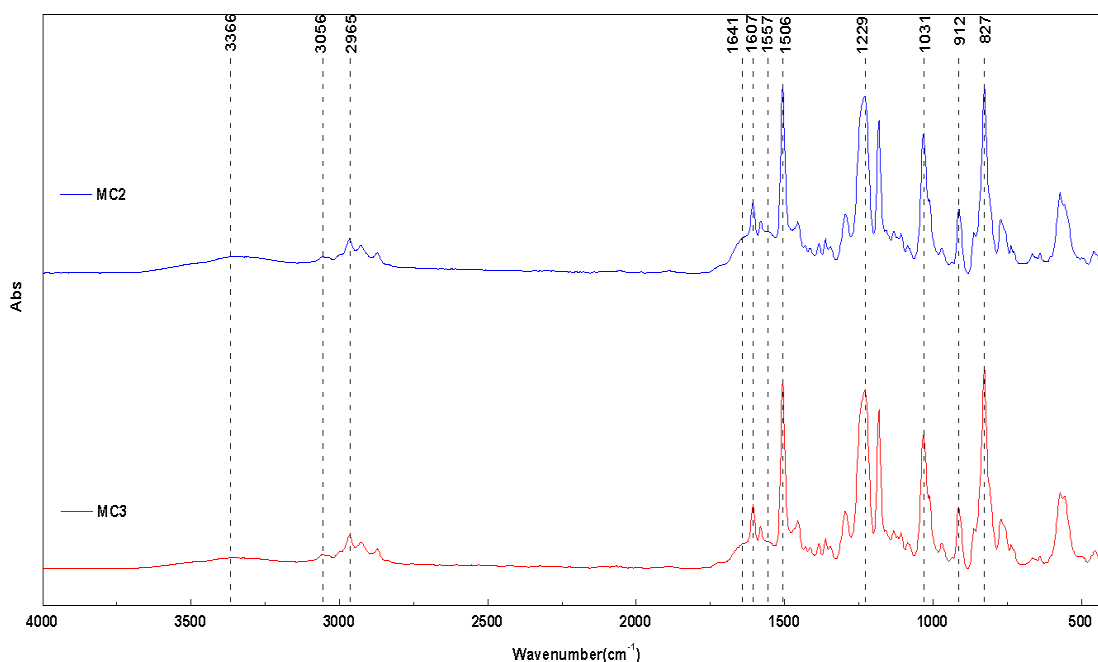
Δείγματα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)	Απόδοση Εγκλεισμού μέσω TGA (%)
MC2	90 %*	65 %
MC3	99 %*	67 %

*υπερεκτιμημένη λόγω πειραματικού σφάλματος.

❖ **Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)**

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier που εμφανίζονται στο Σχήμα 4.9 έρχονται σε συμφωνία με το οπτικό μικροσκόπιο όπου παρατηρήθηκε ότι οι μικροκάψουλες του πειράματος MC3 είναι λίγο καθαρότερες από αυτές του MC2. Πρώτα από όλα παρατηρείται ότι υπάρχουν όλες οι κορυφές και τις ρητίνης και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) υποδεικνύοντας ότι ο εγκλεισμός είναι επιτυχημένος. Γίνεται αντιληπτό ότι η κορυφή στα 3366 cm^{-1} στο πείραμα MC3 είναι ελαφρώς χαμηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή στο πείραμα MC2. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες και άρα στα oligομερή PUF. Συνεπώς, στο πείραμα MC3 υπάρχουν λιγότερα oligομερή PUF και κυριαρχούν οι

τριτοταγείς αμίνες, οι οποίες χαρακτηρίζουν το διακλαδωμένο κέλυφος των μικροκαψουλών. Το γεγονός της μικρής μείωσης των oligομερών PUF στο πείραμα MC3 αποδεικνύεται και από την μικρή μείωση των κορυφών στα 1641 cm^{-1} και στα 1557 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν σε πρωτοταγείς αμίνες.

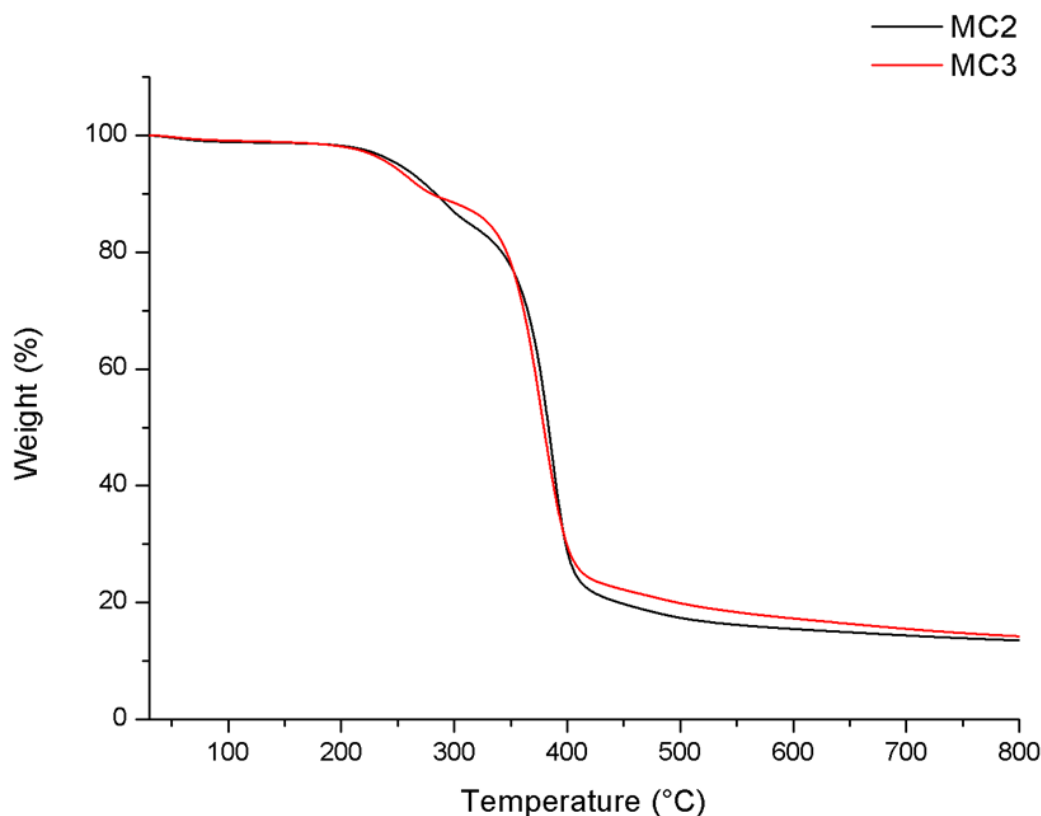


Σχήμα 4.9 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC2 και MC3.

❖ Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)

Από το Σχήμα 4.10 και τον Πίνακα 4.12 παρατηρείται ότι τα θερμογραφήματα των δύο πειραμάτων δεν έχουν μεγάλες διαφορές. Η θερμοκρασία αποικοδόμησης $T_{d5\%}$ παρουσιάζει παραπλήσιες τιμές στα δύο πειράματα. Η κύρια διαφορά τους παρατηρείται στην θερμοκρασία αποικοδόμησης του κελύφους όπου για το πείραμα MC2 παίρνει την τιμή $288.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ για το πείραμα MC3 την τιμή $257.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η μειωμένη τιμή στο πείραμα MC3 δείχνει ότι οι μικροκάψουλες είναι λιγότερο θερμικά σταθερές από ότι στο πείραμα MC2. Επιπλέον, εμφανίζεται και μια μικρή διαφορά στην αποικοδόμηση του πυρήνα των δύο πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα στο πείραμα MC2 η θερμοκρασία αποικοδόμησης του δευτέρου σταδίου παίρνει την τιμή $386.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,

ενώ στο πείραμα MC3 έχει τιμή 378.5 °C υποδεικνύοντας ότι ο πυρήνας στο πείραμα MC2 ίσως να προστατεύεται καλύτερα από ότι στο πείραμα MC3.



Σχήμα 4.10 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC2 και MC3.

Πίνακας 4.12 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC2 και MC3

Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 800 °C (%)
MC2	251.3	288.5	386.5	13.5
MC3	243.6	257.8	378.5	14.3

Η αύξηση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή στο πείραμα MC3 φαίνεται από τους χαρακτηρισμούς ότι είχε θετικά αποτελέσματα. Ο λόγος όμως που θεωρήθηκε αποτυχημένο ήταν η σπογγώδης μορφή των

μικροκαψουλών μετά την ξήρανση τους και επομένως ήταν αδύνατο να ενσωματωθούν σε πολυμερικές επικαλύψεις.

4.4. Επίδραση της γεωμετρίας της προπέλας

Κατά τη διάρκεια των προηγούμενων πειραμάτων είχε παρατηρηθεί ότι η ανάδευση του γαλακτώματος ήταν αρκετά έντονη με αποτέλεσμα μετά το πέρας του κάθε πειράματος, αρκετό υλικό κολλούσε στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, στην προπέλα και στο θερμόμετρο. Με σκοπό να επιτευχθεί ηπιότερη ανάδευση κατά τη διάρκεια του πειράματος ώστε να μην διαταράσσεται η ισορροπία του γαλακτώματος έγινε μελέτη για το αν η προπέλα είχε τις σωστές διαστάσεις. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [79] για να γίνει πλήρης ομογενοποίηση ενός διαλύματος, πρέπει ιδανικά η αναλογία D/T, όπου D είναι η διάμετρος του πτερυγίου και T η διάμετρος του σφαιρικού αντιδραστήρα, να είναι ίση με 0.33. Αυτή η αναλογία όμως δεν μπορεί να πετυχαίνει πάντα, και γι' αυτό το λόγο γίνεται η παραδοχή το D/T να είναι μεταξύ 0.20 και 0.60. Αν η αναλογία είναι μικρότερη από 0.20 τότε το πτερύγιο της ανάδευσης είναι πολύ μικρό για τον αντιδραστήρα και άρα καθίσταται αδύνατο να αναμειχθούν εντελώς όλα τα αντιδραστήρια. Σε αντίθεση, αν η αναλογία D/T είναι μεγαλύτερη από 0.6 τότε το πτερύγιο είναι πολύ μεγάλο για τον αντιδραστήρα. Σε αυτή την περίπτωση, η ποσότητα του μίγματος πάνω από την προπέλα να μην μπορεί να αναμιχθεί με αυτή κάτω από την προπέλα γιατί το υλικό δεν μπορεί να κινηθεί ελευθέρως στο χώρο μεταξύ του τοιχώματος του αντιδραστήρα και της προπέλας.

Στο σύστημα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) ο αντιδραστήρας σφαιρικού σχήματος που χρησιμοποιείται έχει διάμετρο T= 12 cm. Αρχικά σε προηγούμενα πειράματα, γινόταν χρήση πλαστικής προπέλας με D=7.5 cm όπου με βάση την αναλογία D/T αποδεικνύεται ότι είναι μεγάλη για τον αντιδραστήρα (Εξίσωση 4.1).

$$\frac{D}{T} = \frac{7.5}{12} = 0.63 > 0.60 \quad (4.1)$$

Σε επόμενα πειράματα, από το MC4 και έπειτα, γίνεται χρήση μικρότερης μεταλλικής προπέλας με διάμετρο $D=4.5$ cm η οποία ικανοποιεί την αναλογία (Εξίσωση 4.2).

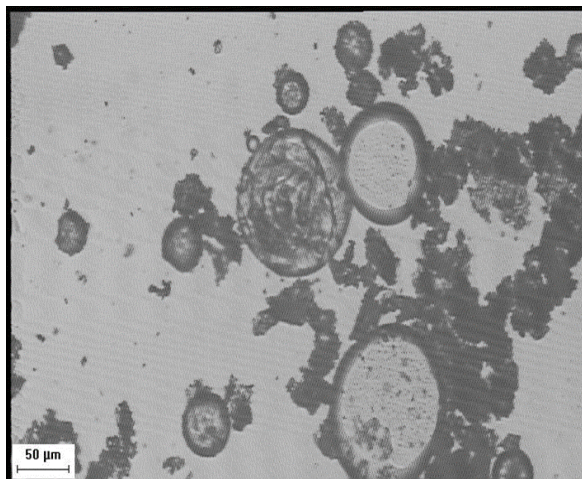
$$\frac{D}{T} = \frac{4.5}{12} = 0.38 > 0.20 \text{ και } < 0.60 \quad (4.2)$$

Η χρήση της μεταλλικής προπέλας με μικρότερη διάμετρο, είχε σαν αποτέλεσμα την ηπιότερη ανάδευση του γαλακτώματος και συνεπώς μειώθηκε αισθητά το υλικό που κολλούσε στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, στην προπέλα και στο θερμόμετρο.

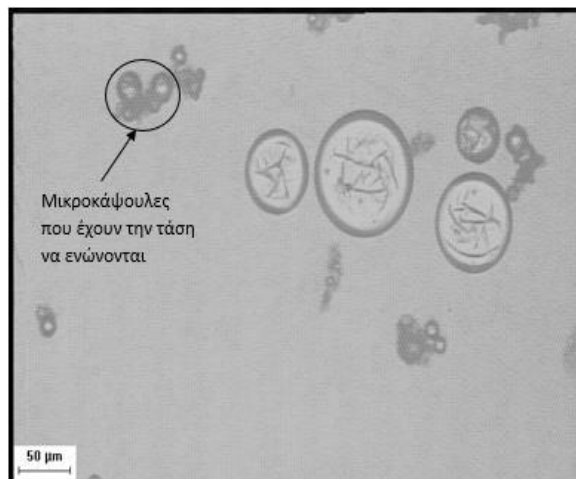
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται σύγκριση του πειράματος MC1 με το πείραμα MC4 στο οποίο οι συνθήκες ήταν οι ίδιες με μόνη διαφορά την αλλαγή της προπέλας. Οι μικροκάψουλες του πειράματος MC4 μετά την ξήρανση τους είχαν την μορφή λευκής πούδρας.

❖ **Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)**

Από τις Εικόνες 4.23 και 4.24 του οπτικού μικροσκοπίου δίνεται μια πρώτη εκτίμηση σχετικά με τα συγκριτικά αποτελέσματα των πειραμάτων MC1 και MC4. Είναι εμφανές ότι στο πείραμα MC4 έχει μειωθεί σημαντικά η ποσότητα των ολιγομερών PUF συγκριτικά με το πείραμα MC1, στο οποίο η ποσότητα αυτή ήταν αρκετά αυξημένη. Επομένως, η ηπιότερη ανάδευση που επιτεύχθηκε με αλλαγή της προπέλας φαίνεται να είχε θετικά αποτελέσματα. Παράλληλα, στο πείραμα MC4 φαίνεται να έχει δημιουργηθεί ικανοποιητικός αριθμός μικροκαψουλών οι οποίες είναι πολύ πιο καθαρές και διακριτές σε σχέση με το πείραμα MC1. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι μικρότερες μικροκάψουλες έχουν την τάση να ενώνονται.



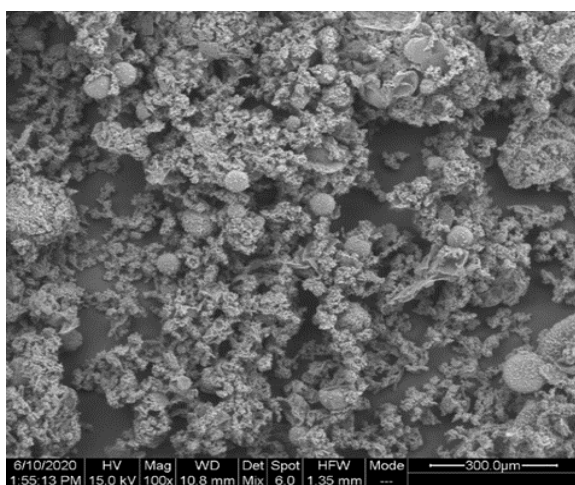
Εικόνα 4.23 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC1-εστίαση x10



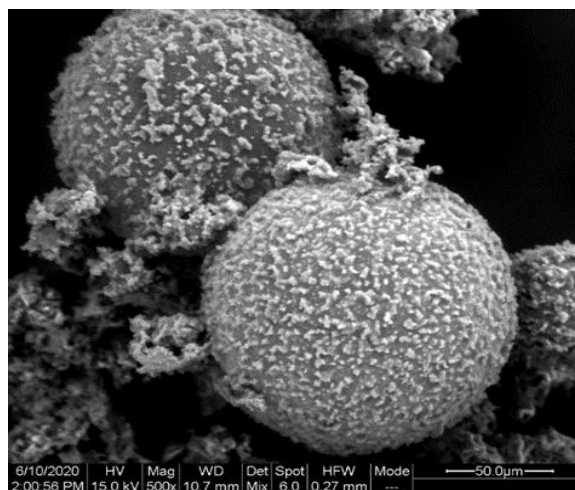
Εικόνα 4.24 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC4-εστίαση x10

❖ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

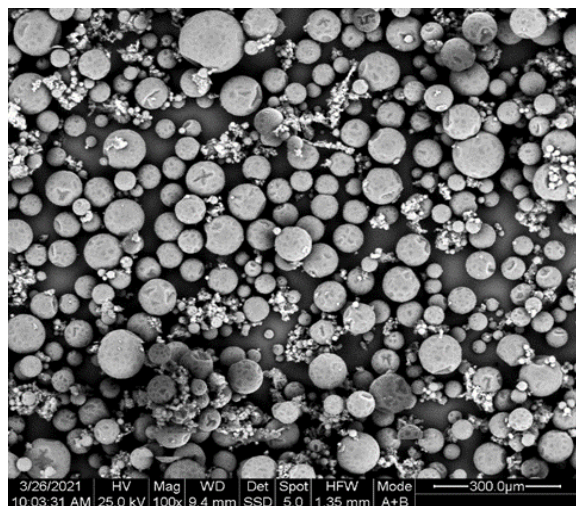
Οι εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επίσης δείχνουν ξεκάθαρα τις διαφορές ανάμεσα στα δύο πειράματα. Στις Εικόνες 4.27 και 4.28 φαίνονται πολύ καθαρά οι μικροκάψουλες του πειράματος MC4 και σε αντίθεση με το πείραμα MC1 (Εικόνες 4.25 και 4.26) η ποσότητα των ολιγομερών PUF έχει μειωθεί σημαντικά. Υπάρχουν κάποια συσσωματώματα στο πείραμα MC4 αλλά η εικόνα είναι αρκετά βελτιωμένη. Επιπλέον, γίνεται αντιληπτό ότι η επιφάνεια των μικροκαψουλών στο πείραμα MC4 είναι πιο λεία (αλλά όχι τελείως) σε σχέση με το πείραμα MC1 όπου εμφανίζεται αρκετά τραχεία.



