



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

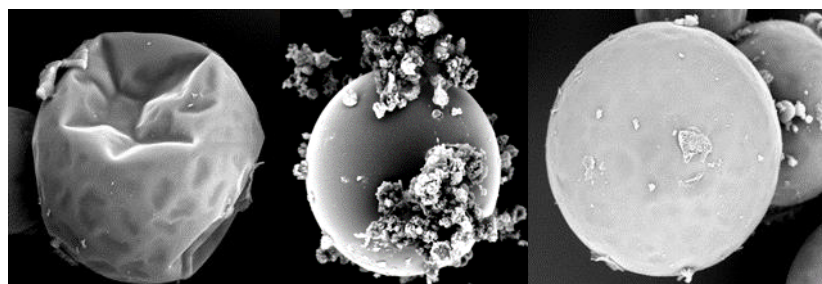
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Μελέτη επί τόπου πολυμερισμού για την
ανάπτυξη πολυμερικών συστημάτων
εγκλεισμού υγρού λιπαντικού μέσου***

Χαράλαμπος – Παναγιώτης Μπότσας



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2022

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας Σταματίνας Ν. Βουγιούκα κατά το διάστημα 2021-2022. Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η μελέτη του Επί Τόπου Πολυμερισμού Ουρίας – Φορμαλδεΰδης με στόχο την ανάπτυξη πολυμερικών συστημάτων εγκλεισμού υγρού λιπαντικού μέσου ώστε να ενταχθούν σε συστήματα που θα προσδώσουν ιδιότητες αυτολίπανσης (self-lubricating systems). Παρά τα δεδομένα προβλήματα που προκλήθηκαν λόγω της πανδημίας του κορονοϊού, τα εργαστηριακά πειράματα διεξάχθηκαν με φυσική παρουσία, και η εργασία ολοκληρώθηκε με επιτυχία σηματοδοτώντας το τέλος της φοίτησης μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Από πλευράς μου θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους των οποίων η βοήθεια και η υποστήριξη ήταν αμέριστης σημασίας στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας αυτόν το χρόνο.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια και επιβλέπουσα της εργασίας μου κα Σταματίνα Ν. Βουγιούκα για την ευκαιρία που μου έδωσε να μελετήσω ένα ενδιαφέρον και καινοτόμο θέμα καθώς και να γίνω μέλος της ομάδας του εργαστηρίου Τεχνολογίας και Πολυμερών. Ο τρόπος διδασκαλίας της και η γενική της παρουσία στα μαθήματα τα οποία εστίαζαν στα πολυμερή, από το πρώτο μάθημα “Μηχανική Πολυμερών” στο έκτο εξάμηνο της σχολής μέχρι και αυτά της κατεύθυνσης, και οι γνώσεις της είναι από τους λόγους που επέλεξα να απευθυνθώ σε εκείνη για την ανάληψη θέματος διπλωματικής εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Χρήστο Ζωτιάδη για τον καθοριστικό του ρόλο στην εκπόνηση της εργασίας. Η βοήθεια και η υποστήριξη του, τόσο στην διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων όσο και στην συγγραφή είχαν καταλυτική συμβολή στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να αποδώσω ευχαριστίες στους Δρ. Δημήτρη Κορρέ, και Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη καθώς και τους υποψήφιους διδάκτορες Αγγελική Μυταρά, Κωνσταντίνα Χρονάκη, Χριστίνα Γκουντέλα και Χρήστο Παναγιωτόπουλο για την βοήθεια που μου παρείχαν όποτε υπήρξε ανάγκη και στον ρόλο τους ώστε στον χώρο του εργαστηρίου να δημιουργείται κάθε μέρα ένα φιλικό και ευχάριστο κλίμα συνεργασίας. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Γεράσιμο Καπάτο, τον Αναστάση Βασιλειάδη, την Διονυσία Κουράνου και την Άννα Λαμπρινάκου, οι οποίοι το ίδιο χρονικό διάστημα πραγματοποίησαν την εκπόνηση των διπλωματικών τους εργασιών στο εργαστήριο, για όλη την συναναστροφή μας, για όλες τις συμβουλές τους, για κάθε ολιγόλεπτη συζήτηση που είχαμε, είτε για κάποιο επιστημονικό θέμα ή για οτιδήποτε άλλο, και για την εξαιρετική συνύπαρξη που είχαμε καθ' όλη την διάρκεια της παρουσίας μας στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της οικογένειάς μου, τους φίλους μου και την κοπέλα μου, για την μέγιστη υποστήριξη τους από την αρχής της προσπάθειάς μου μέχρι την ολοκλήρωσή της.

Χαράλαμπος Μπότσας

Αθήνα 2022

Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες.....	i
Περιεχόμενα.....	iii
Κατάλογος Πινάκων	vii
Κατάλογος Σχημάτων.....	ix
Κατάλογος Εικόνων	x
Περίληψη	xiv
Abstract	xvi
Κεφάλαιο 1: Αυτο-λίπανση.....	1
1.1. Εισαγωγή.....	1
1.2. Αυτολίπανση μέσω επικαλύψεων με ενσωματωμένες πολυμερικές μικροκάψουλες.....	3
1.2.1. Επικαλύψεις που περιέχουν μικροκάψουλες PUF.	5
1.2.2. Επικαλύψεις που περιέχουν μικροκάψουλες διαφορετικού υλικού.....	12
1.3. Αυτολίπανση μέσω σύνθετων υλικών με ενσωματωμένα στερεά λιπαντικά μέσα.....	15
1.3.1. Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με ιδιότητες αυτολίπανσης.....	16
1.3.2. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ιδιότητες αυτολίπανσης.....	18
1.3.3. Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας με ιδιότητες αυτολίπανσης.	20
Κεφάλαιο 2: Τεχνικές Μικροεγκλεισμού.....	21
2.1. Επί τόπου πολυμερισμός.....	23
2.1.1. Σύστημα Ουρίας-Φορμαλδεΐδης.....	25
2.2. Διεπιφανειακός Πολυμερισμός.....	29
2.2.1. Πολυμερισμός μικρογαλακτώματος.....	31
2.3. Εξάτμιση διαλύτη – Εκχύλιση διαλύτη	33
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος	36

3.1. Στόχος διπλωματικής εργασίας	36
3.2. Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια – Συσκευές	36
3.3. Πειραματική διαδικασία παραγωγής μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης)	38
3.4. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και προϊόντων πολυμερισμού.	42
3.4.1. Οπτικό μικροσκόπιο (Optical Microscope)	42
3.4.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM).45	
3.4.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser (Laser Diffraction Mastersizer micro).....	48
3.4.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA).	51
3.4.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR).....	53
3.4.6. Απόδοση εγκλεισμού υλικού του πυρήνα (Encapsulation Efficiency – E.E.). 56	
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα – Συζήτηση: Ανάπτυξη διεργασίας επί τόπου πολυμερισμού με στόχο τον εγκλεισμό λιπαντικού σε PUF μικροκάψουλες.....	58
4.1. Ανιχνευτικά πειράματα επί τόπου πολυμερισμού - Μελέτη του ρυθμού ανάδευσης	58
4.1.1. Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)	60
4.1.2. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser	62
4.1.3. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)	62
4.1.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR).....	65
4.1.5. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού λιπαντικού ελαίου (Encapsulation Efficiency)	67
4.1.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM).....	67
4.2. Πειράματα επαναληψιμότητας πειράματος H3	69

4.2.1. Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)	69
4.2.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM).....	71
4.2.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser	72
4.2.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)	72
4.2.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR).....	74
4.2.6. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού λιπαντικού ελαίου (Encapsulation Efficiency)	75
4.3. Μελέτη επαναληψιμότητας διεργασίας σε σύστημα μικροκαψουλών αυτοΐασης	77
4.3.1. Διεξαγωγή πειράματος με γνωστές συνθήκες	78
4.3.2. Μελέτη επαναληψιμότητας πειράματος MC18	85
4.3.3. Έλεγχος συστατικών διηθήματος και πολυμερικού κελύφους.....	91
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα – Συζήτηση: Μελέτη κρίσιμων παραμέτρων για τον εγκλεισμό λιπαντικού σε PUF μικροκάψουλες.	98
5.1. Μελέτη της επίδρασης της εγκλεισμένης ουσίας.	98
5.1.1. Οπτικό μικροσκόπιο (Optical Microscope)	99
5.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM).....	100
5.1.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser	101
5.1.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)	103
5.1.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR).....	105
5.1.6. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης και λιπαντικού ελαίου (Encapsulation Efficiency)	106
5.2. Μελέτη της επίδρασης του λόγου μάζας υλικού πυρήνα προς μάζα υλικού κελύφους.	107
5.2.1. Οπτικό μικροσκόπιο (Optical Microscope)	108

5.2.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM).....	109
5.2.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser	110
5.2.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)	111
5.2.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR).....	112
5.2.6. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού λιπαντικού ελαίου (Encapsulation Efficiency).....	114
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα – Μελλοντική Έρευνα.....	115
6.1. Συμπεράσματα.....	115
6.2. Μελλοντική έρευνα.....	117
Βιβλιογραφία.....	119

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 Συστήματα αυτολίπανσης με κέλυφος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) (PUF).....	5
Πίνακας 1.2 Συστήματα αυτοϊασης πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) (PUF).	6
Πίνακας 1.3 Συστήματα αυτολίπανσης με διαφορετικό υλικό κελύφους.....	13
Πίνακας 3.1 Πίνακας Χημικά Αντιδραστήρια για την παραγωγή των μικροκαψουλών.....	36
Πίνακας 3.2 Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία. ..	37
Πίνακας 3.3 Συνθήκες πειραμάτων και αντίστοιχη ονοματολογία.	41
Πίνακας 3.4 Πίνακας με τα αποτελέσματα της μέτρησης.	49
Πίνακας 4.1 Βιβλιογραφικές πειραματικές συνθήκες και συνθήκες πειραμάτων διερεύνησης λόγου ανάδευσης.....	59
Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα H2, H3, H4.....	62
Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων H2,H3,H4 και των δειγμάτων αναφοράς.	64
Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού του ελαίου για τα πειράματα H2,H3, H4.....	67
Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα H3, H3_1, H3_2, H3_3.	72
Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων H3,H3_1,H3_2 και H3_3.....	73
Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού του ελαίου για τα πειράματα H3,H3_1, H3_2, H3_3.....	76
Πίνακας 4.8 Πειραματικές συνθήκες για το πείραμα MC18.....	78
Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για το πείραμα MC18.....	80
Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης του πειράματος MC18 και των δειγμάτων αναφοράς.	82

Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα MC18, MC18_1, MC18_2.....	88
Πίνακας 4.12 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης πειραμάτων MC18, MC18_1, MC18_2.....	88
Πίνακας 4.13 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC18, MC18_1, MC18_2.....	91
Πίνακας 5.1 Πυκνότητα εποξειδικής ρητίνης και λιπαντικού ελαίου (15 °C).....	98
Πίνακας 5.2 Κινηματικό ιξώδες εποξειδικής ρητίνης και λιπαντικού ελαίου στους 25 °C και 55°C.....	98
Πίνακας 5.3 Πειραματικές συνθήκες πειράματος H5.....	99
Πίνακας 5.4 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα MC18 και H5.....	102
Πίνακας 5.5 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης πειραμάτων MC18 και H5.....	103
Πίνακας 5.6 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού εποξειδικής ρητίνης και λιπαντικού ελαίου.....	107
Πίνακας 5.7 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα H5, H6.....	111
Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης πειραμάτων H5, H6..	112
Πίνακας 5.9 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού λιπαντικού ελαίου.....	114

Σχήμα 3.1 Γράφημα ανάλυσης μεγέθους με σκέδαση laser.....	49
Σχήμα 3.2 Θερμογράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης.....	52
Σχήμα 4.1 Θερμογραφήματα των πειραμάτων H2, H3, H4, και των δειγμάτων αναφοράς.	64
Σχήμα 4.2 Γράφημα FTIR για τα πειράματα H2, H3, H4 και τα δείγματα αναφοράς.	66
Σχήμα 4.3 Θερμογραφήματα των πειραμάτων H3, H3_1, H3_2, H3_3.	74
Σχήμα 4.4 Γράφημα FTIR για τα πειράματα H3, H3_1, H3_2 και H3_3.	75
Σχήμα 4.5 Θερμογραφήματα πειράματος MC18 και δειγμάτων αναφοράς.	82
Σχήμα 4.6 Γράφημα FTIR για το πείραμα MC18 και τα δείγματα αναφοράς.	84
Σχήμα 4.7 Θερμογραφήματα πειραμάτων MC18, MC18_1, MC18_2.....	89
Σχήμα 4.8 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC18, MC18_1, MC18_2.....	90
Σχήμα 4.9 Γράφημα FTIR μερών διηθήματος πειράματος MC18 και δειγμάτων αναφοράς.	93
Σχήμα 4.10 Γράφημα FTIR διηθήματος πειράματος MC18_1 μετά από freeze drying και δειγμάτων αναφοράς.....	96
Σχήμα 4.11 Γράφημα FTIR κελυφών πειράματος MC18, και δειγμάτων αναφοράς.	97
Σχήμα 5.1 Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους εποξειδικής ρητίνης (DGEBA) και λιπαντικού ελαίου (Shell R3) σε σχέση με τη θερμοκρασία.....	102
Σχήμα 5.2 Θερμογραφήματα πειράματος H5 και δειγμάτων αναφοράς.	104
Σχήμα 5.3 Θερμογραφήματα πειραμάτων MC18, H5.	104
Σχήμα 5.4 Γράφημα FTIR πειραμάτων H5, MC18 και δειγμάτων αναφοράς PUF και λιπαντικού ελαίου.	106
Σχήμα 5.5 Θερμογραφήματα πειραμάτων H5, H6.....	112
Σχήμα 5.6 Γράφημα FTIR πειραμάτων H5, H6.....	113

Εικόνα 1.1 Έλεγχος ιδιοτήτων αυτοϊάσης μετά από χάραξη του δοκιμίου [24]....	8
Εικόνα 1.2 Έλεγχος ιδιοτήτων αυτολίπανσης μέσω ολίσθησης του δοκιμίου σε μεταλλικό δίσκο [24]......	9
Εικόνα 1.3 Δημιουργία μικροκαψουλών με συνδυασμό μεθόδων Pickering emulsion και επί τόπου πολυμερισμού [25]......	10
Εικόνα 1.4 Διάταξη συσκευής τριβής-φθοράς τύπου ακίδας σε δίσκο (pin-on-disc)[25].	11
Εικόνα 1.5 Διάταξη συσκευής τριβής-φθοράς τύπου σφαίρας σε δίσκο (ball-on-disc)[28].	12
Εικόνα 1.6 Διάταξη συσκευής τριβής-φθοράς τύπου σώματος-περιστρεφόμενου δακτυλίου (block-on-ring)[29]......	12
Εικόνα 1.7 Χημικές δομές γραφίτη και εξαγωνικού νιτριδίου του βορίου [2]. ...	17
Εικόνα 1.8 Χημική δομή διθειούχου μολυβδαινίου [43].	18
Εικόνα 2.1 Σύγκριση σφαιρών και καψουλών [46].	21
Εικόνα 2.2 Διάγραμμα ροής μεταβλητών που επηρεάζουν τα στοιχεία των μικροκαψουλών.	22
Εικόνα 2.3 Απεικόνιση της διαδικασίας σχηματισμού των μικροκαψουλών με επί τόπου πολυμερισμό [50].	24
Εικόνα 2.4 Αντίδραση προσθήκης μεταξύ της ουρίας και της φορμαλδεΐδης [53].	25
Εικόνα 2.5 Αντιδράσεις συμπύκνωσης προς τη δημιουργία του πολυμερικού κελύφους[54]......	26
Εικόνα 2.6 Αντίδραση συμπύκνωσης προς σχηματισμό PUF [8].	26
Εικόνα 2.7 Προσρόφηση poly(EMA) στο σταγονίδιο του υλικού του πυρήνα [55].	28
Εικόνα 2.8 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: (α'') Διάλυση των μονομερών Α και Β στην συνεχή φάση, (b'') σχηματισμός του πολυμερούς κελύφους, (c'') κατακρήμνιση του πολυμερούς και απόθεση του στην διεπιφάνεια. (d) δημιουργία κελύφους [50].	30
.....	30
Εικόνα 2.9 Παραγωγή μικροκαψουλών με την τεχνική του πολυμερισμού μικρογαλακτώματος [61].	32
Εικόνα 2.10 Παραγωγή μικροκαψουλών με την τεχνική εξάτμισης διαλύτη[65].	34
.....	34
Εικόνα 3.1 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.	39
Εικόνα 3.2 Μορφή γαλακτώματος με το πέρας της αντίδρασης.	39
Εικόνα 3.3 Απεικόνιση διάταξης διήθησης υπό κενό.	40
Εικόνα 3.4 Ξήρανση δείγματος έπειτα από τη διήθηση.	40
Εικόνα 3.5 Διάγραμμα λειτουργίας οπτικού μικροσκοπίου[68].	43
Εικόνα 3.6 Όργανο Examet Union 82160 με κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P).	44
.....	44
Εικόνα 3.7 Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου SEM [70].	46
Εικόνα 3.8 Όργανο SEM JEOL JSM-6390.	47
Εικόνα 3.9 Όργανο επιχρύσωσης Leica EM ACE200 Vacuum Coater.	47
Εικόνα 3.10 Αρχή λειτουργίας οργάνου ανάλυσης μεγέθους μέσω σκέδασης λέιζερ[73].	48
Εικόνα 3.11 Όργανο Laser Malvern Mastersizer Micro 2000.	51
Εικόνα 3.12 Όργανο TGA/DSC 1 STAR ^e System.	53
Εικόνα 3.13 Αρχή λειτουργίας φασματομέτρου υπερύθρου φωτός με μετασχηματισμό Fourier [76].	54
Εικόνα 3.14 Όργανο ALPHA II και το εξάρτημα PLATINUM ATR.	55
Εικόνα 3.15 Θρυμμάτισμα μικροκαψουλών σε γουδί.	57
Εικόνα 3.16 Τριβλίο που περιέχει το έλαιο από το εσωτερικό των μικροκαψουλών. Διηθητικό χαρτί που περιέχει τα κέλυφη των μικροκαψουλών.	57
.....	57

Εικόνα 4.1 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του δείγματος αναφοράς PUF – Εστίαση x10.60

Εικόνα 4.2 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγματος αναφοράς ελαίου – Εστίαση x10.60

Εικόνα 4.3 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H3 – Εστίαση x10.61

Εικόνα 4.4 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H2 – Εστίαση x10.61

Εικόνα 4.5 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H4 – Εστίαση x10.61

Εικόνα 4.6 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H4 – Εστίαση x5.61

Εικόνα 4.7 Εικόνα SEM του δείγματος αναφοράς PUF –x100.68

Εικόνα 4.8 Εικόνα SEM του δείγματος αναφοράς PUF –x500.68

Εικόνα 4.9 Εικόνα SEM πειράματος H3 –x50.68

Εικόνα 4.10 Εικόνα SEM πειράματος H3 –x100.68

Εικόνα 4.11 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H3 – Εστίαση x10.70

Εικόνα 4.12 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H3_1 – Εστίαση x10.70

Εικόνα 4.13 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H3_2 – Εστίαση x10.70

Εικόνα 4.14 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H3_3 – Εστίαση x10.70

Εικόνα 4.15 Εικόνα SEM του πειράματος H3_2 –x150(i).71

Εικόνα 4.16 Εικόνα SEM του πειράματος H3_2 –x150(ii).71

Εικόνα 4.17 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγμα αναφοράς PUF-εστίαση x10.79

Εικόνα 4.18 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγμα αναφοράς ρητίνης-εστίαση x10.79

Εικόνα 4.19 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πείραμα MC18 - εστίαση x5.79

Εικόνα 4.20 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πείραμα MC18 -εστίαση x10.79

Εικόνα 4.21 Εικόνα SEM του πειράματος MC18 – x30.80

Εικόνα 4.22 Εικόνα SEM του πειράματος MC18 – x100.80

Εικόνα 4.23 Εικόνα SEM του πειράματος MC18 – x200.80

Εικόνα 4.24 Εικόνα SEM του πειράματος MC18 – x850.80

Εικόνα 4.25 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος MC18 -εστίαση x10.86

Εικόνα 4.26 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος MC18_1 -εστίαση x10.86

Εικόνα 4.27 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος MC18_2 -εστίαση x10.86

Εικόνα 4.28 Εικόνα SEM πειράματος MC18 –x400.87

Εικόνα 4.29 Εικόνα SEM πειράματος MC18_2 –x400.87

Εικόνα 4.30 Εικόνα SEM πειράματος MC18_1 –x400.....	87
Εικόνα 4.31 Εικόνα SEM πειράματος MC18_1 (1 μήνας) –x300.	87
Εικόνα 4.32 Διήθημα πειράματος MC18 μετά από εξάτμιση σε συνθήκες περιβάλλοντος.....	92
Εικόνα 4.33 Διήθημα πειράματος MC18_1 μετά από Freeze drying.....	95
Εικόνα 5.1 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος MC18 – εστίαση x10.	100
Εικόνα 5.2 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H5 – εστίαση x10.	100
Εικόνα 5.3 Εικόνα SEM πειράματος MC18 –x200.	100
Εικόνα 5.4 Εικόνα SEM πειράματος H5 –x100.....	100
Εικόνα 5.5 Εικόνα SEM πειράματος MC18 –x850.	101
Εικόνα 5.6 Εικόνα SEM πειράματος H5 –x200.....	101
Εικόνα 5.7 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H6 – εστίαση x10.	109
Εικόνα 5.8 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H6 – εστίαση x10.	109
Εικόνα 5.9 Εικόνα SEM πειράματος H5 – εστίαση x400.....	110
Εικόνα 5.10 Εικόνα SEM πειράματος H6 – εστίαση x200.	110

Η ανάπτυξη της αυτολίπανσης και η εδραίωση της ως βελτιστοποιημένη μέθοδος λίπανσης σε ποικίλες εφαρμογές αποτελεί φαινόμενο των τελευταίων ετών σε παγκόσμια κλίμακα λόγω των αξιοσημείωτων απωλειών ενέργειας οι οποίες οφείλονται στην τριβή. Με την ενσωμάτωση ενός μηχανισμού αυτολίπανσης σε ένα σύστημα επιτυγχάνεται ταυτόχρονα μείωση των παραγόμενων τριβών καθώς και ελάττωση των αναγκών του συστήματος σε συντήρηση ή και ανανέωση. Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη πολυμερικών μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) (PUF) που στο εσωτερικό τους θα περιέχουν λιπαντικό έλαιο με σκοπό την ενσωμάτωση τους σε επικαλύψεις, οι οποίες θα προσδίδουν στα συστήματα ιδιότητες αυτολίπανσης.

Μέσω μίας σειράς πειραμάτων που εκπονήθηκαν διερευνώνται οι βέλτιστες συνθήκες υπό τις οποίες οι μικροκάψουλες θα διαθέτουν την κατάλληλη μορφολογία και τις κατάλληλες θερμικές ιδιότητες ώστε να μπορούν να αναπτυχθούν οι επικαλύψεις. Η παραγωγή των μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής του επί τόπου πολυμερισμού ενός σταδίου (*one step in situ polymerization*) και η πρώτη παράμετρος που μελετήθηκε ήταν η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης του γαλακτώματος στις τελικές ιδιότητες των μικροκαψουλών. Για το πιο αποδοτικό από τα πειράματα αυτά ελέγχθηκε η επαναληψιμότητα του, χωρίς όμως τα αποτελέσματα να είναι ικανοποιητικά. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι πειραματικές συνθήκες βέλτιστου πειράματος προηγούμενης διπλωματικής εργασίας, πάνω στο σύστημα πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) – εποξειδικής ρητίνης. Σκοπός ήταν η διερεύνηση της επαναληψιμότητας της διεργασίας του επί τόπου πολυμερισμού σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες για ένα σύστημα το οποίο έχει μελετηθεί πολύ πιο αναλυτικά από την ομάδα του Εργαστηρίου. Τα αποτελέσματα του βέλτιστου πειράματος επαναλήφθηκαν με επιτυχία μέσω μιας σειράς επαναληπτικών πειραμάτων. Μέσα από αυτή τη διαδικασία επισημάνθηκε η σημασία του pH του συστήματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του πολυμερισμού και η σωστή ρύθμιση του. Τέλος, έλαβαν

χώρα πειράματα υπό τις πειραματικές συνθήκες που καθορίστηκαν με βάση το προηγούμενο σύστημα, και μελετήθηκε η επίδραση του λόγου ποσοτήτων του υλικού του πυρήνα προς το υλικό του κελύφους (Core : Wall mass ratio) στις τελικές ιδιότητες των μικροκαψουλών. Για τον χαρακτηρισμό των μικροκαψουλών έγινε χρήση των μεθόδων οπτικής μικροσκοπίας, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser, θερμοσταθμικής ανάλυσης, φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier και απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης.

Ο εγκλεισμός λιπαντικού ελαίου στο εσωτερικό μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) κρίνεται επιτυχημένος. Τα αποτελέσματα του πειράματος στο οποίο ο ρυθμός ανάδευσης ορίστηκε στις 800 περιστροφές το λεπτό, ήταν ενθαρρυντικά. Το μέσο μέγεθος των μικροκαψουλών προσδιορίστηκε στα 56.6 μm, και επετεύχθη απόδοση εγκλεισμού σε ποσοστό 79%. Επίσης το συγκεκριμένο πείραμα απέδωσε μια άκρως ενθαρρυντική εικόνα στο μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης, ενώ διέθετε και την κατάλληλη θερμική αντοχή, με αύξηση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης του κελύφους συγκριτικά με το παρθένο δείγμα πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) από $T_{dPUF} = 267^{\circ}\text{C}$ σε $T_{dShell} = 322^{\circ}\text{C}$, ώστε να προστατεύεται το υλικό του πυρήνα. Σε όλα τα πειράματα παρατηρήθηκαν ολιγομερή πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) στο δείγμα, η παρουσία των οποίων επηρέασε τις ιδιότητες των μικροκαψουλών.

Λέξεις κλειδιά: Αυτολίπανση, Επί τόπου πολυμερισμός, Μικροκάψουλες, Πολυ(ουρία-φορμαλδεΐδη), Λιπαντικό έλαιο, Εποξειδική ρητίνη, Αυτοϊαση.

Taking into account that a large amount of worldwide energy consumption can be attributed to friction losses, it is imperative that the process of lubrication is optimized. Self-lubrication stands out as the most prominent way to achieve this. Introducing a self-lubricating mechanism in a functioning system successfully decreases the friction coefficient and minimizes friction loss, while the total cost of operation diminishes due to reduced maintenance requirements. The aim of this study is the development of poly(urea-formaldehyde) (PUF) microcapsules containing lubricant oil for self-lubricating purposes.

The microcapsules were produced via one step *in situ* polymerization. The effects of process parameters were studied systematically in order to determine their effect on microcapsules' properties. The microencapsulation process of core material and microcapsule morphology were observed using Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The microcapsules' chemical structure was characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and their thermal properties were investigated using thermogravimetric analysis (TGA). Encapsulation efficiency (E.E.) was determined by extracting method using hexane as extracting solvent. The first parameter examined was the agitation rate while retaining a steady core to wall mass ratio. Experiments on self-healing diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA) epoxy resin loaded poly(urea-formaldehyde) microcapsules were carried out in an effort to ascertain the relationships between experimental conditions and microcapsule properties. During these experiments the acidic conditions during the polymerization reaction and proper pH adjustment stood out as an important factor of the encapsulation process. Then the core to wall mass ratio's effect while under stable agitation rate was investigated.

The results indicate that PUF containing microcapsules were synthesized successfully and conditions such as agitation rate and core to wall mass ratio strongly affect their final size, encapsulation efficiency and thermal properties. Under agitation rate set at 800 rpm, the mean diameter of the resulting

microcapsules was determined to be 56.6 μm . Also the microcapsules exhibited great thermal stability as the core material was adequately protected from the rising temperature, and the lubricant oil was encapsulated at 79% efficiency. Agglomerated PUF nanoparticles were observed in the emulsion and on the rough outer surface of the microcapsules regardless of different experimental conditions. These particles affected the final microcapsule properties.

Keywords: Self-lubrication, Poly(urea-formaldehyde) (PUF), lubricant oil loaded microcapsules, In situ polymerization, Self-healing.

Κεφάλαιο 1: Αυτο-λίπανση

1.1. Εισαγωγή

Στη σημερινή εποχή μεγάλο μέρος της βιομηχανίας, των πολυεθνικών κολοσσών και των ίδιων των κρατών στρέφουν το ενδιαφέρον τους πιο εμπεριστατωμένα στο ζήτημα της κατανάλωσης ενέργειας. Οι λόγοι είναι κυρίως οικονομικοί, χωρίς φυσικά να αγνοείται και το περιβαλλοντολογικό αντίκτυπο του φαινομένου. Ενέργεια καταναλώνεται χωρίς φειδώ, πλέον και για τις πιο απλές διαδικασίες, με τα ποσοστά των αποθεμάτων των ορυκτών πόρων να ελαττώνονται με έντονο ρυθμό. Διαθέτει εξέχουσα σημασία το γεγονός ότι σχεδόν το ένα τέταρτο (23%) της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης οφείλεται σε απώλειες τριβής [1]. Ο ρόλος των λιπαντικών είναι η διεκπεραίωση της κίνησης των στερεών σωμάτων μέσω ελαχιστοποίησης της τριβής και της καταπόνησης ανάμεσα στις δύο επιφάνειες που αλληλεπιδρούν κατά αυτή. Ανάλογα με το σύστημα που απαιτεί λίπανση, μπορεί να γίνει χρήση στερεών ή υγρών λιπαντικών μέσων, τα οποία παρά την σχετική επιτυχία τους παρουσιάζουν κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Ειδικότερα τα υγρά λιπαντικά μέσα ενώ σε απλές εφαρμογές παρέχουν ένα επιθυμητό αποτέλεσμα, σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες όπως πολύ υψηλές ή πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, συνθήκες κενού ή συνθήκες πολύ υψηλής πίεσης, ακτινοβολία, δεν ανταποκρίνονται με τον ίδιο επιτυχημένο τρόπο. Για τα στερεά λιπαντικά μερικά από τα κύρια τους μειονεκτήματα είναι η χαμηλή τους θερμική αγωγιμότητα, η μεταβαλλόμενη σταθερά τριβής που παρατηρείται σε ποικίλες εφαρμογές τους καθώς και η γρηγορότερη σε σχέση με άλλα υλικά, σταδιακή τους υποβάθμιση, ενώ συχνά εμφανίζονται και προβλήματα σχετιζόμενα με οξείδωση ή αλλαγές στην χημική δομή. Όμως το πιο σημαντικό εμπόδιο στην χρήση των στερεών λιπαντικών (κυρίως σε μεγάλες βιομηχανικές εφαρμογές) είναι η δυσκολία να εξασφαλιστεί μία σταθερή παροχή αυτών στο σημείο ανάμεσα στις δύο επιφάνειες που εμφανίζεται η τριβή. Με αυτά τα δεδομένα η εύρεση μίας λύσης στο πρόβλημα των απωλειών τριβής και της αναποτελεσματικότητας των συμβατικών λιπαντικών μέσων φαντάζει

απαραίτητη. Η λύση αυτή είναι η αυτολίπανση, η οποία ερευνάται, βελτιώνεται και εφαρμόζεται όλο και περισσότερο στη βιομηχανία.

Με τον όρο αυτολίπανση ορίζεται η ικανότητα που έχει ένα σώμα να παρέχει αυτόνομα κάποιο λιπαντικό μέσο με σκοπό την ελαχιστοποίηση του συντελεστή τριβής κατά τις εφαρμογές του, χωρίς την παρεμβολή εξωτερικών παραγόντων. Ουσιαστικά η ανάπτυξη εφαρμογών με ιδιότητες αυτολίπανσης αποτέλεσε καινοτομία στον χώρο της βιομηχανίας αλλάζοντας τα οικονομικά και ενεργειακά δεδομένα. Ο αυτάρκης περιορισμός της τριβής που δημιουργείται κατά την εφαρμογή μιας διαδικασίας, αυξάνει την διάρκεια ζωής του υλικού που παίρνει μέρος σε αυτή, εφόσον δέχεται λιγότερες καταπονήσεις. Επίσης απαιτείται μικρότερη ποσότητα ενέργειας για την ομαλή λειτουργία της συγκεκριμένης εφαρμογής. Για αυτούς τους λόγους η αυτολίπανση έχει εδραιωθεί ως ένα άκρως ελπιδοφόρο χρήσιμο και αναπόσπαστο κομμάτι ποικίλων τεχνολογικών και βιομηχανικών χώρων.

Τα περισσότερα υλικά με ιδιότητες αυτολίπανσης ανήκουν σε δύο κύριες κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει τις επικαλύψεις υλικών, οι οποίες περιέχουν μικροκάψουλες με εγκλεισμένο λιπαντικό μέσο, ενώ στην δεύτερη κατηγορία βρίσκονται σύνθετα υλικά, κατασκευασμένα από μια μήτρα που έχει ενισχυθεί με στερεά λιπαντικά μέσα. Η τεχνολογία της αυτολίπανσης γεννήθηκε σαν ιδέα τα τέλη της δεκαετίας του 1950 με έμφαση αρχικά στην ανάπτυξη σύνθετων υλικών. Σταδιακά κέρδισε έδαφος και η ανάπτυξη επικαλύψεων, καθώς εξελίχθηκαν οι μέθοδοι δημιουργίας τους, ενώ η μαζική παραγωγή των σύνθετων υλικών αποδείχθηκε δυσκολότερη και πιο απαιτητική για τις βιομηχανίες [2]. Πλέον οι νέες αυτές τεχνολογίες έχουν βρει εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα καθημερινών αλλά και εξειδικευμένων αντικειμένων και συστημάτων, από πόρτες και κουφώματα κατοικιών μέχρι εξαρτήματα στο εσωτερικό και το εξωτερικό αεροσκαφών και διαστημικών οχημάτων.

1.2. Αυτολίπανση μέσω επικαλύψεων με ενσωματωμένες πολυμερικές μικροκάψουλες

Οι επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για την προστασία των επιφανειών από τη διάβρωση, τις ρωγμές και φροντίζουν για την ακεραιότητα τους. Οι προστατευτικές τους ιδιότητες είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την αντοχή και τις μηχανικές ιδιότητες της εκάστοτε επίστρωσης. Οι επικαλύψεις όμως παρά τα πλεονεκτήματά τους δεν αποτελούν πανάκεια, καθώς ανεξάρτητα από την σωστή κατασκευή και εφαρμογή τους υπάρχουν αίτια που προκαλούν την υποβάθμιση τους. Τα αίτια αυτά μπορεί να είναι φθορά μετά από υπέρβαση του επιπέδου ανοχής της σε κάποιο τύπο δύναμης, ή έκθεση της σε καιρικά φαινόμενα όπως το ηλιακό φως, η θερμότητα από το περιβάλλον, το οξυγόνο και το όζον, η υγρασία και οι ατμοσφαιρικοί ρύποι. Όλα αυτά τα στοιχεία συμβάλλουν μεμονωμένα και συνδυαστικά στην αλλαγή των ιδιοτήτων της επίστρωσης και στην δημιουργία μικρορωγμών στην επιφάνεια της. Τελικά αυτές οι μικρορωγμές συνενώνονται για να σχηματίσουν ρωγμές που διαδίδονται και οδηγούν σε μεγαλύτερης κλίμακας αστοχία, που μπορεί να οδηγήσει σε αποκόλληση της επίστρωσης ή και διάβρωσης του υποστρώματος [3].

Οι επικαλύψεις υλικών οι οποίες περιέχουν μικροκάψουλες αξίζουν ειδικής μνείας, καθώς είναι ένας σύγχρονος τρόπος προστασίας των επιφανειών και της αντιμετώπισης διάφορων παραγόντων καταπόνησης τους. Οι σύνθετες επικαλύψεις που περιέχουν μικροκάψουλες με εγκλεισμένο υγρό παρουσιάζουν ορισμένα διακριτικά πλεονεκτήματα έναντι εκείνων που ενσωματώνουν μόνο στερεά σωματίδια. Για παράδειγμα, εάν ένας υγρός αναστολέας διάβρωσης είναι εγκλεισμένος και ενσωματωμένος στην επικάλυψη, η απελευθέρωση του όταν η επιφάνεια είναι τοπικά κατεστραμμένη θα μπορούσε να επιδιορθώσει εν μέρει τη ζημιά και να προστατεύσει την επιφάνεια από τη διάβρωση. Περαιτέρω, εάν ένα εγκλεισμένο υγρό λιπαντικό μέσο ενσωματωθεί στην επικάλυψη, η συνεχής απελευθέρωση του από τις μικροκάψουλες μετά από ρήξη τους, λόγω φθοράς στην επιφάνεια της επίστρωσης, μειώνει την τριβή μεταξύ των επιφανειών επαφής, προσδίδοντας μια λειτουργία αυτολίπανσης της επιφάνειας. Δύο από τα πιο σημαντικά είδη μικροκαψουλών οι οποίες ενσωματώνονται σε

επικαλύψεις είναι αυτές που περιέχουν λιπαντικό μέσο (Self-Lubricating Microcapsule Coatings) και αυτές που διαθέτουν ιδιότητες αυτοϊασης (Self-Healing Microcapsule Coatings), με σύνηθες εγκλεισμένο μέσο την ρητίνη[4].