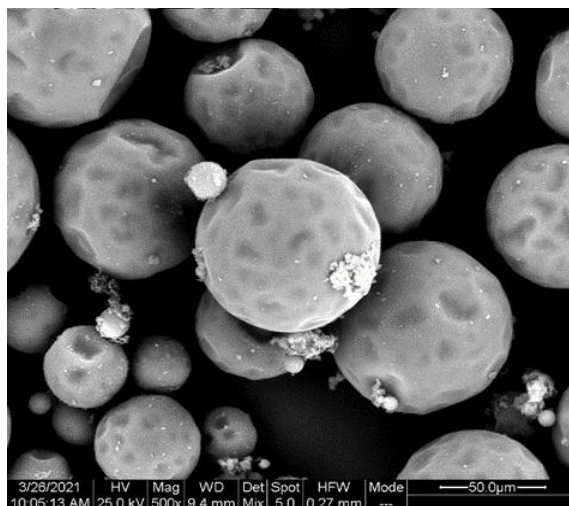
Εικόνα 4.25 Εικόνα SEM πείραμα MC1-x100.



Εικόνα 4.26 Εικόνα SEM πείραμα MC1-x500.



Εικόνα 4.27 Εικόνα SEM πείραμα MC4-
x100.



Εικόνα 4.28 Εικόνα SEM πείραμα MC4-
x500.

❖ Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων

Με την βοήθεια της εφαρμογής ImageJ πάρθηκαν 100 μετρήσεις διαμέτρου μικροκαψουλών από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου και υπολογίστηκε ο μέσος όρος τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 4.13 και όπως γίνεται κατανοητό η μέση διάμετρος των δύο δειγμάτων δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές. Με βάση τους Nesterova et al. [76] αναμενόταν ότι λόγω της ηπιότερης ανάδευσης η μέση διάμετρος των μικροκαψουλών θα μεγάλωνε κάτι που δεν φάνηκε εδώ. Το γεγονός αυτό μάλλον οφείλεται στο ότι η ανάδευση ήταν πιο σωστή στο πείραμα MC4 και έτσι δεν διαταρασσόταν το γαλάκτωμα και η διεπιφάνεια των φάσεων ελαίου νερού.

Πίνακας 4.13 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους μέσω της εφαρμογής ImageJ για τα πειράματα MC1 και MC4.

Δείγμα	Μέση διάμετρος (μm)
MC1	44.9
MC4	39.5

❖ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (Encapsulation Efficiency)**

Μέσω της απόδοσης εγκλεισμού παρατηρείται ότι και εδώ το πείραμα MC4 είναι πιο πετυχημένο σε σχέση με το MC1 επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα των προηγούμενων χαρακτηρισμών. Στον Πίνακα 4.14 που ακολουθεί εμφανίζεται μια αύξηση του ποσοστού στο πείραμα MC4 (76 %) σε σχέση με το πείραμα MC1 (76 %). Το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό αφού στο πείραμα MC1 παρουσιάζεται μεγάλος αριθμός ολιγομερών PUF, και επομένως στον ίδιο όγκο μικροκαψουλών υπήρχε πιο μεγάλη ποσότητα PUF και πιο μικρή ποσότητα ρητίνης. Επιπρόσθετα η αύξηση αυτή παρατηρείται και στα ποσοστά από την θερμοσταθμική ανάλυση αφού η τιμή της απόδοσης για το πείραμα MC4 είναι 63 % και για το MC1 56 %.

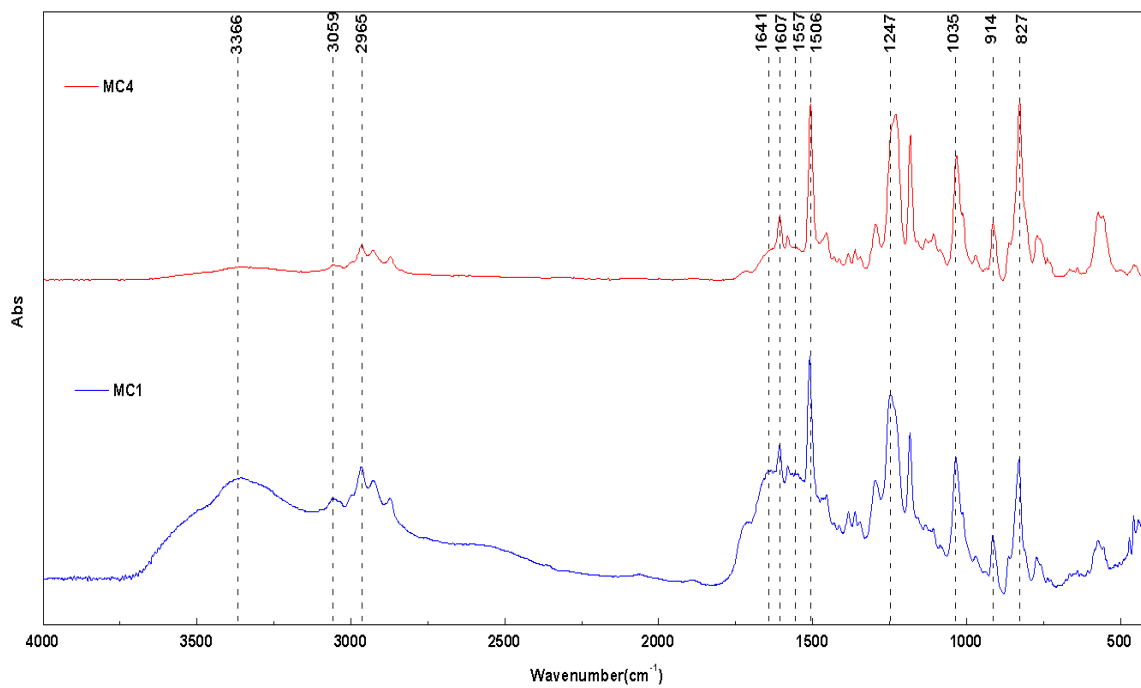
Πίνακας 4.14 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC1 και MC4

Δείγμα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)	Απόδοση Εγκλεισμού μέσω TGA (%)
MC1	62 %	56 %
MC4	76 %	63 %

❖ **Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)**

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier επιβεβαιώνει με τη σειρά της ότι στο πείραμα MC4 η ποσότητα των ολιγομερών PUF έχει μειωθεί σημαντικά σε σχέση με το πείραμα MC1. Αρχικά, στο Σχήμα 4.11 διαπιστώνεται έχει γίνει εγκλεισμός του πυρήνα αφού φαίνονται και οι κορυφές της ρητίνης και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) με την διαφορά ότι στο πείραμα MC4 κάποιες κορυφές του PUF έχουν χαμηλότερη ένταση. Αναλυτικότερα, παρατηρείται ότι οι κορυφές στα 3366 cm^{-1} , στα 1641 cm^{-1} και στα 1557 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν σε πρωτοταγείς αμίνες και ως επακόλουθο σε ολιγομερή PUF, εμφανίζουν αρκετά χαμηλότερη τιμή στο πείραμα MC4 σε σχέση με το MC1. Επομένως, συμπεραίνεται ότι στο πείραμα MC4 υπάρχουν πιο πολλές

μικροκάψουλες οι οποίες χαρακτηρίζονται από διασταυρωμένο κέλυφος αποτελούμενο από τριτοταγείς αμίνες και πολύ λιγότερα ολιγομερή PUF.

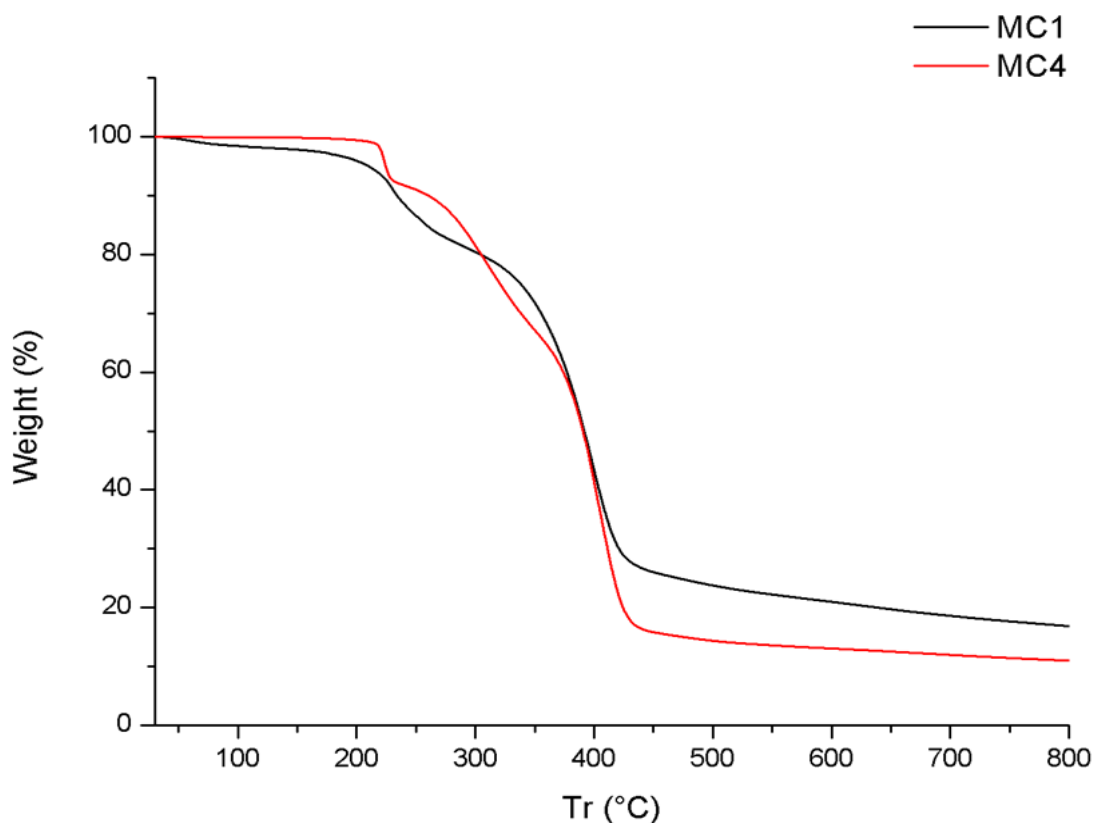


Σχήμα 4.11 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC1 και MC4.

❖ Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)

Με βάση το Σχήμα 4.12, όπου παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα των δειγμάτων παρατηρείται ότι στο πείραμα MC1 η αποικοδόμηση των μικροκαψουλών γίνεται σε δύο στάδια (όπως και σε όλα τα προηγούμενα πειράματα). Σε αντίθεση, στο πείραμα MC4 φαίνονται τρία στάδια αποικοδόμησης κάτι το οποίο δεν αναφέρεται στην βιβλιογραφία. Το επιπλέον στάδιο αποικοδόμησης του πειράματος MC4 εμφανίζεται σε θερμοκρασία 223.7 °C και υπολογίζεται ότι μπορεί να οφείλεται σε αποικοδόμηση PUF το οποίο είτε είναι λιγότερο διακλαδωμένο από το κέλυφος είτε είναι μικρότερου μοριακού βάρους, και επομένως αποικοδομείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Παρόλα αυτά με βάση τον Πίνακα 4.15, διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία αποικοδόμησης $T_{d5\%}$ αυξάνεται στο πείραμα MC4 (224.6 °C), υποδεικνύοντας ότι έχουν μειωθεί τα ολιγομερή PUF σε σχέση με το πείραμα MC1 όπου η αντίστοιχη

θερμοκρασία παίρνει χαμηλότερη τιμή (209.9 °C). Τέλος, στη θερμοκρασία αποικοδόμησης του πυρήνα δεν σημειώνονται σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα δύο πειράματα. Η μικρή αύξηση της στο πείραμα MC4 (406.3 °C) ίσως να αποδίδεται στην καλύτερη προστασία του πυρήνα σε σχέση με το πείραμα MC1 (398.5 °C).



Σχήμα 4.12 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC1 και MC4.

Πίνακας 4.15 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC1 και MC4

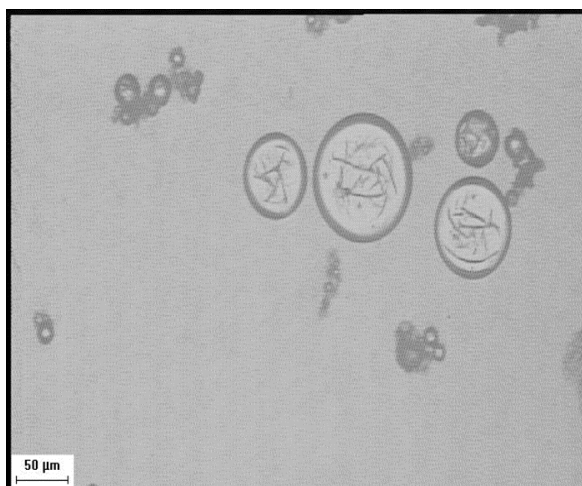
Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 800 °C (%)
MC1	209.9	-	229.8	398.5	16.9
MC4	224.6	223.7	317.3	406.3	11.0

4.5. Επίδραση του ρυθμού ανάδευσης

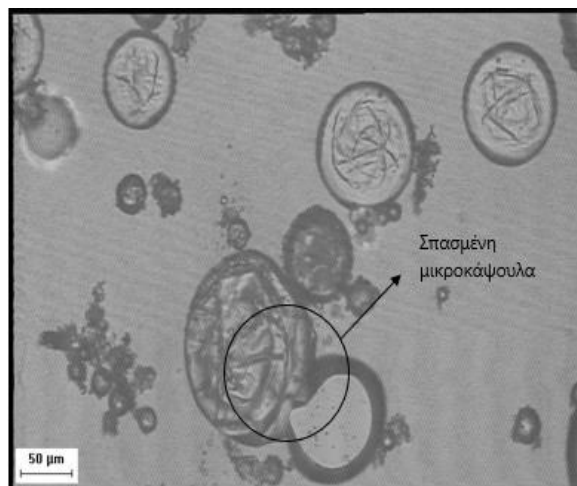
Για την εύρεση του βέλτιστου ρυθμού ανάδευσης του γαλακτώματος, σε αυτό το κεφάλαιο μελετάται η επίδραση της μείωσης του ρυθμού ανάδευσης από 1000 rpm, σε 800 rpm στο πείραμα MC5 και σε 500 rpm στο πείραμα MC6. Με την μείωση του ρυθμού ανάδευσης έχει βρεθεί βιβλιογραφικά ότι αναμένεται να αυξηθεί το μέγεθος των μικροκαψουλών αφού μειώνονται οι διατμητικές τάσεις που ασκούνται στα μικκύλια της ρητίνης κατά τη διάρκεια σχηματισμού του γαλακτώματος [5][75]. Ωστόσο, σε περίπτωση που ο ρυθμός ανάδευσης μειωθεί πολύ, ο μικροεγκλεισμός καθίσταται ανεπιτυχής επειδή τα μικκύλια της ρητίνης ενώνονται μεταξύ τους και έτσι εμποδίζεται η διαδικασία σχηματισμού του κελύφους αφού δεν είναι δυνατός ο σχηματισμός τους γαλακτώματος [5]. Τα πειράματα MC5 και MC6 θεωρήθηκαν αποτυχημένα σε σχέση με το πείραμα MC4, λόγω του ότι η μορφή των μικροκαψουλών μετά την ξήρανση δεν ήταν λευκή πούδρα αλλά μεγάλα στερεά συσσωματώματα.

❖ **Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)**

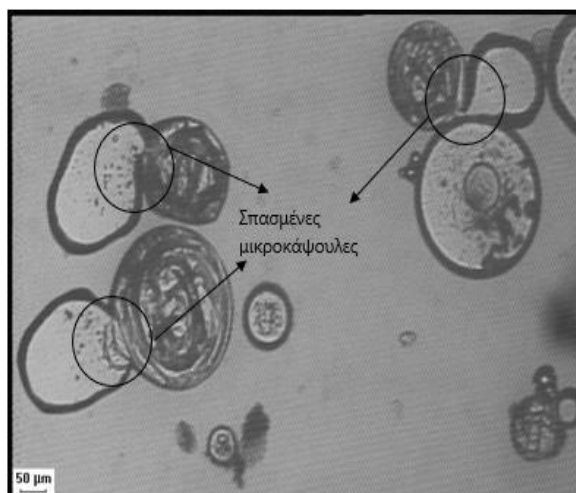
Από τις Εικόνες 4.29, 4.30 και 4.31, του οπτικού μικροσκοπίου γίνεται μια πρώτη σύγκριση ανάμεσα στα πειράματα MC4, MC5 και MC6. Παρατηρείται, ότι στα πειράματα MC5 και MC6 η μείωση των στροφών δεν έχει επηρεάσει τον εγκλεισμό, αφού έχουν δημιουργηθεί αρκετές μικροκάψουλες όπως και στο πείραμα MC4. Γίνεται αντιληπτό ότι το μέγεθος των μικροκαψουλών ίσως έχει αυξηθεί λίγο στα πειράματα MC5 και MC6 συγκριτικά με το πείραμα MC4. Επιπλέον, φαίνεται ότι κάποιες μικροκάψουλες έχουν σπάσει στα πειράματα MC5 και MC6 (Εικόνες 4.30 και 4.31), μάλλον κατά την διάρκεια του χαρακτηρισμού τους από το οπτικό μικροσκόπιο όπου συμπιέστηκαν ανάμεσα στις γυάλινες πλάκες.



Εικόνα 4.29 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC4-εστίαση x10



Εικόνα 4.30 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC5-εστίαση x10

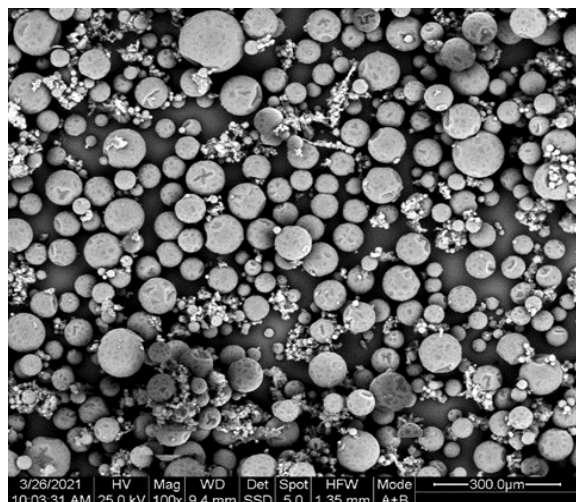


Εικόνα 4.31 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC6-εστίαση x5

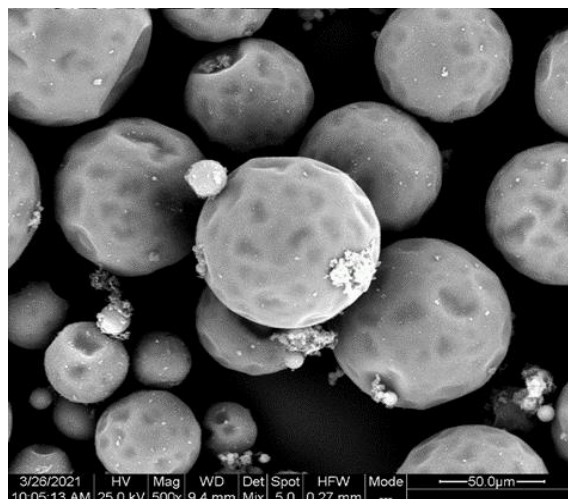
❖ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείχνουν ότι τα πειράματα MC5 και MC6 έχουν σημαντικές διαφορές με το πείραμα MC4. Στις Εικόνες 4.32 και 4.33 παρουσιάζονται οι μικροκάψουλες του πειράματος MC4 πολύ καθαρά και με σχετικά λεία επιφάνεια. Στις Εικόνες 4.34 με 4.37, διαπιστώνεται ότι οι μικροκάψουλες των πειραμάτων MC5 και MC6 έχουν και αυτές σχετικά λεία επιφάνεια αλλά εμφανίζουν την τάση να ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας στερεά συσσωματώματα. Τέλος, σημειώνεται ότι στο

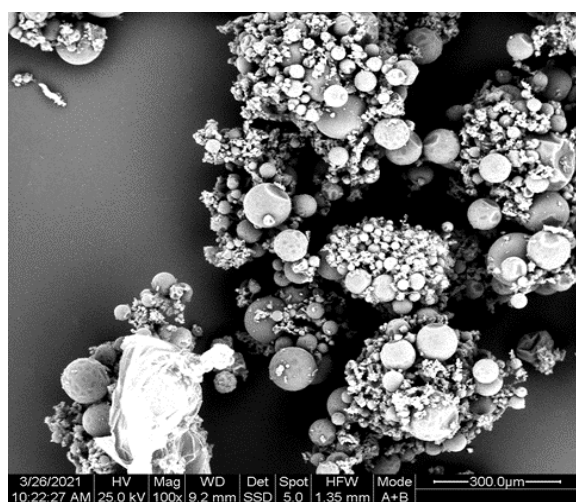
πείραμα MC6 (Εικόνες 4.36 και 4.37) ίσως εμφανίζεται λίγο αυξημένη η ποσότητα των ολιγομερών PUF συγκριτικά με τα άλλα δύο δείγματα.



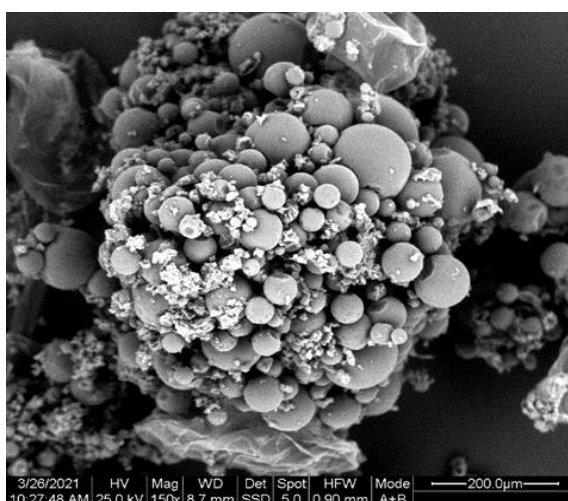
Εικόνα 4.32 Εικόνα SEM πείραμα MC4-
x100.



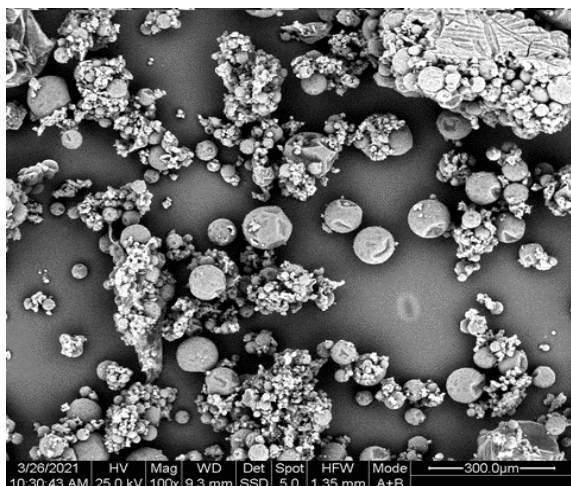
Εικόνα 4.33 Εικόνα SEM πείραμα MC4-
x500.



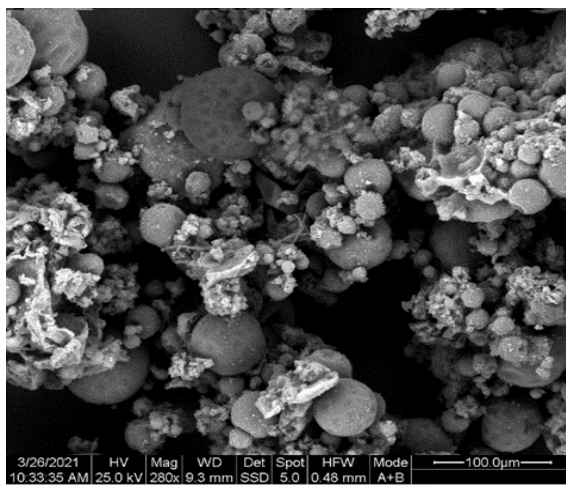
Εικόνα 4.34 Εικόνα SEM πείραμα MC5-
x100.



Εικόνα 4.35 Εικόνα SEM πείραμα MC5-
x150.



Εικόνα 4.36 Εικόνα SEM πείραμα MC6-
x100.



Εικόνα 4.37 Εικόνα SEM πείραμα MC6-
x200.

❖ Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser

Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο η ανάλυση του μεγέθους σωματιδίων έγινε με την βοήθεια της εφαρμογής ImageJ όπου πάρθηκαν 100 μετρήσεις διαμέτρου μικροκαψουλών από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου και υπολογίστηκε ο μέσος όρος τους. Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.16 γίνεται κατανοητό ότι η μέση διάμετρος των μικροκαψουλών αυξάνεται όσο μειώνονται οι στροφές στην μηχανική ανάδευση, αφού στο πείραμα MC4 η μέση διάμετρος υπολογίστηκε 39.5 μm , στο MC5 63.1 μm και στο MC6 97.6 μm . Με βάση τους Kosarli et al. [4], Bolimowski et al. [5] και Yuan et al. [75] το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο λόγω του ότι με μείωση της μηχανικής ανάδευσης μειώνονται και οι διατμητικές τάσεις που ασκούνται πάνω στα μικκύλια της ρητίνης και επομένως μειώνεται και το μέγεθος των καψουλών.

Πίνακας 4.16 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους μέσω της εφαρμογής ImageJ για τα πειράματα MC4, MC5 και MC6

Δείγμα	Μέση διάμετρος (μm)
MC4	39.5
MC5	63.1
MC6	97.6

❖ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (Encapsulation Efficiency)**

Τα αποτελέσματα της απόδοσης εγκλεισμού για τα πειράματα MC4, MC5 και MC6 παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.17. Σύμφωνα με τον Yuan et al. [75] η μείωση των στροφών της μηχανικής ανάδευσης, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης εγκλεισμού αφού το μέγεθος των μικροκαψουλών αυξάνεται. Στην απόδοσης εγκλεισμού, η αύξηση αυτή φαίνεται αφού στο πείραμα MC4 το ποσοστό είναι 76 %, στο πείραμα MC5 96 % και στο πείραμα MC6 88 %. Η υψηλή τιμή του πειράματος MC5 οφείλεται στο γεγονός ότι το ποσοστό που υπολογίστηκε είναι υπερεκτιμημένο, λόγω του ότι το διήθημα μετά την διήθηση δεν ήταν διαυγές. Η τάση για αύξηση του ποσοστού με μείωση των στροφών φαίνεται λίγο πιο ξεκάθαρα στην απόδοση μέσω TGA. Στα πειράματα MC4 και MC5 το ποσοστό μένει σταθερό (63 %) αλλά στο MC6 αυξάνεται στα 71 %.

Πίνακας 4.17 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC4, MC5 και MC6.

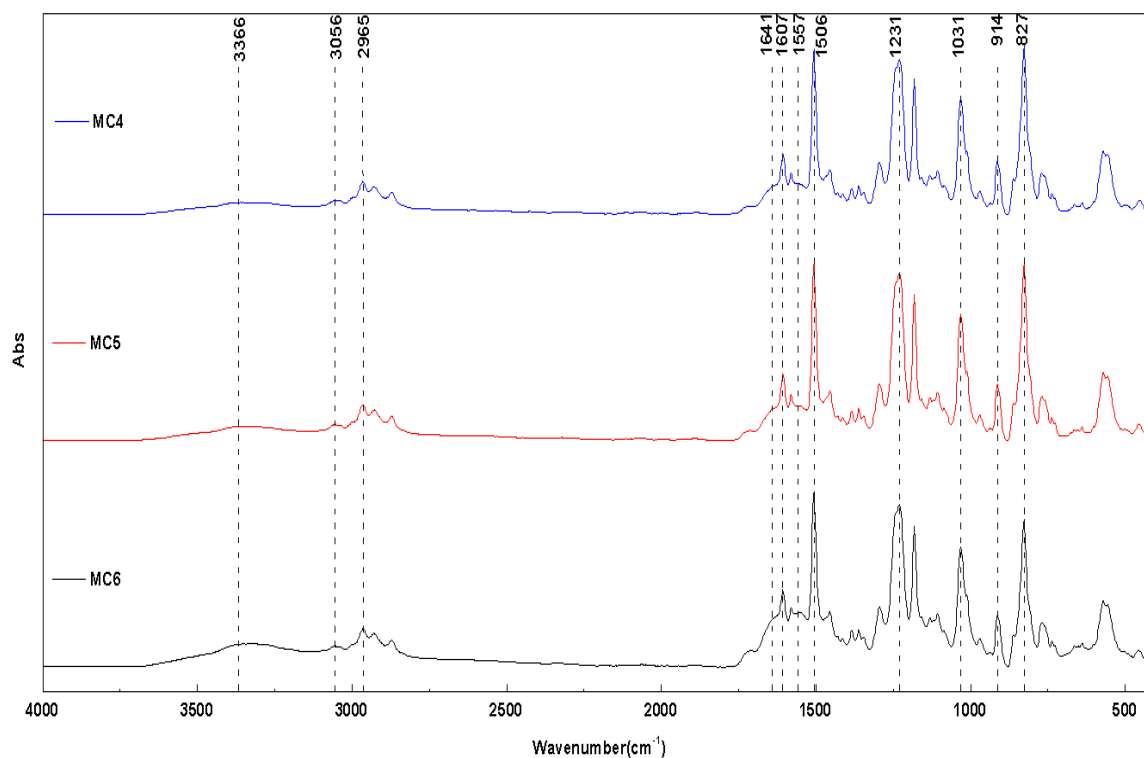
	Απόδοση Εγκλεισμού (%)	Απόδοση Εγκλεισμού μέσω TGA (%)
MC4	76 %	63 %
MC5	96 %*	63 %
MC6	88 %	71 %

*υπερεκτιμημένη λόγω πειραματικού σφάλματος.

❖ **Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)**

Η μείωση της μηχανικής ανάδευσης δεν φαίνεται να δείχνει ουσιαστικές διαφορές στην χημική δομή των μικροκαψουλών (Σχήμα 4.13). Τα φάσματα των τριών πειραμάτων όπως γίνεται αντιληπτό εμφανίζονται πολύ παρόμοια. Ο εγκλεισμός είναι επιτυχημένος αφού οι κορυφές της ρητίνης και τις πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) φαίνονται ξεκάθαρα. Η μόνη διαφορά που ίσως να παρατηρείται είναι η μικρή αύξηση στην ένταση των κορυφών των

πρωτοταγών αμινών στα 3366 cm^{-1} , στα 1641 cm^{-1} και στα 1557 cm^{-1} στο πείραμα MC6 συγκριτικά με τα άλλα δύο πειράματα. Η αύξηση αυτή των πρωτοταγών αμινών δείχνει ότι μάλλον το πείραμα MC6 έχει λίγο μεγαλύτερη ποσότητα ολιγομερών PUF και λιγότερο διασταυρωμένο κέλυφος μικροκαψουλών σε σχέση με το MC4 και το MC5. Επομένως, οι παρατηρήσεις της φασματοσκοπίας υπερύθρου είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από το SEM, όπου και εκεί εμφανίζεται ότι το πείραμα MC6 έχει περισσότερα ολιγομερή PUF.