Σε αυτές τις εφαρμογές απαιτείται λεπτομερής έλεγχος της αντοχής και των μηχανικών ιδιοτήτων των μικροκαψουλών. Η επιθυμητή αντοχή τους πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μην σπάσουν και/ή να απελευθερώσουν τον δραστικό παράγοντα κατά την κατασκευή και αποθήκευση τους. Παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν την αποικοδόμηση του κελύφους της μικροκάψουλας είναι οι αυξημένες θερμοκρασίες επεξεργασίας, οι συνθήκες υψηλής διάτμησης και η έκθεση σε χημικές ουσίες ή διαλύτες [5][6].

Η αντοχή των μικροκαψουλών εξαρτάται από την μέση διάμετρο τους (D), το πάχος του κελύφους (h) και την κατανομή μεγέθους του πληθυσμού τους στο δείγμα εκφρασμένη σαν δείκτης πολυδιασποράς (D_w) που μετριέται με το κατάλληλο όργανο. Το πάχος του κελύφους και η μέση διάμετρος συνδέονται με την παρακάτω σχέση:

$$h = \left(\frac{W_w}{W_c}\right) * \left(\frac{\rho_c}{\rho_w}\right) * \left(\frac{D}{6}\right)$$

όπου W_w και W_c είναι το βάρος του υλικού του κελύφους (Wall , w) και του πυρήνα (Core , c) ενώ ρ_c και ρ_w οι πυκνότητες των υλικών αυτών [5].

Επίσης προκειμένου να μεγιστοποιηθεί ο χρόνος ζωής των επικαλύψεων, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για τον πυρήνα θα πρέπει ιδανικά να είναι χαμηλής πτητικότητας και να μην αλλάζει ή να μεταβάλλει τις μηχανικές ιδιότητες της περιβάλλουσας μήτρας μόλις απελευθερωθεί. Παράλληλα το ποσοστό των μικροκαψουλών που ενσωματώνονται στην εκάστοτε επικάλυψη δεν πρέπει να ξεπερνά ένα ποσοστό ώστε να μην διαταραχθούν οι μηχανικές της ιδιότητες. Βιβλιογραφικά οι βέλτιστες αυτές ποσότητες κυμαίνονται σε ένα ποσοστό διασποράς 1-20 wt% μικροκάψουλες στην κάθε μήτρα ανάλογα την φύση του κελύφους τους [6].

1.2.1. Επικαλύψεις που περιέχουν μικροκάψουλες PUF.

Στην πλειοψηφία τους, τα υλικά τα οποία επιλέγονται ως δομικά συστατικά του πολυμερικού κελύφους των μικροκαψουλών που θα ενσωματωθούν στις επικαλύψεις είναι οι αμινορητίνες (amino resins) και ειδικά η πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη) (PUF). Ο λόγος για τον οποίο επιλέγονται τα συγκεκριμένα υλικά είναι ο συνδυασμός φυσικών και χημικών ιδιοτήτων που διαθέτουν, καθώς και το κόστος τους σαν πρώτες ύλες. Συγκεκριμένα η πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη) είναι ανθεκτική στην θραύση, ώστε να προστατεύει επαρκώς την εγκλεισμένη στο εσωτερικό της ουσία, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει ψαθυρότητα, τέτοια ώστε να είναι ικανή να υποστεί θραύση υπό συγκεκριμένες συνθήκες και να πραγματοποιηθεί απελευθέρωση του υλικού του πυρήνα [7][8].

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα συστήματα αυτολίπανσης και αυτοϊασης με κέλυφος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) που έχουν βρεθεί βιβλιογραφικά.

Πίνακας 1.1 Συστήματα αυτολίπανσης με κέλυφος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) (PUF).

Πηγή	Κέλυφος	Πυρήνας	Core : Wall	Ταχύτητα μηχανικής ανάδευσης (rpm)	Τεχνική Μικροεγκλεισμού
[9]	PUF	Παραφίνη (Episol B2531)	3		Επί τόπου πολυμερισμός
[10]	PUF	Λιπαντικό έλαιο (E Ultragrade 70)	1,5	200	Επί τόπου πολυμερισμός
[11]	PUF	Τετραχλωροαιθυλ ένιο	3	450	Επί τόπου πολυμερισμός
[12]	PUF	Λιπαντικά έλαια με διαφορετικό κιν. ιξώδες	1	350	Επί τόπου πολυμερισμός
[13]	PUF	Λινέλαιο	1,24 0,93, 0,74 0,62	800	Επί τόπου πολυμερισμός
[14]	PUF	Ερουκαμίδιο / N, N'-αιθυλένιο δις- στεαραμίδιο	0,05	-	Εξάτμιση διαλύτη

[15]	PUF	Λιπαντικό έλαιο (70SN)	-	500-600	Επί τόπου πολυμερισμός
------	-----	---------------------------	---	---------	---------------------------

Πίνακας 1.2 Συστήματα αυτοϊασης πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF).

Συγγραφέας	Κέλυφος	Πυρήνας	Core : Wall	Ταχύτητα μηχανικής ανάδευσης (rpm)	Τεχνική Μικροεγκλεισμού
[16]	PUF	Εποξειδική ρητίνη DGEBΑ	-	600	Επί τόπου πολυμερισμός
[17]	PUF	Διμεθακρυλική τριαιθυλενογλυκό λη	5		Επί τόπου πολυμερισμός
[18]	PUF	Εποξειδική ρητίνη (DGEBΑ)	4	-	Επί τόπου πολυμερισμός
[19]	PUF	Κόλλα που σκληραίνει με υπεριώδη ακτινοβολία (SB glue 8820)	-	800	Επί τόπου πολυμερισμός
[20]	PUF	Εποξειδική ρητίνη (DGEBF)	3,5		Επί τόπου πολυμερισμός
[21]	PUF	Εποξειδική ρητίνη (DGEBΑ)	7,5		Εξάτμιση διαλύτη
[22]	PUF	Εποξειδική ρητίνη (Epidian 52)	3		Επί τόπου πολυμερισμός
[23]	PUF	Λινέλαιο	2	900	Επί τόπου πολυμερισμός

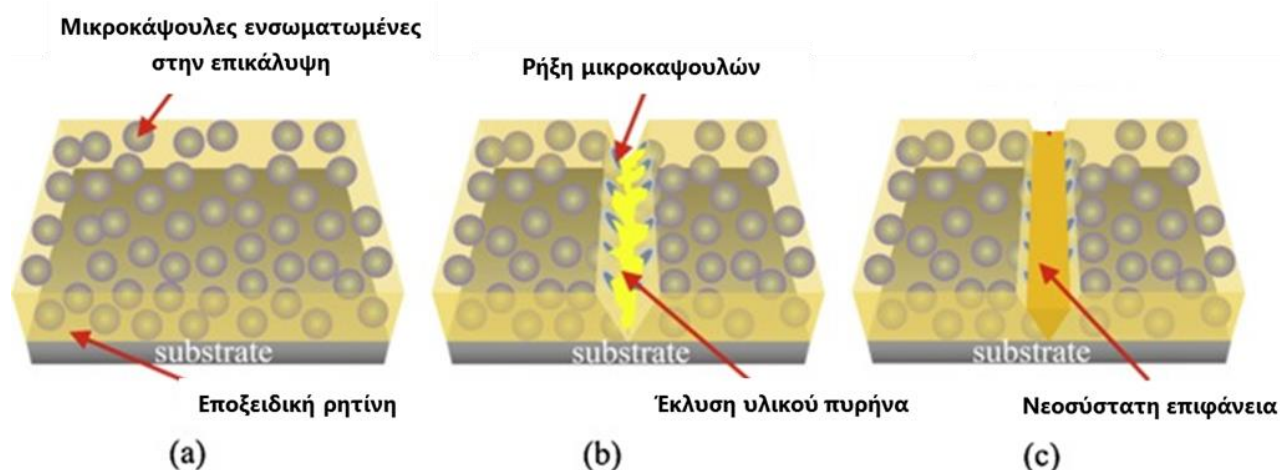
Εκτός από τα συστήματα που καταγράφονται στους πίνακες 1.1 και 1.2 εξίσου σημαντικά είναι και αυτά στα οποία οι επικαλύψεις που κατασκευάστηκαν διέθεταν διττές ιδιότητες, τόσο ιδιότητες αυτοϊασης όσο και ιδιότητες αυτολίπανσης.

Ο Hayan Li και οι συνεργάτες [24] του επιδίωξαν την κατασκευή τέτοιων επικαλύψεων διπλού τύπου. Με την διαδικασία του επί τόπου πολυμερισμού δύο σταδίων, παρήγαγαν μικροκάψουλες πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) που στο εσωτερικό τους περιείχαν λιπαντικό έλαιο τύπου tung (tung oil). Το συγκεκριμένο υλικό επελέγη καθώς έχει την ιδιαιτερότητα να δημιουργεί μεμβράνες κατά την αντίδραση του με το οξυγόνο. Κατά την επαφή με αυτό σπάνε οι δεσμοί άνθρακα και λαμβάνει χώρα το φαινόμενο του οξυπολυμερισμού, όπου τελικά δημιουργείται ένα διασταυρωμένο πλέγμα. Το έλαιο στεγνώνει και το πλέγμα σκληραίνει. Είναι αδιάβροχο και αδιαπέραστο από πολλά χημικά, άρα έχει μεγάλη αντοχή στη διάβρωση, ενώ λόγω των δεσμών διαθέτει καλές μηχανικές ιδιότητες.

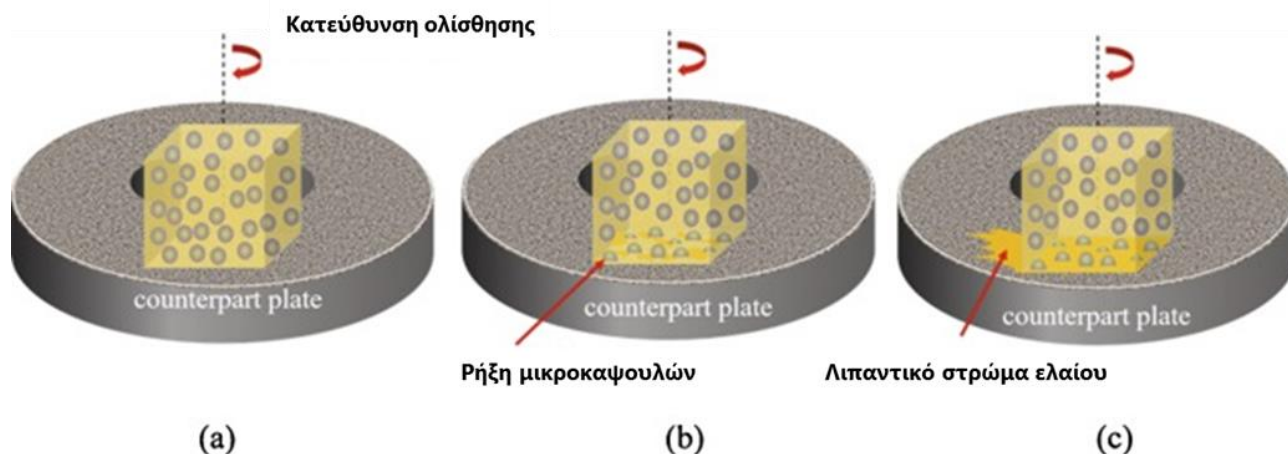
Επίσης το έλαιο αυτό χαρακτηρίζεται από εξαιρετική θερμική σταθερότητα και παρόμοιο ιξώδες με λιπαντικά έλαια, οπότε μπορεί να λειτουργήσει και ως λιπαντικό μέσο. Οι επικαλύψεις κατασκευάστηκαν με ενσωμάτωση των μικροκαψουλών σε εποξειδική ρητίνη σε διαφορετικές αναλογίες (5, 10, 15, 20 wt%) μαζί με ποσότητα σκληρυντή. Μεταλλικά δοκίμια επικαλύφθηκαν με το μίγμα και ως αποτέλεσμα ήταν μια επίστρωση πάχους 300μm.

Η εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με συγκεκριμένες τεχνικές, σε μεταλλικά δοκίμια με επικάλυψη και σε δοκίμια χωρίς επικάλυψη. Για τον έλεγχο της αυτοϊασης τα δοκίμια χάραχθηκαν με μεταλλικό ξυράφι σχηματίζοντας σχισμή σχήματος X (X-cut) στο δοκίμιο. Οι 2 εγκοπές είχαν βάθος 40mm και εφάπτονταν στο κέντρο της μεταλλικής πλάκας. Το αποτέλεσμα της χάραξης ήταν η θραύση των μικροκαψουλών της επίστρωσης και έκλυση του λιπαντικού ελαίου στην εγκοπή. Στην συνέχεια αντέδρασε με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, δημιουργήθηκε ένα διασταυρωμένο πλέγμα το οποίο σκλήρυνε και κάλυψε την εγκοπή. Σχετικά με τον έλεγχο της αυτολίπανσης, το δοκίμιο (με επικάλυψη που περιέχει 10wt% μικροκάψουλες) υποβλήθηκε σε δοκιμή ολίσθησης του τύπου ακίδας σε δίσκο (pin-on-disc) κατά

την οποία ολισθαίνει κυκλικά υπό την άσκηση φορτίου, πάνω σε ένα μεταλλικό δίσκο. Ο έλεγχος των επιφανειών των δύο αντικειμένων μέσω μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης αποδεικνύει ότι με την τριβή λόγω ολίσθησης των δύο επιφανειών έχει επέλθει ρήξη των μικροκαψουλών, έκλυση του ελαίου με αποτέλεσμα η επιφάνεια του παρθένου δοκιμίου να είναι πιο τραχεία από αυτήν του δοκιμίου με την επικάλυψη. Η έκλυση του λιπαντικού ελαίου από το εσωτερικό των καψουλών δημιουργεί ένα λεπτό λιπαντικό στρώμα ανάμεσα στις προσπίπτουσες επιφάνειες των δοκιμίων ελαχιστοποιώντας την επαφή τους, άρα και την δημιουργία τριβής. Επίσης τα σωματίδια PUF που διασκορπίζονται κατά την ρήξη της κάψουλας μπορεί να προσκολληθούν στις επιφάνειες διενεργώντας σαν στερεά λιπαντικά ενισχύοντας την πτώση του συντελεστή τριβής [24].

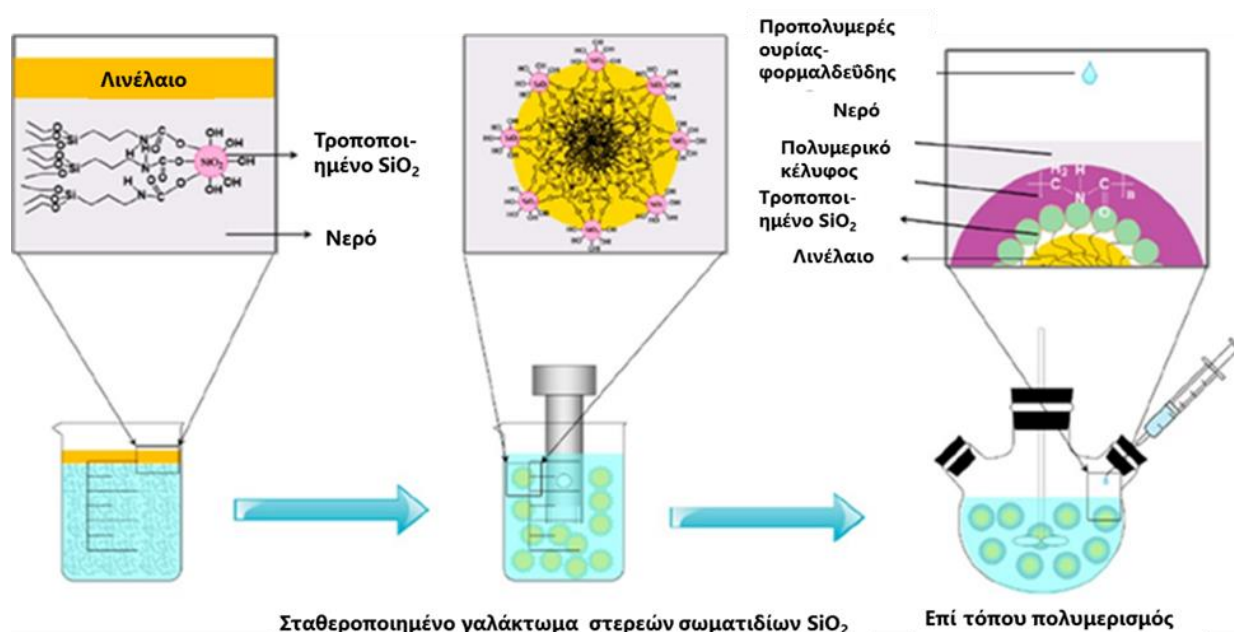


Εικόνα 1. Έλεγχος ιδιοτήτων αυτοϊασης μετά από χάραξη του δοκιμίου [24].



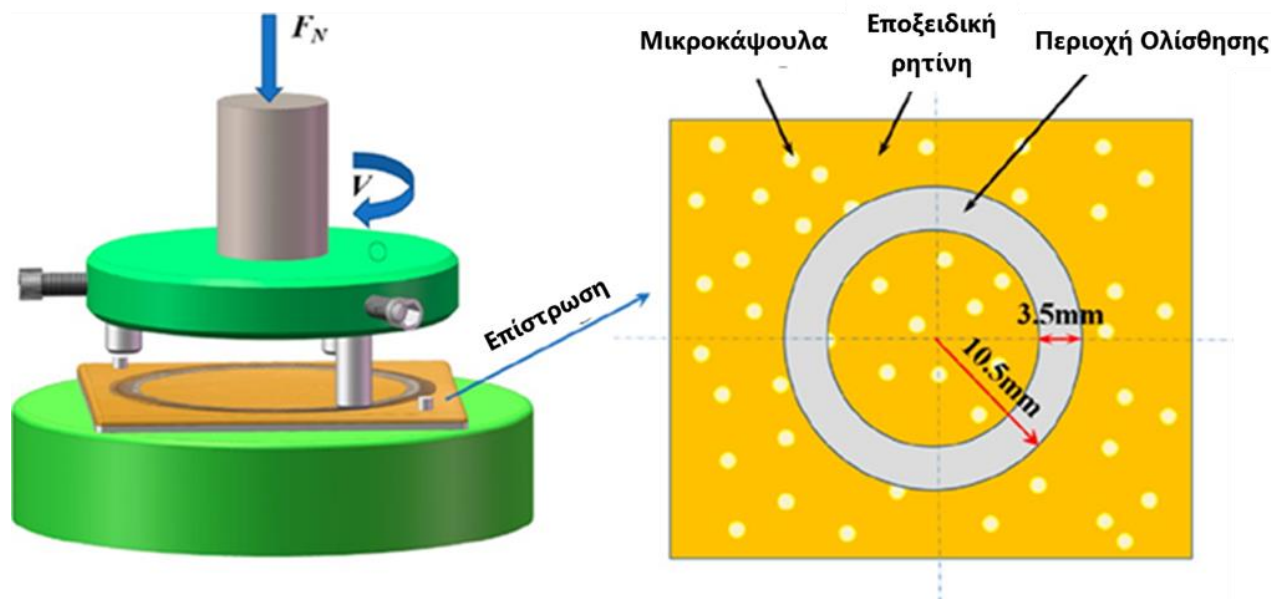
Εικόνα 1.2 Έλεγχος ιδιοτήτων αυτολίπανσης μέσω ολίσθησης του δοκιμίου σε μεταλλικό δίσκο [24].

Οι Hayan Li και Kaka Li [25], κατασκεύασαν σύνθετες μικροκάψουλες πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) και διοξειδίου του πυριτίου (PUF/SiO₂ microcapsules) που περιείχαν στον πυρήνα τους λινέλαιο (linseed oil) πάλι με στόχο την επίτευξη εφαρμογών αυτοϊασης και αυτολίπανσης. Οι κάψουλες κατασκευάστηκαν με έναν συνδυασμό των μεθόδων του επί τόπου πολυμερισμού και της σταθεροποίησης ενός γαλακτώματος με στερεά σωματίδια (Pickering emulsion). Η τελευταία τεχνική επιλέγεται συχνά για πυριτικές ενώσεις καθώς μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί η υδροφοβική τους συμπεριφορά. Σε υδατικό διάλυμα που περιέχονται τα τροποποιημένα σωματίδια SiO₂ προστίθεται το λινέλαιο και μετά από ανάδευση τα σωματίδια σταθεροποίησαν το γαλάκτωμα που δημιουργήθηκε. Στη συνέχεια προστέθηκε το προπολυμερές ουρίας-φορμαλδεΰδης και πραγματοποιήθηκε ο επί τόπου πολυμερισμός. Οι επιστρώσεις για τις πλάκες δημιουργήθηκαν με ανάμιξη εποξειδικής ρητίνης, σκληρυντή και ποσότητας μικροκαψουλών.



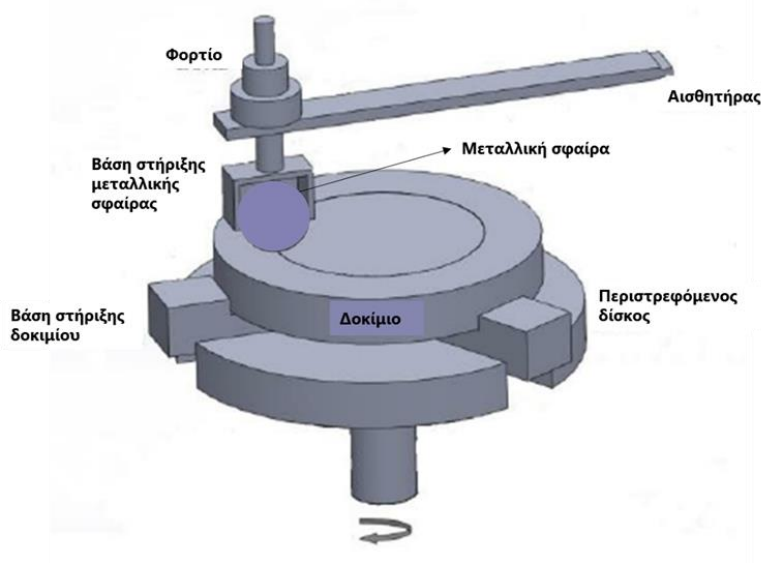
Εικόνα 1.3 Δημιουργία μικροκαψουλών με συνδυασμό μεθόδων Pickering emulsion και επί τόπου πολυμερισμού [25].

Ο έλεγχος αποδοτικότητας των επικαλύψεων στον τομέα της αυτολίπανσης έγινε υπολογίζοντας τον συντελεστή τριβής του συστήματος μέσω τριβολογικών δοκιμών τριβής - φθοράς τύπου ακίδας σε δίσκο (pin-on-disc). Ειδικότερα, υπολογίζεται ο συντελεστής της τριβής που παράγεται ανάμεσα στις δύο επιφάνειες για την συνολική διάρκεια της κίνησης της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Ο έλεγχος αποτελεσματικότητας των επικαλύψεων σχετικά με το ζήτημα της αυτοϊασης πραγματοποιήθηκε μέσω της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι επικαλύψεις είναι αποτελεσματικές και για τις δύο εφαρμογές. Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης εμφάνισε αύξηση της αντίστασης πόλωσης με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που υποδηλώνει την προστασία του υποστρώματος αφού η αντίσταση πόλωσης είναι αντιστρόφως ανάλογη του ρυθμού διάβρωσης, δηλαδή το λινέλαιο εκλύεται και αναπληρώνει τα κενά στις εγχοπές. Παράλληλα ο συντελεστής τριβής υπολογίστηκε 0,151 για την πλάκα χωρίς επίστρωση και 0,045 για την πλάκα με επίστρωση (10wt % μικροκάψουλες)[25] [26].

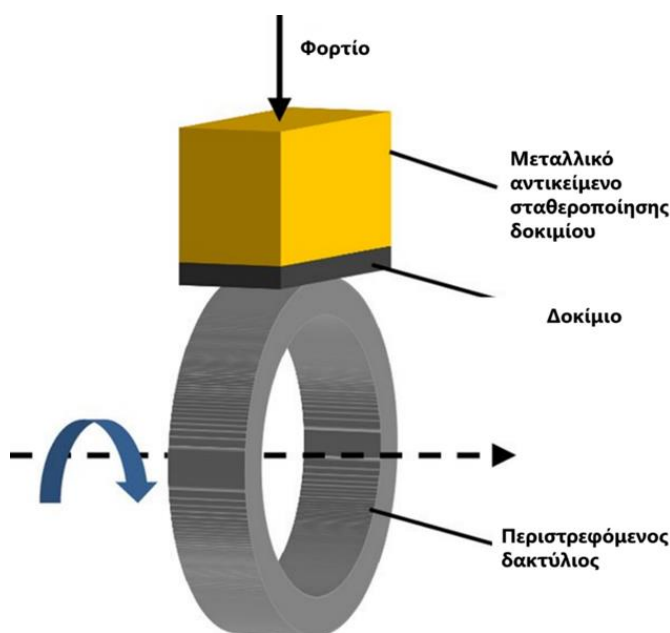


Εικόνα 1.4 Διάταξη συσκευής τριβής-φθοράς τύπου ακίδας σε δίσκο (pin-on-disc)[25].

Εκτός από την τεχνική τριβής – φθοράς (friction and wear test) τύπου ακίδας σε δίσκο (pin-on-disc), υπάρχει και η αντίστοιχη τεχνική τύπου σφαίρας σε δίσκο (ball-on-disc). Και στις δύο τεχνικές ασκείται συγκεκριμένο φορτίο στην γεωμετρία (ακίδα ή σφαίρα) η οποία βρίσκεται σε επαφή με ένα δοκίμιο σε σχήμα δίσκου το οποίο περιστρέφεται. Σε όλη τη διάρκεια της κίνησης της ακίδας ή της σφαίρας πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου υπολογίζεται ο συντελεστής της τριβής που παράγεται ανάμεσα στις δύο επιφάνειες. Κατά την περιστροφή του δοκιμίου, λόγω του φορτίου που ασκείται σε αυτό από την επαφή με την ακίδα ή την σφαίρα, το κέλυφος των μικροκαψουλών σπάει και εκλύεται το λιπαντικό από το εσωτερικό τους, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα λεπτό στρώμα (φιλμ) ανάμεσα στο δοκίμιο και το αντικείμενο. Έτσι ελαχιστοποιείται η επαφή μεταξύ τους και μειώνεται ο συντελεστής τριβής [27]. Επίσης μια ακόμα τεχνική που χρησιμοποιείται είναι η τεχνική σώματος-περιστρεφόμενου δακτυλίου (block-on-ring). Σε αυτή την τεχνική το δοκίμιο βρίσκεται ανάμεσα σε ένα ακλόνητο αντικείμενο (block) από το οποίο δέχεται συγκεκριμένο φορτίο και σε έναν δακτύλιο (ring) που περιστρέφεται. Και σε αυτή τη μέθοδο μετριέται ο συντελεστής τριβής κατά την περιστροφή του δακτυλίου και την επαφή του με το δοκίμιο.



Εικόνα 1.5 Διάταξη συσκευής τριβής-φθοράς τύπου σφαίρας σε δίσκο (ball-on-disc)[28].



Εικόνα 1.6 Διάταξη συσκευής τριβής-φθοράς τύπου σώματος-περιστρεφόμενου δακτυλίου (block-on-ring)[29].

1.2.2. Επικαλύψεις που περιέχουν μικροκάψουλες διαφορετικού υλικού

Η πλειοψηφία των μικροκαψουλών που παράγονται μέσω της διαδικασίας του επί τόπου πολυμερισμού αποτελούνται από ένα πολυμερικό κέλυφος πολυ(ουρίας- φορμαλδεΰδης) (PUF), όμως έχει παρατηρηθεί σε κάποιες περιπτώσεις η δημιουργία συσσωματωμάτων μικροκαψουλών. Το γεγονός αυτό

εγκυμονεί κίνδυνο να επηρεαστεί σημαντικά η μορφολογία της μήτρας στην οποία θα ενσωματωθούν οι μικροκάψουλες, προκαλώντας ρωγμές στην επιφάνεια και στο εσωτερικό της [30]. Με αυτά τα δεδομένα, εκτός από την πολυ(ουρία-φορμαλδεΐδη), ως υλικό του κελύφους έχει χρησιμοποιηθεί και η πολυ(μελαμίνη-φορμαλδεΐδη) (PMF), η οποία επιλέγεται λόγω των ομοιοτήτων που παρουσιάζει κατά την διαδικασία παραγωγής μικροκαψουλών μέσω του επί τόπου πολυμερισμού, ενώ παράλληλα διαθέτει υψηλότερη θερμική σταθερότητα και το κέλυφος που σχηματίζεται στο τελικό προϊόν χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο βαθμό διακλάδωσης σε σχέση με το PUF [31]. Επιπλέον έχει γίνει και απόπειρα μικροκαψουλών με κέλυφος πολυ(μελαμίνης-ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PMUF). Εκτός όμως από τις συγκεκριμένες αμινορητίνες, ως υλικά του κελύφους των μικροκαψουλών έχουν δοκιμαστεί και άλλες διαφορετικές ουσίες, ενώ έχει ερευνηθεί και η ενσωμάτωση υλικών στο πολυμερικό κέλυφος με σκοπό την βελτίωση των μηχανικών του ιδιοτήτων. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συστήματα αυτολίπανσης που έχουν βρεθεί βιβλιογραφικά, στα οποία το υλικό του κελύφους δεν έχει επιλεγεί η πολυ(ουρία-φορμαλδεΐδη) – (PUF).

Πίνακας 1.3 Συστήματα αυτολίπανσης με διαφορετικό υλικό κελύφους.

Πηγή	Κέλυφος	Πυρήνας	Core : Wall	Ταχύτητα μηχανικής ανάδευσης (rpm)	Τεχνική Μικροεγκλεισμού
[32]	Πολυ(μελαμίνη-ουρία-φορμαλδεΐδη)	Αιθυλιδένιο νορβορνένιο (ENB)	2.4	500	Επί τόπου Πολυμερισμός
[30]	Πολυ(μελαμίνη-ουρία-φορμαλδεΐδη)	*Τριχλωροξικό οξύ (TCA) Τριφθοραιθανικό οξύ (TFA)	1.25	450	Επί τόπου Πολυμερισμός
[33]	Πολυ(μελαμίνη - φορμαλδεΐδη)	Λιπαντικό έλαιο (70SN)	0.625	400	Επί τόπου πολυμερισμός

[34]	Πολυ(σουλφόνη-φορμαλδεΰδη)	Ιονικό υγρό [EMIm][NTf ₂]	1.5	350	Εξάτμιση διαλύτη
[35]	Πολυ(σουλφόνη-φορμαλδεΰδη)	Λιπαντικό έλαιο Tung	1.2	700	Εξάτμιση διαλύτη
[36]	Πολυ(στυρένιο) και διοξείδιο του πυριτίου	Λιπαντικό έλαιο (70SN)	1	800	Διεπιφανειακός πολυμερισμός σε γαλάκτωμα Pickering
[37]	Πολυουρεθάνη και οξείδιο γραφενίου	Ιονικό Υγρό [BMIm]BF ₄	1.35	500-600	Διεπιφανειακός πολυμερισμός σε γαλάκτωμα Pickering
[38]	Πολυ(ουρία)	Πολυαλφαολεφίνη	-	-	Πολυμερισμός μικρογαλακτώματος

* Στο πλαίσιο της μελέτης πραγματοποιήθηκαν δύο ξεχωριστά πειράματα, με διαφορετικό υλικό πυρήνα το κάθε ένα.

Τα συγκεκριμένα συστήματα αποδείχθηκαν λειτουργικά και προσέδωσαν ιδιότητες αυτολίπανσης στα σύνθετα υλικά στα οποία ενσωματώθηκαν. Για συστήματα όπου το υλικό του κελύφους αποτελούνταν από πολυ(μελαμίνη-φορμαλδεΰδη) ή πολυ(μελαμίνη-ουρία-φορμαλδεΰδη) οι μικροκάψουλες που δημιουργήθηκαν διέθεταν ικανοποιητικό και σταθερό μέσο μέγεθος σωματιδίων 110-120 μm, εμφάνισαν πολύ καλές θερμικές ιδιότητες (εξαιρετική θερμική σταθερότητα μέχρι τους 300 °C) ενώ παρουσίασαν και πολύ καλές ιδιότητες αυτολίπανσης με την τιμή του συντελεστή τριβής να μειώνεται κατά 75% σε δοκιμή όπου το δοκίμιο διέθετε ποσότητα 10wt% μικροκαψουλών στην επικάλυψη του. Επίσης από τις υπόλοιπες μελέτες αναδεικνύεται η χρήση των ιονικών υγρών σαν υλικά πυρήνα, τα οποία παρουσιάζουν πολύ καλές λιπαντικές ιδιότητες, βελτιωμένες συγκριτικά με αυτές των λιπαντικών ελαίων. Παράλληλα η ενίσχυση των πολυμερικών κελυφών αποδίδει σημαντικά, προσδίδοντας καλύτερες μηχανικές ιδιότητες στις μικροκάψουλες, ενώ αποδίδουν καλύτερα και στον τομέα της αυτολίπανσης. Κατά την ολίσθηση των δοκιμών νανοσωματίδια του υλικού ενίσχυσης αποκολλούνται από το κέλυφος και σχηματίζουν μικρά στρώματα ανάμεσα στις επιφάνειες, του δοκιμίου και την προσκείμενη σε αυτό, εκμηδενίζοντας την επαφή μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται πτώση του συντελεστή τριβής.

1.3. Αυτολίπανση μέσω σύνθετων υλικών με ενσωματωμένα στερεά λιπαντικά μέσα

Σύνθετα ονομάζονται τα υλικά τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα υλικά συστατικά διαφορετικά μεταξύ τους. Σκοπός της δημιουργίας των σύνθετων υλικών είναι η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων ενός υλικού ή η απόκτηση νέων ιδιοτήτων που δεν διαθέτει. Ειδικότερα, μήτρα ονομάζεται το υλικό του οποίου οι ιδιότητες χρίζουν βελτίωσης και ενίσχυση ονομάζεται το υλικό το οποίο διασπείρεται στο εσωτερικό της μήτρας κατά την σύνθεση του νέου υλικού. Οι ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού εξαρτώνται από τις ιδιότητες των στοιχείων που το συνθέτουν, τη συγκέντρωση της ενίσχυσης στη μήτρα, τη γεωμετρία με την οποία κατανέμεται, τον προσανατολισμό της καθώς και την φύση της διεπιφάνειας, του χώρου δηλαδή όπου γίνεται η επαφή μήτρας-ενίσχυσης. Θεωρητικά οποιοδήποτε υλικό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μήτρα για την κατασκευή ενός σύνθετου υλικού, όμως στην πλειοψηφία τους, ως μήτρες επιλέγονται μέταλλα, πολυμερή και κεραμικά υλικά [39][40].

Ο λόγος για τον οποίο επιλέγονται αυτές οι τρεις κατηγορίες υλικών για μήτρες σύνθετων είναι οι ιδιότητες που ήδη διαθέτουν. Τα μέταλλα έχουν μέτρια προς υψηλή πυκνότητα, καλή θερμική σταθερότητα ενώ και τα κράματα τους παρουσιάζουν και καλή αντοχή στη διάβρωση. Επίσης έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες και είναι εύκολα διαχειρίσιμα. Αντίθετα τα πολυμερή δεν διαθέτουν τόσο καλές μηχανικές ιδιότητες ούτε θερμική σταθερότητα αλλά δεν είναι πολύ απαιτητικές διαδικασίες τόσο η παραγωγή τους όσο και η συναρμογή τους με άλλα υλικά. Παράλληλα χαρακτηρίζονται από χαμηλή πυκνότητα, αντίσταση στην χημική διάβρωση και την υποβάθμιση λόγω των περιβαλλοντικών συνθηκών. Τέλος τα κεραμικά εμφανίζουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα και αντοχή στη διάβρωση, όμως ταυτόχρονα είναι άκαμπτα και ψαθυρά υλικά, τα οποία δεν είναι εύκολο να μεταχειριστούν [40].

1.3.1. Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με ιδιότητες αυτολίπανσης.