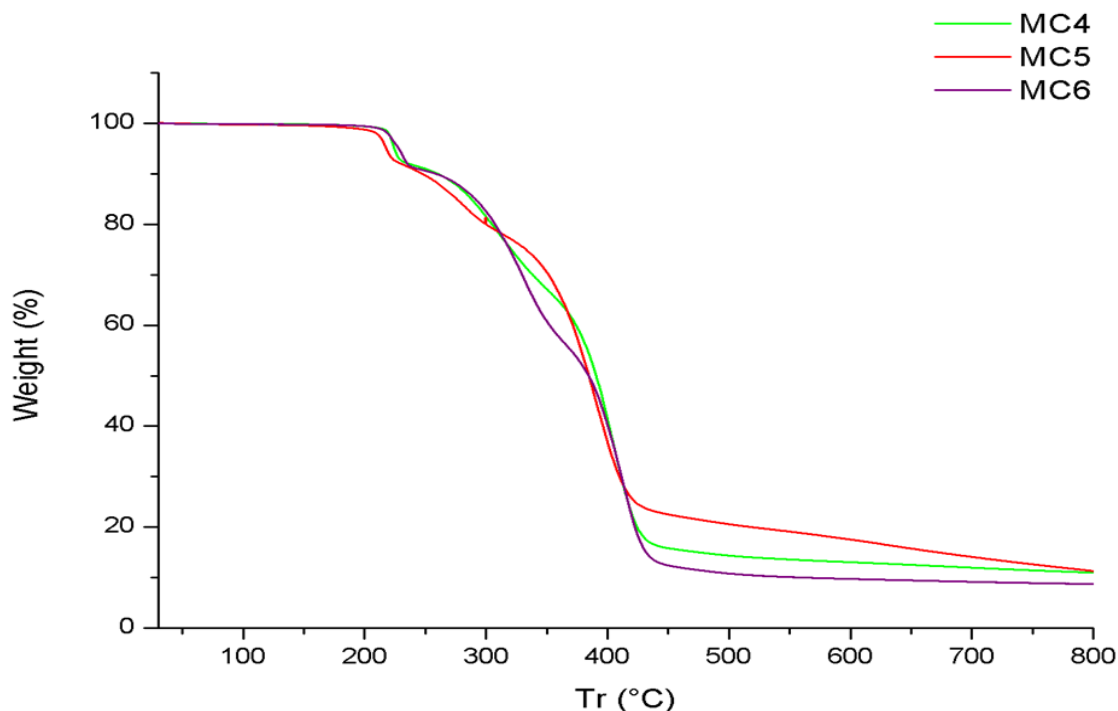


Σχήμα 4.13 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC4, MC5 και MC6.

❖ Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.14, στα πειράματα MC4, MC5 και MC6 η αποικοδόμηση των μικροκαψουλών δεν γίνεται σε δύο στάδια, όπως τα προηγούμενα πειράματα αλλά εμφανίζεται και ένα τρίτο στάδιο αποικοδόμησης. Το επιπλέον στάδιο αποικοδόμησης, εμφανίζεται σε θερμοκρασία $223.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $217.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $230.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ στα πείραμα MC4, MC5 και MC6

αντίστοιχα (Πίνακας 4.18). Γίνεται η υπόθεση ότι μάλλον οφείλεται σε αποικοδόμηση PUF το οποίο είτε είναι λιγότερο διακλαδωμένο από το κέλυφος είτε είναι μικρότερου μοριακού βάρους, και επομένως αποικοδομείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Σύμφωνα με την Kosarlı et al. [4] η αύξηση του μεγέθους των μικροκαψουλών που επέρχεται με την μείωση του ρυθμού μηχανικής ανάδευσης, έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της θερμικής σταθερότητας των μικροκαψουλών. Από τον Πίνακα 4.18 διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία αποικοδόμησης του κελύφους στο πείραμα MC4 (317.3 °C), είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη θερμοκρασία στο πείραμα MC5 (300.3 °C), επιβεβαιώνοντας ότι οι μικροκάψουλες μικρότερου μεγέθους του πειράματος MC4 είναι θερμικά πιο σταθερές. Η τάση αυτή όμως δεν επιβεβαιώνεται στο πείραμα MC6 όπου η θερμοκρασία αποικοδόμησης του κελύφους (331.3 °C), είναι αρκετά αυξημένη συγκριτικά με τα πειράματα MC4 και MC5. Επίσης, η θερμοκρασία αποικοδόμησης του πυρήνα εμφανίζει πολύ κοντινές τιμές και για τα τρία πειράματα. Η υψηλότερη θερμοκρασία όμως παρατηρείται πάλι στο πείραμα MC6 στους 413.0 °C υποδεικνύοντας ότι έχει σταθερότερο κέλυφος από τα άλλα δύο πειράματα και επομένως προστατεύει καλύτερα τον πυρήνα.



Σχήμα 4.14 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC4, MC5 και MC6.

Πίνακας 4.18 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC4, MC5 και MC6.

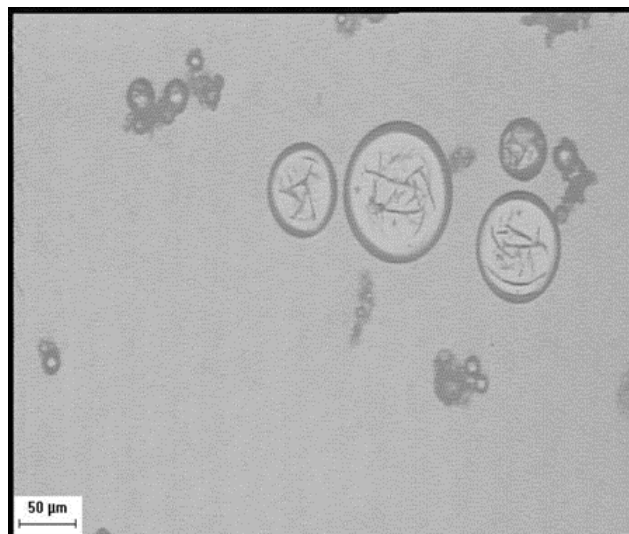
Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 800 °C (%)
MC4	224.6	223.7	317.3	406.3	11.0
MC5	217.9	217.2	300.3	391.7	11.3
MC6	228.1	230.7	331.3	413.0	8.7

4.6. Επίδραση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή με λόγο υλικών πυρήνα/κελύφους 2:1

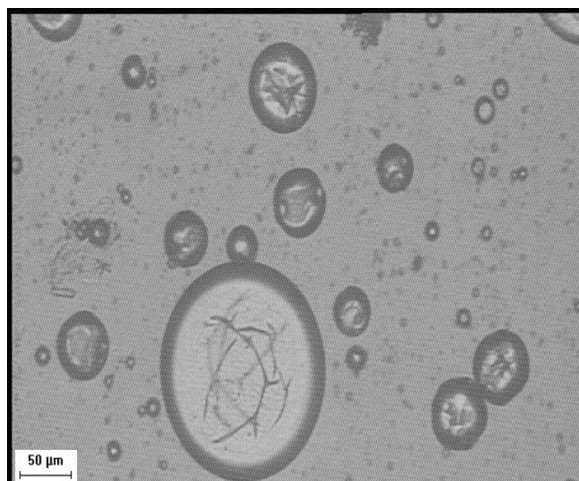
Στην ενότητα αυτή μελετάται η επίδραση της αύξησης του γαλακτωματοποιητή στη διεργασία παραγωγής των μικροκαψουλών όταν ο λόγος υλικών πυρήνα κελύφους είναι ίσος με 2:1. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.3 ο γαλακτωματοποιητής είναι μια επιφανειοδραστική ένωση η οποία σταθεροποιεί το γαλάκτωμα αφού μειώνει την διεπιφανειακή ένταση ανάμεσα στις δύο φάσεις ελαίου-νερού με αποτέλεσμα να μειώνεται η τάση των σταγονιδίων της ρητίνης να συνενώνονται. Επιπρόσθετα, έχει τον ρόλο να προσελκύει τα μονομερή της πολυ(ουρίας-φρομαλδεϋδης) στα σταγονίδια της ρητίνης ώστε να αντιδράσουν και να δημιουργηθεί το διασταυρωμένο κέλυφος. Σύμφωνα με τους Yuan et al. [78] και Safaei et al. [9] με αύξηση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή, μειώνεται το μέγεθος των σταγονιδίων του πυρήνα, αφού μειώνεται η τάση τους να συσσωματώνονται και σαν συνέπεια μειώνεται το μέγεθος των μικροκαψουλών. Παρακάτω, συγκρίνεται το πετυχημένο πείραμα MC4 όπου η ποσότητα του γαλακτωματοποιητή ήταν 0.5 % με τα πειράματα MC7 και MC8 στα η ποσότητα αυξήθηκε σε 0.63 % και 0.75 % αντίστοιχα. Στα πειράματα MC7 και MC8 όμως αντιμετωπίστηκαν όπως και στο πείραμα MC3 κάποια προβλήματα. Η διήθηση του γαλακτώματος ήταν πολύ αργή έως αδύνατη. Επιπλέον, μετά την ξήρανση οι μικροκάψουλες δεν είχαν την επιθυμητή μορφή λευκής πούδρας, αλλά μια σπογγώδη μορφή με μεγάλο όγκο και πολύ μικρό βάρος.

❖ **Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)**

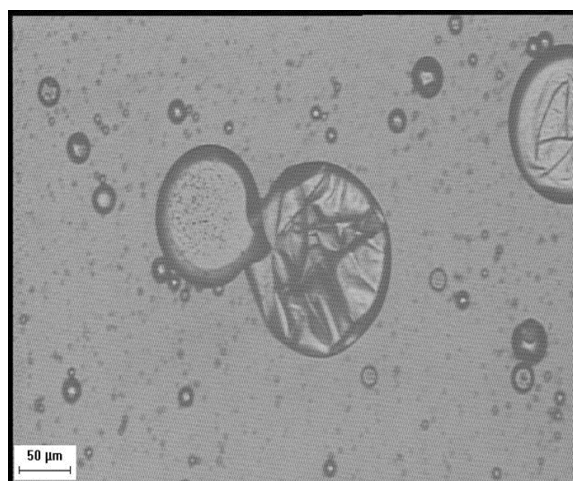
Από την παρατήρηση των Εικόνων 4.38 μέχρι 4.42 του οπτικού μικροσκοπίου προκύπτει το συμπέρασμα ότι στα πειράματα MC7 και MC8 έχουν δημιουργηθεί καθαρές μικροκάψουλες οι οποίες δεν φαίνεται να έχουν την τάση να ενώνονται. Επίσης, διαπιστώνεται ότι οι μικροκάψουλες των πειραμάτων αυτών εμφανίζουν μεγάλο εύρος μεγεθών κάτι το οποίο δεν ήταν αναμενόμενο με βάση την βιβλιογραφία [9][78]. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζονται κάποιες μικροκάψουλες της τάξης των 100 μm και κάποιες πιο μικρές της τάξης των 5 μm, κάτι το οποίο δεν εμφανίζεται στα προηγούμενα πειράματα. Ακόμη, από τις Εικόνες 4.40 και 4.42 εξακριβώνεται ότι οι μικροκάψουλες στα πειράματα MC7 και MC8 μάλλον είναι πιο εύθραυστες σε σχέση με το πείραμα MC4 αφού φαίνονται κάποιες σπασμένες.



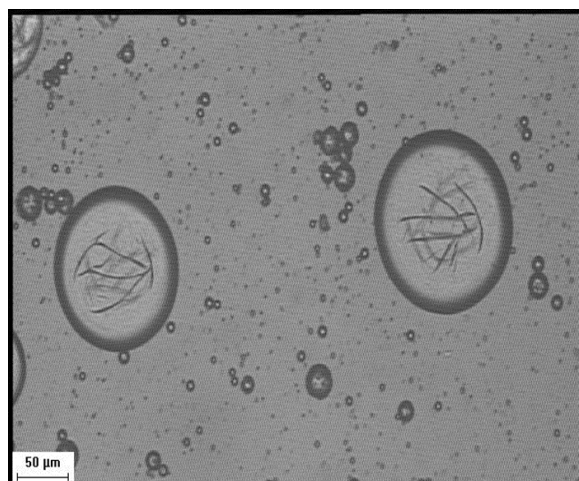
Εικόνα 4.38 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC4-εστίαση x10



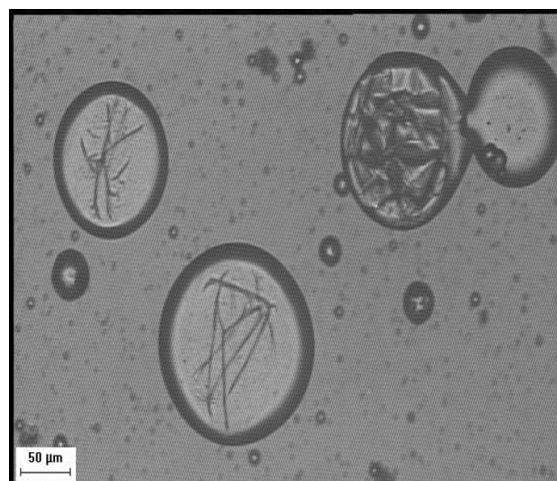
Εικόνα 4.39 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC7-εστίαση x10



Εικόνα 4.40 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC7-εστίαση x10



Εικόνα 4.41 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC8-εστίαση x10

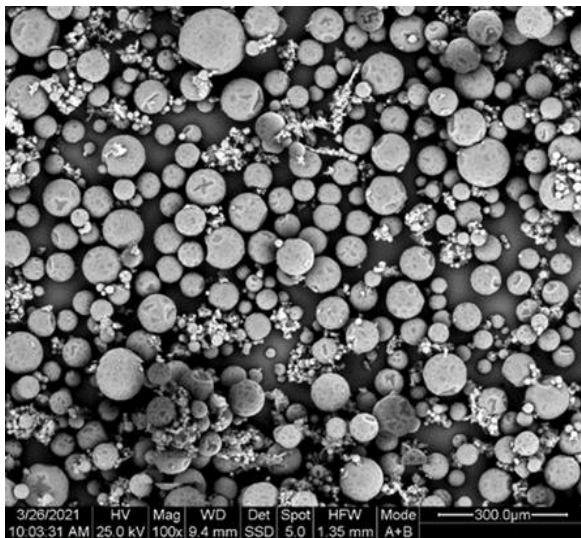


Εικόνα 4.42 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του πειράματος MC8-εστίαση x10

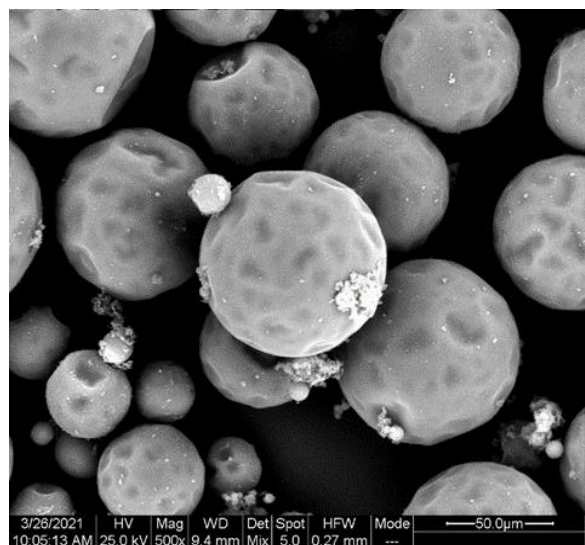
❖ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

Οι εικόνες που λήφθηκαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για τα πειράματα MC7 και MC8 εμφανίζουν διαφορές σε σχέση με αυτές του οπτικού μικροσκοπίου. Αρχικά, από τις Εικόνες 4.45 και 4.46 του πειράματος MC7 γίνεται αντιληπτό ότι οι μικροκάψουλες έχουν την τάση να ενώνονται και οι περισσότερες είναι σπασμένες σε αντίθεση με τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου αλλά και τις καθαρές μικροκάψουλες του πειράματος MC4. Οι μικροκάψουλες του πειράματος MC8 με την μεγαλύτερη συγκέντρωση

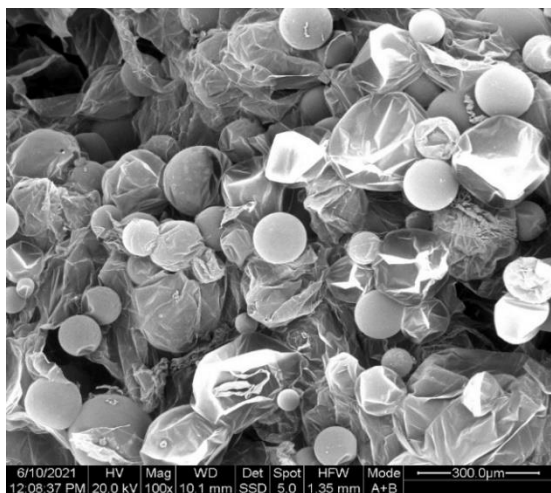
γαλακτωματοποιητή (Εικόνες 4.47 και 4.48) πάλι έχουν την τάση να ενώνονται αλλά φαίνονται τελείως κατεστραμμένες. Η συσσωμάτωση και η θραύση των μικροκαψουλών στα πειράματα με την αυξημένη συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή, σύμφωνα με τον Fan et al. [48] αποδίδεται στο γεγονός ότι οι μικροκάψουλες αυτές δεν είναι αρκετά σταθερές και έτσι κατά τη διάρκεια της διήθησης και ξήρανσης τους σπάνε. Πιο συγκεκριμένα, υποστηρίζεται ότι δημιουργείται κέλυφος κατά την διάρκεια του μικροεγκλεισμού, αλλά δεν είναι σταθερό ώστε να αντέξει τις καταπονήσεις. Η τάση αυτή επιβεβαιώνεται στα πειράματα MC7, και MC8 αφού πριν την διήθηση και ξήρανση τους στις εικόνες του οπτικού φαίνονται πολύ καθαρές μικροκάψουλες με πολύ μικρό αριθμό να έχουν σπάσει. Επιπλέον, καλό είναι να σημειωθεί ότι η επιφάνεια των μικροκαψουλών των πειραμάτων MC7 και MC8 είναι εντελώς λεία σε αντίθεση με το πείραμα MC4 όπου είναι ελαφρώς τραχεία.