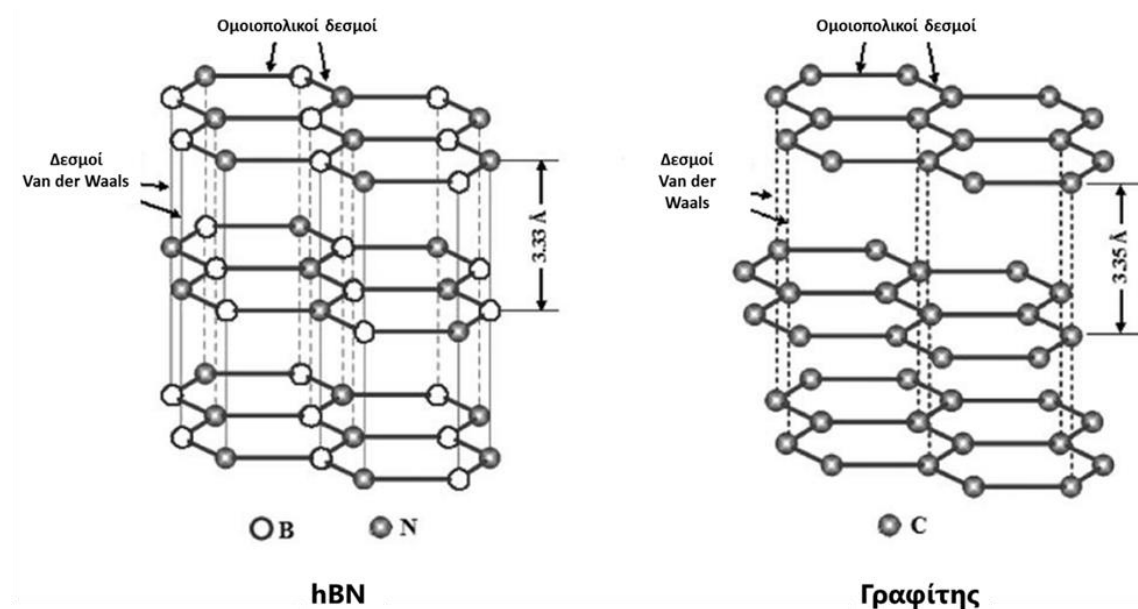
Τα μέταλλα τα οποία χρησιμοποιούνται ως μήτρες σύνθετων υλικών είναι συνήθως το αλουμίνιο (Al), ο χαλκός (Cu), το μαγνήσιο (Mg) και το νικέλιο (Ni). Οι εκ φύσεως καλές τους μηχανικές ιδιότητες, η υψηλή τους ειδική αντοχή τα καθιστά ιδανικά για να χρησιμοποιηθούν σε απαιτητικές μηχανικές εφαρμογές. Μέσω της διασποράς ενός στερεού λιπαντικού μέσου αποκτούν και ιδιότητες αυτολίπανσης εξαλείφοντας το πρόβλημα των φθορών που θα υποστούν λόγω των τριβών στις εφαρμογές αυτές.

Ένα από τα κυριότερα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση των μεταλλικών αυτών μητρών είναι ο γραφίτης. Ο γραφίτης είναι μία από τις τρεις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα μαζί με το διαμάντι και τα φουλερένια. Κρυσταλλώνεται με βάση το εξαγωνικό σύστημα και τα άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς έχοντας τη μορφή λεπτών φύλλων. Σε αυτή τη δομή από παράλληλα επίπεδα, (Εικόνα 1.7) σε κάθε ένα από αυτά, τα άτομα άνθρακα είναι διατεταγμένα σε ένα εξαγωνικό πλέγμα με συγκεκριμένες αποστάσεις μεταξύ τους, τόσο το άτομα όσο και τα επίπεδα (0,142nm και 0,335nm αντίστοιχα). Τα άτομα μέσα στους δακτυλίους συνδέονται ομοιοπολικά, ενώ τα επίπεδα συνδέονται χαλαρά μεταξύ τους με τις δυνάμεις van der Waals. Η ικανότητα του γραφίτη να σχηματίζει ένα στερεό λιπαντικό στρώμα προέρχεται από αυτούς τους δύο αντίθετους χημικούς δεσμούς. Το γεγονός ότι οι ανίσχυρες δυνάμεις Van der Waals καθορίζουν τη σύνδεση μεταξύ των μεμονωμένων στρωμάτων επιτρέπει σε αυτά να ολισθαίνουν το ένα πάνω στο άλλο, καθιστώντας το γραφίτη ως ιδανικό λιπαντικό μέσο. Επιπλέον δεν αντιδρά με οργανικά διαλύματα ή διαβρωτικά χημικά συστατικά οπότε διατηρείται ατόφιος μετά από επαφή με αυτά, και λόγω καλής θερμικής αγωγιμότητας ευνοείται η αποβολή της θερμότητας που παράγεται κατά την τριβή.

Ο γραφίτης είναι κατάλληλος για λίπανση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και όχι σε ξηρό περιβάλλον ή κενό. Η πίεση των υδρατμών επηρεάζει την ικανότητα λίπανσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση τόσο χαμηλότερος είναι ο ρυθμός φθοράς καθώς η προσρόφηση νερού μειώνει την ενέργεια των δεσμών μεταξύ των εξαγωνικών επιπέδων του γραφίτη σε χαμηλότερο επίπεδο από την

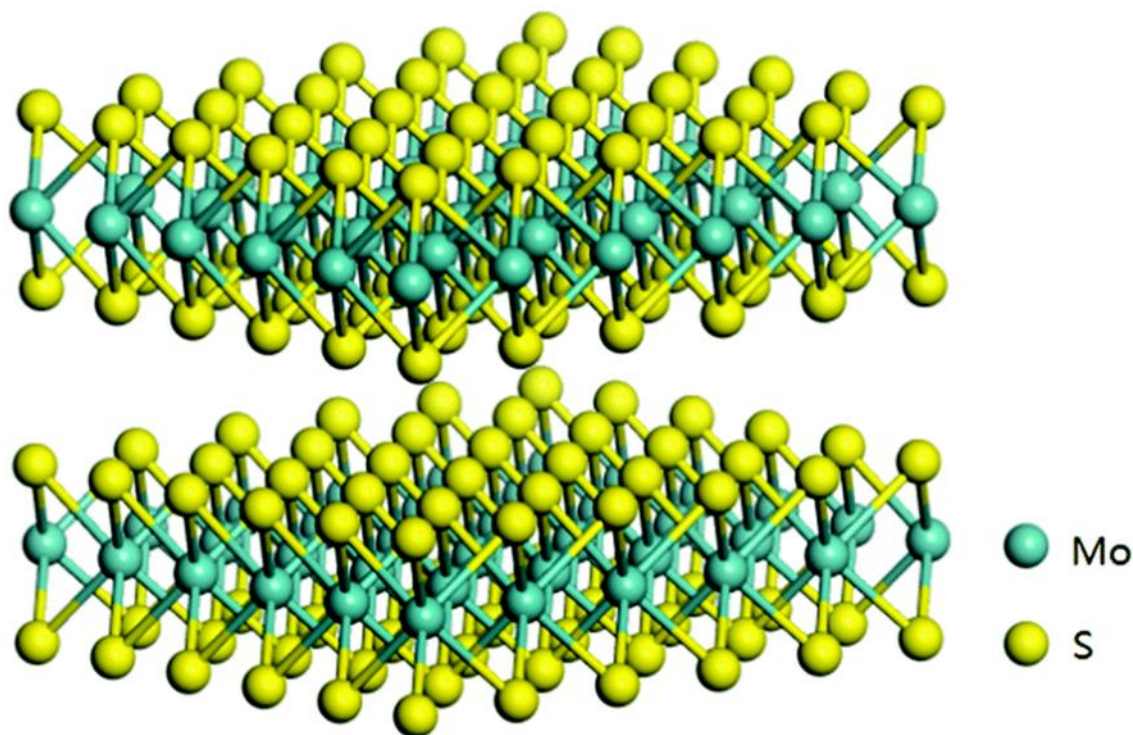
ενέργεια πρόσφυσης μεταξύ ενός υποστρώματος και του μορίου γραφίτη. Κατά την διαδικασία παραγωγής τριβής φύλλα γραφίτη αποκολλώνται και μεταφέρονται στην επιφάνεια με την οποία γίνεται η επαφή εμποδίζοντας έτσι την άμεση επαφή ανάμεσα στα δύο υλικά. Όταν το στρώμα γραφίτη σπάσει, νέο λιπαντικό στρώμα σχηματίζεται με την αποκόλληση άλλου φύλλου [41].

Με τον ίδιο τρόπο λειτουργεί και το εξαγωγικό νιτρίδιο του βορίου (hexagonal boron nitride – hBN) σαν λιπαντικό μέσο καθώς διαθέτει παρόμοια κρυσταλλική μορφή με αυτή του γραφίτη. Όμως τα άτομα του βορίου και του αζώτου συνδέονται με ισχυρά ηλεκτρικά δίπολα και ισχυρότερες δυνάμεις van der Waals συγκρατούν τα παράλληλα επίπεδα του νιτρίδιου του βορίου σε σχέση με αυτές ανάμεσα στα επίπεδα του γραφίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η απόσταση μεταξύ δύο επιπέδων να είναι μικρότερη σε κάθε μόριο, συγκεκριμένα 3.33 \AA στο μόριο του εξαγωγικού νιτρίδιου του βορίου και 3.35 \AA σε αυτό του γραφίτη, συντελώντας σε ένα πιο ισχυρό κρυσταλλικό πλέγμα. Από το πλέγμα αυτό καθίσταται δυσκολότερη η αποκόλληση ενός φύλλου και η δημιουργία ενός ενδιάμεσου λιπαντικού στρώματος, άρα μειώνεται η λιπαντική ικανότητα της ουσίας [2].



Εικόνα 1.7 Χημικές δομές γραφίτη και εξαγωγικού νιτρίδιου του βορίου [2].

Ακόμα ένα υλικό με το οποίο ενισχύονται οι μεταλλικές μήτρες είναι το διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS_2). Η διάταξη του κρυσταλλικά στο χώρο είναι ελασματική, με στιβαγμένα επίπεδα. Στο κάθε επίπεδο ένα στρώμα ατόμων μολυβδαινίου είναι ενσωματωμένο ανάμεσα σε δύο στρώματα ατόμων θείου. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί ανάμεσα στα άτομα θείου και μολυβδαινίου (S-Mo-S) είναι πολύ ισχυροί μέσα στο επίπεδο ενώ οι δυνάμεις van der Waals που ενώνουν δύο επίπεδα μεταξύ τους δεν έχουν την ίδια ισχύ. Έτσι τα επίπεδα είναι δύσκολο να καταστραφούν όμως παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες ολίσθησης. Η λίπανση κατά την παραγωγή τριβής γίνεται με τον ίδιο μηχανισμό όπως και στην περίπτωση του γραφίτη. Το διθειούχο μολυβδαίνιο όμως σε αντίθεση με τον γραφίτη χρησιμοποιείται ως λιπαντικό μέσο κυρίως σε εφαρμογές που επικρατούν συνθήκες κενού ή συνθήκες ξηρής ατμόσφαιρας [42].



Εικόνα 1.8 Χημική δομή διθειούχου μολυβδαινίου [43].

1.3.2. *Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ιδιότητες αυτολίπανσης.*

Γενικά τα πολυμερή επιδεικνύουν χαμηλό συντελεστή τριβής κατά την ξηρή ολίσθηση. Επίσης κάποια πολυμερή όπως το πολυτετραφθοροαιθυλένιο, γνωστό εμπορικά και ως Τεφλόν (Polytetrafluoroethylene – PTFE, Teflon), είναι εγγενώς στερεά λιπαντικά. Έτσι στα σύνθετα υλικά που κατασκευάζονται

έχοντας ως μητρικό υλικό ένα πολυμερές, οι ενισχυτικοί παράγοντες που προστίθενται είναι υλικά η παρουσία των οποίων θα προσδώσει στο τελικό σύνθετο καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και αντοχή χωρίς να επηρεαστούν οι υπάρχουσες λόγω της μήτρας πολύ καλές λιπαντικές ιδιότητες [2].

Ως ενίσχυση στις πολυμερικές μήτρες χρησιμοποιούνται ίνες άνθρακα (carbon fibers) και νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes). Οι ίνες άνθρακα αποτελούνται από ένα πλέγμα φύλλων γραφενίου και το μέγεθος μετριέται στην μικροκλίμακα (10^{-6}m). Στα σύνθετα υλικά οι ίνες απορροφούν τα μηχανικά φορτία και τους κραδασμούς ενώ η μήτρα προστατεύει τις ίνες από πιθανή φθορά που μπορεί να προκληθεί από το εξωτερικό περιβάλλον. Επίσης κατά την συνεχόμενη τριβή του αντικειμένου, η επιφάνεια του φθείρεται. Όταν η ίνα βρεθεί εκτεθειμένη στην τριβή, μικρά σωματίδια γραφενίου αποκολλούνται και δημιουργούν ένα λεπτό στρώμα ανάμεσα στο σύνθετο υλικό και την επιφάνεια πάνω στην οποία ολισθαίνει, έτσι ώστε να μην υπάρχει επαφή μεταξύ των δύο πλέον και να μειωθεί η τριβή που παράγεται [2][44].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι στην πραγματικότητα κενοί κύλινδροι των οποίων το τοίχωμα αποτελείται από άτομα άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους σε επαναλαμβανόμενα εξάγωνα. Το μέγεθός τους μετριέται στη νανοκλίμακα (10^{-9}m). Υπάρχουν σωλήνες με μονό τοίχωμα (Single-Wall Nanotubes – SWNTs) και σωλήνες με πολλαπλά τοιχώματα (Multi-Wall Nanotubes – MWNTs), όπου ουσιαστικά ο σωλήνας αποτελείται από πολλούς εσωτερικούς νανοσωλήνες ενός τοιχώματος. Λόγω των πολλαπλών τοιχωμάτων οι συγκεκριμένοι νανοσωλήνες είναι πιο ισχυροί από τους απλούς. Οι νανοσωλήνες άνθρακα επιλέγονται ως συστατικά ενίσχυσης μίας μήτρας σε σύνθετα υλικά καθώς χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, μικρή μάζα, υψηλή εφελκυστική τάση και μία από τις μεγαλύτερες μετρήσιμες ειδικές αντοχές σε υλικό. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να διασπαρθούν με μεγαλύτερη ευκολία στη μήτρα σε σχέση με τις ίνες λόγω του μικρότερου μεγέθους τους και έτσι υπάρχει μια πιο ομοιόμορφη διανομή του φορτίου και των δυνάμεων που ασκείται στο σύνθετο υλικό, άρα και μεγαλύτερη αντοχή στην καταπόνηση [2][44].

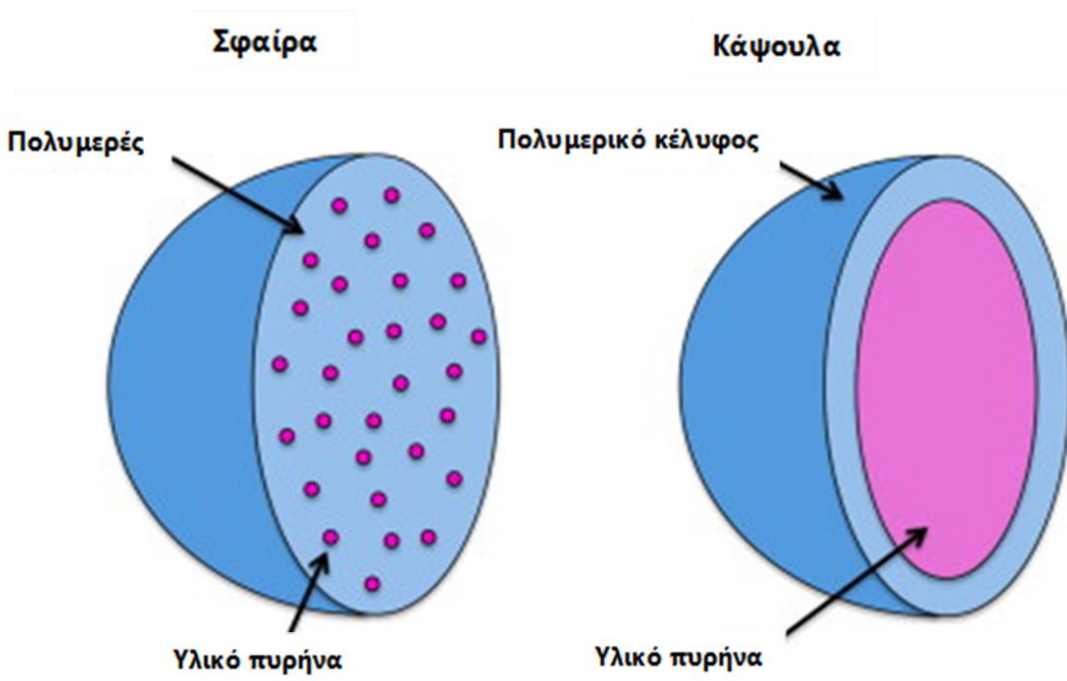
1.3.3. Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας με ιδιότητες αυτολίπανσης.

Τα κεραμικά υλικά είναι μια ξεχωριστή κατηγορία υλικών. Διαθέτουν υψηλή αντοχή στη φθορά και υψηλή σκληρότητα τόσο σε φυσιολογικές όσο και σε υψηλότερες θερμοκρασίες, χαμηλή πυκνότητα και αντοχή στη διάβρωση. Οι ιδιότητες αυτές τα καθιστούν τα πιο κατάλληλα υλικά για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες, μηχανές, αντιστάσεις ή και ηλεκτρονικές συσκευές. Από την άλλη, τα κεραμικά υλικά διακρίνονται και από υψηλούς συντελεστές τριβής σε συνθήκες ολίσθησης χωρίς εξωτερικό μέσο λίπανσης. Επιπλέον σαν υλικά είναι και εξαιρετικά ψαθυρά περιορίζοντας έτσι την εφαρμογή τους σε εφαρμογές τριβολογικού ενδιαφέροντος χωρίς κάποια μετατροπή. Η ενσωμάτωση των συμβατικών στερεών λιπαντικών ουσιών όμως δεν είναι εφικτή καθώς παρατηρείται υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των κεραμικών σύνθετων σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση του οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) ή αλουμίνα, ενσωματώθηκαν στο δείγμα ποσότητες αργύρου (Ag) και φθοριούχου ασβεστίου (CaF_2), υλικών με υψηλά σημεία τήξης, ώστε το τελικό προϊόν να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές που φτάνουν τους $800^\circ C$. Τα αποτελέσματα ενός ελέγχου με την μέθοδο μορφολογίας καρφίτσας (pin-on-disc) απέδειξαν την πτώση του συντελεστή τριβής και της δημιουργίας ενός λεπτού στρώματος στο δίσκο [2][45].

Κεφάλαιο 2: Τεχνικές Μικροεγκλεισμού

Οι επικαλύψεις αποτελούν ένα από τα πιο σημαντικά διαδεδομένα και εύχρηστα συστήματα αυτολίπανσης. Σε αυτές περιέχονται οι μικροκάψουλες στις οποίες έχει εγκλειστεί το λιπαντικό μέσο.

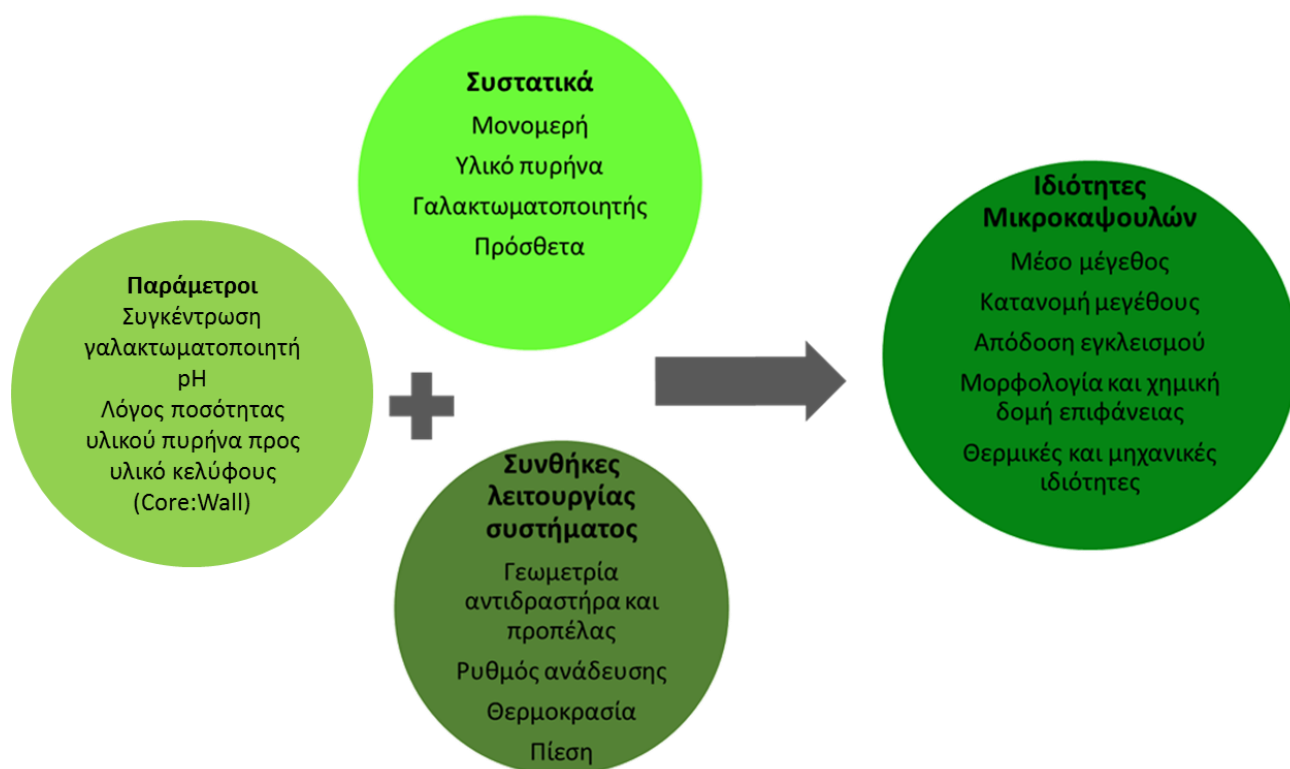
Εγκλεισμός (encapsulation) ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία σωματίδια μιας δραστικής ουσίας εγκλωβίζονται εντός μίας πολυμερικής – συνήθως- δομής που αποκαλείται κέλυφος (shell). Η προς εγκλεισμό ουσία ονομάζεται υλικό του πυρήνα (core) και μπορεί να είναι στερεής, υγρής ή αέριας μορφής, υδρόφιλη ή λιπόφιλη. Τα προϊόντα του εγκλεισμού χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στις κάψουλες (capsules) και στις σφαίρες (spheres). Η διαφορά των σωματιδίων αυτών έγκειται στον τρόπο με τον οποίο καταμερίζεται η δραστική ουσία στο εσωτερικό του. Στην περίπτωση των καψουλών η ουσία αυτή βρίσκεται συγκεντρωμένη στον πυρήνα και περικλείεται από ένα άκαμπτο πολυμερικό κέλυφος. Αντίθετα στην περίπτωση των σφαιρών η ουσία βρίσκεται στο εσωτερικό του σωματιδίου ομοιόμορφα διεσπαρμένη στην μήτρα από την οποία αποτελείται αυτό.



Εικόνα 2.1 Σύγκριση σφαιρών και καψουλών [46].

Η επιλογή των μικροκαψουλών ως σύστημα εγκλεισμού επιλέγεται διότι με αυτή τη μέθοδο εξασφαλίζεται προστασία για το ενεργό συστατικό που περιέχεται στον πυρήνα από εξωτερικούς παράγοντες, ενώ ανάλογα με τις παραμέτρους κατασκευής της μικροκάψουλας μπορεί να ελεγχθούν και οι χρονικές περίοδοι απελευθέρωσης του υλικού του πυρήνα.

Υπάρχουν ποικίλες τεχνικές μικροεγκλεισμού, όμως και με βάση την βιβλιογραφία για την παραγωγή μικροκαψουλών με εγκλεισμένο λιπαντικό μέσο στον πυρήνα, οι οποίες θα αποτελέσουν πρόσθετο συστατικό στην ανάπτυξη επικαλύψεων, επιλέγονται συγκεκριμένες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία είναι η φύση και οι ιδιότητες των υλικών τόσο του κελύφους όσο και του πυρήνα, η απόδοση εγκλεισμού που επιθυμείται καθώς και συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως αντοχή σε θραύση, που θα πρέπει να διαθέτει το τελικό προϊόν. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι μεταβλητές της διαδικασίας παραγωγής των μικροκαψουλών [47][48].



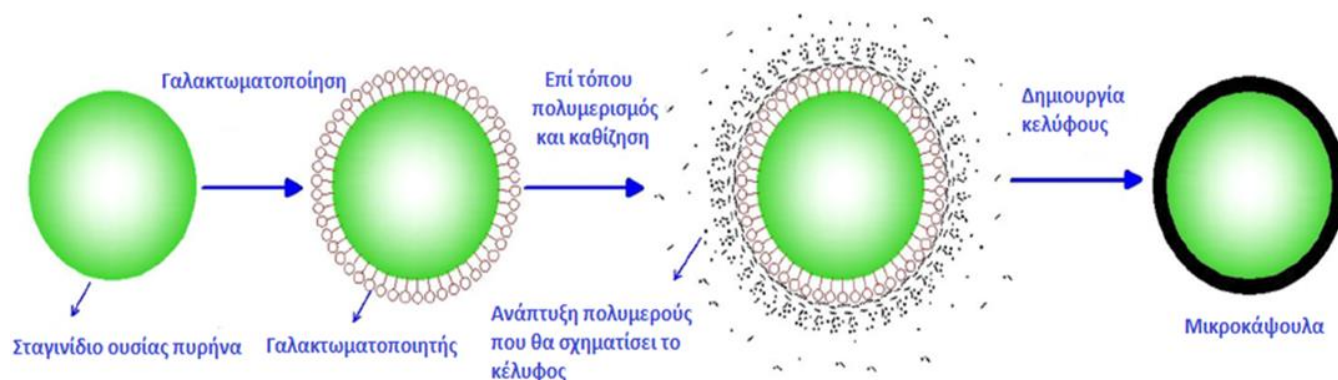
Εικόνα 2.2 Διάγραμμα ροής μεταβλητών που επηρεάζουν τα στοιχεία των μικροκαψουλών.

2.1. Επί τόπου πολυμερισμός

Ο επί τόπου πολυμερισμός αποτελεί μία από τις βασικότερες τεχνικές εγκλεισμού ουσιών. Το 1970 καταγράφεται η πρώτη χρήση της μεθόδου, ενώ μέσα στις επόμενες δύο δεκαετίες άρχισε και η εφαρμογή της στον βιομηχανικό κλάδο. Χαρακτηρίζεται από απλότητα και αποτελεσματικότητα, με ελεγχόμενο το πάχος του κελύφους και το μέγεθος του τελικού προϊόντος χωρίς το κόστος να είναι υπερβολικό. Βέβαια σε σχέση με άλλες τεχνικές απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης.

Κατά την διαδικασία του επί τόπου πολυμερισμού, η προς οργανική εγκλεισμού ουσία διασπείρεται στην υδατική φάση και δημιουργούνται σταγονίδια. Με ανάδευση και ενεργοποίηση των επιφανειοδραστικών, παράγεται ένα γαλάκτωμα ελαίου σε νερό. Τα μονομερή διαλύονται είτε στη συνεχή είτε στη διεσπαρμένη φάση. Υπό τις κατάλληλες συνθήκες πραγματοποιείται ο πολυμερισμός και δημιουργείται το πολυμερικό κέλυφος γύρω από τα σταγονίδια. Καθώς το πολυμερές που σχηματίζεται δεν είναι διαλυτό στο γαλάκτωμα, ολιγομερή που αναπτύσσονται στην συνεχή φάση επικάθονται στην επιφάνεια των σταγονιδίων, σχηματίζοντας συνήθως ένα διασταυρωμένο πολυμερικό πλέγμα γύρω από αυτά [49][50][51].

Σημαντικές παράμετροι της διαδικασίας, εκτός από τα υλικά του κελύφους, του πυρήνα και την αναλογία τους, είναι και οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH, ο ρυθμός ανάδευσης επηρεάζουν έντονα το τελικό προϊόν. Επίσης κρίσιμη είναι η επιλογή γαλακτωματοποιητή, η οποία καθορίζεται από τον τύπο του υλικού πυρήνα που χρησιμοποιείται, και η ποσότητα που προστίθεται στο διάλυμα. Τέλος κρίσιμη παράμετρος είναι και η αναλογία των υλικών κελύφους προς πυρήνα (Core:Wall ratio) καθώς ρυθμίζει το μέγεθος των μικροκαψουλών, το πάχος του κελύφους και την αποδοτικότητα του συστήματος στον τομέα του εγκλεισμού της ουσίας του πυρήνα [51].



Εικόνα 2.3 Απεικόνιση της διαδικασίας σχηματισμού των μικροκαψουλών με επί τόπου πολυμερισμό [50].

Η απλότητα της μεθόδου και η ποικιλία που παρουσιάζει τόσο σε πιθανά μονομερή που θα σχηματίσουν το κέλυφος των μικροκαψουλών όσο και σε ουσίες προς εγκλεισμό, έχουν αναγάγει τον επί τόπου πολυμερισμό σε μία από τις πιο δημοφιλείς τεχνικές μικροεγκλεισμού στους κλάδους της έρευνας και της βιομηχανίας. Στον τομέα της αυτολίπανσης έχουν καταγραφεί διάφορα συστήματα μονομερών, με τις αμινορητίνες να παρουσιάζουν ειδικό ενδιαφέρον.

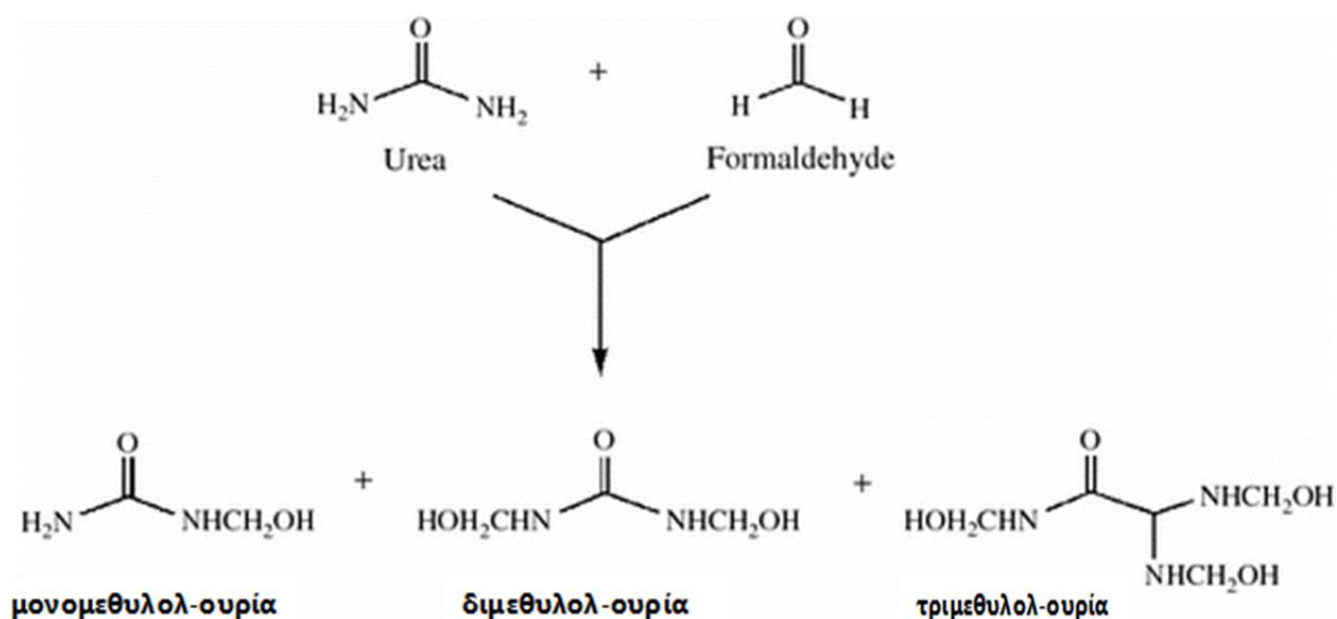
Συγκεκριμένα η δημιουργία μικροκάψουλών πολυ(ουρίας- φορμαλδεϋδης) (PUF) και πολυ(ουρίας-μελαμίνης) (PMF) [7][8] αποτελούν μία από τις βασικές εφαρμογές του επί τόπου πολυμερισμού. Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια παραγωγής μικροκαψουλών ουρίας-φορμαλδεϋδης έγινε από τον Matson το 1970 ο οποίος εξασφάλισε την πατέντα (US3516941A) για την εταιρεία 3M Corporation. Από εκείνη τη στιγμή η παραγωγή μικροκαψουλών από αμινορητίνες έχει μελετηθεί στον βαθμό βελτιστοποίησης της διαδικασίας με ικανότητα εγκλεισμού ενός μεγάλου εύρους ουσιών, ενώ πλέον αλλάζοντας τις αναλογίες ή με τα κατάλληλα πρόσθετα το τελικό προϊόν μπορεί να τροποποιηθεί με τον επιθυμητό τρόπο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μαζική χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές, όπως φαρμακευτικά σκευάσματα, επιβραδυντές φλόγας, έξυπνες επικαλύψεις, πρόσθετα σύνθετων υλικών [50].

2.1.1. Σύστημα Ουρίας-Φορμαλδεΐδης

Χημικές αντιδράσεις μεταξύ ουρίας – φορμαλδεΐδης

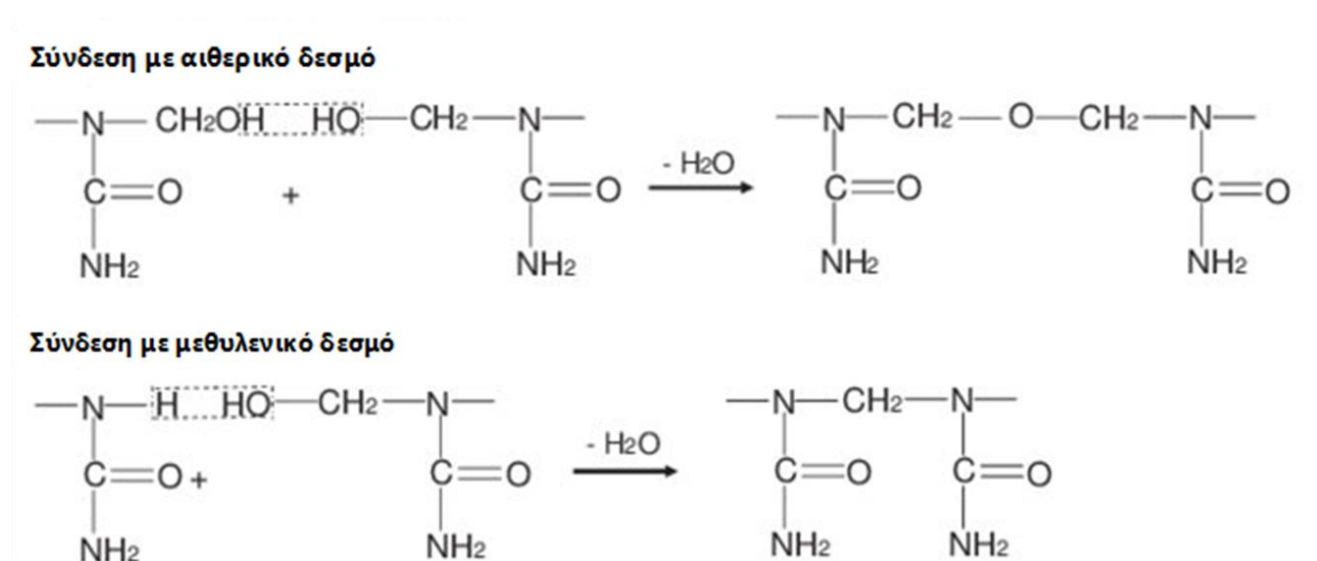
Κατά τον σχηματισμό του πολυμερικού κελύφους των μικροκαψουλών, ανάμεσα στην ουρία και τη φορμαλδεΐδη πραγματοποιούνται δύο κύριες αντιδράσεις. Η πρώτη είναι μία αντίδραση προσθήκης μεταξύ της φορμαλδεΐδης και της ουρίας (Εικόνα 2.4) και έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό υδροξυμεθυλικών ενώσεων, δηλαδή μονομεθυλολ-ουρία, διμεθυλολ-ουρία και τριμεθυλολ-ουρία, ενώ η τετραμεθυλολ-ουρία δεν έχει παρατηρηθεί πειραματικά. Λέγεται και αντίδραση μεθυλίωσης καθώς μέχρι τρία μόρια φορμαλδεΐδης αντικαθιστούν αμιδικά πρωτόνια (H+) στο μόριο της ουρίας [52][50].

Η αντίδραση προσθήκης μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε όξινο όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον, καθώς όμως η αντίδραση που ακολουθεί ευνοείται από ένα όξινο περιβάλλον οι τιμή του pH ρυθμίζεται αναλόγως [50].

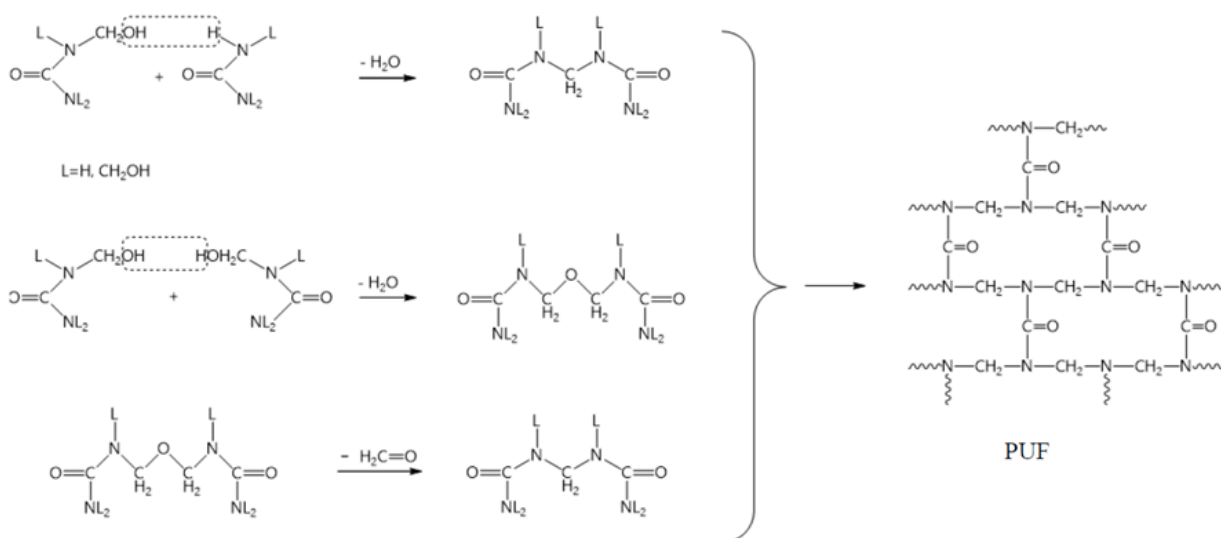


Εικόνα 2.4 Αντίδραση προσθήκης μεταξύ της ουρίας και της φορμαλδεΐδης [53].