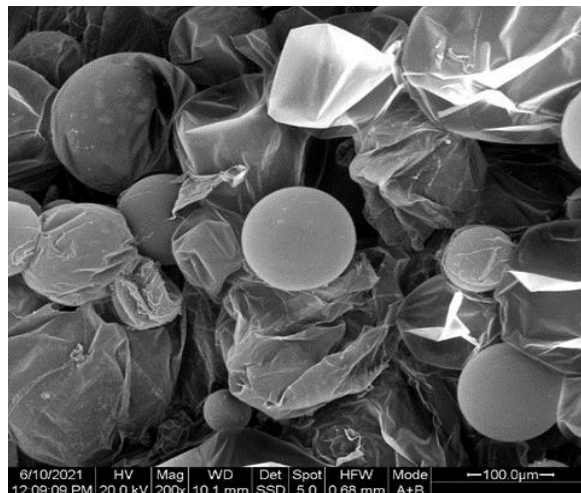
Εικόνα 4.43 Εικόνα SEM πείραμα MC4-x100.



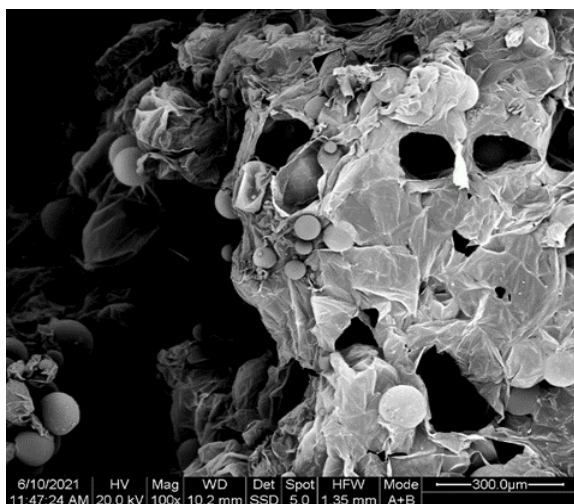
Εικόνα 4.44 Εικόνα SEM πείραμα MC4-x500.



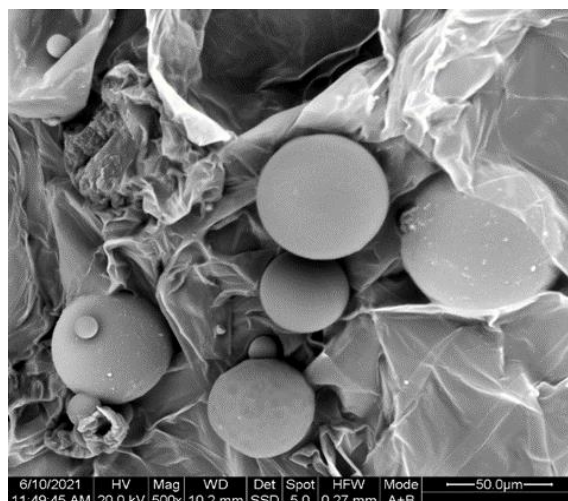
Εικόνα 4.45 Εικόνα SEM πείραμα MC7-
x100.



Εικόνα 4.46 Εικόνα SEM πείραμα MC7-
x200.



Εικόνα 4.47 Εικόνα SEM πείραμα MC8-
x100.



Εικόνα 4.48 Εικόνα SEM πείραμα MC8-
x500.

❖ Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser

Η ανάλυση του μεγέθους σωματιδίων έγινε με την βοήθεια της εφαρμογής ImageJ όπου πάρθηκαν 100 μετρήσεις διαμέτρου μικροκαψουλών από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου και υπολογίστηκε ο μέσος όρος τους. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, αναμένετε να μειωθεί η μέση διάμετρος των μικροκαψουλών με αύξηση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή [9][78]. Αυτή η τάση δεν επιβεβαιώνεται από το πείραμα MC4 στο πείραμα MC7 αφού όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.19 η μέση διάμετρος που υπολογίστηκε στο πείραμα MC4 είναι 39.5 μm ενώ στο πείραμα MC7 82.2 μm . Επομένως, με αύξηση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή από 0.5 % σε 0.63 % εμφανίζεται μια

αύξηση στη διάμετρο των μικροκαψουλών. Επίσης, με περαιτέρω αύξηση του γαλακτωματοποιητή στο πείραμα MC8 (0.75 %) πάλι δεν φαίνεται κάποια μείωση στο μέγεθος αφού η μέση διάμετρος των σωματιδίων του πειράματος MC8 είναι 77.2 μm η οποία δεν έχει μεγάλη διαφορά από την μέση διάμετρο σωματιδίων του πειράματος MC7 (82.2 μm). Το γεγονός της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων στα πειράματα MC7 και MC8 ίσως να οφείλεται στο μεγάλο εύρος μεγεθών που παρατηρήθηκε στο οπτικό μικροσκόπιο.

Πίνακας 4.19 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους μέσω της εφαρμογής ImageJ για τα πειράματα MC4, MC7 και MC8

Δείγμα	Μέση διάμετρος (μm)
MC4	39.5
MC7	82.2
MC8	77.2

❖ **Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (Encapsulation Efficiency)**

Στον Πίνακα 4.20 φαίνονται τα αποτελέσματα της μελέτης της απόδοσης εγκλεισμού για τα πειράματα MC4, MC7 και MC8. Με βάση τον Yuan et al. [78] η αύξηση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση εγκλεισμού. Η τάση αυτή δεν επιβεβαιώνεται αφού η απόδοση εγκλεισμού στα πειράματα MC4, MC7 και MC8 είναι 76 %, 90 % και 84 % αντίστοιχα. Το ποσοστό που υπολογίστηκε στο πείραμα MC7 όμως είναι υπερεκτιμημένο λόγω του ότι το διήθημα μετά την διήθηση δεν ήταν εντελώς διαυγές. Οι τιμές που υπολογίστηκαν μέσω της θερμοσταθμικής ανάλυσης επιβεβαιώνουν ξεκάθαρα την βιβλιογραφία αφού όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.20 τα ποσοστά είναι πολύ κοντινά.

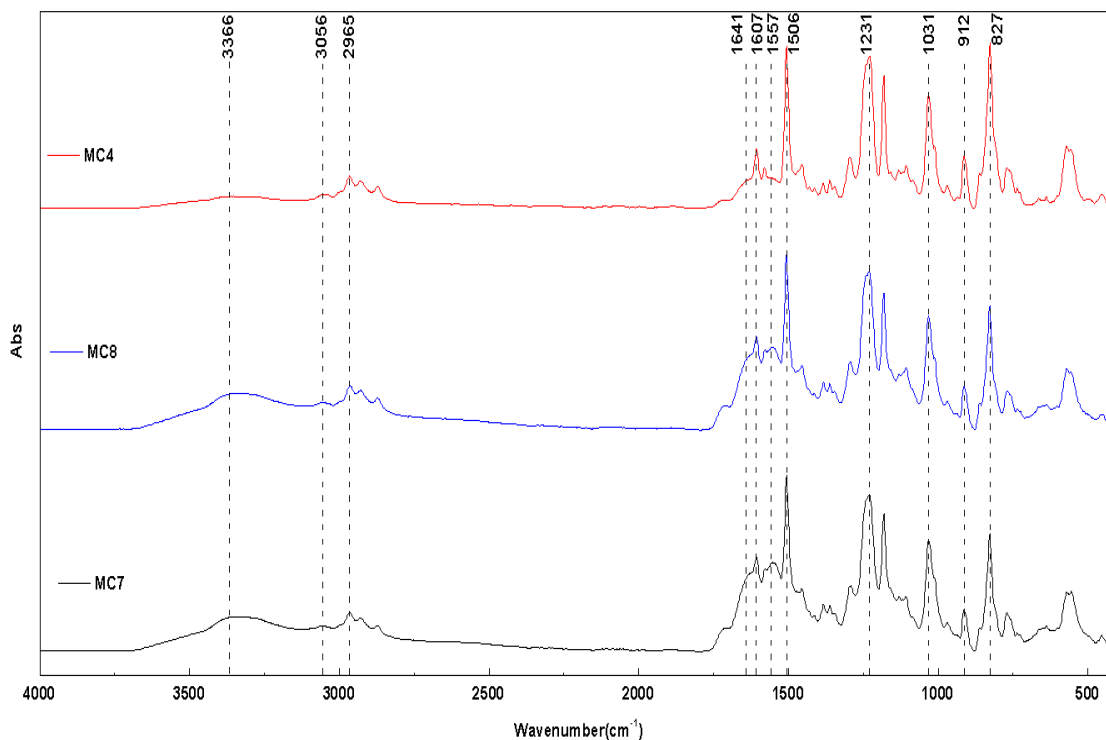
Πίνακας 4.20 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC4, MC7 και MC8.

Δείγμα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)	Απόδοση Εγκλεισμού μέσω TGA (%)
MC4	76 %	63 %
MC7	90 %*	67 %
MC8	84 %*	67 %

*υπερεκτιμημένη λόγω πειραματικού σφάλματος.

❖ Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)

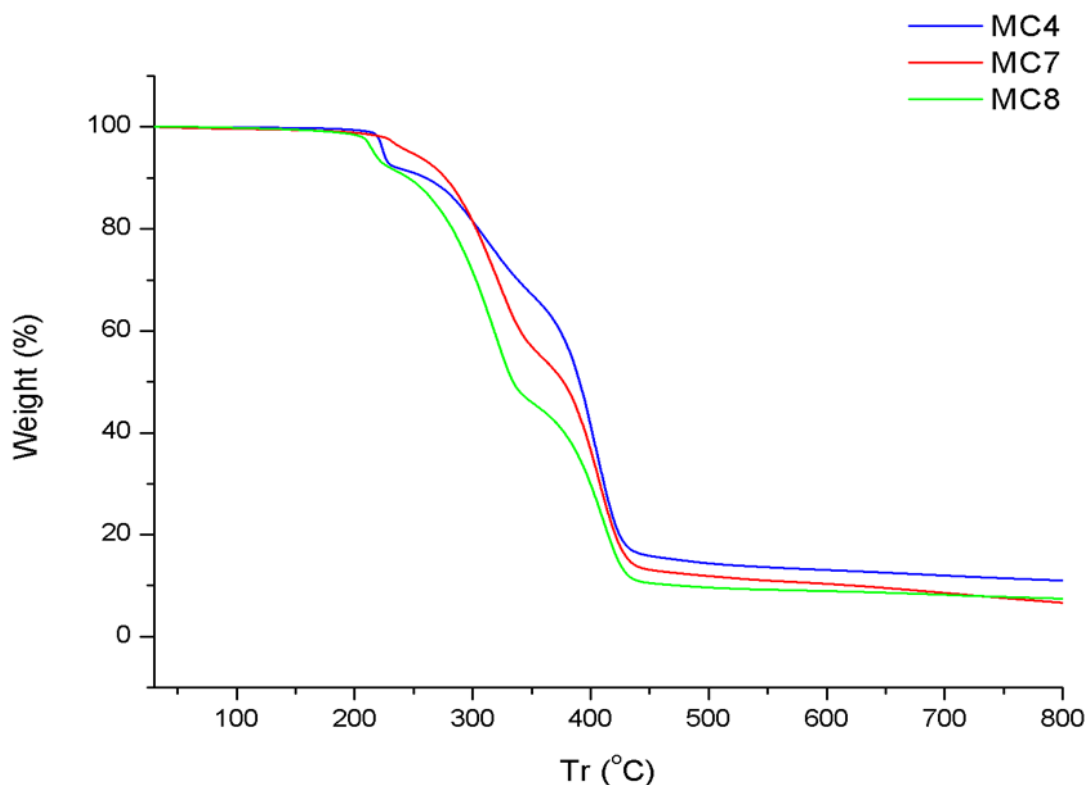
Μέσω των εικόνων από το οπτικό μικροσκόπιο και την ηλεκτρονική φασματοσκοπία σάρωσης προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι μικροκάψουλες στα πειράματα MC7 και MC8 δεν έχουν σταθερό κέλυφος και επομένως είναι πολύ εύθραυστες σε σχέση με τις μικροκάψουλες του πειράματος MC4. Από την φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier αρχικά διαπιστώνεται ότι ο εγκλεισμός της ρητίνης έχει γίνει επιτυχώς αφού στο Σχήμα 4.15 φαίνονται ξεκάθαρα και οι κορυφές της ρητίνης και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης). Επίσης, γίνεται αντιληπτό ότι οι κορυφές στα 3366 cm^{-1} , στα 1641 cm^{-1} και στα 1557 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν σε πρωτοταγείς αμίνες εμφανίζουν αυξημένη ένταση στα πειράματα MC7 και MC8 σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές στο πείραμα MC4. Επομένως, στα πειράματα MC7 και MC8 υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα λιγότερο διασταυρωμένου PUF από το πείραμα MC4. Συμπεραίνετε λοιπόν ότι στα πειράματα με την αυξημένη ποσότητα του γαλακτωματοποιητή (MC7, MC8) το κέλυφος που δημιουργείται κατά τον μικροεγκλεισμό δεν έχει τον ίδιο βαθμό διασταυρώσεων με του πειράματος MC4 και γι' αυτό το λόγο είναι πιο εύθραυστο.



Σχήμα 4.15 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC4, MC7 και MC8.

❖ Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση των πειραμάτων MC7 και MC8 (Σχήμα 4.16) φανέρωσε πάλι τρία στάδια αποικοδόμησης για τα δείγματα των μικροκαψουλών με αυτό να αποδίδεται σε αποικοδόμηση PUF το οποίο είτε είναι μικρότερου μοριακού βάρους είτε λιγότερο διακλαδωμένο από το κέλυφος, και επομένως αποικοδομείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Με βάση τον Πίνακα 4.21 διαπιστώνεται ότι οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης του κελύφους και του πυρήνα δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές για τα τρία πειράματα. Η κύρια διαφορά ανάμεσα στα τρία πειράματα εμφανίζεται στην θερμοκρασία αποικοδόμησης $T_{d5\%}$. Στο πείραμα MC7 η θερμοκρασία αυτή εμφανίζεται αυξημένη (247.8 °C) σε σχέση με τα πειράματα MC4 (224.6 °C) και MC8 (216.5 °C), φανερώνοντας ένα θερμικά σταθερότερο κέλυφος. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε αντίθεση με προηγούμενους χαρακτηρισμούς (SEM, FTIR) όπου εμφανίζονταν ένα εύθραυστο και χαμηλά διακλαδωμένο κέλυφος.



Σχήμα 4.16 Θερμογράφημα των πειραμάτων MC4, MC7 και MC8.

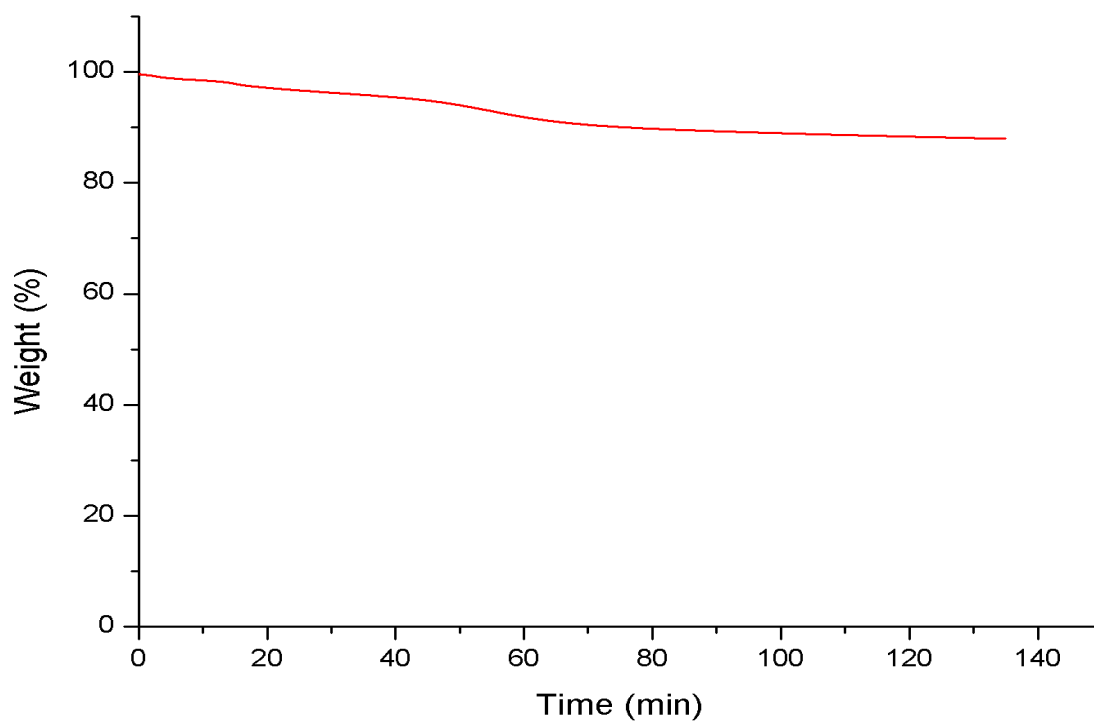
Πίνακας 4.21 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων MC4, MC7 και MC8.

Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 800 °C (%)
MC4	224.6	223.7	317.3	406.3	11.0
MC7	247.8	232.8	322.2	408.0	6.7
MC8	216.5	214.7	319.7	410.3	7.5

❖ Μελέτη θερμικής σταθερότητας επιτυχημένου πειράματος

Με βάση όλα τα πειράματα που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής διαπιστώνεται ότι το πιο επιτυχημένο πείραμα ήταν το MC4. Για την μελέτη της θερμικής σταθερότητας του πειράματος αυτού διεξάχθηκε ισοθερμοκρασιακό πείραμα [4] του οποίου τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.17. Παρατηρείται ότι το δείγμα μετά από δύο ώρες στους 180 °C δεν

έχει σημαντική απώλεια βάρους (κοντά στο 10 %) η οποία αρχίζει μετά από 20 λεπτά. Επίσης αυτή η μικρή απώλεια σταματάει μετά τα 70 λεπτά.



Σχήμα 4.17 Ισοθερμοκρασιακό πείραμα MC4.

Κεφάλαιο 5: Μελέτη ιδιοτήτων αυτο-ϊασης

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας αρχικής μελέτης στην ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ϊασης και στην διατήρηση των ιδιοτήτων τους με την χρήση της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης.

5.1. Ανάπτυξη επικάλυψης και δημιουργία ρωγμής

❖ **Αποτελέσματα πειράματος αντίδρασης της πολυμερικής μήτρας με τους καταλύτες**

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω (Ενότητα 3.4.1), για την ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ϊασης εξετάστηκε κατά πόσο οι δύο καταλύτες της εποξειδικής ρητίνης αλληλεπιδρούν με την πολυμερική μήτρα (εμπορική βαφή). Από το πείραμα αυτό διαπιστώθηκε οπτικά ότι δεν συνέβη κάποια αντίδραση ανάμεσα στους καταλύτες και την βαφή (π.χ. αφρισμός). Επίσης παρατηρήθηκε ότι και τα τρία δείγματα (βαφή με αιθυλενοδιαμίνη, βαφή με Aluminium (III) Triflate, παρθένο-μόνο βαφή) σκλήρυναν μετά από ίδιο χρονικό διάστημα, χωρίς κάποια οπτική διαφορά μεταξύ τους.

❖ **Παρατηρήσεις από τη δημιουργία της επικάλυψης**

Το επόμενο βήμα ήταν η ενσωμάτωση των μικροκαψουλών του πειράματος MC2 (Πίνακας 5.1) στην βαφή και η ανάπτυξη των επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ϊασης με τους δύο διαφορετικούς καταλύτες. Επίσης, δημιουργήθηκε και ένα δοκίμιο αναφοράς το οποίο είχε σαν επικάλυψη μόνο το εμπορικό χρώμα. Το δοκίμιο αναφοράς είχε λεία επιφάνεια, ενώ τα δοκίμια με

τις μικροκάψουλες είχαν τραχεία επιφάνεια και εμφανίζονταν κάποια συσσωματώματα.

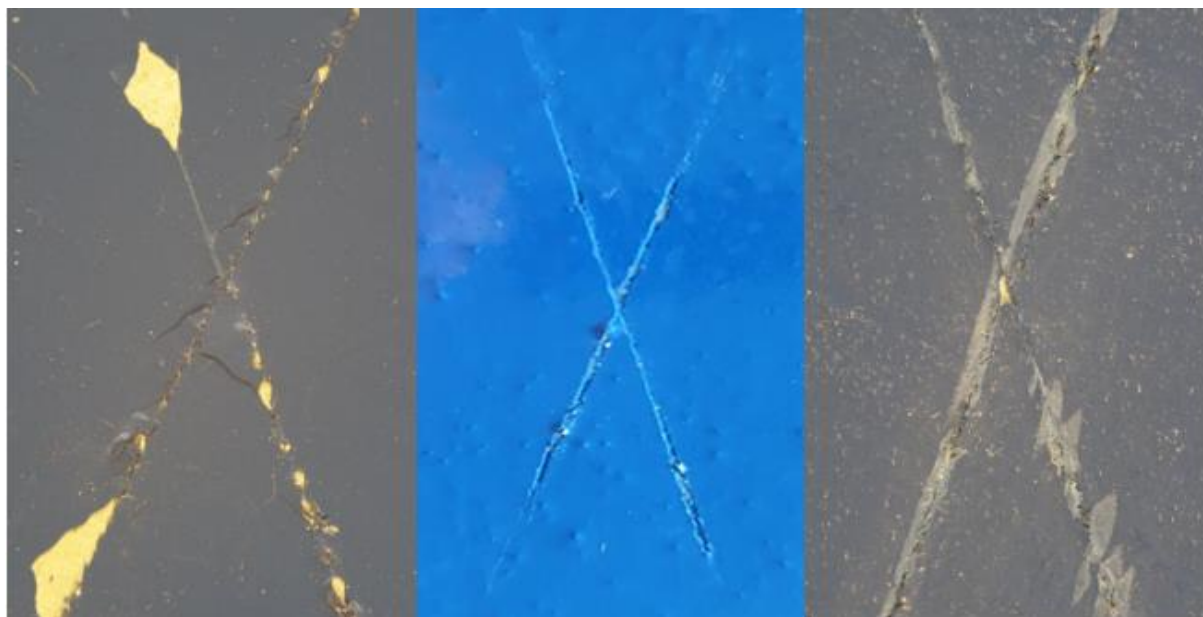
Πίνακας 5.1 Χαρακτηριστικά πειράματος MC2.

Χαρακτηριστικά	MC2
D[4,3] (μm)	50.3
Απόδοση Εγκλεισμού (%)	90 %*
Απόδοση Εγκλεισμού μέσω TGA (%)	65 %
T _{d5%} (°C)	251.3
T _d (°C) (Κέλυφος)	288.5
T _d (°C) (Πυρήνας)	386.5

*υπερεκτιμημένη λόγω πειραματικού σφάλματος.

❖ Παρατηρήσεις για την δημιουργία της ρωγμής

Στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζονται οι πρώτες προσπάθειες δημιουργίας ρωγμής στην επικάλυψη με την χρήση χαρακτηριστικού μολυβιού. Όπως γίνεται αντιληπτό, αυτός ο τρόπος δημιουργίας της ρωγμής είχε πολλά προβλήματα. Η ρωγμή δεν μπορούσε να είναι επαναλήψιμη σε όλα τα δοκίμια αφού σε κάποια σημεία, παρουσιάζονταν αποκόλληση της βαφής από το μεταλλικό υπόστρωμα. Επομένως θα ήταν αδύνατη η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους, αφού αποκαλύπτεται μεγαλύτερο μέρος του μεταλλικού υποστρώματος και αλλάζουν σε μεγάλο βαθμό τα φαινόμενα που εξελίσσονται στην ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης. Για αυτό το λόγο, σε επόμενα δοκίμια η ρωγμή έγινε με κοπίδι όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.2. Ακόμη, για να μειωθεί η πιθανότητα αποκόλλησης της βαφής από το υπόστρωμα, έγινε αλλαγή και της μορφής της ρωγμής από «X» σε μια μόνο γραμμή.



Εικόνα 5.1 Ξεκινώντας από τα αριστερά: Δοκίμιο 1 (αναφοράς-ρωγμή με μολύβι), Δοκίμιο 2 (5 w.t % MC2, Aluminium (III) Triflate-ρωγμή με μολύβι), Δοκίμιο 3 (5 w.t % MC2, αιθυλενοδιαμίνη-ρωγμή με μολύβι).



Εικόνα 5.2 Δοκίμιο αναφοράς μετά από 9 ημέρες μετρήσεων, ρωγμή με κοπίδι σε μορφή ευθείας γραμμής.

5.2. Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS)

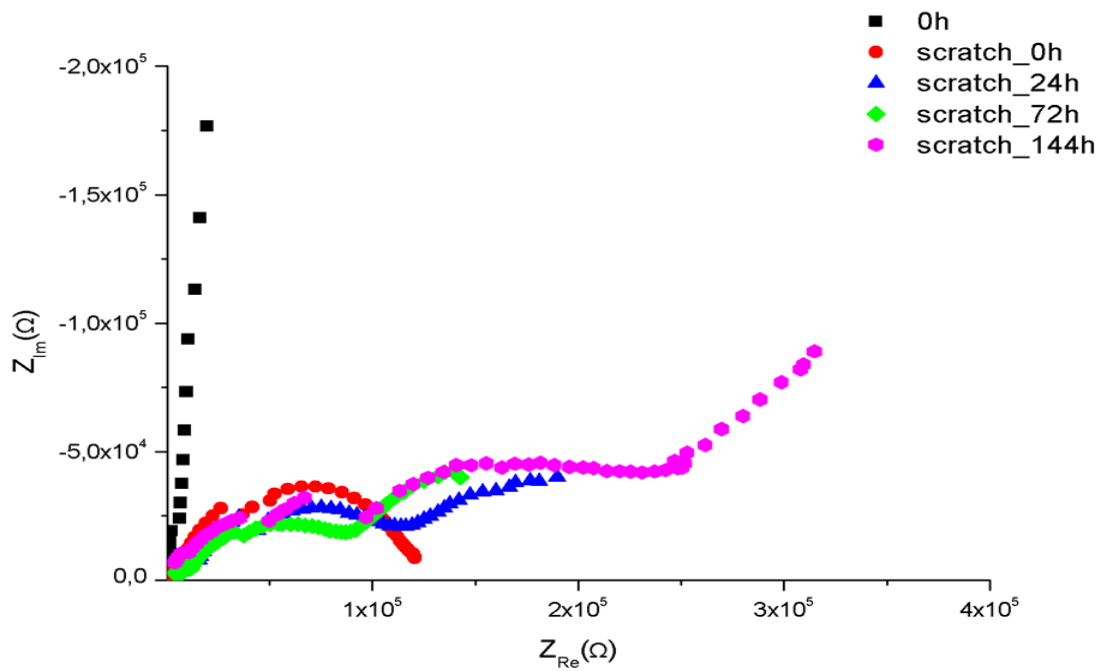
Πριν και μετά την δημιουργία της ρωγμής τα δοκίμια οδηγούνται στην ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης. Η μελέτη και ερμηνεία της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των μεταλλικών υποστρωμάτων είναι αρκετά πολύπλοκη λόγω του μεγάλου αριθμού προϊόντων διάβρωσης που παράγονται αλλά και των σύνθετων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα [80]. Επομένως, θα πρέπει να γίνουν και άλλα πειράματα προκειμένου να κατανοηθούν πλήρως τα συστήματα αυτά.

Τα πρώτα δείγματα μετά την μέτρηση τους έβγαιναν από τον ηλεκτρολύτη και παρέμεναν σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την επόμενη μέτρηση. Τα διαγράμματα Nyquist των τριών αρχικών πειραμάτων φαίνονται στα Σχήματα 5.1, 5.2 και 5.3. Παρατηρείται ότι και οι τρεις επικαλύψεις, πριν την δημιουργία της ρωγμής ($t=0h$) παρουσιάζουν μια ευθεία γραμμή η οποία υποδεικνύει χωρητική συμπεριφορά, δηλαδή ότι η επικάλυψη λειτουργεί σαν φράγμα ανάμεσα στον ηλεκτρολύτη και το μεταλλικό υπόστρωμα με αποτέλεσμα να το προστατεύει από πιθανή διάβρωση (συμπεριφορά σχεδόν τέλειου πυκνωτή) [81]. Επιπλέον, για τα δοκίμια που περιέχουν μικροκάψουλες διαπιστώνεται ότι η διασπορά των μικροκαψουλών στην βαφή δεν έχει δημιουργήσει ασυνέχειες στην επικάλυψη [8]. Μετά την δημιουργία της ρωγμής, και στα τρία δείγματα ο ηλεκτρολύτης πλέον έρχεται σε επαφή με το μεταλλικό υπόστρωμα (scratch_0h). Στο δοκίμιο αναφοράς γίνεται αντιληπτό ότι δημιουργείται ένα ημικύκλιο (σταθερά ενός χρόνου), το οποίο υποδεικνύει ότι διαβρώνεται μόνο το μεταλλικό υπόστρωμα στην περιοχή της ρωγμής και ο ηλεκτρολύτης δεν έχει περάσει κάτω από την πολυμερική επικάλυψη. Η αντίσταση πόλωσης υπολογίζεται από το διάγραμμα Nyquist κοντά στα $1.25 \times 10^5 \Omega$. Έπειτα από 24, 72 και 144 ώρες (scratch_24h, scratch_72h, scratch_144h) παρατηρείται και μια δεύτερη σταθερά χρόνου στις χαμηλές συχνότητες. Η δεύτερη αυτή σταθερά μπορεί να οφείλεται στην διάχυση διαλυμένου οξειδωτικού, το οποίο λειτουργεί σαν οξειδωτικό στην διάβρωση του υποστρώματος. Η αντίσταση πόλωσης μετά τις 24 ώρες φαίνεται να διατηρείται στα $1.25 \times 10^5 \Omega$ ενώ μετά από 72 και 144 ώρες φαίνεται να μειώνεται ελαφρώς και να παίρνει

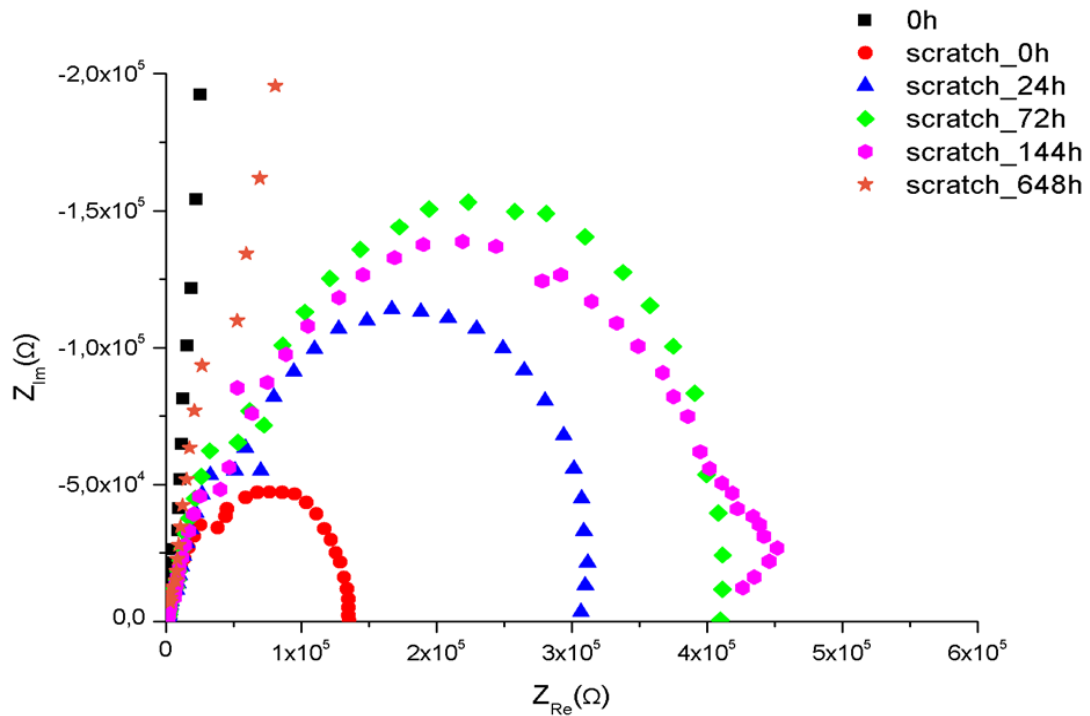
τιμή κοντά στα $1 \times 10^5 \Omega$. Ακόμη, στην περίπτωση της μέτρησης μετά από 144 ώρες, εμφανίζονται κάποια σκαλοπάτια.