Η δεύτερη αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι μια αντίδραση συμπύκνωσης ανάμεσα στα προϊόντα της αντίδρασης προσθήκης. Δημιουργούνται μεθυλενικοί ή αιθερικοί δεσμοί ("γέφυρες") και έτσι σχηματίζονται ολιγομερή (Εικόνα 2.5). Τα ολιγομερή αυτά, λόγω επιφανειακής τάσης ανάμεσα στον υδρόφοβο πυρήνα και την υδατική συνεχή φάση, επικάθονται στην επιφάνεια των σταγονιδίων του υλικού του πυρήνα. Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης συνεχίζονται και δημιουργείται ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερικό δίκτυο, αδιάλυτο στο νερό, γύρω από τα σταγονίδια [52][50].



Εικόνα 2.5 Αντιδράσεις συμπύκνωσης προς τη δημιουργία του πολυμερικού κελύφους[54].



Εικόνα 2.6 Αντίδραση συμπύκνωσης προς σχηματισμό PUF [8].

Στάδια διεργασίας

Η διαδικασία παραγωγής μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) μέσω επί τόπου πολυμερισμού μπορεί να διεκπεραιωθεί σε ένα ή δύο στάδια. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία επιλέγεται η τεχνική του ενός σταδίου.

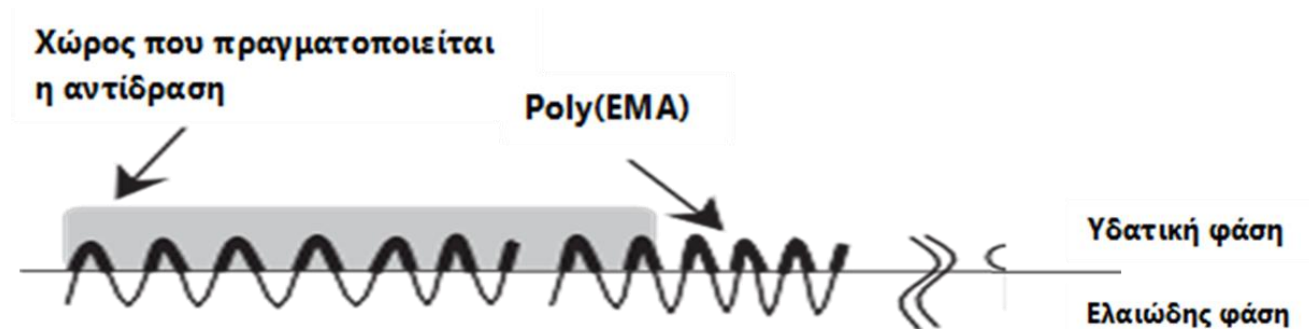
Στην τεχνική των δύο σταδίων, αρχικά το υλικό του πυρήνα διασπείρεται σε ένα διάλυμα που περιέχει ήδη σχηματισμένο ένα προ-πολυμερές ουρίας-φορμαλδεΐδης. Μέσω υψηλού ρυθμού ανάδευσης και επιφανειοδραστικών προσθέτων δημιουργείται ένα γαλάκτωμα. Το pH του γαλακτώματος ρυθμίζεται σε όξινα επίπεδα ώστε να αρχίσουν οι αντιδράσεις συμπύκνωσης. Τελικά σχηματίζεται το από το προ-πολυμερές ένα τρισδιάστατο πολυμερικό κέλυφος στην επιφάνεια των σταγονιδίων της προς εγκλεισμού ουσίας [52][20].

Στην τεχνική του ενός σταδίου δεν γίνεται προσθήκη ενός σχηματισμένου προ-πολυμερούς στο διάλυμα, πλεονεκτώντας τόσο σε χρόνο όσο και σε περιπλοκότητα σε σχέση με την αντίστοιχη των δύο σταδίων. Η προσθήκη των μονομερών γίνεται σταδιακά. Συγκεκριμένα η φορμαλδεΐδη προστίθεται αφού το περιβάλλον του γαλακτώματος έχει ρυθμιστεί σε όξινες τιμές. Με αυτόν τον τρόπο καταλύεται η συμπύκνωση μέσω της οποίας τελικά θα κατασκευαστεί το κέλυφος των μικροκαψουλών.

Επίδραση γαλακτωματοποιητή προσθέτων και συνθηκών αντίδρασης στο τελικό προϊόν

Από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό των μικροκαψουλών είναι ο γαλακτωματοποιητής. Ουσιαστικά είναι μία επιφανειοδραστική ένωση που σταθεροποιεί το γαλάκτωμα, επιταχύνει τη διασπορά του υλικού του πυρήνα, επιταχύνει την δημιουργία του κελύφους προσελκύοντας τα μονομερή στην επιφάνεια των μικκυλίων και σταθεροποιεί και τις μικροκάψουλες που σχηματίζονται [48][50]. Στο πειραματικό μέρος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ως γαλακτωματοποιητής επιλέγεται ο πολυ(μηλεϊνικός ανυδρίτης του αιθυλενίου) (poly(Ethylene Maleic Anhydride) – poly(EMA)), ένα πολυμερές που αποτελείται από μακρομόρια με πολλά καρβοξυλικά άκρα (-COOH). Σε σχέση με άλλους γαλακτωματοποιητές, διαθέτει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης και διασποράς σε γαλακτώματα ελαίου σε νερό. Κατά την

δημιουργία του γαλακτώματος το υδρόφιλο μέρος ενός μορίου poly(EMA) στρέφει το καρβοξυλικό του άκρο προς την υδατική φάση, ενώ το υδρόφοβο του μέρος του προσροφάται στην επιφάνεια του σταγονιδίου της διεσπαρμένης ουσίας. Η τελική εικόνα διαθέτει μορφολογία σκαντζόχοιρου γύρω από το υλικό του πυρήνα (Εικόνα 2.7). Η καρβοξυλομάδα του γαλακτωματοποιητή καταλύει τον πολυμερισμό και τα μονομερή προσελκύονται στην επιφάνεια της ουσίας προς εγκλεισμό, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται το κέλυφος γύρω από την αλυσίδα του [55][56].



Εικόνα 2.7 Προσρόφηση poly(EMA) στο σταγονίδιο του υλικού του πυρήνα [55].

Εκτός όμως από τον πολυ(μηλεϊνικό ανυδρίτη του αιθυλενίου) για την παρασκευή μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) με επί τόπου πολυμερισμό βιβλιογραφικά έχουν καταγραφεί και άλλοι γαλακτωματοποιητές. Οι κύριοι από αυτούς είναι το Gum Arabic (GA) [11], υδατικό διάλυμα πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) [10][13], το λιγνοσουλφονικό οξύ (Sodium lignosulfonate) [12][35] και η υδροξυαιθυλοκυτταρίνη (Hydroxethyl cellulose) [14].

Εκτός όμως από το γαλακτωματοποιητή, βασικά συστατικά της παραγωγής των μικροκαψουλών είναι και τα πρόσθετα που συμπληρώνουν την διαδικασία. Το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) βοηθάει στην σκλήρυνση του πολυμερικού πλέγματος και βελτιώνει την απόδοση εγκλεισμού των μικροκαψουλών. Ειδικότερα κατά την αντίδραση του πολυμερισμού πέρα από το σχηματισμό ολιγομερών που θα αποτελέσουν το πολυμερικό κέλυφος, δημιουργούνται κολλοειδή σωματίδια ουρίας-φορμαλδεΰδης στο διάλυμα. Το χλωριούχο αμμώνιο αλλοιώνει την σταθερότητα των κολλοειδών σωματιδίων με αποτέλεσμα αυτά να καταβυθιστούν στο διάλυμα. Επιπλέον όμως διαθέτει και την ικανότητα να οδηγήσει τα πλέον νανοσωματίδια

ουρίας-φορμαλδεΐδης στην διεπιφάνεια υγρής-ελαιώδους φάσης ώστε να εμπλουτιστεί το περίβλημα των καψουλών. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται κάψουλες με πιο σκληρό, παχύ και ανθεκτικό κέλυφος, με βελτιωμένες μηχανικές, θερμικές ιδιότητες και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής [56].

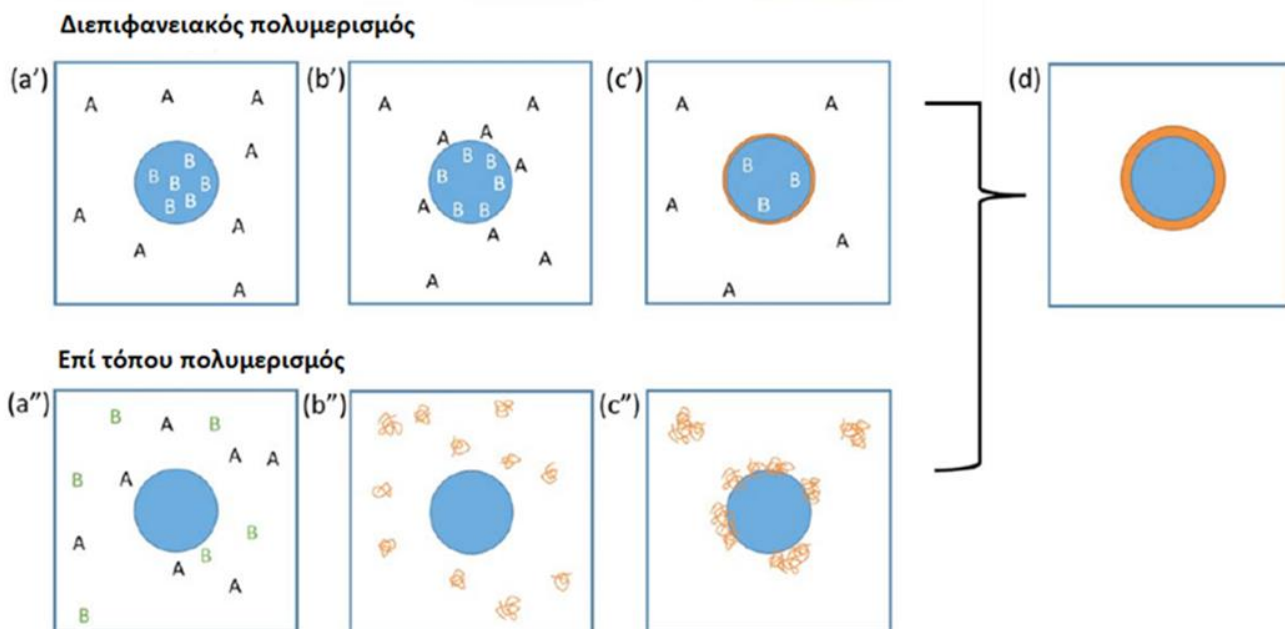
Ένα επίσης σημαντικό συστατικό που προστίθεται κατά την παραγωγή των μικροκαψουλών είναι η ρεσορκινόλη. Η ρεσορκινόλη ($C_6H_6O_2$) είναι μια αρωματική οργανική ένωση η οποία προωθεί την δημιουργία σταυροδεσμών ανάμεσα στα μόρια του πολυμερικού πλέγματος με αποτέλεσμα ένα πιο διασταυρωμένο και σκληρό κέλυφος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης). Αυτό επιτυγχάνεται λόγω της δραστηριότητας της ρεσορκινόλης, η οποία αντιδράει με τα σωματίδια ρητίνης UF και ευνοεί τον πολυμερισμό τους [57]. Επιπλέον η ενσωμάτωση της στον πολυμερισμό βελτιώνει την αντίσταση των δεσμών της ουρίας-φορμαλδεΐδης στο νερό [58].

2.2. Διεπιφανειακός Πολυμερισμός

Ο διεπιφανειακός πολυμερισμός αποτελεί μία επίσης σημαντική τεχνική μικροεγκλεισμού. Διαφέρει από τον επί τόπου πολυμερισμό, καθώς υπάρχουν μονομερή που αντιδρούν και στην συνεχή και στην διεσπαρμένη φάση, και η διαδικασία του πολυμερισμού λαμβάνει χώρα στην διεπιφάνεια των δύο αυτών φάσεων και όχι στην συνεχή φάση. Συγκεκριμένα, δημιουργείται ένα γαλάκτωμα με την διασπορά μίας υδατικής φάσης σε μία οργανική, η οποία περιέχει ένα ελαιο-διαλυτό μονομερές του πολυμερούς που θα σχηματιστεί καθώς και σταγονίδια της προς εγκλεισμού ουσίας. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη ενός υδατο-διαλυτού μονομερούς και πραγματοποιείται μια πολύ γρήγορη αντίδραση συμπίκνωσης μεταξύ των μονομερών στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων. το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μικροκαψουλών με πολυμερικό κέλυφος και στον πυρήνα εγκλεισμένη την επιλεγμένη ουσία.

Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για ένα μεγάλο εύρος μονομερών, και έτσι είναι δυνατή η σύνθεση μεγάλης ποικιλίας πολυμερικών κελύφων όπως πολυαμιδικά, πολυεστερικά, πολυουρεθανικά, πολυιμιδικά ή και πολυσουλφονικά. Παράλληλα, ο διεπιφανειακός πολυμερισμός έχει χρησιμοποιηθεί για τον εγκλεισμό ενός μεγάλου εύρους ουσιών, όπως διάφορα έλαια, πρωτεΐνες,

πεπτιδία, υγρούς κρυστάλλους ή και υλικά που αλλάζουν φάση (Phase Changing Materials – PCMs) [49][59].



Εικόνα 2.8 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].

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η ταχύτητα των αντιδράσεων σε ήπιες συνθήκες που έχουν ως αποτέλεσμα έναν γρήγορο εγκλεισμό μεγάλης απόδοσης και ένα πολυμερικό κέλυφος με υψηλό μοριακό βάρος. Επίσης η ευελιξία στις ποσότητες, και ο εύκολος έλεγχος της διαδικασίας μέσα από αυτές. Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα, με πιο σημαντικά από αυτά τον πιθανό σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος ολιγομερών ανάμεσα στα αντιδραστήρια που θα αναστείλει την αντίδραση μεταξύ τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ένα πολυμερές μικρότερου μοριακού βάρους και ένα τελικό προϊόν με μειωμένες μηχανικές ιδιότητες. Ταυτόχρονα υπάρχει ο κίνδυνος αντίδρασης των μονομερών με το υλικό του πυρήνα, γεγονός που θα οδηγήσει σε απώλεια της δραστηρότητάς τους. Επίσης οι μικροκάψουλες που θα σχηματιστούν ενδέχεται να περιέχουν σωματίδια

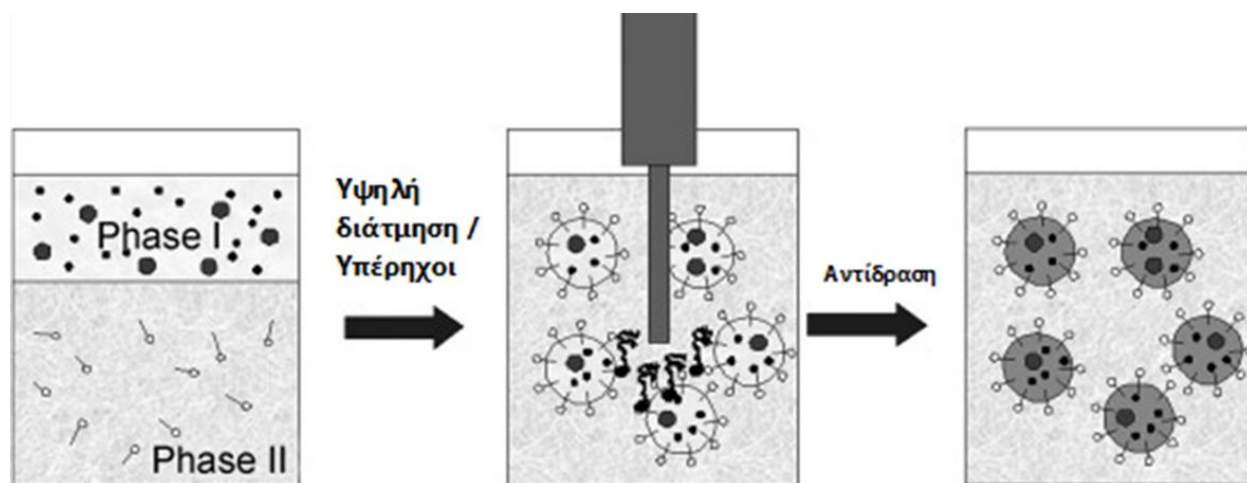
μονομερών που δεν αντέδρασαν μεταξύ τους κατά τον διεπιφανειακό πολυμερισμό [50][59].

Η τεχνική του διεπιφανειακού πολυμερισμού επιλέγεται και για την δημιουργία μικροκαψουλών που περιέχουν λιπαντική ουσία. Οι N.W. Khun et al μέσω της τεχνικής αυτής κατασκεύασαν μικροκάψουλες πολυουρεθάνης που στο εσωτερικό τους περιείχαν δισοκυανικό εξαμεθυλένιο (Hexamethylene Diisocyanate – HDI) τις οποίες ενσωμάτωσαν σε μήτρες εποξειδικής ρητίνης. Το πρώτο στάδιο είναι η δημιουργία ενός γαλακτώματος. Η ελαιώδης του φάση αποτελείται από ανάμιξη ποσότητας HDI και δισοκυανικού μεθυλενίου (Methylene Diphenyl Diisocyanate - MDI) Suprasec 2644. Ένα υδατικό διάλυμα Gum Arabic (GA) 2.5 wt% αποτέλεσε την υδατική φάση. Το υδατικό διάλυμα GA αναδεύτηκε με ρυθμό 550 rpm και θερμάνθηκε μέχρι τους 50 °C και στη συνέχεια προστέθηκε αργά η ελαιώδης φάση και σχηματίστηκε ένα σταθερό γαλάκτωμα. Στο γαλάκτωμα έγινε προσθήκη ποσότητας διαλύματος τριαιθυλενοτετραμίνης (Triethylenetetramine - TETA) και πραγματοποιήθηκε η αντίδραση του πολυμερισμού για χρονικό διάστημα $t = 2$ h. Τα συστατικά του κελύφους και του πυρήνα ήταν σε αναλογία μαζών 1:1. Οι μικροκάψουλες που σχηματίστηκαν εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και αφέθηκαν να ξηραθούν για 12 ώρες. Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν με ανάμιξη εποξειδικής ρητίνης (Erolam 5015) με τον σκληρυντή της, σε αναλογία 100:30 και διασπορά σε αυτό το μίγμα ποσότητας μικροκαψουλών και αφέθηκαν για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα σε θερμοκρασία 80 °C για 2 ώρες. Ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής πραγματοποιήθηκε μέσω συσκευής ολίσθησης τύπου σφαίρας πάνω σε δίσκο. Ο μέσος συντελεστής τριβής των δοκιμίων που περιείχαν ποσότητα μικροκαψουλών μειώνεται από 0,72 σε 0,66, αντίστοιχα και με την αύξηση του ποσοστού μικροκαψουλών (0 – 15 wt%) [60].

2.2.1. Πολυμερισμός μικρογαλακτώματος

Ένα είδος διεπιφανειακού πολυμερισμού που συγκεντρώνει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι ο πολυμερισμός μικρογαλακτώματος (Mini-emulsion Polymerization). Τα μικρογαλακτώματα χαρακτηρίζονται από μικρά σταθερά και στενά κατανεμημένα σταγονίδια στην συνεχή τους φάση. Γενικά σχηματίζονται με εφαρμογή υψηλής διάτμησης, με υπερήχους ή ομογενοποιητές υψηλής πίεσης. Η μεγάλη σταθερότητα των σταγονιδίων εξασφαλίζεται από τον

συνδυασμό ενός επιφανειοδραστικού και ενός συν-σταθεροποιητή. Με αυτόν τον τρόπο στα σταγονίδια αυτά μπορούν να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις, τόσο στο εσωτερικό τους όσο και στην επιφάνειά τους με αποτέλεσμα την δημιουργία νανοσωματιδίων. Έτσι αντίθετα με τα τυπικά γαλακτώματα, κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων του πολυμερισμού παρατηρείται πυρήνωση των σταγονιδίων, δηλαδή αύξηση του μεγέθους των ήδη σχηματισμένων σταγονιδίων χωρίς την δημιουργία νέων σωματιδίων [61][62].



Εικόνα 2.9 Παραγωγή μικροκαψουλών με την τεχνική του πολυμερισμού μικρογαλακτώματος [61].

Χρησιμοποιώντας τον πολυμερισμό μικρογαλακτώματος η ομάδα του N. Espallargas δημιούργησε μικροκάψουλες από πολυ(ουρία) που στο εσωτερικό τους περιείχαν πολυαλφαολεφίνη, ένα τυπικό συνθετικό λιπαντικό έλαιο. Αρχικά δημιουργήθηκε ένα γαλάκτωμα ελαίου σε νερό. Η υδατική φάση ήταν ένα υδατικό διάλυμα πολυβινυλικής αλκοόλης 1%wt (PVA - Celvol 523) και η ελαιώδης φάση αποτελούνταν από μίγμα δισοκυανικής ισοφορόνης (IPDI) και του λιπαντικού ελαίου σε αναλογία 30:70. Μέσω της αναλογίας των συστατικών αυτών μπορεί να ελεγχθεί το πάχος των μικροκαψουλών που θα σχηματιστούν καθώς και η ποσότητα λιπαντικού που θα εγκλειστεί στον πυρήνα αυτών. Επίσης στην υδατική φάση έγινε και προσθήκη ανθρακικής γουανιδίνης (Guanidine carbonate – $C_2H_7N_3O_3$), ενός επιφανειοδραστικού που σταθεροποιεί το γαλάκτωμα. Έπειτα πραγματοποιήθηκε θερμικός ψεκασμός του αιωρήματος των μικροκαψουλών και μίας σκόνης Nylon-11, σε ατσάλινες πλάκες με σκοπό την δημιουργία επικαλύψεων. Ο έλεγχος έγινε με ολίσθηση ατσάλινης σφαίρας συγκεκριμένου μεγέθους και

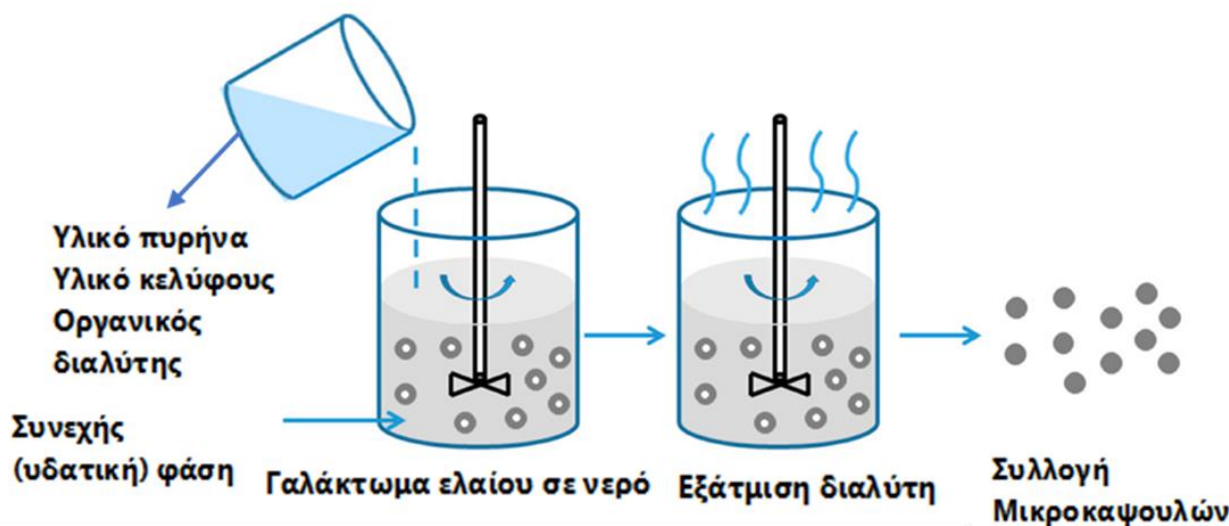
ταχύτητας πάνω στις πλάκες. Οι μετρήσεις του συντελεστή τριβής αποδεικνύουν ότι η επίστρωση που περιέχει τις μικροκάψουλες είναι ευεργετική στο κομμάτι της αυτολίπανσης καθώς με την θραύση του κελύφους και την απελευθέρωση του λιπαντικού μειώνεται σημαντικά ο συντελεστής τριβής, από 0,45 σε 0,17 για το δείγμα που η επίστρωση περιείχε 10% μικροκάψουλες [38].

2.3. Εξάτμιση διαλύτη – Εκχύλιση διαλύτη

Για τον μικροεγκλεισμό ουσιών χρησιμοποιείται και η μέθοδος της εξάτμισης διαλύτη. Η πρώτη επιτυχημένη εφαρμογή της τεχνικής αυτής καταγράφεται το 1933 όταν επιτυχώς κατασκευάστηκαν μικροκάψουλες από τον Hickey et al. Η διαδικασία της εξάτμισης διαλύτη αποτελείται από τέσσερα απλά στάδια. Αρχικά το υλικό του πολυμερικού κελύφους διαλύεται σε έναν πτητικό οργανικό διαλύτη. Στο ίδιο πολυμερικό διάλυμα διαλύεται ή διασπείρεται και η ουσία που θα αποτελέσει το υλικό του πυρήνα. Στη συνέχεια το διάλυμα αυτό προστίθεται σε ένα υδατικό διάλυμα, μη αναμίξιμο με το πρώτο, που περιέχει τον κατάλληλο γαλακτωματοποιητή, και πραγματοποιείται ανάδευση. Μετά την σταθεροποίηση του γαλακτώματος, η ανάδευση συνεχίζεται και ο διαλύτης εξατμίζεται όσο σχηματίζονται μικροκάψουλες. Τέλος μετά από διήθηση ή φυγοκέντρηση παραλαμβάνονται οι μικροκάψουλες και ξηραίνονται [63][64].

Η μέθοδος της εξάτμισης διαλύτη κατηγοριοποιείται και ανάλογα με το είδος του γαλακτώματος που δημιουργείται. Η δημιουργία γαλακτώματος ελαίου σε νερό (oil-in-water, o/w emulsion), με το νερό να μην αποτελεί διαλύτη του πολυμερικού υλικού του κελύφους, είναι μια αποτελεσματική και οικονομική διαδικασία. Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει η δημιουργία πολλαπλών γαλακτωμάτων η οποία πατενταρίστηκε πρώτη φορά το 1970 από τους Vrancken και Claeys. Ουσιαστικά, σε ένα οργανικό διάλυμα που περιέχεται το πολυμερές προστίθεται ένα υδατικό διάλυμα δημιουργώντας ένα γαλάκτωμα νερού σε έλαιο (water-in-oil emulsion). Έπειτα δημιουργείται ένα δεύτερο γαλάκτωμα με προσθήκη του πρώτου σε μία υδατική φάση. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα γαλάκτωμα νερού σε έλαιο σε νερό (water-in-oil-in-water (w/o/w) emulsion). Η παραλλαγή αυτή επιλέγεται κυρίως για τον μικροεγκλεισμό υδατοδιαλυτών ουσιών. Υπάρχει όμως και η πιθανότητα σχηματισμού μη υδατικού γαλακτώματος, όπου και η συνεχής και διεσπαρμένη φάση είναι

ελαιώδεις αλλά και μη αναμείξιμες μεταξύ τους. Σε αυτή την περίπτωση η συνεχής φάση είναι ή κάποιος μη πτητικό οργανικός διαλύτης ή κάποιο ορυκτό έλαιο [63].



Εικόνα 2.10 Παραγωγή μικροκαψουλών με την τεχνική εξάτμισης διαλύτη [65].

Ο μικροεγκλεισμός με εκχύλιση διαλύτη είναι μια εξίσου αποτελεσματική μέθοδος. Πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο η προς εγκλεισμό ουσία και το πολυμερές διασπείρονται σε έναν διαλύτη, και το διάλυμα αναμιγνύεται με μικρή ποσότητα συνεχούς φάσης ώστε να δημιουργηθεί ένα γαλάκτωμα που περιέχει σταγονίδια του υλικού του πυρήνα στο επιθυμητό μέγεθος. Ακολουθεί επιπλέον προσθήκη συνεχούς φάσης ή/και παραγόντων εκχύλισης σε ποσότητες κατάλληλες για την απορρόφηση του συνόλου του διαλύτη που εκλύεται όσο σχηματίζονται και σκληραίνουν οι μικροκάψουλες [64].

Γενικά η τεχνική της εξάτμισης διαλύτη όσο και της εκχύλισης διαλύτη, χρησιμοποιούνται κατά κόρον από την φαρμακοβιομηχανία για την ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκου στον οργανισμό. Αυτή επιτυγχάνεται με την κατάλληλη διαμόρφωση των ποσοτήτων των ουσιών άρα και του πάχους του κελύφους της μικροκάψουλας που συνδέεται άρρηκτα με τον ρυθμό αποικοδόμησης του [66].

Στον τομέα της αυτολίπανσης ο Hayan Li και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν την μέθοδο εξάτμισης διαλύτη για την δημιουργία μικροκαψουλών πολυσουλφόνης με λιπαντικό έλαιο (tung oil) εγκλεισμένο στον πυρήνα. Αρχικά 20 ml διαλύματος διχλωρομεθανίου (Dichloromethane - DCM) προστέθηκαν το λιπαντικό έλαιο και το PSF σε μαζική αναλογία 1.2 . Στη συνέχεια το διάλυμα που δημιουργήθηκε προστέθηκε στάγδην σε 50 ml μίγματος ζελατίνης (0.8wt%) και πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) (1wt%) και τέθηκε υπό ανάδευση με ρυθμό 700 rpm. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε για $t = 2$ h σε θερμοκρασία 37°C . Με το πέρας των δύο ωρών το διχλωρομεθάνιο είχε εξατμιστεί πλήρως και παραλήφθηκαν οι μικροκάψουλες πολυ(σουλφόνης-φορμαλδεύδης). Οι μικροκάψουλες προστέθηκαν σε μίγμα εποξειδικής ρητίνης (τύπος E51) και σκληρυντικού (τετρααιθυλενοπενταμίνη – TEPA) και αναδεύτηκαν για 10 λεπτά. Μετά από ανάδευση με υπέρηχους για 10 λεπτά, το μίγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού ώστε να απομακρύνθουν τυχόν φουσκάλες. Τελικά δημιουργήθηκαν επιστρώσεις του μίγματος περίπου 200μm σε γυαλισμένες ατσάλινες πλάκες οι οποίες αφέθηκαν να σκληρύνουν σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες και σε θερμοκρασία 80°C για 6 ώρες.

Στις πλάκες αυτές πραγματοποιήθηκαν έλεγχοι τριβής και φθοράς ώστε να εξακριβωθεί αν οι επικαλύψεις διαθέτουν ικανότητες αυτολίπανσης. Η τεχνική που εφαρμόστηκε είναι ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής με συσκευή τριβής-φθοράς τύπου ακίδας σε δίσκο. Οι έλεγχοι που έγιναν τόσο σε πλάκες με επίστρωση σκέτης ρητίνης όσο και επίστρωση ρητίνης με 10% μικροκάψουλες, αποδεικνύουν την αποτελεσματικότητα των μικροκαψουλών. Χαρακτηριστικά στα δείγματα της σκέτης ρητίνης ο συντελεστής τριβής είναι 0,46 και ο ρυθμός φθοράς $38,64 \times 10^{-14}$ m³/Nm, ενώ στα δείγματα με τις μικροκάψουλες οι αντίστοιχες τιμές είναι 0,35 και $13,10 \times 10^{-14}$ m³/Nm [35].

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

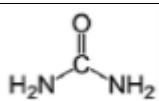
3.1. Στόχος διπλωματικής εργασίας

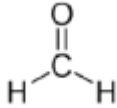
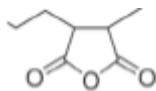
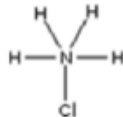
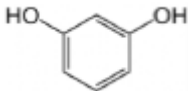
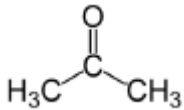
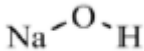
Στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι μέσω της διαδικασίας του επί τόπου πολυμερισμού (*in situ* polymerization) η παραγωγή πολυμερικών μικροκαψουλών πολυ(ουρίας – φορμαλδεΐδης) στο εσωτερικό των οποίων θα έχει εγκλειστεί λιπαντικό έλαιο. Οι μικροκάψουλες πρέπει να διαθέτουν σφαιρικό σχήμα και να επιδεικνύουν καλή αντοχή στην αύξηση της θερμοκρασίας. Ο χαρακτηρισμός της μορφολογίας των μικροκαψουλών πραγματοποιείται μέσω οπτικού μικροσκοπίου και μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM). Το μέγεθος τους μετρείται μέσω σκέδασης δέσμης laser, και η χημική τους δομή προσδιορίζεται με την τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Οι θερμικές ιδιότητες των μικροκαψουλών προσδιορίζονται μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Τέλος με την μέθοδο της εκχύλισης υπολογίζεται η απόδοση εγκλεισμού του λιπαντικού ελαίου στις μικροκάψουλες, τιμή η οποία εν πολλοίς επικυρώνει την επιτυχημένη έκβαση του πειράματος. Στο κεφάλαιο που ακολουθεί περιγράφεται η πειραματική διαδικασία του επί τόπου πολυμερισμού προς την παραγωγή των μικροκαψουλών και αναλύονται οι τεχνικές με τις οποίες γίνονται οι χαρακτηρισμοί των δειγμάτων.

3.2. Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια – Συσκευές

Για την παραγωγή των μικροκαψουλών πολυ(ουρίας – φορμαλδεΐδης) χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια που φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Πίνακας Χημικά Αντιδραστήρια για την παραγωγή των μικροκαψουλών.

Αντιδραστήριο	Προμηθευτής	Χημική Δομή
Ουρία (UREA)	Penta	

Υδατικό διάλυμα Φορμαλδεΰδης (Formaldehyde) 37%w/v	Penta	
Πολυ(Μηλεϊνικός ανυδρίτης του αιθυλενίου) - poly(EMA)	Aldrich Chemistry	
Λιπαντικό έλαιο Shell Rimula R3+ 30	Shell plc	
Χλωριούχο Αμμώνιο	GARANTIESCHEIN	
Ρεσορκινόλη	Alfa Aesar	
Ακετόνη	Techno Bio Chem	
Υδροξείδιο του νατρίου	SIGMA Life Science	

Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του γαλακτώματος που περιέχει τις μικροκάψουλες, καθώς και τον διαχωρισμό του καθαρού πληθυσμού μικροκαψουλών από αυτό.

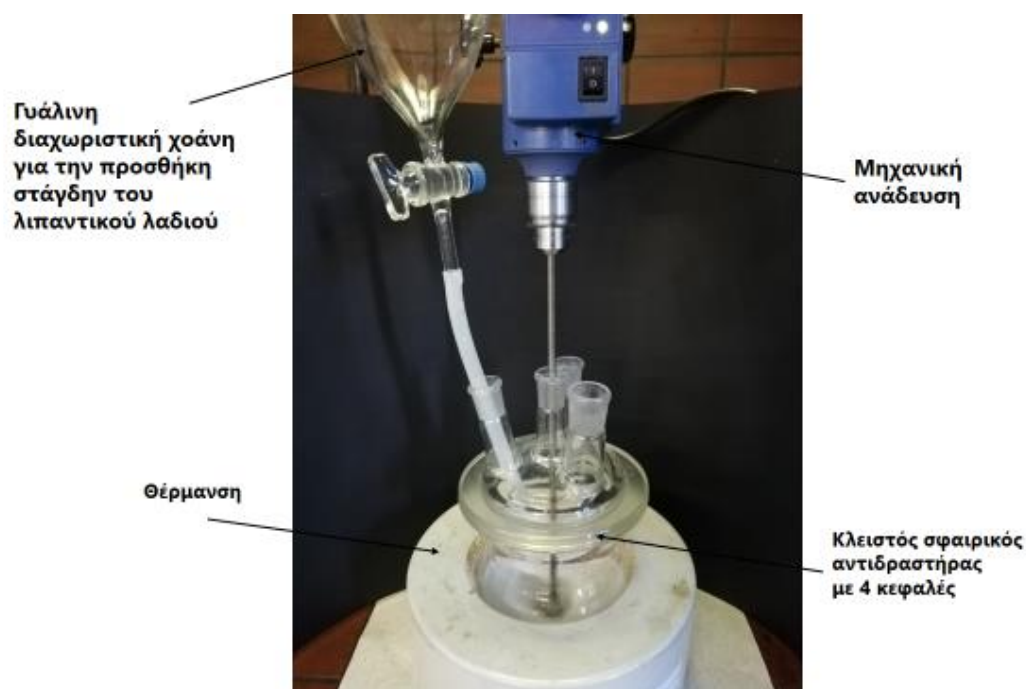
Πίνακας 3.2 Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία.