Παράλληλα στο δοκίμιο που περιέχει μικροκάψουλες και τον καταλύτη αιθυλενοδιαμίνη τη χρονική στιγμή της ρωγμής (scratch_0h) παρατηρείται ένα ημικύκλιο με αντίσταση πόλωσης περίπου στα $1.3 \times 10^5 \Omega$ η οποία είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη του δοκιμίου αναφοράς. Γίνεται κατανοητό ότι με την πάροδο του χρόνου η αντίσταση πόλωσης στο δοκίμιο αυτό αυξάνεται, αφού στις 24 ώρες παίρνει τιμή κοντά στα $3 \times 10^5 \Omega$, στις 72 ώρες κοντά στα $4 \times 10^5 \Omega$ και στις 144 ώρες κοντά στα $4.2 \times 10^5 \Omega$. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι αυξάνεται η προστασία του υποστρώματος αφού η αντίσταση πόλωσης είναι αντιστρόφως ανάλογη του ρυθμού διάβρωσης [81]. Επιπλέον, 648 ώρες μετά την ρωγή εμφανίζεται πάλι μια ευθεία γραμμή επισημαίνοντας ότι η επικάλυψη έχει χωρητική συμπεριφορά. Επομένως συμπεραίνεται ότι μεταλλικό υπόστρωμα προστατεύεται αλλά όπως ειπώθηκε και πιο πάνω λόγω των συνθέτων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτροχημικό κελί, πρέπει να διεξαχθούν επιπλέον πειράματα για να επιβεβαιωθεί το συμπέρασμα αυτό οφείλεται στη αυτο-ϊαση της επικάλυψης λόγω της παρουσίας των μικροκαψουλών.

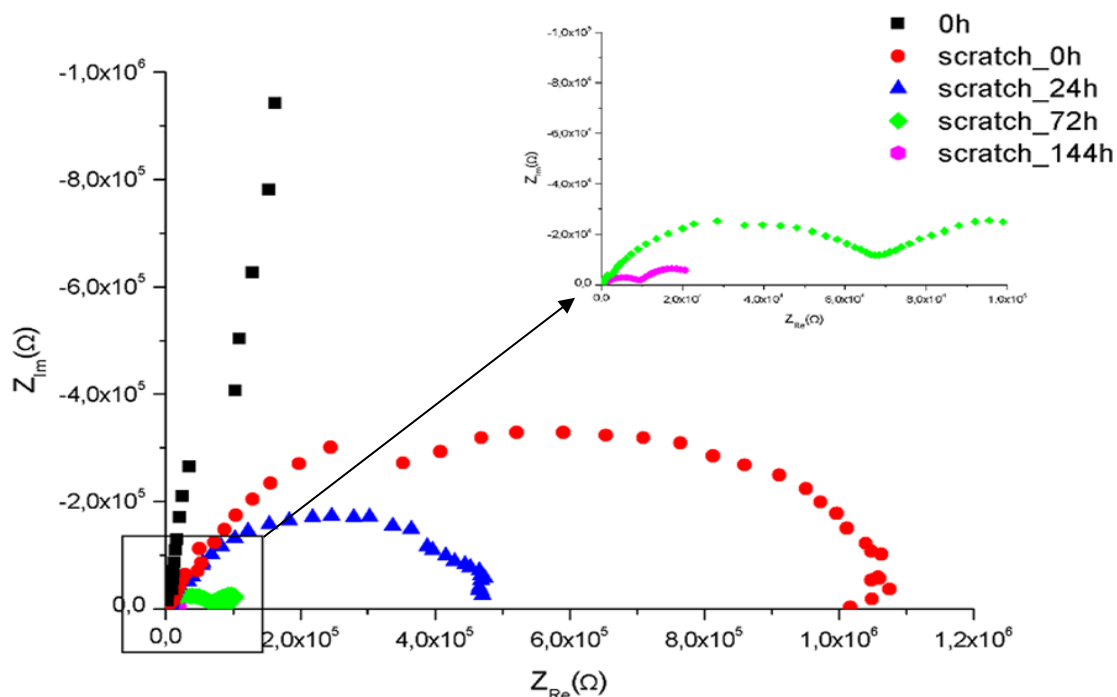
Το δεύτερο δοκίμιο με μικροκάψουλες και τον στερεό καταλύτη Aluminium (III) Triflate θεωρήθηκε αποτυχημένο γιατί όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3 η αντίσταση πόλωσης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και επίσης μετά τις 72 ώρες εμφανίζονται δύο σταθερές χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, τη στιγμή της ρωγμής (scratch_0h), παρατηρείται ένα ημικύκλιο (μία σταθερά χρόνου) με αντίσταση πόλωσης κοντά στο $1 \times 10^6 \Omega$ και στις 24 ώρες παρατηρείται πάλι ένα ημικύκλιο αλλά η αντίσταση πόλωσης μειώνεται στα $5 \times 10^5 \Omega$. Η μείωση αυτή δείχνει ότι ο ρυθμός διάβρωσης στην περιοχή της ρωγμής αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Επίσης, στις 72 και στις 144 ώρες η αντίσταση πόλωσης συνεχίζει να μειώνεται σε $7 \times 10^4 \Omega$ και $1 \times 10^4 \Omega$ αντίστοιχα και παρουσιάζονται δύο σταθερές χρόνου. Η δεύτερη σταθερά χρόνου όπως αναφέρθηκε πιο πάνω ίσως οφείλεται σε διάχυση διαλυμένου οξυγόνου. Η αστοχία του δοκιμίου αυτού όμως, ίσως να οφείλεται στον τρόπο αναπαραγωγής της ρωγμής με το μολύβι χάραξης που όπως επισημάνθηκε δεν ήταν επαναλήψιμη και επομένως τα αποτελέσματα αυτά δεν θεωρούνται αξιόπιστα.



Σχήμα 5.1 Διάγραμμα Nyquist για δοκίμιο αναφοράς



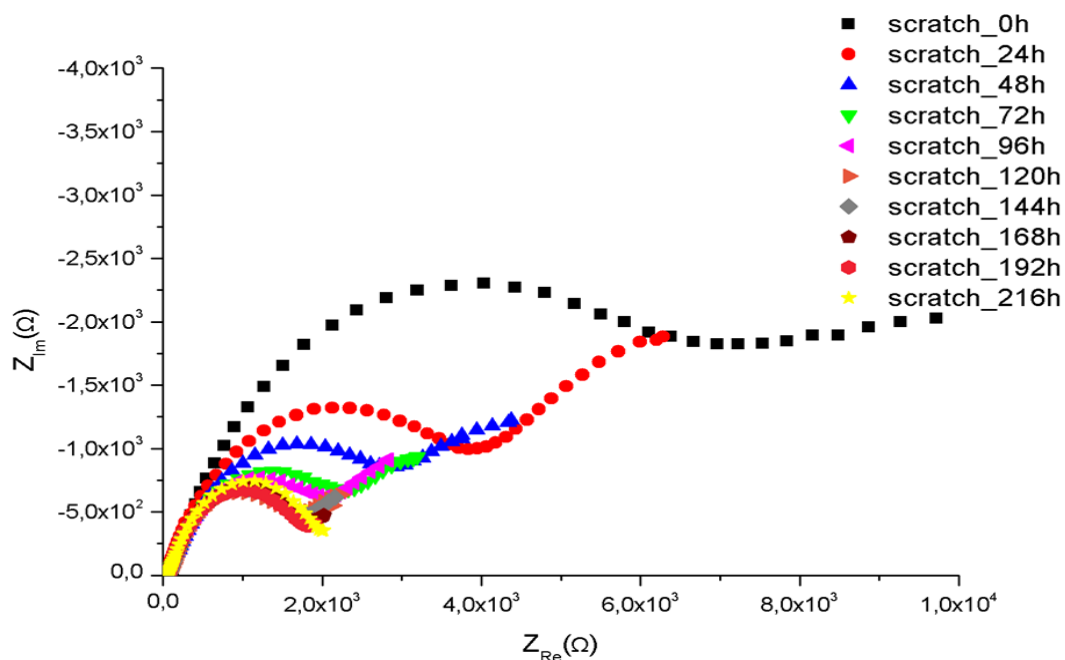
Σχήμα 5.2 Διάγραμμα Nyquist για δοκίμιο με 5 w.t % μικροκάψουλες του πειράματος MC2 και καταλύτη αιθυλενοδιαμίνη



Σχήμα 5.3 Διάγραμμα Nyquist για δοκίμιο με 5 w.t % μικροκάψουλες του πειράματος MC2 και καταλύτη Aluminium (III) Triflate.

Με στόχο τη λήψη βελτιωμένων δεδομένων, αλλά και την εξάλειψη σφαλμάτων κατά την μέτρηση, τα οποία σχετίζονται κυρίως με την επίτευξη της μόνιμης κατάστασης του συστήματος στις επόμενες μετρήσεις το δοκίμιο παρέμενε στο ηλεκτροχημικό κελί καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα Nyquist, νέου δοκιμίου αναφοράς με επικάλυψη μόνο από εμπορική βαφή στο οποίο η ρωγμή έχει πραγματοποιηθεί με κοπίδι σε μορφή ευθείας γραμμής. Το δοκίμιο αυτό παρέμεινε στο ηλεκτρολύτη για 9 συνεχόμενες ημέρες και κάθε 24 ώρες γινόταν μέτρηση. Αρχικά παρατηρείται ότι σε όλες τις ώρες εμφανίζονται δύο σταθερές χρόνου. Η δεύτερη όπως προαναφέρθηκε μπορεί να οφείλεται σε διάχυση διαλυμένου οξυγόνου. Επιπρόσθετα, γίνεται κατανοητό ότι η αντίσταση πόλωσης μειώνεται με τον χρόνο όπως και στο Σχήμα 5.1. Αναλυτικότερα, τη χρονική στιγμή της ρωγμής (scratch_0h) η αντίσταση πόλωσης είναι κοντά στο $7 \times 10^3 \Omega$, στις 24 ώρες γίνεται $4 \times 10^3 \Omega$, στις 48 ώρες φτάνει στα $3 \times 10^3 \Omega$ ενώ στις 72 και 96 ώρες παίρνει τις τιμές $2.4 \times 10^3 \Omega$ και $2.2 \times 10^3 \Omega$ αντίστοιχα. Από τις 120 ώρες μέχρι τις 216 ώρες σημειώνεται ότι η αντίσταση πόλωσης δεν μειώνεται περαιτέρω και μένει

σταθερή στη τιμή $2 \times 10^3 \Omega$. Η σταδιακή μείωση της αντίστασης πόλωσης, δείχνει ότι ο ρυθμός διάβρωσης της επιφάνειας του εκτεθειμένου μετάλλου αυξάνεται.



Σχήμα 5.4 Διάγραμμα Nyquist για νέο δοκίμιο αναφοράς.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής είναι αρχικά η παραγωγή πολυμερικών μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) με εγκλεισμένη εποξειδική ρητίνη μέσω επί τόπου πολυμερισμού. Έπειτα, μελετάται η δυνατότητα ενσωμάτωσης των μικροκαψουλών σε πολυμερική μήτρα με μορφολογία επικάλυψης και τέλος η ικανότητα αυτο-ϊασης της επικάλυψης αυτής. Τα κύρια κριτήρια ώστε η παρασκευή των μικροκαψουλών να θεωρηθεί επιτυχημένη είναι (i) το μέγεθος τους να είναι κοντά στα 50 μm (ii) να έχουν υψηλή απόδοση εγκλεισμού (> 70%) και (iii) να βρίσκονται σε μορφή λευκής πούδρας ώστε να μπορούν να ενσωματωθούν εύκολα στις πολυμερικές επικαλύψεις. Η αναπαραγωγή του βέλτιστου πειράματος προηγούμενης εργασίας κρίθηκε αποτυχημένη λόγω της τελικής μορφής των μικροκαψουλών αφού δεν ήταν σε μορφή λευκής πούδρας και επίσης παρατηρήθηκε μεγάλος αριθμός ολιγομερών PUF. Έτσι σε επόμενα πειράματα άρχισε να γίνεται αλλαγή κάποιων παραμέτρων της διεργασίας ώστε να βελτιστοποιηθεί η παραγωγή των μικροκαψουλών και να αναπτυχθεί μια επαναλήψιμη διεργασία επί τόπου πολυμερισμού. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν: η αύξηση του λόγου υλικών πυρήνα/κελύφους από 2:1 σε 3:1 η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή με λόγο υλικών πυρήνα/κελύφους 3:1, η επίδραση της γεωμετρίας της προπέλας, η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης και τέλος η επίδραση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή με λόγο υλικών πυρήνα/κελύφους 2:1. Τα χαρακτηριστικά των μικροκαψουλών που παράχθηκαν αξιολογήθηκαν με βάση τη μορφολογία τους, το μέγεθος τους, την απόδοση εγκλεισμού, τη χημική δομή και τις θερμικές τους ιδιότητες.

Αρχίζοντας με την αύξηση του λόγου υλικών πυρήνα/κελύφους από 2:1 σε 3:1 (πειράμα MC2) παρατηρήθηκε ότι μειώθηκε σημαντικά η ποσότητα των ολιγομερών PUF και η μορφή των μικροκαψουλών ήταν η επιθυμητή. Επίσης,

φάνηκε ότι βελτιώθηκαν σημαντικά το κέλυφος των μικροκαψουλών αφού ήταν περισσότερο διασταυρωμένο και οι θερμικές ιδιότητες τους. Το πείραμα MC2 θεωρήθηκε επιτυχημένο αλλά όταν αναπαράχθηκε τα αποτελέσματα ήταν αρκετά διαφορετικά. Οι μικροκάψουλες είχαν την μορφή στερεών συσσωματωμάτων και όπως παρατηρήθηκε στην ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης υπήρχαν αρκετά ολιγομερή PUF. Η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή στο επόμενο πείραμα είχε σαν στόχο την μείωση της ποσότητας των ολιγομερών PUF αφού μειώνεται το μέγεθος των μικκυλίων της ρητίνης και δημιουργείται μεγαλύτερη ελεύθερη επιφάνεια σταγονιδίων ρητίνης για να αντιδράσουν τα μονομερή. Ο στόχος αυτός επιτεύχθηκε όμως και πάλι οι μικροκάψουλες δεν είχαν την μορφή λευκής πούδρας αλλά μια σπογγώδη μορφή με πολλά συσσωματώματα. Η αλλαγή της γεωμετρίας της προπέλας σε προπέλα μικρότερης διαμέτρου χρησιμοποιώντας τις συνθήκες του βέλτιστου προηγούμενου πειράματος έδειξε θετικά αποτελέσματα (πείραμα MC4). Οι μικροκάψουλες που δημιουργήθηκαν είχαν την μορφή λευκής πούδρας, εμφάνιζαν λεία επιφάνεια και αρκετά μειωμένη ποσότητα ολιγομερών PUF. Επιπλέον, είχαν μέση διάμετρο 39.5 μm και απόδοση εγκλεισμού ίση με 76 %. Μειώνοντας τον ρυθμό ανάδευσης από 1000 rpm σε 800 και 500 παρατηρήθηκε ότι το μέγεθος των μικροκαψουλών αυξήθηκε αρκετά και ότι οι μικροκάψουλες συσσωματώνονταν μεταξύ τους δημιουργώντας στερεά συσσωματώματα. Άρα, πάλι η τελική μορφή τους δεν ήταν η επιθυμητή. Αυξάνοντας την συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή χρησιμοποιώντας την προπέλα με την μικρότερη διάμετρο και ρυθμό ανάδευσης 1000 rpm διαπιστώθηκε ότι οι μικροκάψουλες ήταν πολύ εύθραυστες αφού μετά την διήθηση και ξήρανση τους το κέλυφος είχε καταστραφεί με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται ο επουλωτικός παράγοντας. Ακόμη, η τελική μορφή τους ήταν σπογγώδης με πολλά συσσωματώματα. Σύμφωνα με τα πιο πάνω διαπιστώνεται ότι το βέλτιστο πείραμα ήταν το MC4.