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 μεταλλική τετράφτερη με διάμετρο 4.5 cm	-	-

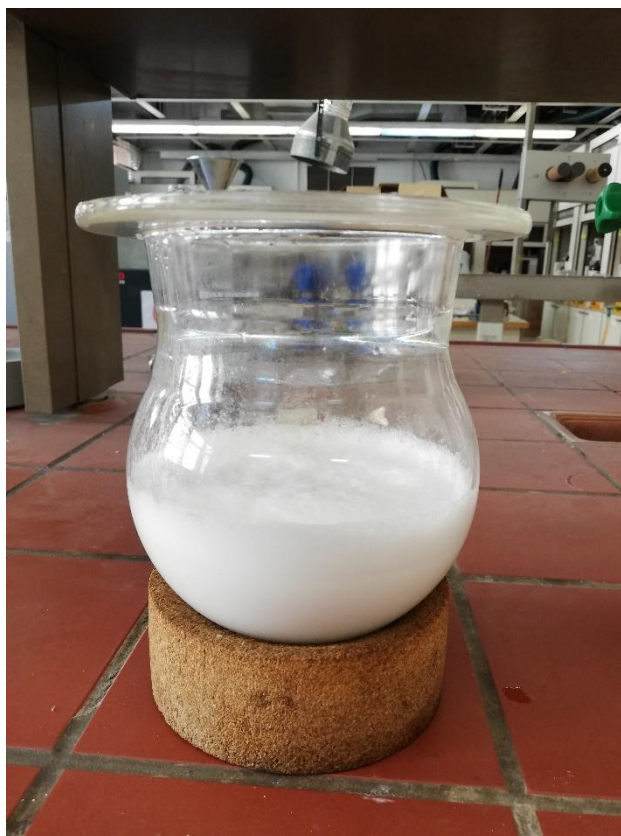
Πεχάμετρο	Hanna Instruments	IKA TER – 2 Temperierbad
Ζυγός ακριβείας	Mettler Toledo	New lassic MFS 105DU
Φιάλη διήθησης	-	-
Χωνί Buchner	-	-
Διηθητικό χαρτί	Macherey - Nagel	MN 640w (110mm)

3.3. Πειραματική διαδικασία παραγωγής μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης)

Αρχικά προστίθενται στον αντιδραστήρα απιονισμένο νερού και υδατικό διαλύμα poly(EMA) (2.5%wt). Το μίγμα αφήνεται να αναδευτεί για μισή ώρα με σκοπό την ομογενοποίηση του. Έπειτα προστίθενται ουρία, ρεσορκινόλη και χλωριούχο αμμώνιο. Η ανάδευση συνεχίζεται με τον ίδιο ρυθμό και ταυτόχρονα γίνεται στάγδην η προσθήκη του λιπαντικού ελαίου. Αφού έχει ολοκληρωθεί η εισαγωγή του υλικού του πυρήνα στο μίγμα γίνεται η ρύθμιση του pH. Με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας υδροξειδίου του νατρίου η τιμή του pH σταθεροποιείται στο 3,5. Παράλληλα ο αφρισμός που δημιουργείται στο γαλάκτωμα και λόγω της ανάδευσης περιορίζεται με την εισαγωγή σταγόνων 1-οκτανόλης στο μίγμα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η προσθήκη υδατικού διαλύματος φορμαλδεΐδης (37%wt). Επιλέγεται η κατάλληλη ποσότητα ώστε η αναλογία ουρίας-φορμαλδεΐδης να είναι 1:1,19 mol. Το γαλάκτωμα αφήνεται να φτάσει στην θερμοκρασία των 55°C γεγονός που σηματοδοτεί την έναρξη της αντίδρασης. Οι συνθήκες του πειράματος παραμένουν σταθερές για 4 ώρες, μετά το πέρας των οποίων ο αντιδραστήρας απομακρύνεται από τη θέρμανση και αφήνεται να ψυχθεί έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος ο κύριος όγκος του γαλακτώματος συλλέγεται σε γυάλινη φιάλη, ενώ μικρή ποσότητα διηθείται υπό κενό με σκοπό την απομόνωση πληθυσμού μικροκαψουλών για τους χαρακτηρισμούς του πειράματος. Κατά την διήθηση του προϊόντος πραγματοποιείται έκπλυση με απιονισμένο νερό και με εξάνιο για την απομάκρυνση λιπαντικού ελαίου που δεν έχει εγκλειστεί από το υλικό του κελύφους. Το τελικό προϊόν της διήθησης αφήνεται να ξηραθεί για 48 h και έπειτα ζυγίζεται και αποθηκεύεται.



Εικόνα 3.1 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.



Εικόνα 3.2 Μορφή γαλακτώματος με το πέρας της αντίδρασης.



Εικόνα 3.3 Απεικόνιση διάταξης διήθησης υπό κενό.



Εικόνα 3.4 Ξήρανση δείγματος έπειτα από τη διήθηση.

Εκτός από το λιπαντικό έλαιο, εκπονήθηκε και μια σειρά πειραμάτων με υλικό του πυρήνα μίγμα εποξειδικής ρητίνης διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης Α (DGEBA) και του διαλύτη της, 1 – βούτυλο διγλυκιδυλαιθέρα (BGE). Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν με βάση τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για το σύστημα εγκλεισμού υλικού με σκοπό την αυτοίαση όπως παρουσιάστηκαν σε προηγούμενη διπλωματική εργασία. Συγκεκριμένα η μόνη αλλαγή εντοπίζεται στο υλικό του πυρήνα όπου αντί για λιπαντικό έλαιο στο αντίστοιχο στάδιο γίνεται προσθήκη μίγματος ρητίνης DGEBA και διαλύτη BGE 20%wt. Το μίγμα αυτό προστίθεται στάγδην στον αντιδραστήρα μετά την προσθήκη της ουρίας της ρεσορκινόλης και του χλωριούχου αμμωνίου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες και οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 3.3 Συνθήκες πειραμάτων και αντίστοιχη ονοματολογία.

Συνθήκες*	H2	H3**	H4	H5	H6	MC18**
Απιονισμένο νερό (ml)	200	200	200	200	200	200
Συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή EMA(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Ουρία (g)	5	5	5	5	5	5
Φορμαδεΰδη (g)	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
Υλικό πυρήνα (g)	29.3	29.3	29.3	20	20	19.5
Λόγος υλικών πυρήνα/κέλυφος (Core:Wall)	3	3	3	2	2.5	3
Ρεσορκινόλη (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Χλωριούχο αμμώνιο (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Ταχύτητα Μηχανικής Ανάδευσης (rpm)	1000	800	600	1000	1000	1000

* Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν υπό θερμοκρασία $T = 55^{\circ}\text{C}$ και σε συνθήκες $\text{pH} = 3.5$

** Τα επαναληπτικά πειράματα διεξήχθησαν στις ίδιες συνθήκες με τα αρχικά.

3.4. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και προϊόντων πολυμερισμού.

Ο χαρακτηρισμός των μικροκαψουλών πραγματοποιήθηκε με τις παρακάτω μεθόδους ανάλυσης.

- Οπτικό μικροσκόπιο
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)
- Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser (Laser Diffraction Mastersizer micro)
- Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)
- Απόδοση εγκλεισμού υλικού του πυρήνα (Encapsulation Efficiency – E.E.)

3.4.1. Οπτικό μικροσκόπιο (*Optical Microscope*)

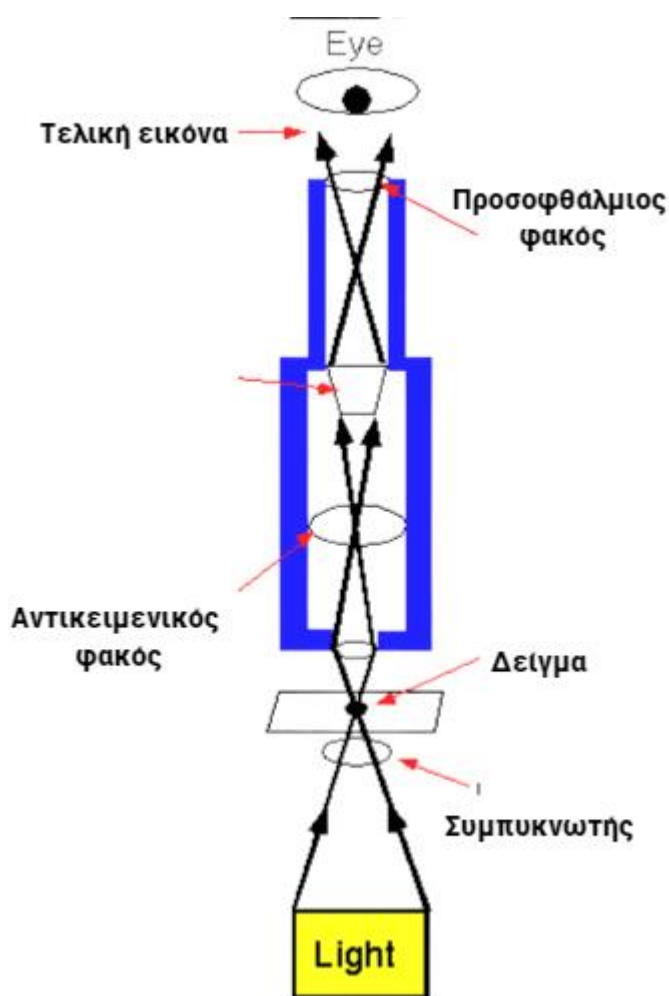
Το οπτικό μικροσκόπιο είναι από τα πιο σημαντικά όργανα που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό του τελικού προϊόντος αφού μέσω μίας εύκολης και εύχρηστης διαδικασίας παρέχει απαραίτητες πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία του δείγματος.

Το οπτικό μικροσκόπιο ονομάζεται και μικροσκόπιο φωτός. Η πηγή φωτός, παράγει μια ακτίνα φωτός η οποία περνώντας από τον συμπυκνωτή, φωτίζει με ομοιόμορφο τρόπο το δείγμα. Ένα από τα πιο σημαντικά μέρη του οπτικού μικροσκοπίου είναι ο αντικειμενικός φακός, καθώς είναι υπεύθυνος για την μεγέθυνση του αντικειμένου. Είναι ένας φακός με μικρό εστιακό μήκος και επομένως πρέπει να είναι κοντά στο δείγμα που εξετάζεται. Στον αντικειμενικό φακό συγκεντρώνεται το φως που εν τέλει περνάει από το δείγμα και αναδιανέμεται στα αντίστοιχα μέρη της εικόνας που προβάλλεται στον σωλήνα του μικροσκοπίου, όπου και αντιστρέφεται από τον φακό που περιέχεται εκεί προτού αναδιανεμηθεί. Ο προσοφθάλμιος φακός είναι υπεύθυνος για μία περαιτέρω μεγέθυνση της τελικής ευκρινούς εικόνας που φτάνει στα μάτια του χειριστή του οργάνου.

Η συνολική μεγέθυνση καθορίζεται από τους φακούς και τις μεγεθύνσεις τους καθώς και το μήκος του σωλήνα του μικροσκοπίου και καθορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$M = \frac{(D * M1 * M2)}{250 \text{ mm}} \quad (1)$$

Η συνολική μεγέθυνση του οργάνου συμβολίζεται με το γράμμα M ενώ M1 και M2 είναι οι συνολικές μεγεθύνσεις του αντικειμενικού και προσοφθάλμιου φακού αντίστοιχα και D το μήκος του σωλήνα του μικροσκοπίου [67].



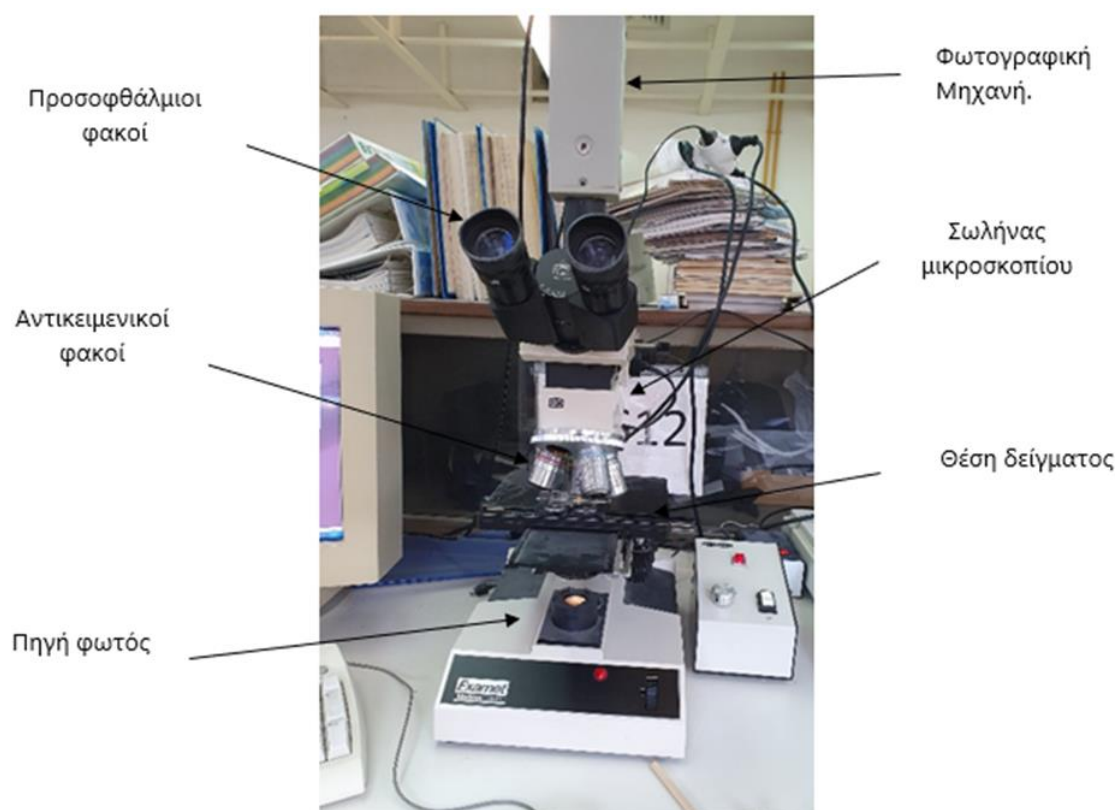
Εικόνα 3.5 Διάγραμμα λειτουργίας οπτικού μικροσκοπίου [68].

Με δεδομένο ότι η τελική εικόνα δεν μπορεί να αποθηκευτεί ή να υποστεί επεξεργασία από το ίδιο το όργανο, αναπτύχθηκε το ψηφιακό μικροσκόπιο, που συνδυάζει την αρχή λειτουργίας του κλασικού οπτικού μικροσκοπίου με

ψηφιακά πολυμέσα και τεχνολογία ψηφιακής επεξεργασίας. Στο πάνω μέρος των οπτικών μικροσκοπίων τοποθετείται μια ψηφιακή φωτογραφική μηχανή η οποία παράγει εικόνες του δείγματος και μέσω της μονάδας λήψης δεδομένων οι εικόνες αυτές μεταφέρονται στον υπολογιστή.

Πειραματική διαδικασία

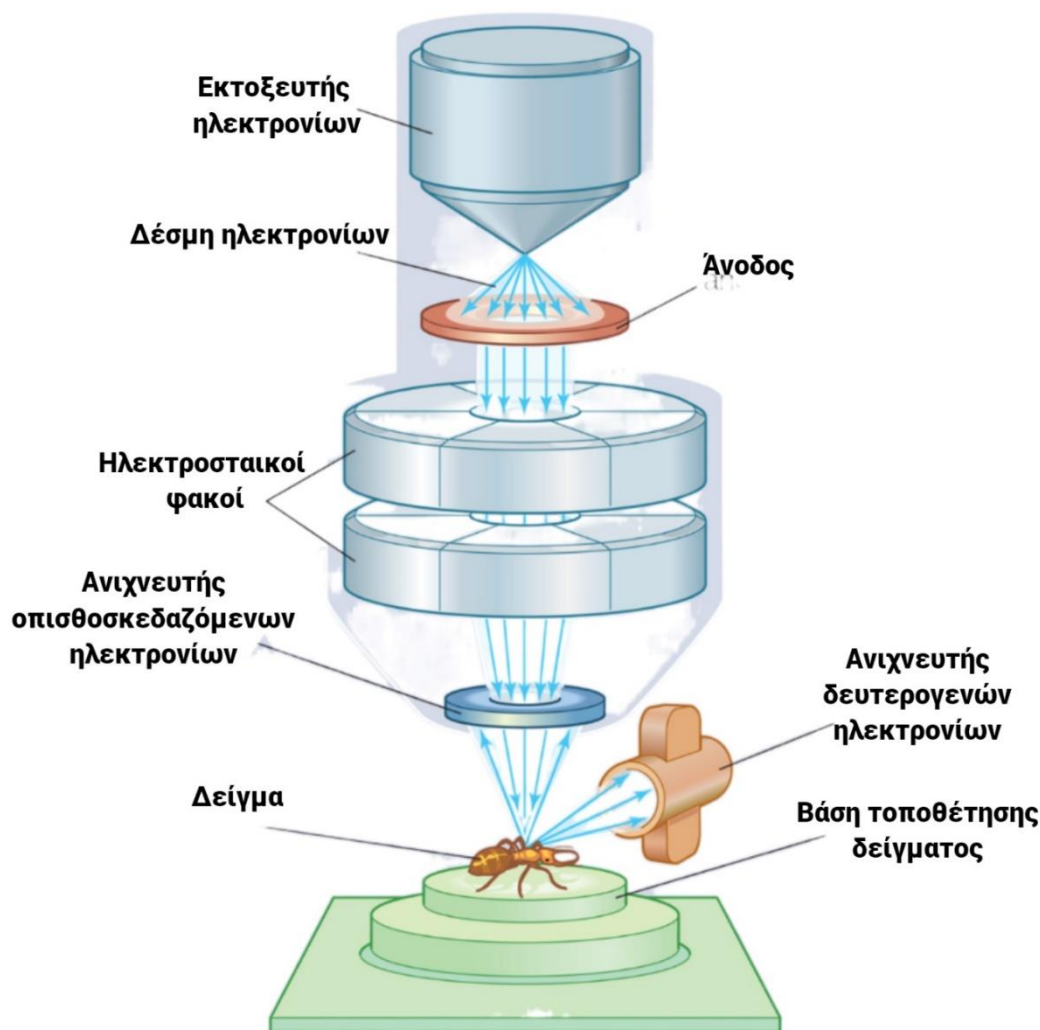
Με το πέρας της διαδικασίας παραγωγής των μικροκαψουλών, παραλαμβάνεται το τελικό προϊόν στη μορφή ενός γαλακτώματος. Από το γαλάκτωμα αυτό ένα μέρος του συλλέγεται και αποθηκεύεται. Μικρή ποσότητα αυτού τοποθετείται με μία πιπέτα ανάμεσα σε δύο γυάλινες πλάκες και ακολουθεί η ανάλυση του δείγματος μέσω του οργάνου Examet Union 82160 με κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P).



Εικόνα 3.6 Όργανο Examet Union 82160 με κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P).

3.4.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM).

Καθώς το οπτικό μικροσκόπιο παρουσιάζει περιορισμένες δυνατότητες, για την καλύτερη εξέταση του δείγματος χρησιμοποιείται η μέθοδος ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM - Scanning Electron Microscopy) η οποία παρέχει είδωλα εξωτερικής μορφολογίας, όμοια με αυτά που βλέπει το ανθρώπινο μάτι. Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ατόμων του δείγματος με ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά παράγονται και εκπέμπονται από μια θερμαινόμενη κάθοδο (νήμα βολφραμίου). Στη συνέχεια επιταχύνονται με την εφαρμογή θετικού ηλεκτρικού δυναμικού και κατευθύνονται στο δείγμα εστιασμένα περνώντας από ηλεκτροστατικούς φακούς οι οποίοι αποτελούνται από πηνία. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα άτομα του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό δύο ειδών ηλεκτρονίων, τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή (secondary electrons - SEs), είναι ηλεκτρόνια που μετά από σύγκρουση με τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την πηγή, φεύγουν από άτομα της επιφάνειας του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons - BSEs), είναι ηλεκτρόνια της δέσμης που εξέρχονται από το δείγμα έχοντας χάσει μικρό ποσοστό της προσπίπτουσας ενέργειας τους λόγω των ηλεκτρικών πεδίων των ατόμων του δείγματος. Συγκριτικά με τα κανονικά ηλεκτρόνια, χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη κινητική ενέργεια. Ειδικοί ανιχνευτές για τα δύο είδη ηλεκτρονίων καταγράφουν αυτές τις κινήσεις και κάθε σήμα αντιστοιχεί σε μία περιοχή της επιφάνειας του δείγματος η οποία ψηφιοποιείται. Ανάλογα με την ισχύ του σήματος καθορίζεται η διαβάθμιση της φωτεινότητας η μη του κάθε σημείου στην εικόνα δίνοντας πληροφορίες για αυτή. Στο όργανο, τόσο η οπτικο-ηλεκτρική στήλη όσο και ο θάλαμος που τοποθετείται το δείγμα βρίσκονται υπό συνθήκες κενού ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πιθανή διάθλαση των οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερευόντων ηλεκτρονίων από μόρια και άτομα ατμοσφαιρικών αερίων [69].



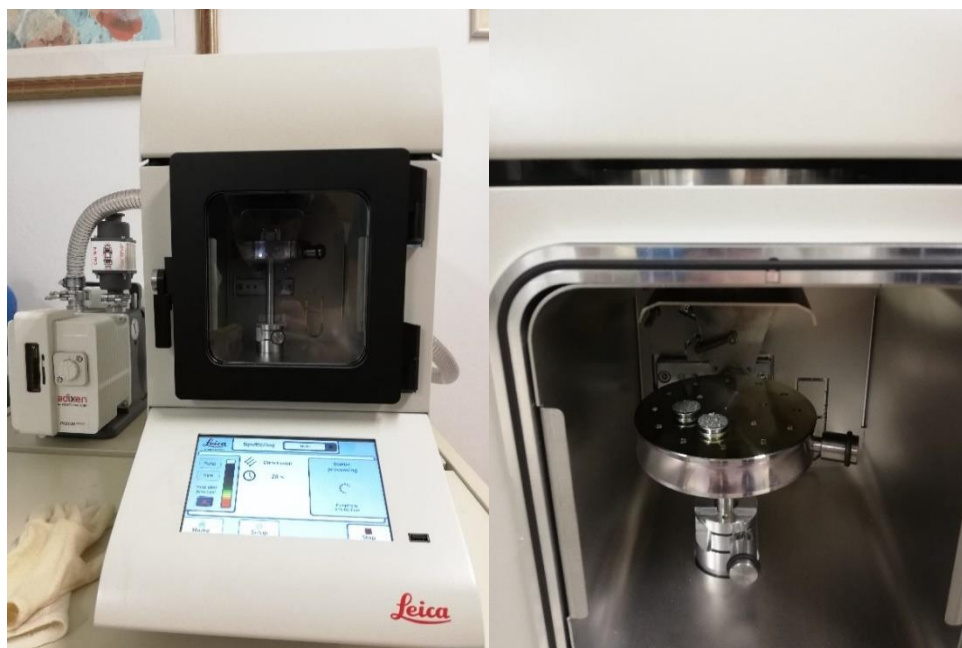
Εικόνα 3.7 Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου SEM [70].

Πειραματική διαδικασία

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το SEM JEOL JSM-6390 (Εικόνα 3.8). Συγκεκριμένα το JEOL JSM-6390 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για προβολή εικόνων BSE, εικόνων SE και μικτών εικόνων με εύρος μεγέθυνσης 5-300.000x. Έπειτα από την διαδικασία διήθησης και ξήρανσης το δείγμα των μικροκαψουλών στη μορφή πούδρας τοποθετήθηκε σε ειδικούς φορείς, επιχρυσώθηκε και χορηγήθηκε στο όργανο. Η επιχρύσωση πραγματοποιήθηκε με την συνδρομή του οργάνου Leica EM ACE200 Vacuum Coater (εικόνα 3.9) όπου πραγματοποιήθηκαν 5 κύκλοι επιχρύσωσης, ο καθένας στα 20 mA για χρόνο ίσο με 20 s.



Εικόνα 3.8 Όργανο SEM JEOL JSM-6390.

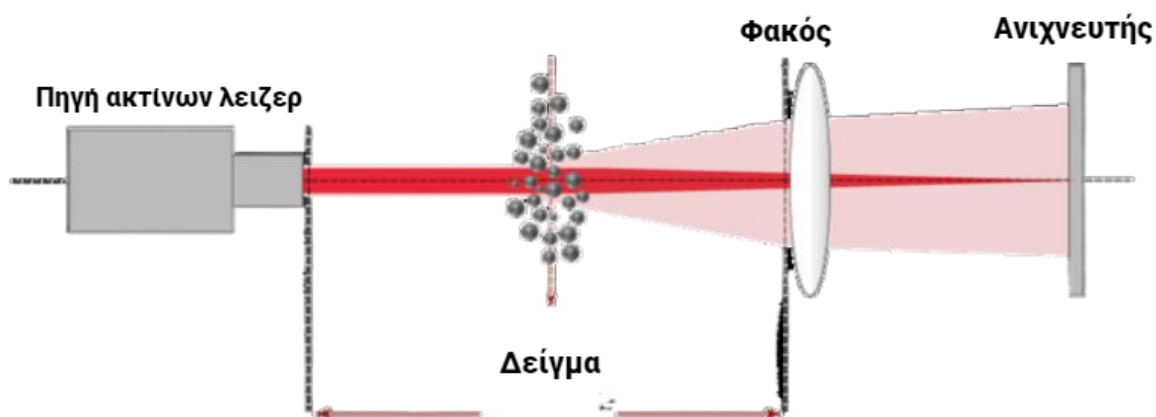


Εικόνα 3.9 Όργανο επιχρύωσης Leica EM ACE200 Vacuum Coater.

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

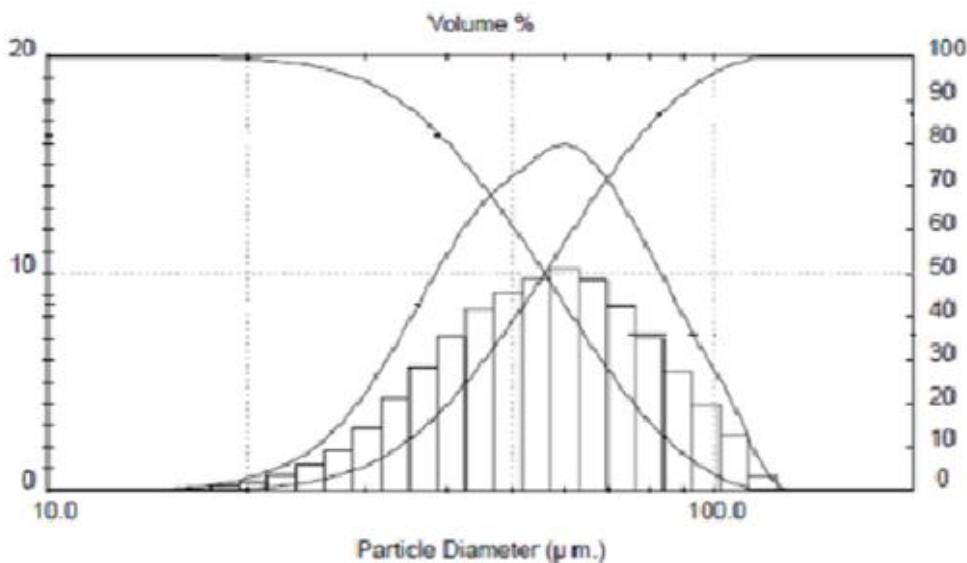
Ο χαρακτηρισμός του μεγέθους των σωματιδίων ενός δείγματος μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε στερεά δείγματα, όσο και σε γαλακτώματα και αιωρήματα. Ανάλογα όμως με την κατάσταση του δείγματος επιλέγεται διαφορετική τεχνική μέτρησης του μεγέθους.

Στα δείγματα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της σκέδασης δέσμης laser, όπου η κατανομή του μεγέθους μετριέται με βάση την διακύμανση στην ένταση του φωτός που σκεδάζεται στις γωνίες όσο η δέσμη του laser διαπερνάει ένα διασκορπισμένο δείγμα σωματιδίων. Τα μεγαλύτερα σωματίδια διασκορπίζουν το φως σε μεγαλύτερες γωνίες σε σχέση με τα μικρότερα. Τα δεδομένα της έντασης της γωνιακής σκέδασης συγκεντρώνονται και με μαθηματικές πράξεις που βασίζονται στην θεωρία σκέδασης του φωτός του Mie [71] υπολογίζεται το φαινομενικό μέγεθος του κάθε σωματιδίου. Καθώς κάθε σωματίδιο δεν έχει σταθερό ή ομοιόμορφο μέγεθος, το αποτέλεσμα που καταγράφεται ισοδυναμεί με το μέγεθος μιας σφαίρας με ίδιο όγκο με το εν λόγω σωματίδιο [72].



Εικόνα 3.10 Αρχή λειτουργίας οργάνου ανάλυσης μεγέθους μέσω σκέδασης λέιζερ[73].

Τα αποτελέσματα της κάθε μέτρησης απεικονίζονται συνήθως σε ένα γράφημα (Σχήμα 3.1) της κατανομής μεγέθους το οποίο συνδέεται με ένα πίνακα (Πίνακας 3.4) ο οποίος παρέχει τις ίδιες πληροφορίες.



Σχήμα 3.1 Γράφημα ανάλυσης μεγέθους με σκέδαση laser.

Πίνακας 3.4 Πίνακας με τα αποτελέσματα της μέτρησης.

Result: Analysis Table							
ID: H2_1		Run No: 1		Measured: 23/6/2021 10:48:01			
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Rec. No: 1		Analysed: 23/6/2021 10:48:01			
Source: Analysed							
Sampler: Internal		Analysis: Polydisperse		Measured Beam Obscuration: 20.3 %			
Presentation: 4NHD				Residual: 0.819 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.0574 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A. = 0.6042 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 61.20 µm		D[3, 2] = 9.93 µm			
D(v, 0.1) = 15.17 µm		D(v, 0.5) = 41.31 µm		D(v, 0.9) = 145.24 µm			
Span = 3.149E+00		Uniformity = 9.097E-01					
Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	4.49	12.21	8.19	76.32	75.24
0.36	0.18	2.28	4.72	14.22	9.25	88.91	79.36
0.42	0.52	2.65	5.02	16.57	11.37	103.58	82.98
0.49	0.99	3.09	5.40	19.31	14.84	120.67	86.27
0.58	1.54	3.60	5.86	22.49	19.82	140.58	89.36
0.67	2.12	4.19	6.37	26.20	26.26	163.77	92.28
0.78	2.68	4.88	6.87	30.53	33.81	190.80	94.96
0.91	3.18	5.69	7.30	35.56	41.98	222.28	97.29
1.06	3.58	6.63	7.59	41.43	50.15	258.95	99.04
1.24	3.88	7.72	7.71	48.27	57.80	301.68	100.00
1.44	4.11	9.00	7.73	56.23	64.59		
1.68	4.30	10.48	7.79	65.51	70.38		

Παρακάτω ερμηνεύονται τα αποτελέσματα του πίνακα:

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.

$D[4,3]$: αντιστοιχεί στη μέσου όγκου διάμετρο.

$D[3,2]$: αντιστοιχεί στη μέση επιφάνειας διάμετρο.

Span/ PDI: αντιστοιχεί στο δείκτη πολυδιασποράς. Όσο πιο μικρή είναι η τιμή, τόσο πιο στενή είναι η κατανομή.

Στην ανάλυση του μεγέθους των σωματιδίων μέσω του προγράμματος ImageJ η τιμή του δείκτη πολυδιασποράς υπολογίζεται μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$PDI = \frac{D(v, 0.9) - D(v, 0.1)}{D(v, 0.5)}$$

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 $D[4,3]$.

Καθώς υπήρξαν φορές που δεν ήταν δυνατή η πρόσβαση στο όργανο Laser Malvern Mastersizer Micro 2000 σε κάποια δείγματα το μέσο μέγεθος κάποιων δειγμάτων μικροκαψουλών έχει ληφθεί μέσα από επεξεργασία των εικόνων του οπτικού μικροσκοπίου και του μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης μέσω του προγράμματος ImageJ. Ως τελικό μέσο μέγεθος του κάθε πληθυσμού επιλέγεται ο μέσος όρος των διαμέτρων των μικροκαψουλών που φαίνονται στις φωτογραφίες των μικροσκοπίων. Για κάθε πείραμα το τελικό μέσο μέγεθος του πληθυσμού μικροκαψουλών εξήχθησε μετά από 150 μετρήσεις.



Εικόνα 3.11 Όργανο Laser Malvern Mastersizer Micro 2000.

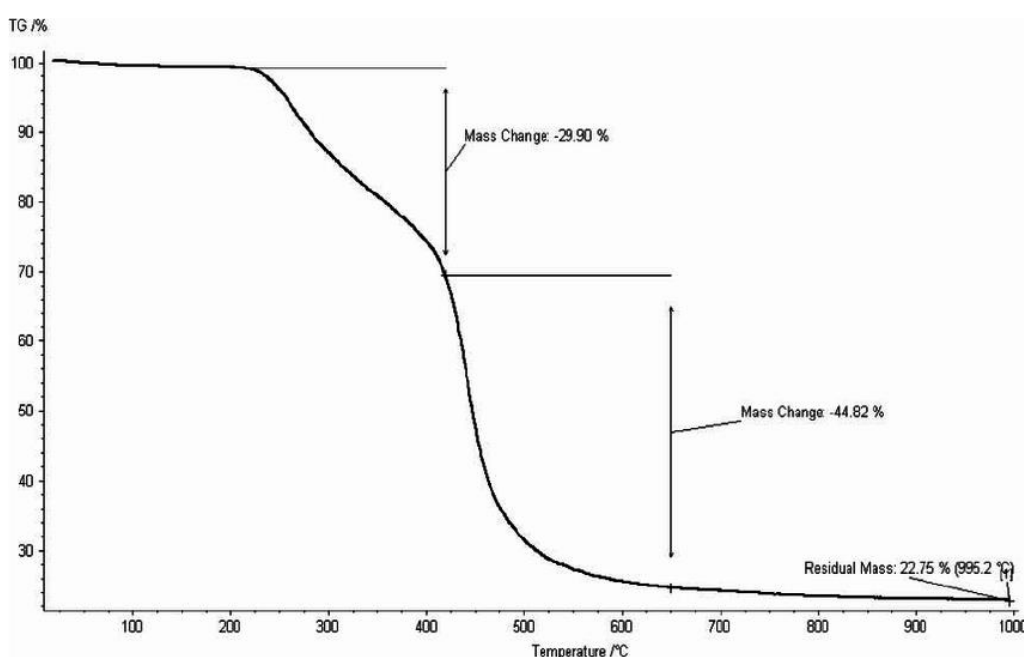
3.4.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA).

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric analysis - TGA) είναι μια πολύ αξιόπιστη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής διάσπασης και αποικοδόμησης ενός δείγματος, με βάση τις αλλαγές στη μάζα του, καθώς και ποσοτικής ανάλυσης της σύνθεσής του μέσα από αυτό. Επίσης μέσα από αυτή τη διαδικασία είναι δυνατός ο προσδιορισμός ποσοστών υγρασίας ή υπολοιπόμενου διαλύτη στο δείγμα. Τα πειράματα που γίνονται μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε σε συνθήκες θέρμανσης μέχρι μια επιλεγμένη τιμή ή ισοθερμοκρασιακά σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το όργανο που χρησιμοποιείται διαθέτει έναν αναλυτικό ζυγό ακριβείας και έναν φούρνο, ο οποίος θερμαίνεται και ψύχεται κατά την διάρκεια της μέτρησης ανάλογα τις επιθυμητές συνθήκες, ενώ ένα θερμοστοιχείο ελέγχει λεπτομερώς την θερμοκρασία μέσα στον φούρνο. Ένα σύστημα διαβίβασης αερίου (συνήθως αζώτου) διατηρεί την ατμόσφαιρα στο φούρνο αδρανή ή δραστική ανάλογα με το πείραμα που πραγματοποιείται.

Υπολογιστικό πρόγραμμα ελέγχει τις αυξομειώσεις της θερμοκρασίας του φούρνου, τις καταγράφει και τις παρουσιάζει σε γραφήματα σε συνάρτηση με τη μάζα. Η μορφή των θερμογραφημάτων δίνει πληροφορίες για την υπό μελέτη διεργασία. 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 [74].

Ένα τυπικό θερμογράφημα TG παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.

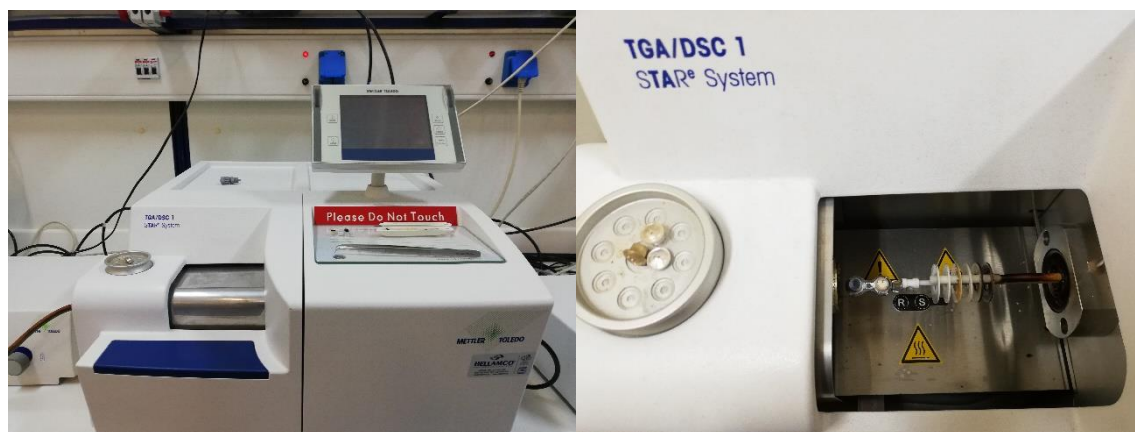


Σχήμα 3.2 Θερμογράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης.

Πειραματική διαδικασία

Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το TGA/DSC 1 STAR^e System της Mettler Toledo. Για την θερμοσταθμική ανάλυση, μικρή ποσότητα δείγματος (που δεν ξεπερνούσε τα 15mg) τοποθετείται σε καψίδιο αλουμίνας (Al₂O₃) και ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας. Η μέτρηση καταγράφεται στο υπολογιστικό πρόγραμμα που ελέγχει το όργανο, και το καψίδιο τοποθετείται στο θερμοζυγό. Διαβιβάζεται άζωτο ως φέρον αέριο με σκοπό αδρανοποίησης της ατμόσφαιρας, και η θέρμανση πραγματοποιείται στο εύρος των θερμοκρασιών 30°C έως 800 °C με θερμοκρασιακό βήμα 10 °C / min. Με το πέρας της θέρμανσης τα δεδομένα που

έχει αποθηκεύσει το όργανο, επεξεργάζονται στον υπολογιστή και δημιουργείται το θερμογράφημα με βάση το οποίο ελέγχεται η θερμική σταθερότητα των μικροκαψουλών.



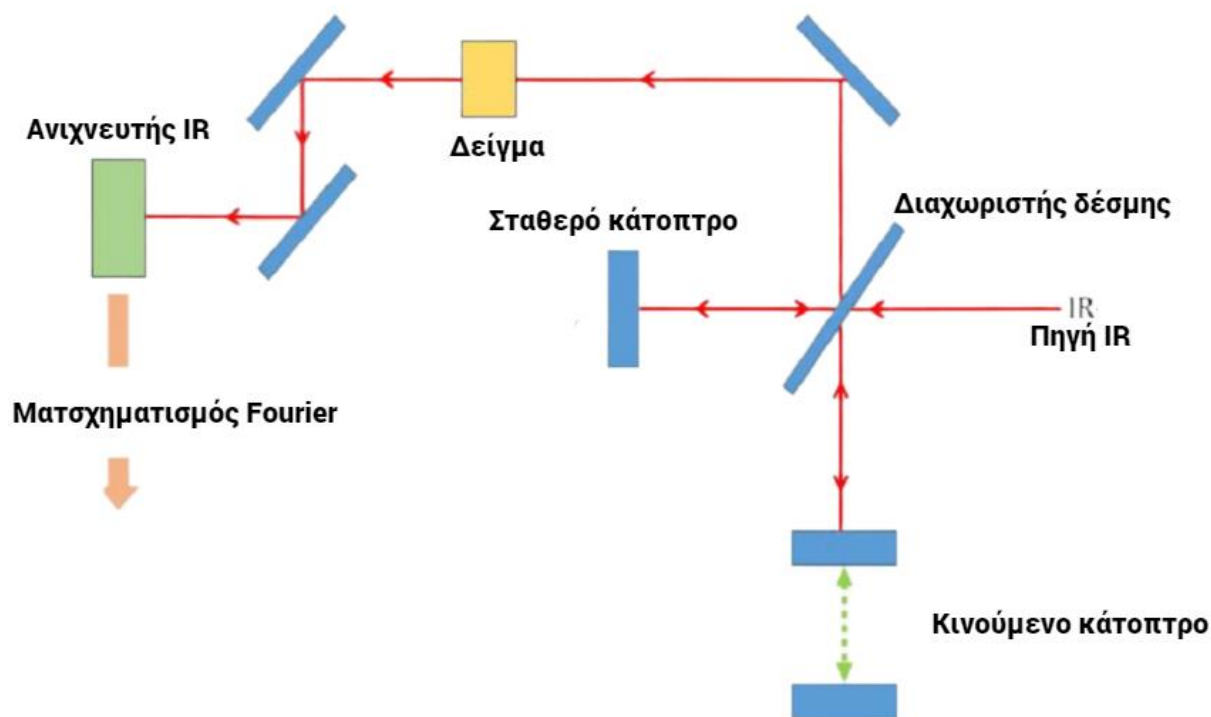
Εικόνα 3.12 Όργανο TGA/DSC 1 STAR^e System.

3.4.5. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR).

Κάθε υλικό είναι ένας διαφορετικός συνδυασμός ατόμων, με το δικό του ξεχωριστό φάσμα. Το υπέρυθρο φάσμα αποτελεί ουσιαστικά το δακτυλικό αποτύπωμα ενός δείγματος, με τις κορυφές του να αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που συνθέτουν το υπό εξέταση δείγμα. Μέσω της φασματοσκοπίας υπέρυθρου δηλαδή είναι δυνατή η ποιοτική εξακρίβωση κάθε πιθανού δείγματος. Επίσης επιτυγχάνεται και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχει ανάλογα με το μέγεθος των κορυφών.

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 τεχνική αυτή επιλέγεται, λόγω της ακρίβειας, της επαναληψιμότητας, και της απλότητας της σε σχέση με άλλες παρόμοιες τεχνικές. Επίσης είναι μια μη χρονοβόρα τεχνική καθώς όλες οι συχνότητες μετριοούνται ταυτόχρονα.

Το όργανο της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, περιέχει μια πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η δέσμη διέρχεται από ένα άνοιγμα που ελέγχει την ποσότητα ενέργειας που θα δεχτεί το δείγμα και άρα και ο ανιχνευτής. Στη συνέχεια εισέρχεται στο συμβολόμετρο, όπου ουσιαστικά η δέσμη διαιρείται σε δύο οπτικές δέσμες οι οποίες αντανακλώνται σε δύο καθρέφτες, έναν σταθερό και έναν που μετακινείται, προτού εν τέλει ενωθούν εκ νέου. Το σήμα που εξέρχεται από το συμβολόμετρο, καταλήγει στο δείγμα και μεταδίδεται στο εσωτερικό του ή αντανακλάται από αυτό. Τελικά η δέσμη καταλήγει στον ανιχνευτή όπου αναλύεται και δημιουργείται το συμβολόγραμμα. Μέσω υπολογιστή το σήμα ψηφιοποιείται και με τη χρήση του μετασχηματισμού Fourier μετατρέπεται στο τελικό φάσμα απορρόφησης υπερύθρου σε συνάρτηση με τον κυματαριθμό [75].



Εικόνα 3.13 Αρχή λειτουργίας φασματομέτρου υπερύθρου φωτός με μετασχηματισμό Fourier [76].

Πειραματική διαδικασία

Στην συγκεκριμένη μέτρηση το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το ALPHA II της εταιρείας Bruker. Η μέτρηση πραγματοποιείται με την τεχνική της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (ATR) μέσω του εξαρτήματος του οργάνου PLATINUM ATR. Κατά την μέθοδο αυτή το δείγμα τοποθετείται σε επαφή με κάποιο υλικό πολύ υψηλού δείκτη διάθλασης. Η υπέρυθρη ακτινοβολία χτυπά στο υλικό αυτό υφίσταται ολική ανάκλαση και έπειτα εισέρχεται στο δείγμα σε μικρό βάθος. Για την λήψη της μέτρησης, πολύ μικρή ποσότητα του δείγματος των μικροκαψουλών (αφού έχει επέλθει η διήθηση και η ξήρανση), τοποθετείται κάτω από τον κρύσταλλο διαμαντιού του οργάνου και γίνεται σάρωση του 16 φορές σε εύρος $400-4000\text{ cm}^{-1}$ με ευκρίνεια (resolution) 4 cm^{-1} .



Εικόνα 3.14 Όργανο ALPHA II και το εξάρτημα PLATINUM ATR.

3.4.6. Απόδοση εγκλεισμού υλικού του πυρήνα (Encapsulation Efficiency – E.E.).

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 με εξάνιο και διήθηση των θρυμματισμένων μικροκαψουλών ώστε να διαχωριστεί το λιπαντικό έλαιο 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 το έλαιο, τοποθετείται σε προζυγισμένο δισκίο και αφήνεται σε απαγωγό για δύο μέρες ώστε να εξατμιστεί όλη η ποσότητα του εξανίου. Η απόδοση του εγκλεισμού υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης (2):

$$EE \% = 1 - \frac{m_{UF}}{m_{καψ}} * 100 \quad (2)$$

Όπου:

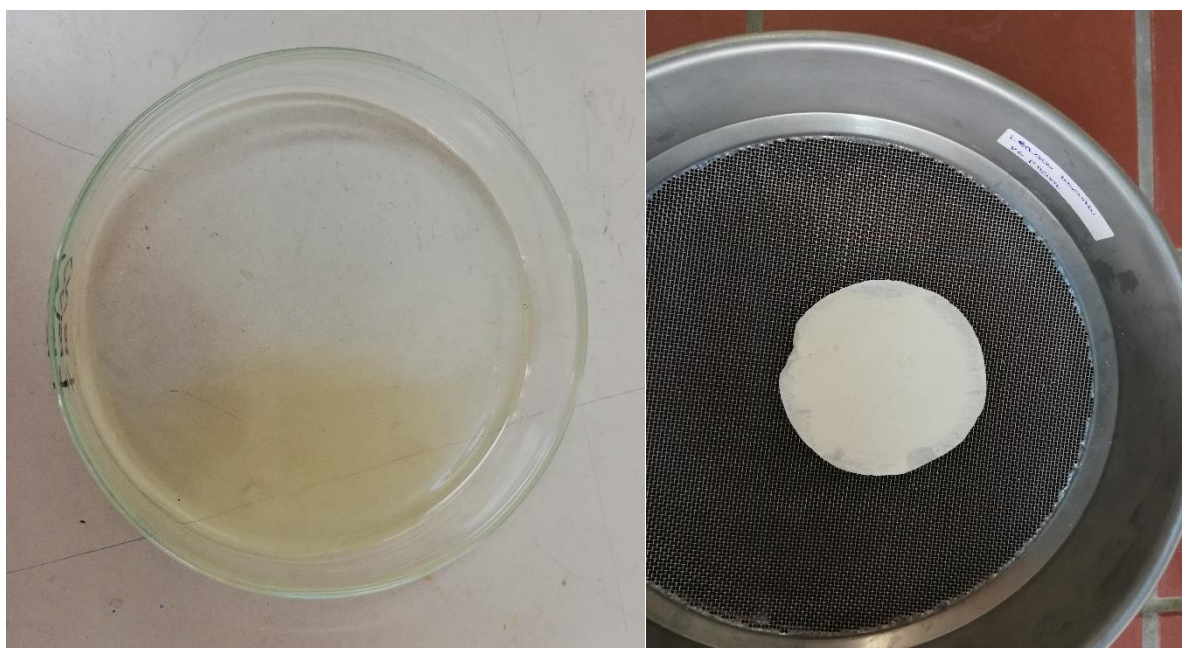
EE: το ποσοστό του πυρήνα (ελαίου) στις αρχικές μικροκάψουλες.

m_{UF} : η μάζα του κελύφους των μικροκαψουλών

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



Εικόνα 3.15 Θρυμμάτισμα μικροκαψουλών σε γουδί.



Εικόνα 3.16 Τριβλίο που περιέχει το έλαιο από το εσωτερικό των μικροκαψουλών.
Διηθητικό χαρτί που περιέχει τα κέλυφη των μικροκαψουλών.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα – Συζήτηση: Ανάπτυξη διεργασίας επί τόπου πολυμερισμού με στόχο τον εγκλεισμό λιπαντικού σε PUF μικροκάψουλες.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα και οι χαρακτηρισμοί όλων των πειραμάτων που εκπονήθηκαν στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας. Σκοπός ήταν η παραγωγή μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) με εγκλεισμένο στο εσωτερικό τους λιπαντικό έλαιο μέσω της τεχνικής του επί τόπου πολυμερισμού. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση πειραματικών παραμέτρων όπως ο ρυθμός ανάδευσης ή ο λόγω των μαζών των υλικών του πυρήνα και του κελύφους στις τελικές ιδιότητες των μικροκαψουλών.

4.1. Ανιχνευτικά πειράματα επί τόπου πολυμερισμού - Μελέτη του ρυθμού ανάδευσης

Στη παράγραφο που ακολουθεί παρουσιάζεται η πρώτη απόπειρα παραγωγής μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) με εγκλεισμένο λιπαντικό μέσο, και συγκεκριμένα λιπαντικό έλαιο με την τεχνική του επί τόπου πολυμερισμού, καθώς και οι χαρακτηρισμοί του συγκριτικά με τα παρθένα δείγματα λιπαντικού ελαίου και πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF) ως δείγματα αναφοράς.

Συγκεκριμένα διενεργήθηκε μια σειρά πειραμάτων οι συνθήκες διεξαγωγής των οποίων εξήχθησαν από τα πειράματα που είχαν λάβει χώρα στο πλαίσιο παλαιότερων διπλωματικών εργασιών πάνω σε ένα διαφορετικό σύστημα εγκλεισμού, συγκεκριμένα το σύστημα πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) με υλικό του πυρήνα την εποξειδική ρητίνη [48][77]. Στα συγκεκριμένα πειράματα μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στις ιδιότητες των πολυμερικών μικροκαψουλών.

Πίνακας 4.1 Βιβλιογραφικές πειραματικές συνθήκες και συνθήκες πειραμάτων διερεύνησης λόγου ανάδευσης.

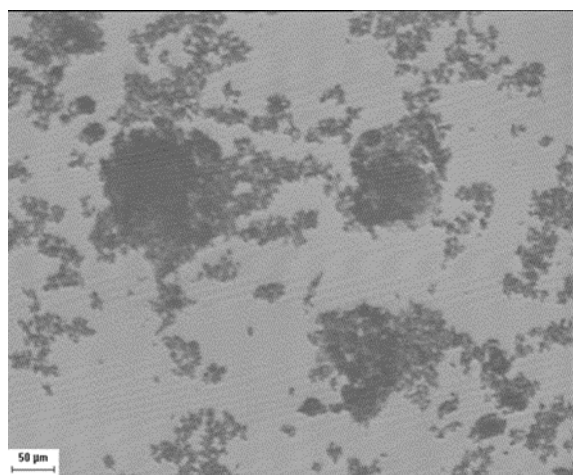
Συστατικά - Παράμετροι	Σύστημα			
	PUF- Εποξειδικής ρητίνης	H2	H3	H4
Γαλακτωματοποιητής (%wt)	0.5 poly(EMA)	0.5 poly(EMA)	0.5 poly(EMA)	0.5 poly(EMA)
Ουρία (%wt)	2.5	2.5	2.5	2.5
Φορμαλδεΰδη(Υδ.διαλ.37 %) (%wt)	6.35	6.35	6.35	6.35
Υλικό πυρήνα (%wt)	14.35	14.6	14.6	14.6
	Εποξειδική ρητίνη	Shell Rimula Oil R3+ 30	Shell Rimula Oil R3+ 30	Shell Rimula Oil R3+ 30
Core : Wall	3	3	3	3
Ρεσορκινόλη (%wt)	0.25	0.25	0.25	0.25
Χλωριούχο αμμώνιο (%wt)	0.25	0.25	0.25	0.25
pH	3.5	3.5	3.5	3.5
Θερμοκρασία (°C)	55	55	55	55
Μηχανική ανάδευση (rpm)	1000	1000	800	600

Με βάση τα στοιχεία και τα πειραματικά δεδομένα που αντλήθηκαν από προηγούμενες διπλωματικές εργασίες πάνω στο σύστημα εγκλεισμού εποξειδικής ρητίνης στο εσωτερικό μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) έγινε η επιλογή του ρυθμού ανάδευσης για το κάθε πείραμα, στις 600 (H4), 800 (H3) και 1000 (H2) περιστροφές ανά λεπτό (revolutions per minute – rpm). Όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός ανάδευσης του γαλακτώματος, τόσο μεγαλύτερες διατμητικές τάσεις ασκούνται στα σταγονίδια του υλικού του πυρήνα γεγονός που οδηγεί στην διάσπασή αυτών σε σταγονίδια μικρότερου μεγέθους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικροκαψουλών μικρότερου μεγέθους με πιο στενή κατανομή [78] [79].

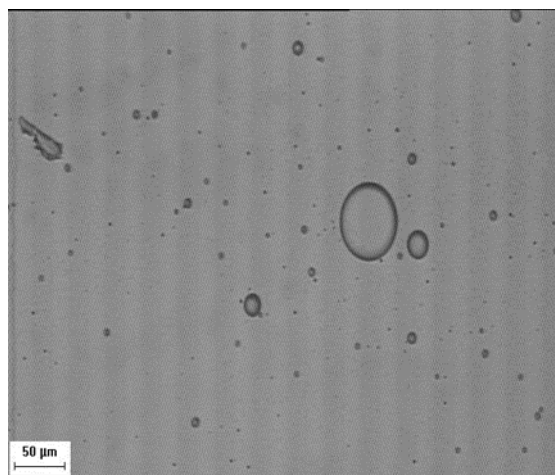
Στις μικροκάψουλες που παράχθηκαν έγινε σύγκριση των ιδιοτήτων τους τόσο μεταξύ τους όσο και με τα δείγματα αναφοράς του λιπαντικού ελαίου και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) ώστε να επαληθευθεί ότι ο εγκλεισμός του ελαίου ήταν επιτυχημένος. Από το κάθε πείραμα το γαλάκτωμα παραλήφθηκε και αφού απομονώθηκε μικρή ποσότητα για την ανάλυση του οπτικού μικροσκοπίου, διηθήθηκαν υπό κενό και ξηράθηκαν. Τα τελικά προϊόντα ήταν λευκές πούδρες στην περίπτωση των δειγμάτων του H2 και του H3, ενώ η πούδρα του H4 είχε έναν πιο κίτρινο τόνο και ήταν ελαφρώς πιο κολλώδης πιθανώς λόγω θραύσης των μικροκαψουλών και έκλυσης του λιπαντικού ελαίου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι χαρακτηρισμοί τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται παρακάτω.

4.1.1. Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)

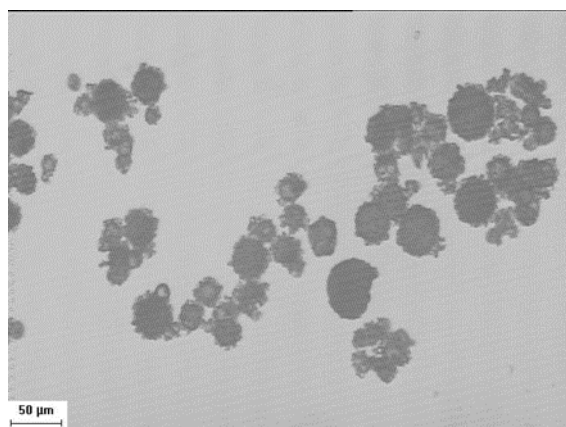
Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζεται η εικόνα του οπτικού μικροσκοπίου για το δείγμα παρθένου PUF. Όπως φαίνεται τα σωματίδια της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) δημιουργούν πολυμερικά συσσωματώματα. Αντίθετα όπως αποτυπώνεται στην εικόνα 4.2 τα σωματίδια του λιπαντικού ελαίου σχηματίζουν σταγονίδια σφαιρικού μεγέθους ποικίλων μεγεθών.



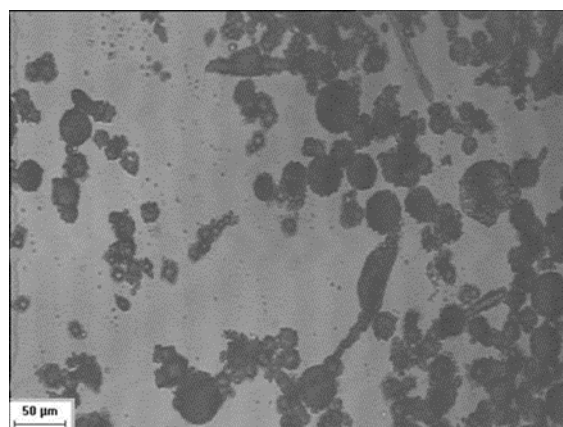
Εικόνα 4.2 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του δείγματος αναφοράς PUF – Εστίαση x10.



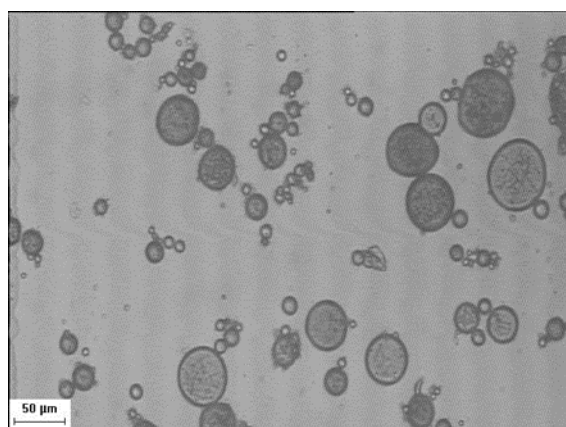
Εικόνα 4.1 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγματος αναφοράς ελαίου – Εστίαση x10.



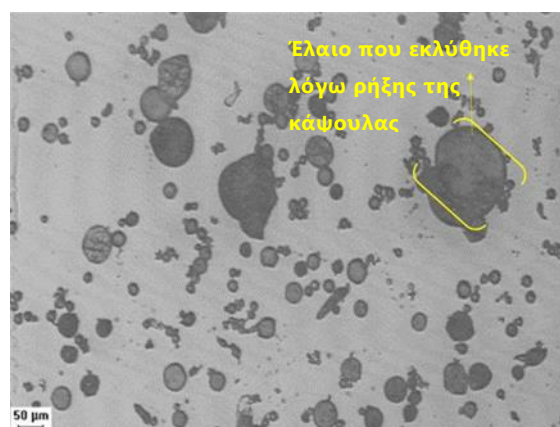
Εικόνα 4.6 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H3 – Εστίαση x10.



Εικόνα 4.4 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H2 – Εστίαση x10.



Εικόνα 4.5 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H4 – Εστίαση x10.



Εικόνα 4.3 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H4 – Εστίαση x5.

Στις αντίστοιχες εικόνες για τα πειράματα H3 (Εικόνα 4.3), H2 (Εικόνα 4.4) και H4 (Εικόνες 4.5, 4.6) είναι φανερός ο σχηματισμός πολυμερικών μικροκάψουλών ενώ σημαντική είναι και η παρουσία αρκετών ελεύθερων σωματιδίων PUF γύρω από τις μικροκάψουλες, ενώ σε κάποια δείγματα τα σωματίδια αυτά έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια του κελύφους τους με αποτέλεσμα να μην ξεχωρίζουν εύκολα τα όρια κελύφους – πυρήνα στην κάψουλα, ειδικά στο πείραμα H2. Επίσης παρατηρείται ότι οι μικροκάψουλες του πειράματος H4 είναι μεγαλύτερες σε μέγεθος από αυτές των υπόλοιπων πειραμάτων, γεγονός το οποίο ήταν αναμενόμενο δεδομένης της μικρότερης τιμής του ρυθμού ανάδευσης. Επιπλέον κάποιες από αυτές έχουν υποστεί ρήξη και έχει εκλυθεί το έλαιο από το εσωτερικό τους.

4.1.2. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser

Τα αποτελέσματα των εικόνων του οπτικού μικροσκοπίου σχετικά με το μέγεθος των μικροκαψουλών του κάθε πειράματος επαληθεύονται μέσα από την ανάλυση του μεγέθους των σωματιδίων του πληθυσμού κάθε δείγματος. Συγκεκριμένα επαληθεύεται ότι η ελάττωση του αριθμού των στροφών ανά λεπτό κατά την ανάδευση έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικροκαψουλών μεγαλύτερου μέσου μεγέθους που κατανέμονται σε μεγαλύτερο εύρος τιμών, το οποίο φαίνεται από την διαφορά των τιμών του μέσου μεγέθους των σωματιδίων για τα πειράματα H3 (56.6 μm , 800 rpm) και H4 (88 μm , 600 rpm). Στην περίπτωση του πειράματος H2 η αρχή αυτή δεν επαληθεύεται καθώς το μέσο μέγεθος δεν μειώθηκε σε σχέση με το πείραμα H3 όπως αναμενόταν με βάση τη βιβλιογραφία. Μία πιθανή εξήγηση για το φαινόμενο αυτό είναι η συγκεκριμένη τιμή ($\approx 55\text{-}60 \mu\text{m}$) να αποτελεί το κατώτατο όριο που μπορεί να πάρει το μέσο μέγεθος των μικροκαψουλών στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και με το συγκεκριμένο σύστημα ανάδευσης με μεταλλική προπέλα. Επίσης υπάρχει η πιθανότητα η ποσότητα των ελεύθερων σωματιδίων PUF που βρίσκονται στο γαλάκτωμα να επηρεάζουν τη τελική τιμή του μέσου μεγέθους του δείγματος [8].

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα H2, H3, H4.

Δείγμα	D[4,3] (μm)	D (v , 0.1) (μm)	D (v , 0.5) (μm)	D (v , 0.9) (μm)	PDI
H2	59	15.5	44.5	125	2.4
H3	56.6	21.3	48	103.2	1.7
H4	88	10.5	70.5	191.8	2.6

4.1.3. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)

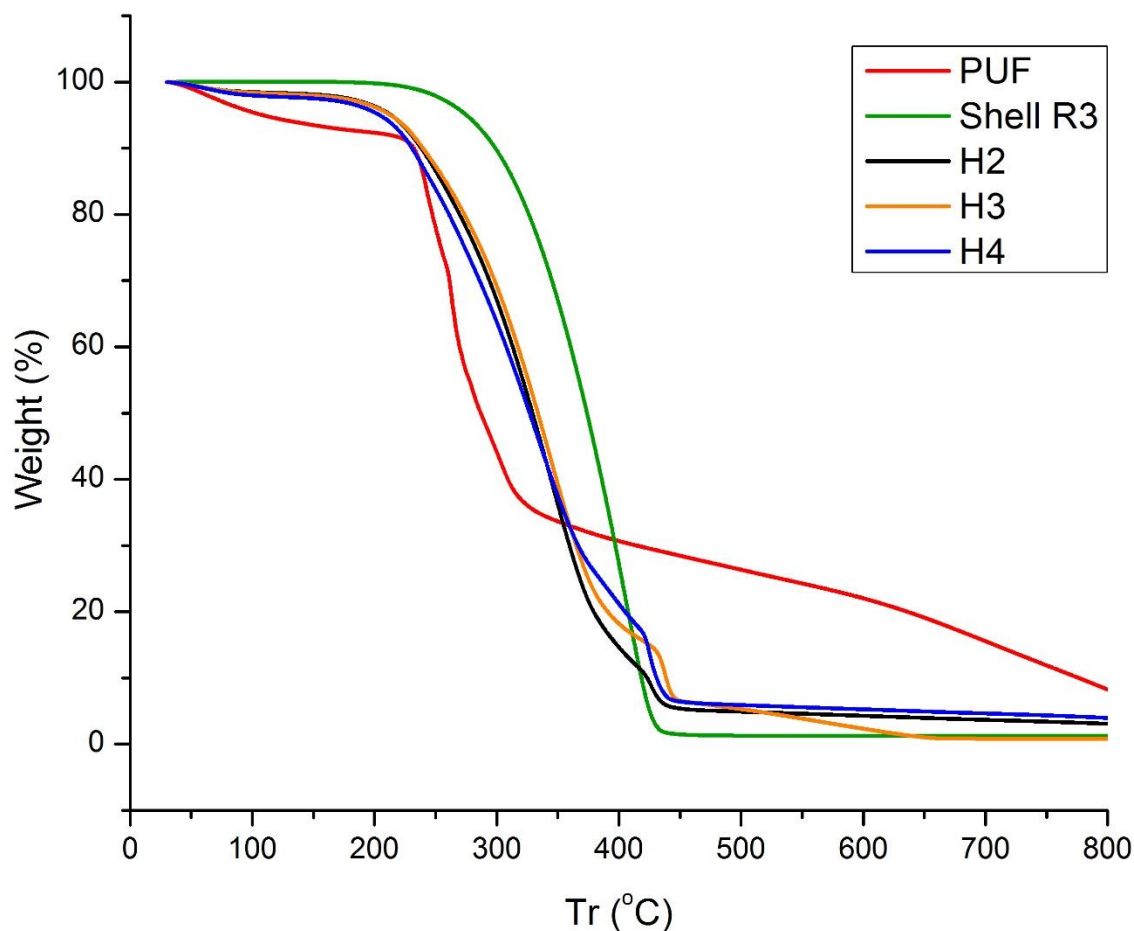
Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων H2, H3, H4 του λιπαντικού ελαίου (Shell R3) και της πολυ(ουρίας – φορμαδεΐδης) (PUF) αποτυπώνονται συνδυαστικά στον πίνακα 4.1 και στο σχήμα 4.3. Από τον πίνακα γίνεται σαφές ότι τα δείγματα αναφοράς αποικοδομούνται θερμικά σε ένα στάδιο, ενώ η ίδια διαδικασία για τις μικροκάψουλες των πειραμάτων αποτελείται από δύο στάδια. Κατά το πρώτο αποικοδομείται το μεγαλύτερο

μέρος του πολυμερικού κελύφους και παρατηρείται η αρχή αποικοδόμησης του λιπαντικού ελαίου ($T_{d5\%} = 275 \text{ }^\circ\text{C}$) και κατά το δεύτερο συνεχίζεται η αποικοδόμηση του υλικού του πυρήνα. Στο δείγμα του παρθένου PUF παρατηρήθηκε μέγιστος ρυθμός απώλειας μάζας (T_d) στους $267 \text{ }^\circ\text{C}$ ενώ στην θερμοκρασιακή περιοχή $100\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ η απώλεια μάζας που διακρίνεται αποδίδεται σε εγκλεισμένο νερό ή μικρή ποσότητα φορμαλδεΐδης που δε είχε αντιδράσει [8]. Αντίστοιχα το δείγμα αναφοράς του λιπαντικού παρουσιάζει μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας (T_d) στους 373°C . Τα δείγματα από τα πειράματα, όπως αναφέρθηκε παρουσιάζουν δύο στάδια αποικοδόμησης. Η αρχή της αποικοδόμησης του πολυμερικού κελύφους ($T_{d5\%}$) όσο και η τιμή της θερμοκρασίας κατά την μέγιστη απώλεια μάζας (T_d) είναι και για τα τρία πειράματα πολύ υψηλότερη σε σχέση με αυτήν του δείγματος αναφοράς γεγονός που αποδεικνύει τον επιτυχημένο σχηματισμό ενός έντονα διασταυρωμένου και υψηλού μοριακού βάρους πολυμερικού κελύφους γύρω από τον υγρό πυρήνα. Το ίδιο παρατηρείται συγκρίνοντας την τιμή της θερμοκρασίας αποικοδόμησης του παρθένου δείγματος ελαίου ($T_d = 373 \text{ }^\circ\text{C}$) με τις τιμές της θερμοκρασίας κατά την μεγιστοποίηση του ρυθμού απώλειας μάζας στα πειράματα στο το δεύτερο στάδιο της αποικοδόμησης των μικροκαψουλών ($T_{d_H3} = 437 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d_H2} = 426 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{d_H4} = 427 \text{ }^\circ\text{C}$). Η ύπαρξη του πολυμερικού κελύφους προστατεύει το λιπαντικό έλαιο που βρίσκεται εγκλεισμένο στον πυρήνα με αποτέλεσμα να μην αποικοδομείται στις ίδιες θερμοκρασίες με το δείγμα αναφοράς αλλά σε υψηλότερες.

Ανάμεσα στα δείγματα των πειραμάτων οι τιμές των H2 και H3 δεν διαφέρουν μεταξύ τους σημαντικά, άρα γίνεται καθίσταται σαφές ότι ο ρυθμός ανάδευσης δεν επηρεάζει τις θερμικές ιδιότητες των μικροκαψουλών. Οι διαφορές στις θερμοκρασιακές τιμές της ανάλυσης του H4, συγκεκριμένα η τιμή $T_{d5\%H4} = 204 \text{ }^\circ\text{C}$ όπου $T_{d5\%H2} = T_{d5\%H3} = 213 \text{ }^\circ\text{C}$ και $T_{dH4} = 312 \text{ }^\circ\text{C}$ με $T_{dH3} = 322 \text{ }^\circ\text{C}$ και $T_{dH2} = 321 \text{ }^\circ\text{C}$ αποδίδονται στην ύπαρξη ολιγομερών PUF και ελαίου που δεν εγκλείστηκε.

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων H2,H3,H4 και των δειγμάτων αναφοράς.

Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 800°C (%)
PUF	108	267	-	8.2
Shell R3	275	-	373	1.3
H2	213	321	426	3.1
H3	213	322	437	0.8
H4	204	312	427	4



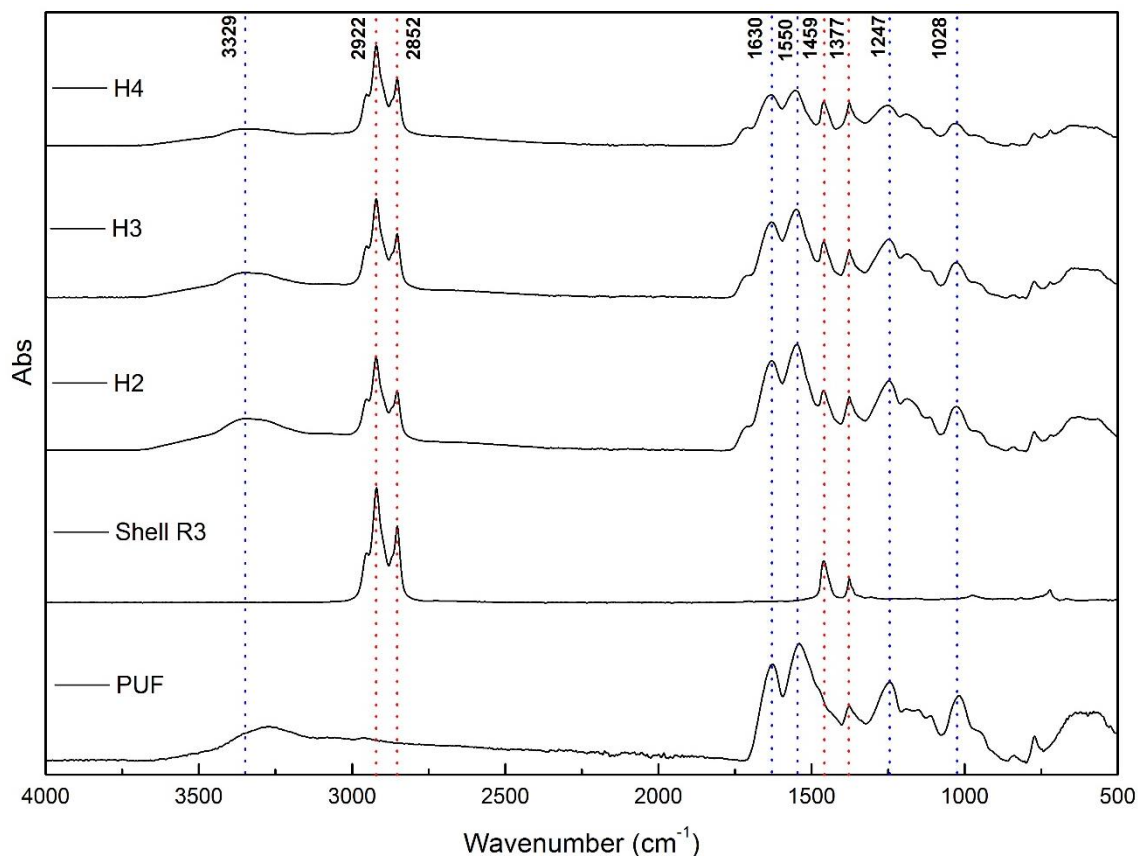
Σχήμα 4.1 Θερμογραφήματα των πειραμάτων H2, H3, H4, και των δειγμάτων αναφοράς.