Οι μικροκάψουλες του πειράματος MC2 ενσωματώθηκαν επιτυχημένα σε εμπορική βαφή, δημιουργήθηκαν επικαλύψεις αυτο-ΐασης σε μεταλλικά δοκίμια. Με τη χρήση της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης διαπιστώθηκε ότι η επικάλυψη με τον υγρό καταλύτη αιθυλενοδιαμίνης μάλλον προστάτευε το μεταλλικό υπόστρωμα από διάβρωση ενώ σε αντίθεση η επικάλυψη με τον

στερεό καταλύτη Aluminium (III) Triflate φαινόταν να μην προστατεύει καθόλου το μεταλλικό υπόστρωμα και η διάβρωση του να συνεχιζόταν με την πάροδο του χρόνου

Κεφάλαιο 7: Μελλοντική Έρευνα

Η άμεση μελλοντική έρευνα που συνιστάται αποτελείται από τις παρακάτω προτάσεις:

1. Πείραμα επανάληψης του βέλτιστου πειράματος MC4 ώστε να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των καλών χαρακτηριστικών των μικροκαψουλών
2. Εφαρμογή των μικροκαψουλών του πειράματος MC4 στην εμπορική βαφή σε συγκέντρωση 5 w.t %.
3. Μελέτη διαφορετικών συγκεντρώσεων μικροκαψουλών στην επικάλυψη (10 w.t % και 20 w.t %) ώστε να παρατηρηθεί αν αυξάνεται η ικανότητα αυτο-ϊασης με αύξηση της ποσότητας των μικροκαψουλών στην επικάλυψη.
4. Επανάληψη της μελέτης των δύο καταλυτών με την νέα τεχνική δημιουργίας της ρωγμής και μέτρησης στην Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης-EIS.
5. Χρήση ολεϊκού φωσφορικού (Oleyl Phosphate) για καλύτερη διασπορά των μικροκαψουλών στην βαφή μέσω μείωση των συσσωματωμάτων.

Βιβλιογραφία

- [1] T. C. Mauldin, M. R. Kessler. Self – healing polymers and composites. *Int. Mater. Rev.* 2010; 55, 317 – 346.
- [2] S. Kanwal, N. Zafar Ali, R. Hussainb, Z. Akhter. Poly-thiourea formaldehyde based anticorrosion marine coatings on Type 304 stainless steel. *J. Mater. Res. Technol.* 2019; 9:2146-2153.
- [3] E. B. Murphy, F. Wudl. The world of smart healable materials. *Prog. Polym. Sci.* 2010; 35:223–251.
- [4] M. Kosarli, D. G. Bekas, K. Tsirka, D. Baltzis, D. T. Vaimakis–Tsogkas, S. Orfanidis, G. Papavassiliou, A. S. Paipetis. Microcapsule–based self–healing materials: Healing efficiency and toughness reduction vs. capsule size. *Compos. B. Eng.* 2019; 171:78–86.
- [5] P. A. Bolimowski, R. Kozera, A. Boczkowska. Poly(urea-formaldehyde) microcapsules–synthesis and influence of stirring speed on capsules size. *Polimery.* 2018; 63:339-346.
- [6] A. Gonçalves Cordeiro Neto, A. C. Pellanda, A. Roani de Carvalho Jorge, J. B. Floriano, M. A. Coelho Berton. Preparation and evaluation of corrosion resistance of a self–healing alkyd coating based on microcapsules containing Tung oil. *Prog. Org. Coat.* 2020; 147:105874.
- [7] A. Weishaar, M. Carpenter, R. Loucks, A. Sakulich, A. M. Peterson. Evaluation of self-healing epoxy coatings for steel reinforcement. *Constr Build Mater.* 2018; 191:125-135.
- [8] H. Wang, Q. Zhou. Evaluation and failure analysis of linseed oil encapsulated self-healing anticorrosive coating. *Prog. Org. Coat.* 2018; 118:108-115.
- [9] F. Safaei, S. N. Khorasani, H. Rahnama, R. E. Neisiany, M. S. Koochaki. Single microcapsules containing epoxy healing agent used for development in the fabrication of cost efficient self-healing epoxy coating. *Prog. Org. Coat.* 2018; 114:40-46.

- [10] C. Fan, J. Tang, X. Zhou. Role of Ammonium Chloride in Preparing Poly (urea–formaldehyde) Microcapsules Using One – Step Method *J. Appl. Polym. Sci.* 2013; 2848-2856.
- [11] X. Liu, H. Zhang, J. Wang, Z. Wang, S. Wang. Preparation of epoxy resin microcapsules based self – healing coatings and their behavior. *Surf. Coat. Technol.* 2012; 206:4976–4980.
- [12] B. J. Blaiszik, N. R. Sottos, S. R. White. Nanocapsules for self – healing materials. *Compos Sci Technol.* 2008; 68:978-986.
- [13] R. P. Ollier, M. E. Penoff, V. A. Alvarez. Microencapsulation of epoxy resins: Optimization of synthesis conditions. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 2016; 511:27–38.
- [14] H. C. Yu, Y. T. Zhang, M. J. Wang, C. C. Li. Dispersion of Poly (urea–formaldehyde)–Based Microcapsules for Self–Healing and Anticorrosion Applications. *Langmuir.* 2019; 35:7871–7878.
- [15] S. Mojtaba Mirabedini, F. Alizadegan. Chapter 9: Self–healing polymeric coatings containing microcapsules filled with active materials. *Self-Healing Polymer-Based Systems.* Iran Polymer and Petroleum Institute. Tehran, Iran, 2020.
- [16] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan. Autonomic healing of polymer composites. *Nature.* 2001; 409:794–797.
- [17] J. D. Rule, J. S. Moore. ROMP reactivity of endo- and exo-dicyclopentadiene. *Macromolecules* 2002; 35:7878–82.
- [18] X. Liu, J. K. Lee, S. H. Yoon, M. R. Kessler. Characterization of diene monomers as healing agents for autonomic damage repair. *J Appl Polym Sci* 2006; 101:1266–72.
- [19] T. Yin, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, G. C. Yang. Self-healing epoxy composites—preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent. *Compos Sci Technol* 2007; 67:201–12.
- [20] Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang. Preparation and characterization of microencapsulated polythiol. *Polymer* 2008; 49:2531–41.
- [21] M. Samadzadeh, S. Hatami Boura, M Peiraki, A. Ashrafi, M. Kasiriha. Tung oil: An autonomous repairing agent for self–healing epoxy coatings. *Prog. Org. Coat.* 2011; 70:383–387.
- [22] M. F. Montemor. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surf. Coat. Technol.* 2014; 258:17-37.

- [23] C. Suryanarayana, K.C. Rao, D. Kumar, Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. *Prog. Org. Coat.* 2008; 63:72–78.
- [24] J. Yang, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos. Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers. *Macromolecules.* 2008; 41:9650–5.
- [25] C. Dry. Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials. *Composite Struct.* 1996; 35:263–9.
- [26] V. C. Li, Y. M. Lim, Y. W. Chan. Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious composite. *Composites Part B.* 1998; 29B:819–27.
- [27] M. Motuku, U. K. Vaidya, G. M. Janowski. Parametric studies on selfrepairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact. *Smart Mater Struct.* 1999; 8:623–38.
- [28] S. M. Bleay, C. B. Loader, V. J Hawyes, L. Humberstone, P. T. Curtis. A smart repair system for polymer matrix composites. *Composites Part A.* 2001; 32:1767–76.
- [29] M. Hucker, I. Bond, S. Bleay, S. Haq. Experimental evaluation of unidirectional hollow glass fibre/epoxy composites under compressive loading. *Composites Part A.* 2003; 34:927–32.
- [30] B. Z. Jang, L. C. Chen, L. R. Hwang, J. E. Hawkes, R. H. Zee. The response of fibrous composites to impact loading. *Polym Composites.* 1990; 11:144–57.
- [31] G. Williams, R. Trask, I. Bond. A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications. *Composites Part A.* 2007; 38:1525–32.
- [32] R. S. Trask, I. P. Bond. Biomimetic self-healing an advanced composite structures using hollow glass fibres. *Smart Mater Struct.* 2006; 15:704–10.
- [33] H. R. Williams, R. S. Trask, A. C. Knights, E. R. Williams, I. P. Bond. Biomimetic reliability strategies for self-healing vascular networks in engineering materials. *J Roy Soc Interface.* 2008; 5:735–47.
- [34] K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White. Self-healing materials with microvascular networks. *Nat Mater.* 2007; 6:581–5.
- [35] H. R. Williams, R. S. Trask, I. P. Bond. Self-healing composite sandwich structures. *Smart Mater Struct.* 2007; 16:1198–207.
- [36] S. A. Hayes, F. R. Jones, K. Marshiya, W. Zhang. A self-healing thermosetting composite material. *Composites A.* 2007; 38A:1116–1120.
- [37] S. J. Kalista, Jr, T. C. Ward, Z. Oyetunji. Self-healing of poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture. *Mech. Adv. Mater. Struct.* 2007; 14:391–397.

- [38] S. J. Kalista, Jr, T. C. Ward. Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers. *J. R. Soc. Interface.* 2007; 4:405–411.
- [39] S. Y. Cho, J. G. Kim, C. M. Chung. A fluorescent crack sensor based on cyclobutane-containing crosslinked polymers of tricinnamates. *Sens. Actuators B.* 2008; 134B: 822–825.
- [40] S. Tzavadi, C. Zotiadis, A. Porfyris, D. M. Korres, S. Vouyiouka. Epoxy loaded poly(urea-formaldehyde) microcapsules via in situ polymerization designated for self-healing coatings. *J Appl Polym Sci.* 2020; 137:1-11.
- [41] C. M. Chung, Y. S. Roh, S. Y. Cho, J. G. Kim. Crack healing in polymeric materials via photochemical [2+2] cycloaddition. *Chem. Mater.* 2004; 16:3982–3984.
- [42] G. Wypych. Self-healing in Different Products. In: *Self-Healing Materials Principles and Technology.* Wypych G. Toronto: ChemTec Publishing 2017.
- [43] D. Y. Zhu, M. Z. Rong, M. Q. Zhang. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. *Prog. Polym. Sci.* 2015; 49–50:175–220.
- [44] Αριστοτέλης Α. Καμτσικάκης. Διπλωματική Εργασία: Εγκλεισμός μορίων με αντιβιοεπιστρωτική δράση (antifouling) σε νανοσωματίδια πολύ(γαλακτικού οξέος). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2015.
- [45] Άρτεμις Χριστίνα Λελλα. Διπλωματική Εργασία: Σύνθεση νέων παραγώγων της ουμπελιφερόνης και μελέτη της διεργασίας εγκλεισμού τους σε νανοσωματίδια PLGA. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2017.
- [46] T. Nesterova, K. Dm-Johansen, S. Kiil. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods. *Prog. Org. Coat.* 2011; 70:342–352.
- [47] Ιωάννης-Παναγιώτης Πατρίκαλος. Διπλωματική Εργασία: Μελέτη επί τόπου πολυμερισμού ουρίας-φορμαλδεΰδης με στόχο την ανάπτυξη συστημάτων αυτοϊασης (self-healing). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2020.
- [48] C. Fan, X. Zhou. Effect of emulsifier on poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of tetrachloroethylene. *Poym. Bull.* 2011; 67:15-27.
- [49] G. Kurt Çömlekçi , S. Ulutan. Role of hardener, crosslinker, and pH in bare process of urea-formaldehyde polymerization and for in situ encapsulation of linseed oil. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018; 136:1-10.

- [50] O. Nguon, F. Lagugné-Labarthe, F. A. Brandys, J. Li, E. R. Gillies. Microencapsulation by in situ Polymerization of Amino Resins. *Polym. Rev.* 2018; 58:326–375.
- [51] X. Liu, X. Sheng, J. K. Lee, M. R. Kessler. Synthesis and characterization of melamine-urea-formaldehyde microcapsules containing ENB-based self-healing agents. *Macromol Mater Eng.* 2009; 294:389–95.
- [52] F. Veatch, R. W. Burhans. Process of producing hollow particles and resulting product. US Patent. 1957; 2,797,201.
- [53] N. Macaulay. Recording paper coated with microscopic capsules of coloring material, capsules and method of making. US Patent. 1962; 3,016,308.
- [54] S. Soloway. Encapsulation of natural products. US Patent 1964; 3,137,631.
- [55] G. W. Matson. Microcapsules and process of making. US Patent. 1970; 3,516,941.
- [56] B. Duan. Microencapsulation via in situ polymerization. In: *Handbook of Encapsulation and Controlled Release*; Mishra, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2016; 307–314.
- [57] S. Cosco, V. Ambrogi, P. Musto, C. Carfagna. Properties of Poly(urea–formaldehyde) Microcapsules Containing an Epoxy Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007; 105:1400–1411.
- [58] S. Freitas, H. P. Merkle, B. Gander. Microencapsulation by solvent extraction/evaporation: reviewing the state of art of microsphere preparation process technology. *Journal of controlled release.* 2005; 102:313–332.
- [59] D. Y. Zhu, M. Z. Rong, M. Q. Zhang. Preparation and characterization of multilayered microcapsule-like microreactor for self-healing polymers. *Polymer.* 2013; 54:4227–36.
- [60] T. D. Ngo. Re: Retrieved from: How do we calculate the amount of amine hardener require to cure epoxy resin? (2017). [https://www.researchgate.net/post/How_do_we_calculate_the_amount_of_amine_hardener_require_to_cure_epoxy_resin/5894a35f404854c84f06d1cd/citation/download\(20/6/2021\)](https://www.researchgate.net/post/How_do_we_calculate_the_amount_of_amine_hardener_require_to_cure_epoxy_resin/5894a35f404854c84f06d1cd/citation/download(20/6/2021))
- [61] P. K. Mallick. Chapter 3.1.1Epoxies. In: *Processing of Polymer Matrix Composites: Processing and Applications*. Mallick P. K. NW: Taylor & Francis Group 2018.
- [62] Y. Smith, B. Pharm. Optical Microscopy Techniques. *New Medical Life Sciences.* <https://www.news-medical.net/life-sciences/Optical-Microscopy-Techniques.aspx> (21/6/2021)

- [63] X. Chen, B. Zheng, H. Liu. Optical and digital microscopic imaging techniques and applications in pathology. *Analytical Cellular Pathology*. 2011; 34(1-2):5-18.
- [64] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch. Κεφάλαιο 21: Χαρακτηρισμός Επιφανειών με Φασματοσκοπία και Μικροσκοπία. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης. 6η έκδοση. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Thomson Brooks/Cole. 2007.
- [65] Κ. Χαριτίδης, Κ. Κόλλια, Ε. Παυλάτου. Εργαστηριακές ασκήσεις μαθήματος επιστήμης και τεχνικής μεταλλικών υλικών. Αθήνα Νοέμβριος 2019.
- [66] Malvern Panalytical Mastersizer 2000 Laser Diffraction Analysis Sample Report.
<https://www.particletechlabs.com/sdp-2000> (21/6/2021)
- [67] Particle Technology Labs. Laser Diffraction.
<https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/particle-size-distribution-analyses/laser-diffraction> (21/6/2021)
- [68] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch. Κεφάλαιο 16: Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία Υπερύθρου. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης. 6η έκδοση. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Thomson Brooks/Cole. 2007.
- [69] Διαφάνειες μαθήματος Ενόργανης Ανάλυσης. Καθηγητής Φώτιος Τσόπελας. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο 2019-2020.
- [70] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch. Κεφάλαιο 31: Θερμικές Μεθόδοι. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης. 6η έκδοση. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Thomson Brooks/Cole. 2007.
- [71] Κ. Δ. Παπασπυρίδης. Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών. Μάθημα: Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών. Αθήνα 2019.
- [72] Gamry Instruments. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.
https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/?fbclid=IwAR13PifVhz336UdAEFsiZHGMALinCVX418H_T31r3s5fCiG_yufPM9I5HYv4 (21/6/2021)
- [73] Κεφαλά Δέσποινα. Διπλωματική εργασία: Αξιολόγηση προστασίας οργανικών επιστρωμάτων σε κράματα αλουμινίου. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2019.
- [74] Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης-EIS (Μάθημα Ι) 2011
<http://dimipap.blogspot.com/2011/11/eis.html> (21/6/2021)
- [75] L. Yuan, G. Liang, J. Q. Xie, L. Li, J. Guo. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Polymer*. 2006; 47:5338-5349.

- [76] T. Nesterova, K. Dam-Johansesn, L. Thorslund Pedersen, S. Kiil. Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: Capsule size, coating formulation, and exposure testing. *Prog. Org. Coat.* 2012; 75:309-318.
- [77] Z. Wang, X. Lin, Z. Rui, M. Xu, S. Zhan. The Role of Shearing Energy and Interfacial Gibbs Free Energy in the Emulsification Mechanism of Waxy Crude Oil. *Energies.* 2017; 10(5):721.
- [78] L. Yuan, A. Gu, G. Liang. Preparation and properties of poly(urea–formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Mater. Chem. Phys.* 2008; 110:417–425.
- [79] D. Loeschen. Mixer Basics - Step 4: Tank To Impeller Ratios. *Mixer Direct* , 2019. <https://www.mixerdirect.com/blogs/mixer-direct-blog/mixer-basics-step-4-tank-to-impeller-ratios?fbclid=IwAR19RFBYGk00TYgjSho8e9X3FTSsZCuY-fEhyFXIGuLYmVhQQBmAoDyTXes> (21/6/2021)
- [80] E.D. Kiosidou, A. Karantonis, G.N. Sakalis, D.I. Panteliç. Electrochemical impedance spectroscopy of scribed coated steel after salt spray testing. *Corros. Sci.* 2018; 137:127-150.
- [81] D. Loveday, P. Peterspm, B. Rodgers. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 2: Application of EIS to Coatings. *JCTCoatingsTech.* 2004; 1:88–93.