4.1.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR)

Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής ανάλυσης υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier για τα πειράματα H2, H3, H4 και για τα δείγματα αναφοράς του λιπαντικού ελαίου (Shell R3) και της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF). Μελετώντας το φάσμα για τα δείγματα αναφοράς διαφαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της κάθε ουσίας. Συγκεκριμένα για το λιπαντικό έλαιο οι χαρακτηριστικές του κορυφές (μαρκαρισμένες με κόκκινο) εμφανίζονται στα 2922 cm^{-1} και στα 2852 cm^{-1} που αποδίδονται στις εκτάσεις δεσμών αλκανίων ($-\text{CH}_2$), στα 1459 cm^{-1} η οποία οφείλεται στις κάμψεις δεσμών ($\text{C}-\text{O}$), ενώ η κορυφή στα 1377 cm^{-1} οφείλεται στην ύπαρξη μεθυλίων ($-\text{CH}_3$) στην χημική του δομή [80]. Σχετικά με το φάσμα του PUF (μαρκαρισμένες με μπλε στο σχήμα) οι πιο χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές στην περιοχή των $3707\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχούν στις πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αμίνες ($-\text{NH}$) και στους δεσμούς $\nu\text{O}-\text{H}$, και οι κορυφές στα 1630 cm^{-1} και 1550 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε αμιδικούς δεσμούς $-\text{C}=\text{O}-\text{NH}-$ πρωτοταγών αμινών. Επίσης η εκπομπή στα 1028 cm^{-1} αντιστοιχεί σε αιθερικό δεσμό $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ που σχηματίζεται στο δεύτερο στάδιο των αντιδράσεων μεταξύ της ουρίας και της φορμαλδεΐδης [8][81]. Η κορυφή στα 3329 cm^{-1} δίνει πληροφορίες για το κέλυφος των μικροκαψουλών. Ειδικότερα η ένταση της κορυφής συνδέεται με τον βαθμό διασταύρωσης των πολυμερών στο κέλυφος. Υψηλή τιμή απορρόφησης σε αυτούς τους κυματαριθμούς αποτελεί ένδειξη ύπαρξης πολλών ολιγομερών PUF στο δείγμα, καθώς αποτελούνται από πρωτοταγείς αμίνες, και άρα μικρότερο βαθμό διασταύρωσης του κελύφους, καθώς ένα διασταυρωμένο πολυμερικό πλέγμα αποτελείται κυρίως από τριτοταγείς αμίνες. Χαμηλή τιμή απορρόφησης καταδεικνύει την επαρκή αντίδραση μεταξύ των μονομερών και την δημιουργία ενός διασταυρωμένου κελύφους [48][77].

Τα φάσματα απορρόφησης για τα πειράματα H2, H3, και H4 επιβεβαιώνουν την εικόνα που αποτυπώθηκε από το οπτικό μικροσκόπιο για το κάθε ένα από αυτά. Το πείραμα H2 στα 3329 cm^{-1} παρουσιάζει υψηλότερη τιμή απορρόφησης σε

σχέση με τα υπόλοιπα δύο πειράματα, γεγονός που οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα ελεύθερων σωματιδίων PUF στο δείγμα. Αναφορικά με το πείραμα H4 οι χαρακτηριστικές κορυφές του λιπαντικού ελαίου είναι πιο έντονες σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του κελύφους (PUF) συγκριτικά με τα άλλα δύο πειράματα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην έκλυση του υλικού του πυρήνα από το εσωτερικό κάποιων μικροκαψουλών, όπως φάνηκε και από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου. Για τον επαρκή έλεγχο των δεδομένων του διαγράμματος FTIR για τα πειράματα H2, H3 και H4 πραγματοποιήθηκε μελέτη των τιμών της απορρόφησης για τις χαρακτηριστικές κορυφές του κελύφους (PUF) στα 3329 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} και 1550 cm^{-1} όπου εξήχθη το συμπέρασμα ότι τα κελύφη των μικροκαψουλών του δείγματος H4 παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό διασταύρωσης από αυτά του δείγματος του πειράματος H3, ενώ στην περίπτωση του πειράματος H2 οι τιμές απορρόφησης ήταν υψηλότερες, οδηγώντας στο πόρισμα της ύπαρξης περισσότερων ολιγομερών PUF και κελυφών λιγότερο διασταυρωμένων.



Σχήμα 4.2 Γράφημα FTIR για τα πειράματα H2, H3, H4 και τα δείγματα αναφοράς.

4.1.5. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού λιπαντικού ελαίου (Encapsulation Efficiency)

Με βάση τα αποτελέσματα του πίνακα 4.4 φαίνεται ότι και στα τρία πειράματα επετεύχθη ο εγκλεισμός του λιπαντικού ελαίου στο εσωτερικό των μικροκαψουλών σε ένα σημαντικό ποσοστό ($\geq 70\%$). Στο πείραμα H4 η ποσοστιαία πτώση της απόδοσης εγκλεισμού (79% - 70%) οφείλεται στο γεγονός ότι πολλές κάψουλες υπέστησαν ρήξη με αποτέλεσμα την έκλυση του υγρού πυρήνα στο δείγμα. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο τόσο από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου για το συγκεκριμένο δείγμα όσο και από την μορφή του δείγματος μετά την διήθηση και την ξήρανση.

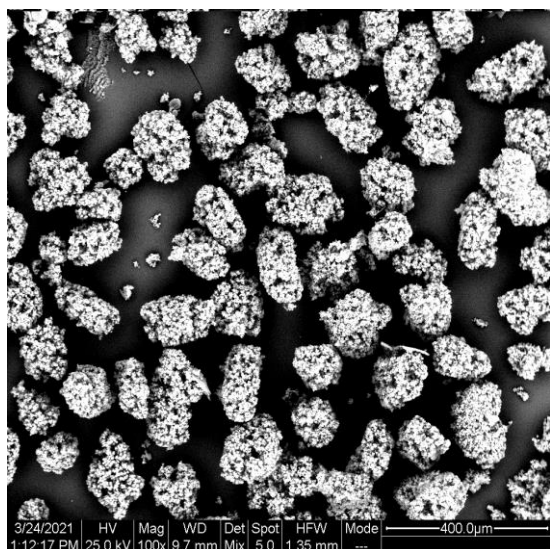
Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού του ελαίου για τα πειράματα H2, H3, H4

Δείγμα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)
H2	79
H3	79
H4	70

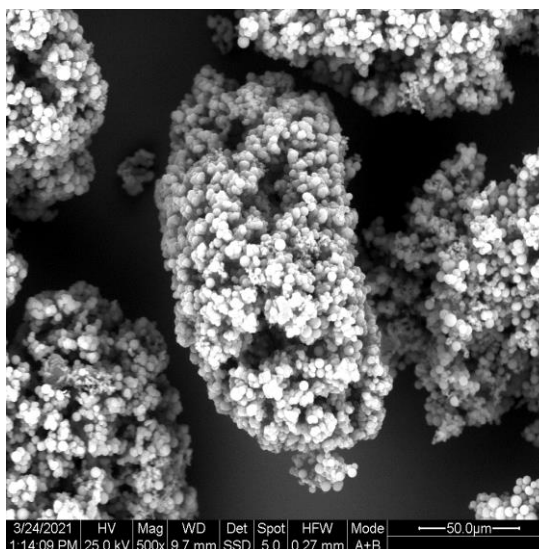
4.1.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης για το πείραμα H3 και το δείγμα αναφοράς παρουσιάζονται παρακάτω.

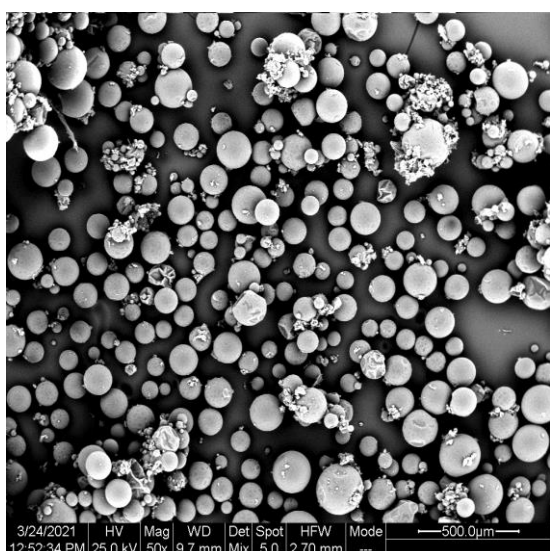
Στο δείγμα αναφοράς, σωματίδια PUF έχουν δημιουργήσει συσσωματώματα ολιγομερών. Από τις εικόνες για το πείραμα H3 (Εικόνα 4.9, Εικόνα 4.10) φαίνεται ο σχηματισμός σφαιρικών, λείων στην πλειοψηφία τους καψουλών στο δείγμα, ενώ παρατηρούνται και διάσπαρτα μικρά συσσωματώματα πολυ(ουρίας φορμαλδεΰδης). Το συμπέρασμα που προκύπτει από την διαδικασία της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης είναι η επαλήθευση των ενδείξεων του οπτικού μικροσκοπίου, ότι δηλαδή ο εγκλεισμός ήταν πετυχημένος και οι κάψουλες που παράχθηκαν ήταν άρτιες δομικά.



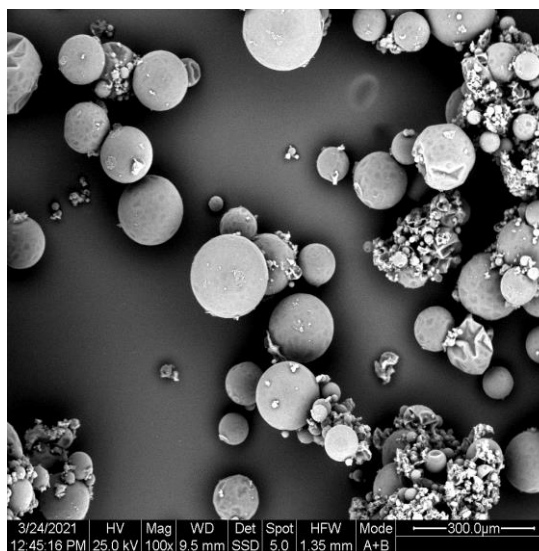
Εικόνα 4.7 Εικόνα SEM του δείγματος αναφοράς PUF –x100.



Εικόνα 4.8 Εικόνα SEM του δείγματος αναφοράς PUF –x500.



Εικόνα 4.9 Εικόνα SEM πειράματος H3 –x50.



Εικόνα 4.10 Εικόνα SEM πειράματος H3 –x100.

Με βάση όμως τα δεδομένα που εξήχθησαν από το οπτικό μικροσκόπιο σχετικά με την ποιότητα των καψουλών του κάθε δείγματος, τα συμπεράσματα από την ανάλυση του μεγέθους, και κυρίως τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier που υποδηλώνουν την στερεοχημική δομή των σωματιδίων κάθε πειράματος, είναι δόκιμο να θεωρηθεί ότι το πείραμα H3 κρίνεται με μεγαλύτερη επιτυχία σε σχέση με τα πειράματα H2 και H4, οπότε για τα συγκεκριμένα πειράματα δεν πραγματοποιήθηκε ανάλυση στο

μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής σάρωσης. Το πείραμα H2 εξαιτίας της σημαντικής ποσότητας ελεύθερης πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) στο δείγμα δεν θα απέδιδε ένα καλό αποτέλεσμα, καθώς οι μικροκάψουλες πιθανώς να είχαν καλυφθεί από τα συσσωματώματα PUF. Παράλληλα οι μικροκάψουλες του πειράματος H4 ενώ φαίνεται πως διέθεταν καλές θερμικές ιδιότητες, και γύρω από το έλαιο είχε σχηματιστεί ένα πυκνό πολυμερικό κέλυφος κάποιες από αυτές, υπέστησαν ρήξη. Στις εικόνες θα ήταν εμφανή τα δείγματα λιπαντικού ελαίου μαζί με τα ελεύθερα συσσωματώματα PUF. Τα αποτελέσματα του SEM ίσως σε μεμονωμένες κάψουλες να ήταν επιτυχή αλλά η γενική εικόνα πιθανότατα δεν θα συμβάδιζε με αυτά.

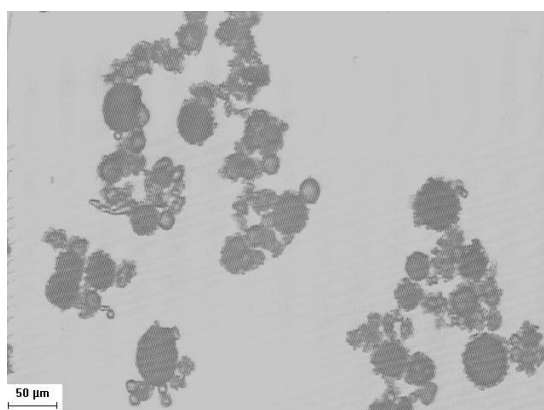
4.2. Πειράματα επαναληψιμότητας πειράματος H3

Τα αποτελέσματα του πειράματος H3 κρίθηκαν τα πιο ικανοποιητικά από όλη την πειραματική σειρά. Επαληθεύθηκε ότι έχει επιτευχθεί η δημιουργία καλοσχηματισμένων μικροκαψουλών με φανερά εγκλεισμένο το λιπαντικό έλαιο στον πυρήνα τους. Οι κάψουλες αυτές διαθέτουν καλές θερμικές ιδιότητες και το διασταυρωμένο πολυμερικό κέλυφος προστατεύει τον υγρό πυρήνα μέχρι ένα σημαντικό θερμοκρασιακό σημείο, συγκεκριμένα μέχρι τους 322 °C. Επίσης ο πληθυσμός των μικροκαψουλών του δείγματος κυμαίνεται σε ικανοποιητικά επίπεδα, με το μέσο μέγεθος να υπολογίζεται στα 56.5 μm. Το φαινομενικά επιτυχημένο αυτό αποτέλεσμα όμως πρέπει να αποδειχθεί ότι μπορεί να επαναληφθεί και σε μελλοντικά πειράματα. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα αναπαραγωγής του πρώτου πειράματος, H3_1, H3_2 και H3_3, τα αποτελέσματα των οποίων στη συνέχεια συγκρίθηκαν με αυτά του αρχικού πειράματος H3.

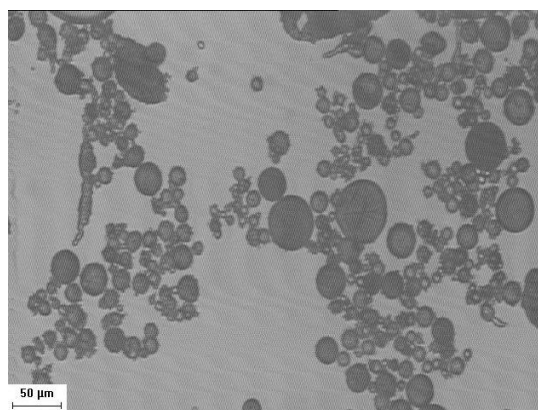
4.2.1. Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)

Τα αποτελέσματα του οπτικού μικροσκοπίου για την σειρά των επαναληπτικών πειραμάτων εμφανίζουν τα ίδια προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν και στο αρχικό πείραμα H2. Όπως φαίνεται και από τις παρακάτω εικόνες και στα τρία δείγματα διακρίνεται ποσότητα ελεύθερων σωματιδίων πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης). Στο δείγμα του πειράματος H3_2 (εικόνα 4.13) εμφανίζονται περισσότερα σε σχέση με τα δείγματα των H3_1 και H3_3. Τα σωματίδια αυτά

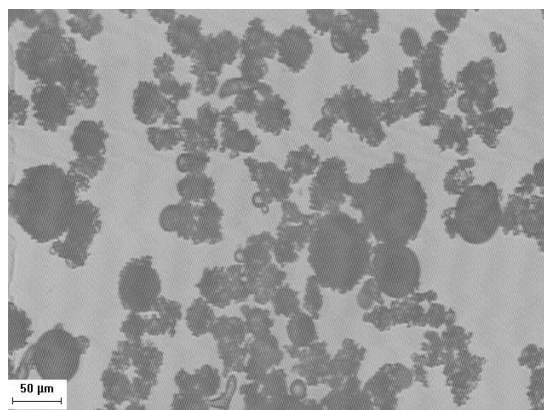
συσσωματώνονται μεταξύ τους ή επικάθονται στην επιφάνεια των μικροκαψουλών με αποτέλεσμα να τις καλύπτουν και να μην αποδίδεται ένα ξεκάθαρο αποτέλεσμα του πειράματος στο μικροσκόπιο. Παρά την ύπαρξη όμως ολιγομερών PUF που δεν πήραν μέρος στην αντίδραση σχηματισμού του πολυμερικού πλέγματος των κελυφών, είναι ξεκάθαρη η δημιουργία μικροκαψουλών σε όλα τα δείγματα.



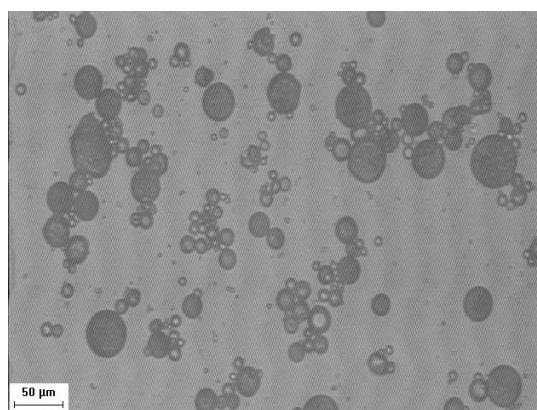
Εικόνα 4.11 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου πειράματος H3 –
Εστίαση x10.



Εικόνα 4.14 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου πειράματος H3_1 –
Εστίαση x10.



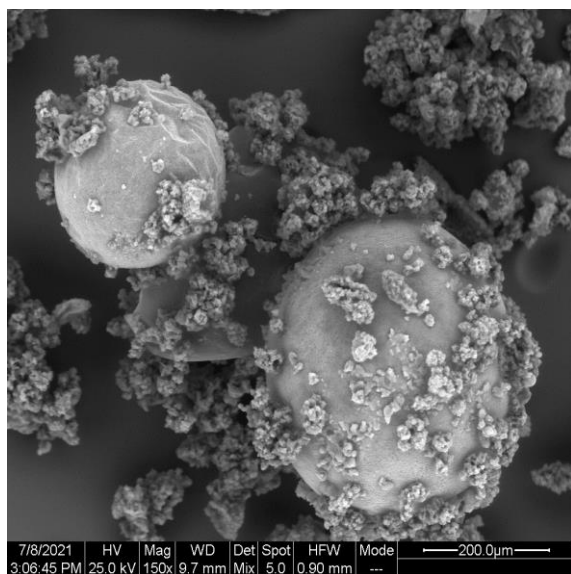
Εικόνα 4.13 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου πειράματος H3_2 –
Εστίαση x10.



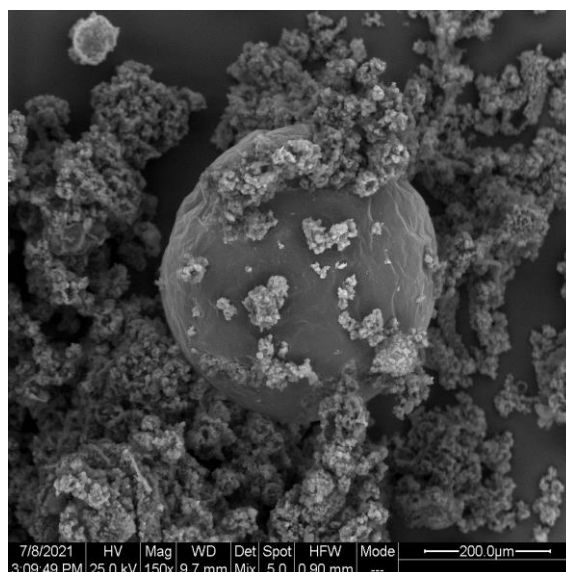
Εικόνα 4.12 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου πειράματος H3_3 –
Εστίαση x10.

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

Η ανάλυση του μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ενδείξεις επιτυχίας ενός πειράματος καθώς μέσα από αυτό δίνονται πληροφορίες για την δομή και την μορφολογία των μικροκαψουλών. Οι εικόνες (Εικόνα 4.15, Εικόνα 4.16) για το δείγμα του πειράματος H3_2 διαφέρουν σε πολύ μεγάλο βαθμό με τις αντίστοιχες για το πείραμα H3. Η επιφάνεια των μικροκαψουλών χαρακτηρίζεται από τραχύτητα ενώ σε κάποια σημεία φαίνεται να έχουν παραμορφωθεί, πιθανώς λόγω της πίεσης κατά την διαδικασία της διήθησης γεγονός που υποδεικνύει μη επαρκή μηχανική σταθερότητα. Το πιο σημαντικό πρόβλημα όμως εντοπίζεται στην έντονη παρουσία συσσωματωμάτων πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) γύρω από τις μικροκάψουλες ενώ σωματίδια PUF έχουν επικαθίσει στην επιφάνειά τους.



Εικόνα 4.16 Εικόνα SEM του πειράματος H3_2 -x150(i).



Εικόνα 4.15 Εικόνα SEM του πειράματος H3_2 -x150(ii).

4.2.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser

Από την ανάλυση του μεγέθους των σωματιδίων των επαναληπτικών πειραμάτων τα δεδομένα που παραλήφθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 4.5. Το μέσο μέγεθος και για τα τρία επαναληπτικά πειράματα είναι μικρότερο από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του αρχικού πειράματος H3, παρά το γεγονός ότι έλαβαν χώρα υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες.

Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα H3, H3_1, H3_2, H3_3.

Δείγμα	D[4,3] (μm)	D (v , 0.1) (μm)	D (v , 0.5) (μm)	D (v , 0.9) (μm)	PDI
H3	56.6	21.3	48	103.2	1.7
H3_1	33.1	18.5	30.5	51.9	1.1
H3_2	36.5	20.4	32.7	54.5	1.0
H3_3	36.2	17.8	30.5	55.5	1.25

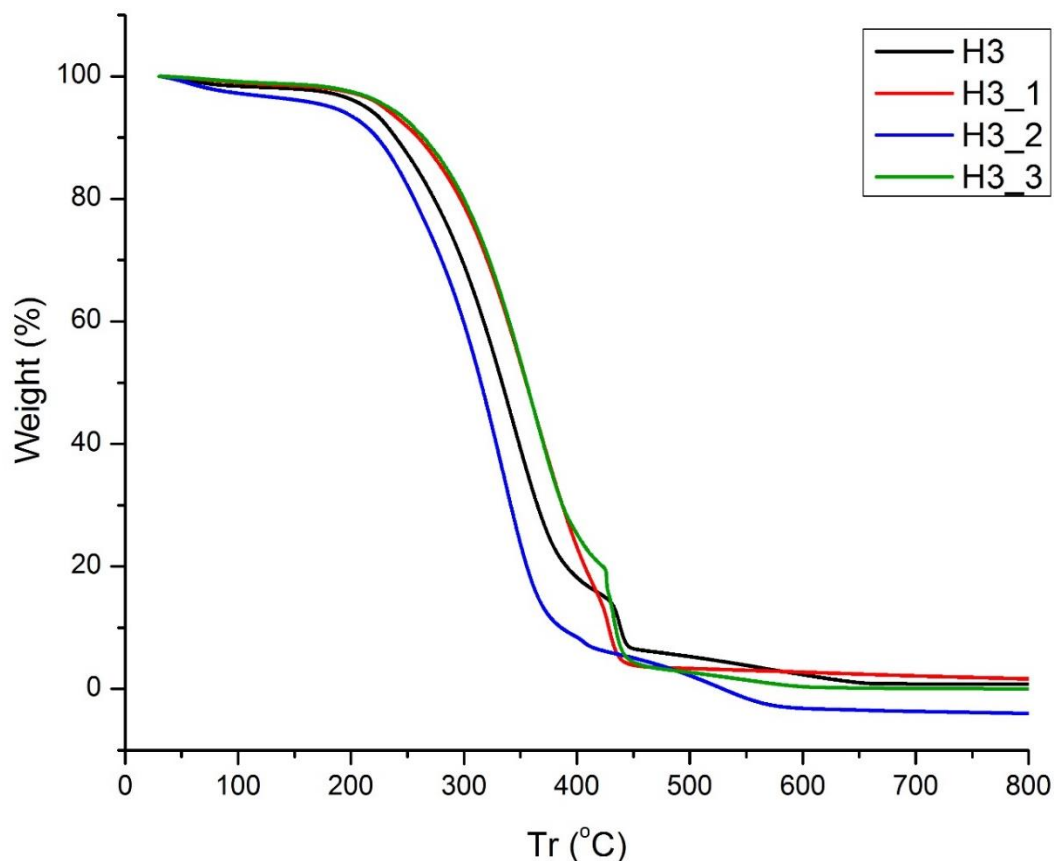
4.2.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση των πειραμάτων H3_1, H3_2 και H3_3 ενίσχυσε κάποια σημαντικά ερωτήματα σχετικά με την επιτυχία της διαδικασίας επαναληψιμότητας του πειράματος H3. Όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 4.6 κανένα από τα επαναληπτικά πειράματα δεν ταυτίζεται θερμοκρασιακά κατά την αποικοδόμηση του με το αρχικό πείραμα. Το δείγμα του πειράματος H3_2 συγκεκριμένα εμφανίζει μεγάλη πτώση σε σχέση με το πείραμα H3 τόσο στις τιμές της θερμοκρασίας όπου ξεκινάει η αποικοδόμηση του υλικού ($T_{d5\%}$), όσο και για στις τιμές αποικοδόμησης του υλικού του κελύφους και του πυρήνα. Η μεγάλη διαφορά στις τιμές αυτές ($T_{d5\%H3} = 213\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{d5\%H3_2} = 181\text{ }^{\circ}\text{C}$) αποτελεί ένδειξη ενός χαμηλότερου βαθμού διασταύρωσης του πολυμερικού κελύφους η οποία επιβεβαιώνεται από την έντονη παρουσία ολιγομερών PUF στο δείγμα τα οποία αποικοδομούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το διασταυρωμένο PUF μεγαλύτερου μοριακού βάρους που σχηματίζει το κέλυφος των μικροκαψουλών. Οι εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου για το πείραμα

επικυρώνουν τα αποτελέσματα του θερμογραφήματος. Με δεδομένο ότι και το υπόλειμμα του δείγματος στους 800 °C έχει αρνητική τιμή, μπορεί να θεωρηθεί ότι πιθανόν συνέβη κάποια αστοχία κατά την παραγωγή των μικροκαψουλών ή κατά την θερμοσταθμική ανάλυση του δείγματος. Τα πειράματα H3_1 και H3_3 επίσης διαφέρουν στις θερμοκρασιακές τιμές με το πείραμα H3 ($T_{dH3} = 322$ °C, $T_{dH3_1} = 343$ °C, $T_{dH3_3} = 341$ °C) ενώ οι τιμές τους είναι σχεδόν παρεμφερείς μεταξύ τους [8]. Αντίθετα με τα αποτελέσματα του πειράματος H2_3, η αύξηση των θερμοκρασιών αποικοδόμησης για τα άλλα δύο πειράματα καταδεικνύει το γεγονός ότι το πολυμερικό κέλυφος των μικροκαψουλών τους χαρακτηρίζεται από ένα πλέγμα περισσότερο διασταυρωμένο και άρα πιο ανθεκτικό, με μεγαλύτερη αντοχή στη θερμότητα που προστατεύει καλύτερα το λιπαντικό έλαιο στον πυρήνα. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν και με την εικόνα των πειραμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο όπου παρατηρήθηκαν λιγότερα ολιγομερή PUF σε σχέση με το πείραμα αναφοράς (H3).

Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των πειραμάτων H3, H3_1, H3_2 και H3_3.

Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 800°C (%)
H3	213	322	437	0.78
H3_1	228	343	428	1.63
H3_2	181	311	409	0.0
H3_3	234	341	434	0.0

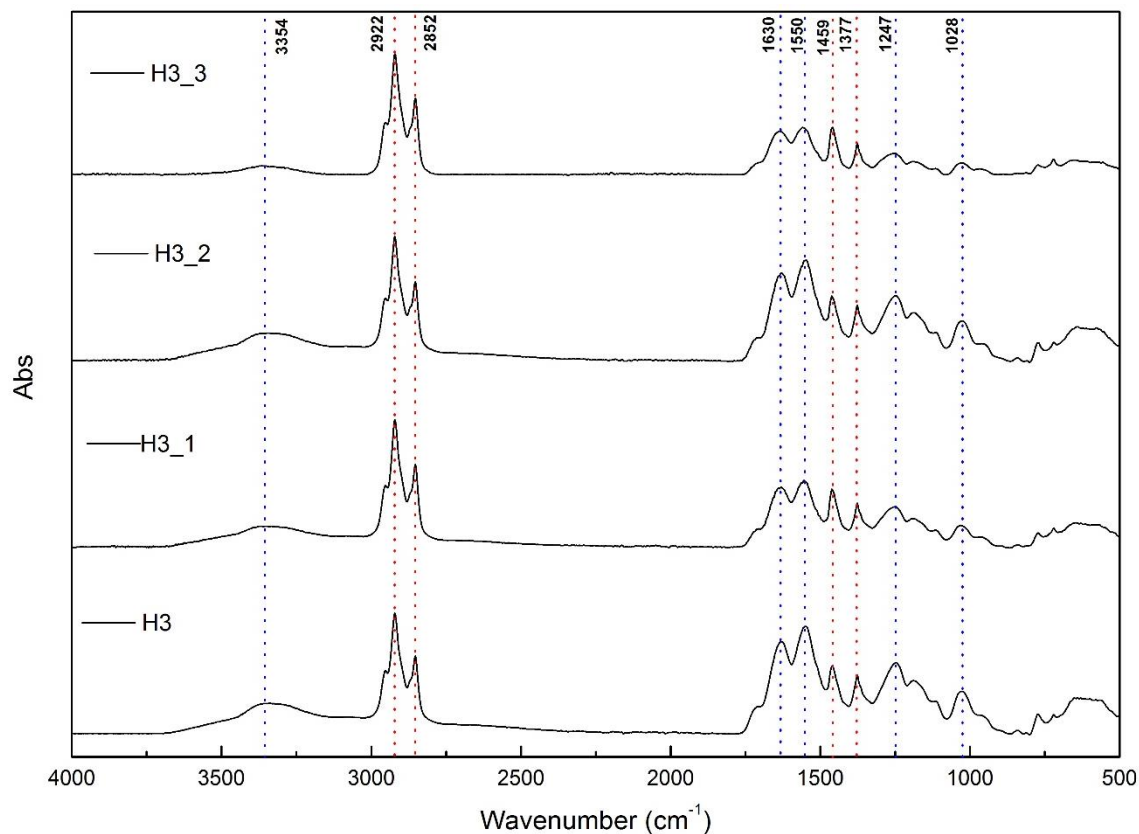


Σχήμα 4.3 Θερμογραφήματα των πειραμάτων H3, H3_1, H3_2, H3_3.

4.2.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR)

Από το σχήμα 4.4 διαφαίνεται ο επιτυχημένος σχηματισμός μικροκαψουλών με υλικό εγκλεισμένο στον πυρήνα τους και στα τρία επαναληπτικά πειράματα. Η χημική δομή των μικροκαψουλών των πειραμάτων H3_1, H3_2, H3_3 παρουσιάζεται ελαφρώς καλύτερη συγκριτικά με το δείγμα του πειράματος H3, κυρίως για το πείραμα H3_3 στο οποίο η τιμή της απορρόφησης στην κορυφή των 3354 cm^{-1} είναι χαμηλότερη σε σχέση με το πρωταρχικό πείραμα. Άρα ανιχνεύθηκαν μικρότερες ποσότητες δεσμών πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών. Διαφορά παρατηρείται και στα άλλα δύο πειράματα στην ίδια κορυφή αν και σε μικρότερο όμως βαθμό. Η μείωση της έντασης της κορυφής αυτής καθώς και των κορυφών στα 1630 cm^{-1} και 1550 cm^{-1} αποτελεί ένδειξη ότι οι μικροκάψουλες που παράχθηκαν στις επαναληπτικές δοκιμές διέθεταν κέλυφος με ένα σχετικά πιο διασταυρωμένο πολυμερικό πλέγμα με βάση αυτό των δειγμάτων του πειράματος H3. Τα φάσματα απορρόφησης λοιπόν των

επαναληπτικών πειραμάτων επαληθεύουν την εικόνα που παρουσίασε το οπτικό μικροσκόπιο σχετικά με τους πληθυσμούς μικροκαψουλών του καθενός εξ' αυτών. Τα τελικά προϊόντα του πειράματος H3_2 είναι αυτά που πλησιάζουν περισσότερο την εικόνα των αρχικών δειγμάτων. Αντίθετα οι μικροκάψουλες των πειραμάτων H3_1 και H3_3 αποκλίνουν ελαφρώς από την εμφάνιση και τη χημική δομή των αρχικών, αποδίδουν όμως μία καλύτερη εικόνα οπτικά και οι κάψουλες διέθεταν φαινομενικά πιο ανθεκτική δομή.



Σχήμα 4.4 Γράφημα FTIR για τα πειράματα H3, H3_1, H3_2 και H3_3.

4.2.6. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού λιπαντικού ελαίου (Encapsulation Efficiency)

Οι αποδόσεις εγκλεισμού για τα επαναληπτικά πειράματα υπολογίστηκαν μέσω της διαδικασίας θραύσης μικρής ποσότητας (1 mg) μικροκαψουλών σε γουδί και στη συνέχεια έκπλυση με εξάνιο, ξήρανση και ζύγιση των ποσοτήτων υλικού κελύφους και πυρήνα αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η απόδοση εγκλεισμού στα επαναληπτικά πειράματα H3_1 και H3_2 είναι παρεμφερής με το αρχικό πείραμα. Παρά δηλαδή τις διαφορές μεταξύ τους στους υπόλοιπους

χαρακτηρισμούς επιβεβαιώνεται και από αυτή την μελέτη το γεγονός ότι στις κάψουλες που σχηματίστηκαν το λιπαντικό έλαιο εγκλείστηκε με επιτυχία στο εσωτερικό του. Όσο αναφορά το πείραμα H3_3, με βάση τις αποκλίσεις σε σχέση με το αρχικό πείραμα που παρατηρήθηκαν μέσω των χαρακτηρισμών του, δεν πραγματοποιήθηκε πειραματικός προσδιορισμός της απόδοσης εγκλεισμού του λιπαντικού ελαίου.

Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού του ελαίου για τα πειράματα H3, H3_1, H3_2, H3_3.

Δείγμα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)
H3	79
H3_1	77
H3_2	79
H3_3	*

*Δεν έχει προσδιοριστεί πειραματικά

Με βάση όλους τους χαρακτηρισμούς που πραγματοποιήθηκαν για τα επαναληπτικά πειράματα H3_1, H3_2 και H3_3 παρατηρήθηκαν σημαντικές αποκλίσεις με τα αποτελέσματα του αρχικού πειράματος H3. Οι πιο σημαντικές από αυτές σημειώθηκαν στις εικόνες του μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης και στην ανάλυση του μεγέθους των μικροκαψουλών. Όπως παρουσιάστηκε από τις εικόνες του SEM, οι μικροκάψουλες είχαν πιο τραχιά επιφάνεια η οποία φάνηκε να έχει καταπονηθεί ενώ διαπιστώθηκε η ύπαρξη μεγάλου αριθμού ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) που είχαν επικαθίσει στην επιφάνεια των μικροκαψουλών η στην μορφή ελεύθερων συσσωματωμάτων. Την διαφορά στο μέσο μέγεθος των μικροκαψουλών ανάμεσα στο αρχικό πείραμα και τις επαναλήψεις του προκάλεσε η λανθασμένη βαθμονόμηση του πεχαμέτρου πριν από την ρύθμιση του pH του διαλύματος. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία πιο όξινων συνθηκών σε σχέση με τις ιδανικές πειραματικές (pH = 3.5) και τελικά την δημιουργία μικροκαψουλών μικρότερου μεγέθους. Σε όξινο περιβάλλον καταλύεται η αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ των ολιγομερών και αρχίζουν να σχηματίζονται μεγαλύτερου μοριακού βάρους πολυμερή τα οποία θα διασταυρωθούν σχηματίζοντας το πολυμερικό πλέγμα του κελύφους. Αν το pH είναι χαμηλότερο, η αντιδράσεις συμπύκνωσης λαμβάνουν χώρα με μεγαλύτερη ευκολία και ταχύτητα με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα

σωματιδίων πολυ(ουρίας-φορμαλδεϋδης) μικρού μοριακού βάρους τα οποία δεν συμπυκνώνονται περαιτέρω και δεν παίρνουν μέρος στον σχηματισμό του κελύφους. Αντίθετα επικάθονται στην επιφάνεια των μικροκαψουλών. Επίσης σε χαμηλότερο pH τα μόρια του γαλακτωματοποιητή γίνονται περισσότερο υδρόφοβα και υπάρχει κίνδυνος διάσπασης του στρώματος που έχουν σχηματίσει γύρω από τα σταγονίδια του υλικού του πυρήνα, και πιθανής διαρροής στην υδατική φάση, μη καθιστώντας δυνατό τον εγκλεισμό. Άρα είναι πιθανή και η πτώση της απόδοσης εγκλεισμού της αντίδρασης [82]. Έπειτα από αυτό το συμβάν πριν από κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε παραγωγή νέου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου και βαθμονόμηση του πεχαμέτρου. Με γνώμονα τις σημαντικές αυτές αποκλίσεις με το αρχικό πείραμα η προσπάθεια επανάληψης των αποτελεσμάτων του μέσω των πειραμάτων H3_1, H3_2 και H3_3 κρίθηκε αποτυχημένη.

4.3. Μελέτη επαναληψιμότητας διεργασίας σε σύστημα μικροκαψουλών αυτοϊασης.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της παραγωγής μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεϋδης) που περιέχουν στο εσωτερικό τους λιπαντικό έλαιο (Shell Rimula R3+ 30) μέσω της τεχνικής του επί τόπου πολυμερισμού οδήγησαν στο εξής συμπέρασμα. Παρά το γεγονός ότι σχηματίζονταν μικροκάψουλες στο γαλάκτωμα, σε κάθε δείγμα παρατηρήθηκε ποσότητα ελευθέρων σωματιδίων PUF χαμηλού μοριακού βάρους που δεν είχε πάρει μέρος στον σχηματισμό του πολυμερικού πλέγματος του κελύφους. Τα σωματίδια αυτά επηρεάζουν την δομή της επιφάνειας των μικροκαψουλών καθώς επικάθονται σε αυτές. Επίσης επηρεάζουν τις θερμικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος διότι η θερμοκρασία αποικοδόμησης τους είναι χαμηλότερη από αυτή του διασταυρωμένου και μεγαλύτερου μοριακού βάρους πολυμερικού κελύφους. Παρά το γεγονός ότι το πείραμα H2 εμφάνισε θετικά αποτελέσματα και όλοι οι χαρακτηρισμοί του ήταν ενθαρρυντικοί καμία από τις προσπάθειες επανάληψης του δεν διέθετε αρκετές ομοιότητες στους χαρακτηρισμούς της με το αρχικό πείραμα οπότε και δεν κρίθηκαν επιτυχημένες. Έτσι αποφασίστηκε να μελετηθεί εκτενώς το σύστημα εγκλεισμού πολυ(ουρίας-φορμαλδεϋδης) –

εποξειδικής ρητίνης διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης Α (DGEBA). Για το σύστημα αυτό υπάρχει μεγαλύτερο βιβλιογραφικό υπόβαθρο καθώς έχει αναλυθεί λεπτομερώς εργαστηριακά στα πλαίσια προηγούμενων διπλωματικών εργασιών με σκοπό την ενσωμάτωση των μικροκαψουλών που περιέχουν εποξειδική ρητίνη σε επικαλύψεις για εφαρμογές αυτοίασης [48] [77].

4.3.1. Διεξαγωγή πειράματος με γνωστές συνθήκες

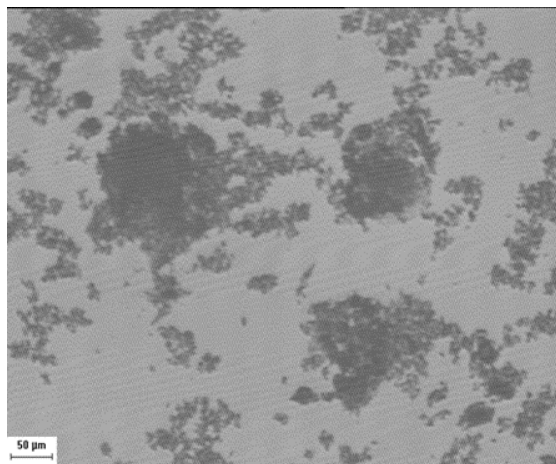
Με σκοπό την μελέτη των συνθηκών πολυμερισμού σε ένα γνωστό σύστημα πραγματοποιήθηκε το πείραμα MC18 οι πειραματικές συνθήκες του οποίου ήταν όμοιες με το βέλτιστο πείραμα προηγούμενης διπλωματικής εργασίας.

Πίνακας 4.8 Πειραματικές συνθήκες για το πείραμα MC18.

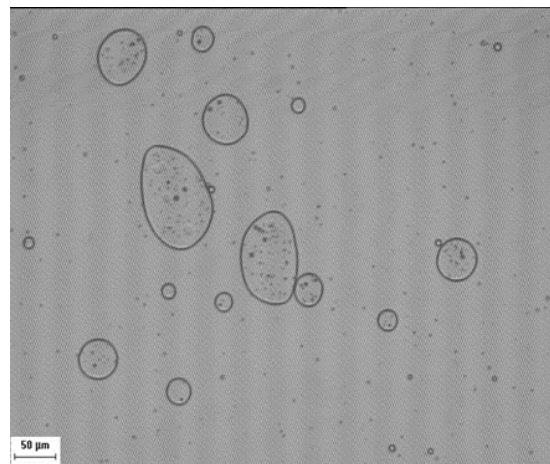
Συστατικά - Παράμετροι	MC18
Γαλακτωματοποιητής (%wt)	0.5
Ουρία (%wt)	2.5
Φορμαλδεΰδη(Υδ.διαλ.37%) (%wt)	5.12
Εποξειδική ρητίνη (DGEBA) (%wt)	6.5
Core : Wall	2
Ρεσορκινόλη (%wt)	0.25
Χλωριούχο αμμώνιο (%wt)	0.25
Θερμοκρασία (°C)	55
Μηχανική ανάδευση (rpm)	1000

4.3.1.1. Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscope)

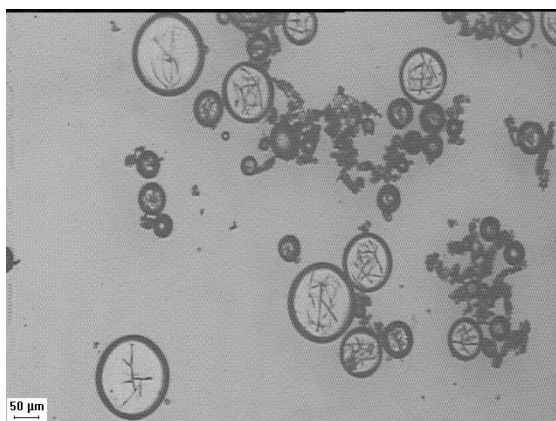
Οι εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου για το πείραμα MC18 αποδεικνύουν τον σχηματισμό σφαιρικών μικροκαψουλών με ένα κέλυφος ικανοποιητικού πάχους και την εποξειδική ρητίνη εμφανώς επιτυχημένα εγκλεισμένη στον πυρήνα τους. Βέβαια παρατηρούνται στο δείγμα και ολιγομερή PUF ανάμεσα στις μικροκάψουλες, η ποσότητα τους όμως είναι πολύ μικρότερη από προηγούμενα πειράματα.



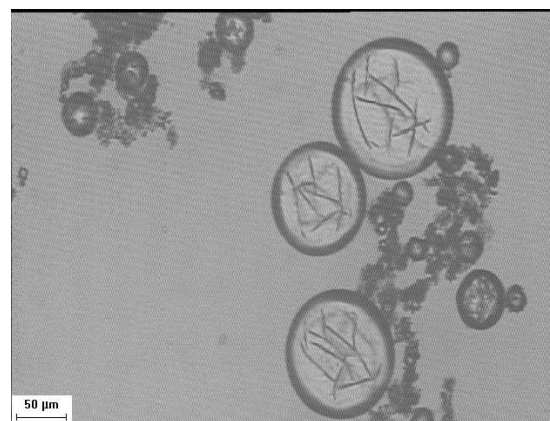
Εικόνα 4.17 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου δείγμα αναφοράς PUF-
εστίαση x10.



Εικόνα 4.18 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου δείγμα αναφοράς
ρητίνης-εστίαση x10.



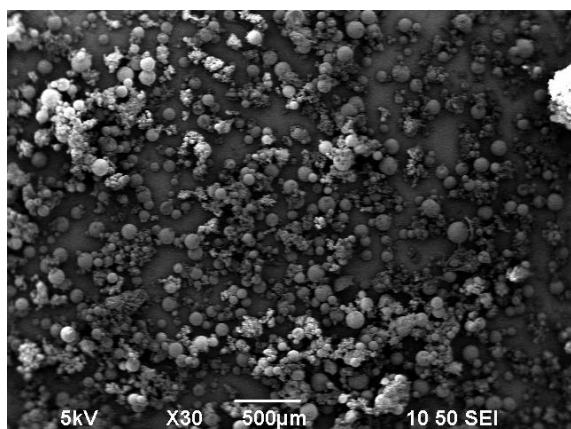
Εικόνα 4.19 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου πείραμα MC18 - εστίαση
x5.



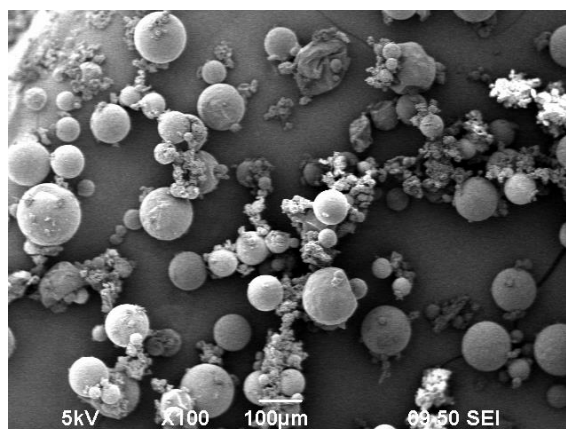
Εικόνα 4.20 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου πείραμα MC18 -εστίαση
x10.

4.3.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy-SEM*)

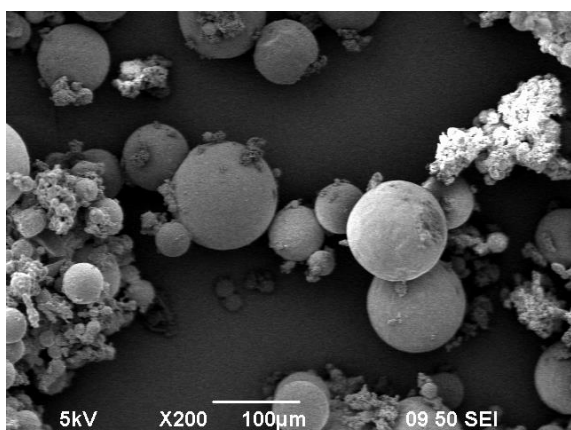
Οι εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης συνάδουν απόλυτα με τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι το δείγμα διαθέτει έναν μεγάλο σε αριθμό πληθυσμό και όλες οι κάψουλες έχουν σφαιρικό σχήμα. Επίσης παρατηρούνται τα ολιγομερή PUF, τα οποία έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια κάποιων μικροκαψουλών, χωρίς όμως το γεγονός αυτό να επηρεάζει την ολική εικόνα του δείγματος.



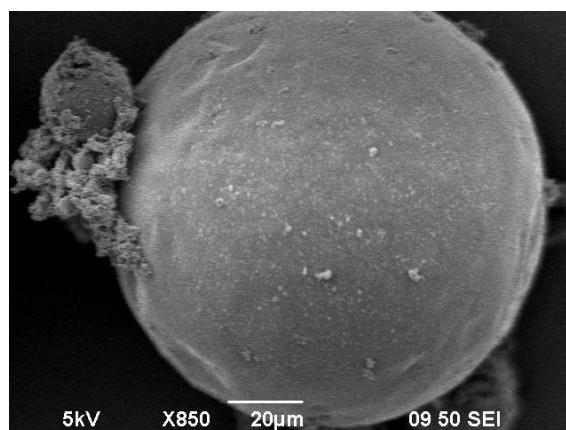
Εικόνα 4.21 Εικόνα SEM του πειράματος MC18 – x30.



Εικόνα 4.22 Εικόνα SEM του πειράματος MC18 – x100.



Εικόνα 4.24 Εικόνα SEM του πειράματος MC18 – x200.



Εικόνα 4.23 Εικόνα SEM του πειράματος MC18 – x850.

4.3.1.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser

Παρατηρείται ότι ενώ στο πείραμα ο ρυθμός ανάδευσης ήταν υψηλός, συγκεκριμένα 1000 rpm, το μέσο μέγεθος του πληθυσμού του δείγματος υπολογίστηκε στα 68 µm.

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για το πείραμα MC18.

Δείγμα	D [4,3] (µm)	D (ν, 0.1) (µm)	D (ν, 0.5) (µm)	D (ν, 0.9) (µm)	PDI
MC18	68	32	62	117	1.36

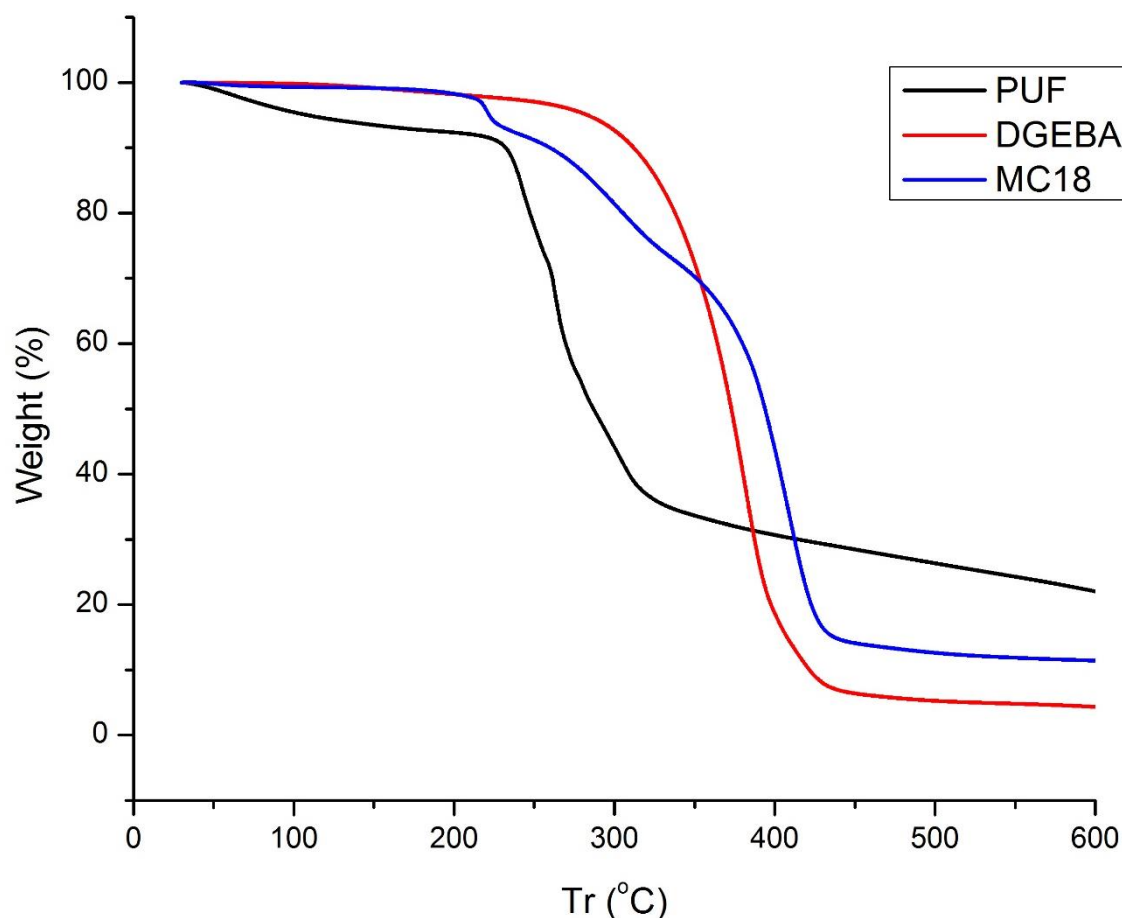
4.3.1.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)

Η πρώτη παρατήρηση που γίνεται σχετικά με τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης είναι ότι τα υλικά αναφοράς παρουσιάζουν θερμική αποικοδόμηση ενός σταδίου. Ειδικότερα η αποικοδόμηση της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) ξεκινάει ($T_{d5\%}$) στους 108 °C και ρυθμός απώλειας μάζας της μεγιστοποιείται (T_d) στους 267 °C. Ομοίως για την εποξειδική ρητίνη οι θερμοκρασίες αυτές προσδιορίστηκαν στους 283 °C ($T_{d5\%}$) και 371 °C (T_d) αντίστοιχα. Αντίθετα το δείγμα του πειράματος MC18 παρουσιάζει αποικοδόμηση τριών σταδίων. Είναι αξιοσημείωτο όμως ότι η έναρξη της αποικοδόμησης των μικροκαψουλών ($T_{d5\%}$) πραγματοποιείται στους 222 °C και σχεδόν στην ίδια θερμοκρασία παρατηρείται ταυτόχρονη απώλεια μάζας. Από αυτά τα δεδομένα εκφέρεται το συμπέρασμα ότι στους 222 °C πιθανότατα αποικοδομείται όλη η ποσότητα των ολιγομερών PUF που υπάρχουν στο δείγμα είτε ελεύθερα ή επικαθήμενα στην επιφάνεια των μικροκαψουλών. Από τις αναλύσεις τόσο του οπτικού μικροσκοπίου όσο και του μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης έχει παρατηρηθεί η παρουσία αρκετών τέτοιων ολιγομερών στο τελικό προϊόν του πειράματος. Επίσης η απώλεια μάζας σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος οφείλεται και στην αρχή της αποικοδόμησης των μικροκαψουλών και την σταδιακή έκλυση του υλικού του πυρήνα από το εσωτερικό του [83]. Το δεύτερο στάδιο που παρατηρείται είναι και στην πραγματικότητα το πρώτο για τις πολυμερικές μικροκάψουλες καθώς τότε έχουμε την ολική θερμική αποικοδόμηση του πολυμερικού κελύφους στους 297 °C. Η θερμοκρασία της αποικοδόμησης της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) ανέβηκε σε σχέση με αυτή του δείγματος αναφοράς ($T_{dPUF} = 267$ °C, $T_{dMC18} = 297$ °C) καθώς έχει αυξηθεί η θερμική της αντοχή εφόσον βρίσκεται στη μορφή πολυμερικών αλυσίδων μεγαλύτερου μοριακού βάρους που διασταυρώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα σκληρό πλέγμα. Στο τελευταίο στάδιο αποικοδόμησης των μικροκαψουλών ο ρυθμός απώλειας μάζας του δείγματος φτάνει την μέγιστη τιμή του (T_d) στους 401 °C. Η θερμοκρασία αυτή σχετίζεται με την αποικοδόμηση της εποξειδικής ρητίνης η οποία επιδεικνύει επίσης καλύτερη αντοχή στην αύξηση της θερμοκρασίας σε σχέση με το δείγμα αναφοράς ($T_d = 371$ °C). Η αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία προσδιορίζεται

η αποικοδόμηση της ρητίνης οφείλεται στην παρουσία του πολυμερικό κελύφους που την περιβάλλει. Οι μικροκάψουλες λοιπόν που παράχθηκαν κατά τον επί τόπου πολυμερισμό στα πλαίσια του πειράματος MC18 διαθέτουν πολύ καλές θερμικές ιδιότητες και προστατεύουν το υλικό του πυρήνα από την θερμική αποικοδόμηση.

Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης του πειράματος MC18 και των δειγμάτων αναφοράς.

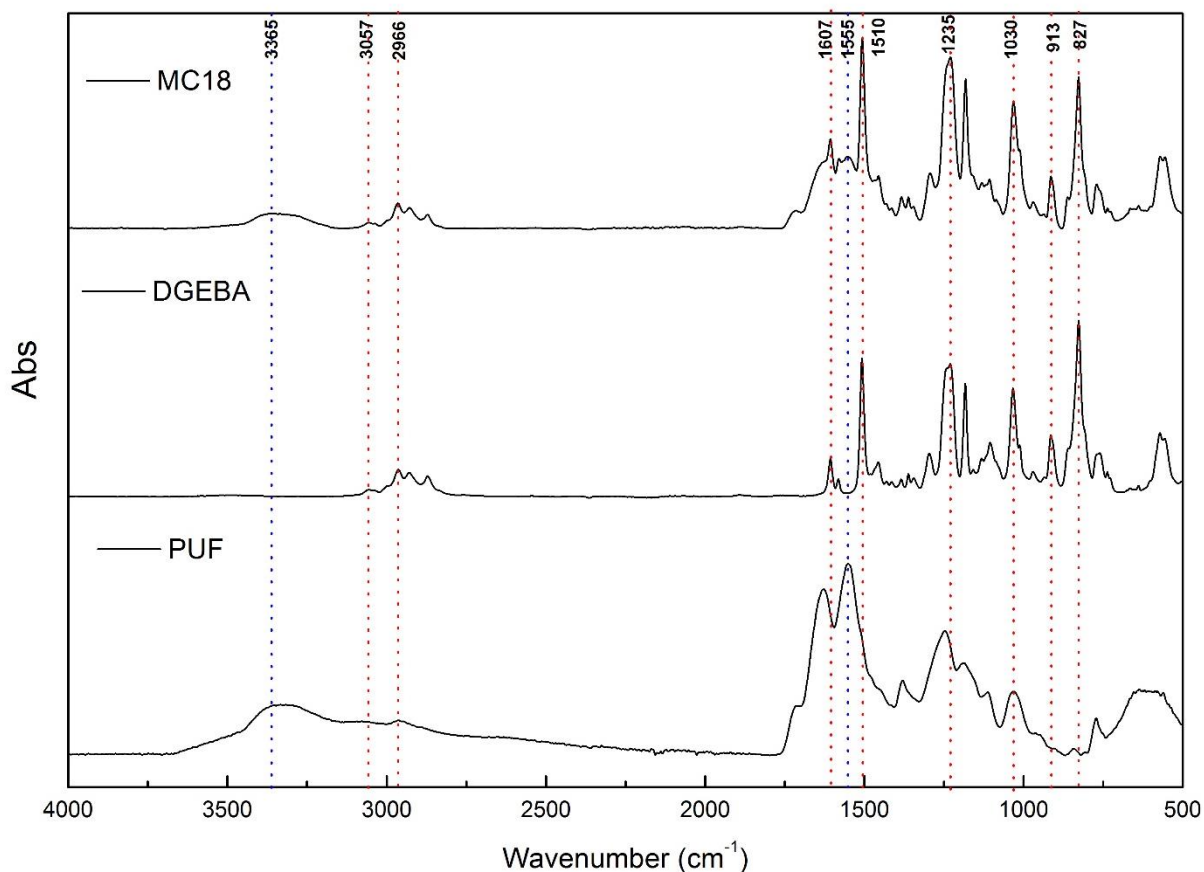
Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C)	T_d (°C)	T_d (°C)	Υπόλειμμα στους 600°C (%)
PUF	108	-	267	-	22.0
DGEBA	283	-	-	371	4.3
MC18	222	221	297	401	11.4



Σχήμα 4.5 Θερμογραφήματα πειράματος MC18 και δειγμάτων αναφοράς.

4.3.1.5. Φασματοσκοπία υπερώθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR)

Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης για το δείγμα του πειράματος MC18 και των δειγμάτων αναφοράς της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF) και της εποξειδικής ρητίνης (DGEBA). Οι περισσότερες χαρακτηριστικές κορυφές του PUF (μπλε χρώμα) επικαλύπτονται με αυτές της ρητίνης (κόκκινο χρώμα) οπότε οι μοναδικές κορυφές που μας δίνουν πληροφορίες για αυτό είναι η κορυφή στα 3365 cm^{-1} και αυτή στα 1555 cm^{-1} . Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες. Η ένταση της κορυφής στο πείραμα MC18 είναι χαμηλή, που σημαίνει ότι δεν ανιχνεύθηκαν πολλοί δεσμοί πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών, οι οποίοι είναι χαρακτηριστικό των ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης). Η ένταση της κορυφής αυτή λοιπόν αναδεικνύει τον σχηματισμό ενός διασταυρωμένου πολυμερικού κελύφους γύρω από τον πυρήνα των μικροκαψουλών. Οι χαρακτηριστικές κορυφές της ρητίνης στα 3057 cm^{-1} και 2966 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης των δεσμών $=\text{CH}$. Πολύ σημαντικές είναι οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών του αρωματικού δακτυλίου. Συγκεκριμένα η κορυφή στα 1607 cm^{-1} αντιστοιχεί στους δεσμούς $\nu\text{C}=\text{C}$ και αυτές στα 1510 cm^{-1} και 1235 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δεσμούς $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Τέλος η κορυφές στα 913 cm^{-1} και 827 cm^{-1} οφείλονται στην έκταση των αιθερικών δεσμών του εποξειδικού δακτυλίου οι οποίοι αποδεικνύουν τον επιτυχημένο εγκλεισμό της εποξειδικής ρητίνης στο εσωτερικό του πολυμερικού κελύφους [8] [81] [84].



Σχήμα 4.6 Γράφημα FTIR για το πείραμα MC18 και τα δείγματα αναφοράς.

4.3.1.6. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (Encapsulation Efficiency)

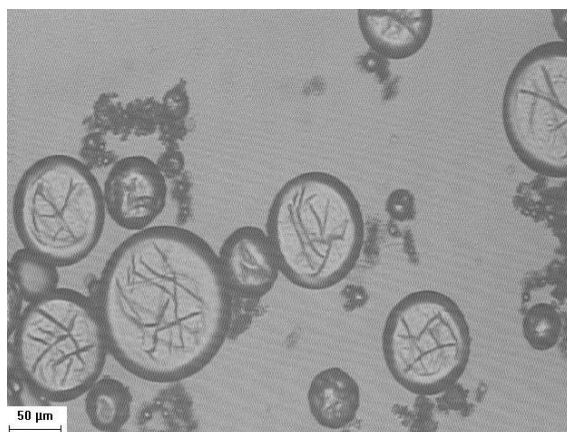
Μέσω της μεθόδου της εκχύλισης προσδιορίστηκε η απόδοση εγκλεισμού για το πείραμα MC18. Μικρή ποσότητα μικροκαψουλών (1,0052 g) κονιορτοποιήθηκε σε γουδί ώστε να επιτευχθεί θραύση των καψουλών και να εκλυθεί από το εσωτερικό τους η εποξειδική ρητίνη. Στη συνέχεια έγινε έκπλυση του δείγματος με ακετόνη που δρα ως διαλύτης για την ρητίνη ώστε να διαχωριστεί με την πολυ(ουρία-φορμαλδεΐδη) και τα θραύσματα των κελυφών των μικροκαψουλών όσο και αφέθηκαν προς ξήρανση. Η ποσότητα τελικά ζυγίστηκε και υπολογίστηκε πως το 13% του συνολικού βάρους του δείγματος που τοποθετήθηκε στο γουδί αποδίδεται στα κελύφη των μικροκαψουλών [85]. Στο πείραμα MC18 η απόδοση εγκλεισμού υπολογίστηκε στο ποσοστό 87%, ένα πολύ υψηλό νούμερο που επικύρωσε την επιτυχία του συγκεκριμένου πειράματος.

4.3.2. Μελέτη επαναληψιμότητας πειράματος MC18

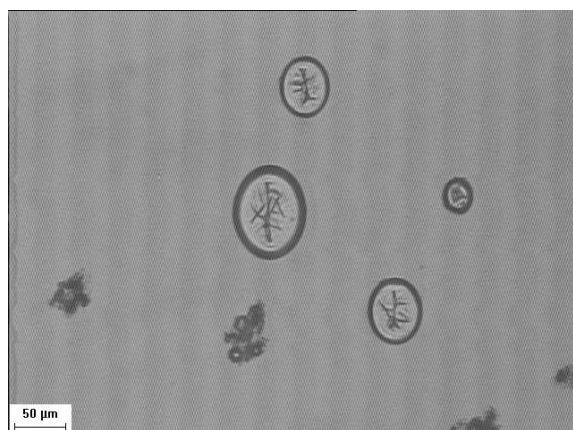
Τα αποτελέσματα του πειράματος MC18 κρίθηκαν με βάση την διαδικασία των χαρακτηρισμών άκρως ικανοποιητικά. Από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου και του μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης είναι ξεκάθαρος ο σχηματισμός στρογγυλών μικροκαψουλών με ανθεκτική επιφάνεια στις οποίες περιέχεται εποξειδική ρητίνη. Παράλληλα η παρουσία ολιγομερών σωματιδίων πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) δεν είναι τόσο έντονη σε σχέση με προηγούμενα πειράματα επί τόπου πολυμερισμού. Κρίθηκε λοιπόν σκόπιμη η μελέτη της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων αυτών. Πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες με το πείραμα MC18 τα επαναληπτικά πειράματα MC18_1 και MC18_2 τα αποτελέσματα των οποίων συγκρίθηκαν με αυτά του αρχικού πειράματος. Πριν από κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε ενδεδειγμένη βαθμονόμηση του πεχαμέτρου με ρυθμιστικό διάλυμα ενώ είχε ελεγχθεί και το pH του απιονισμένου νερού.

4.3.2.1. Οπτικό Μικροσκόπιο (*Optical Microscope*)

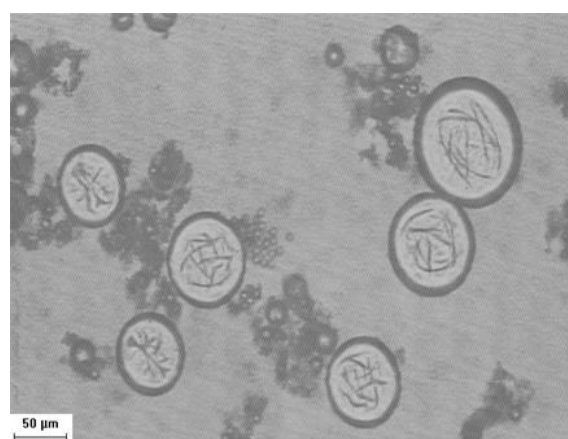
Στις εικόνες που παραλήφθηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο για τα πειράματα MC18_1 (Εικόνα 4.26) και MC18_2 (Εικόνα 4.27) είναι ξεκάθαρη η ύπαρξη μικροκαψουλών και στα δύο δείγματα. Αυτό είναι και το πρώτο δεδομένο που ισχυροποιεί την επιτυχημένη έκβαση της αντίδρασης του επί τόπου πολυμερισμού και στις δύο πειραματικές διαδικασίες. Όπως και στο αρχικό πείραμα MC18, οι μικροκάψουλες που έχουν σχηματιστεί έχουν το επιθυμητό σφαιρικό σχήμα και διαθέτουν ένα πολυμερικό κέλυφος με ικανοποιητικό πάχος, που μεταφράζεται σε καλή μηχανική αντοχή αυτού. Δεν παρατηρείται σε κανένα δείγμα ελεύθερη εποξειδική ρητίνη. Παρατηρείται όμως μικρή ποσότητα ελεύθερων σωματιδίων PUF, περισσότερα στο πείραμα MC18_2, τα οποία όμως είχαν παρατηρηθεί επίσης σε μικρή ποσότητα και στο αρχικό πείραμα. Τέλος, το μέγεθος των μικροκαψουλών των πειραμάτων MC18_1 και MC18_2 εμφανίζεται μικρότερο σε σχέση με το δείγμα του αρχικού πειράματος δύο πειράματα.



Εικόνα 4.25 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου πειράματος MC18 -
εστίαση x10.



Εικόνα 4.26 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου πειράματος MC18_1 -
εστίαση x10.

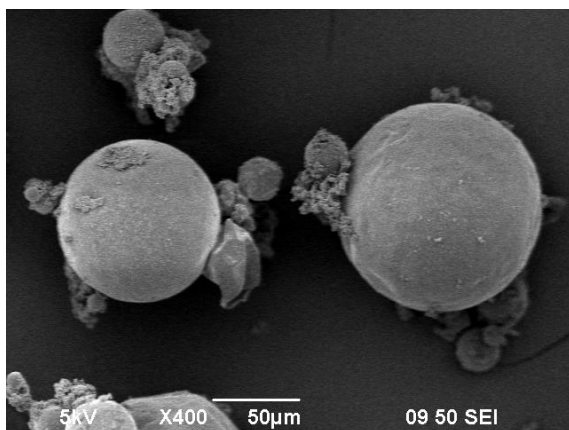


Εικόνα 4.27 Εικόνα οπτικού
μικροσκοπίου πειράματος MC18_2 -
εστίαση x10.

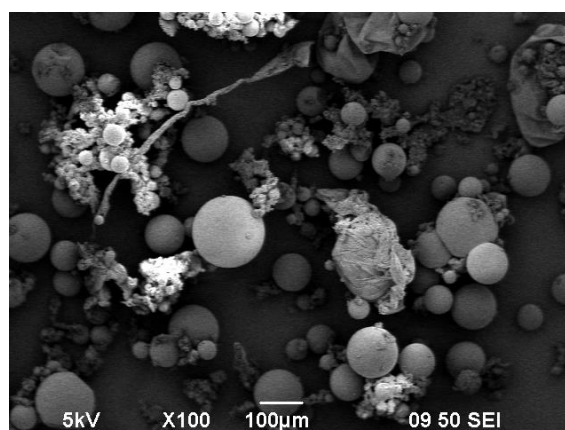
4.3.2.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy-SEM*)

Η καλή εικόνα των μικροκαψουλών των πειραμάτων MC18_1 (Εικόνα 4.30) και MC18_2 (Εικόνα 4.29) στο οπτικό μικροσκόπιο επικυρώθηκε μετά την ανάλυση τους στο μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης. Ειδικότερα, τα αποτελέσματα της μεθόδου έδωσαν σαφή εικόνα για την μορφή των μικροκαψουλών των επαναληπτικών πειραμάτων. Και στις δύο προσπάθειες οι μικροκάψουλες που έχουν δημιουργηθεί διαθέτουν μεγάλο μέγεθος πληθυσμού και το επιθυμητό σχήμα επιβεβαιώνοντας τις πειραματικές συνθήκες του πειράματος MC18 το αποτέλεσμα του οποίου ήταν εξίσου πολύ θετικό σχετικά με την μορφολογία

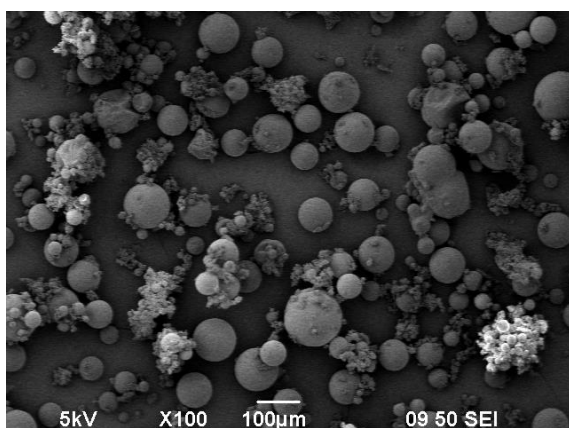
των καψουλών. Στα νέα δείγματα όπως και στο αρχικό εμφανίζονται συσσωματώματα ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης), τα οποία όμως δεν υπερκαλύπτουν τις μικροκάψουλες. Παρατηρείται δε ότι εξαιρετικά μικρός αριθμός μικρών διαστάσεων ολιγομερών έχει επικαθίσει στην επιφάνεια των μικροκαψουλών, χωρίς όμως να επηρεάζει τις ιδιότητες της. Επίσης η επιφάνεια των μικροκαψουλών διαφαίνεται ελαφρώς πιο τραχιά επιφάνεια. Σε γενική εικόνα τα επαναληπτικά πειράματα σχετικά με την μορφολογία των μικροκαψουλών κρίθηκαν απολύτως επιτυχημένα. Για να επιβεβαιωθεί πλήρως ο επιτυχημένος σχηματισμός μικροκαψουλών, δείγμα του πειράματος MC18_1 μετά από αποθήκευση για ένα μήνα σε συνθήκες περιβάλλοντος, τοποθετήθηκε στο μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής σάρωσης (εικόνα 4.31). Τα αποτελέσματα ήταν εξίσου ενθαρρυντικά καθώς η δομή των μικροκαψουλών είχε παραμείνει αναλλοίωτη και δεν παρατηρήθηκε κανενός είδους υποβάθμιση της πολυμερικής επιφάνειας, ρωγμή, θραύση ή έκλυση υλικού του πυρήνα.



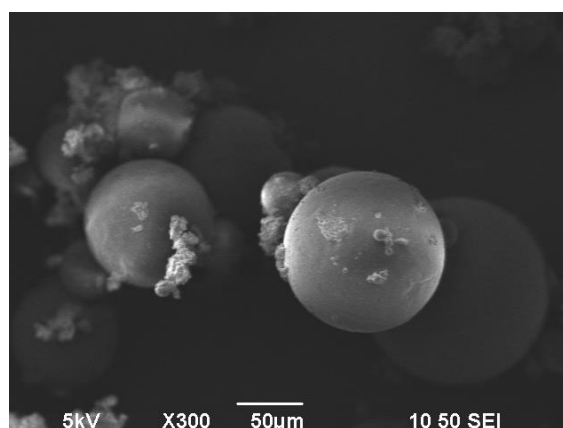
Εικόνα 4.31 Εικόνα SEM πειράματος MC18 –x400.



Εικόνα 4.30 Εικόνα SEM πειράματος MC18_2 –x400.



Εικόνα 4.29 Εικόνα SEM πειράματος MC18_1 –x400.



Εικόνα 4.28 Εικόνα SEM πειράματος MC18_1 (1 μήνας) –x300.

4.3.2.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser

Συγκριτικά με τα αποτελέσματα του πειράματος MC18 το μέσο μέγεθος των σωματιδίων των επαναληπτικών πειραμάτων που υπολογίστηκε, δεν διέφεραν σε σημαντικό βαθμό, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 4.11.

Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα MC18, MC18_1, MC18_2.

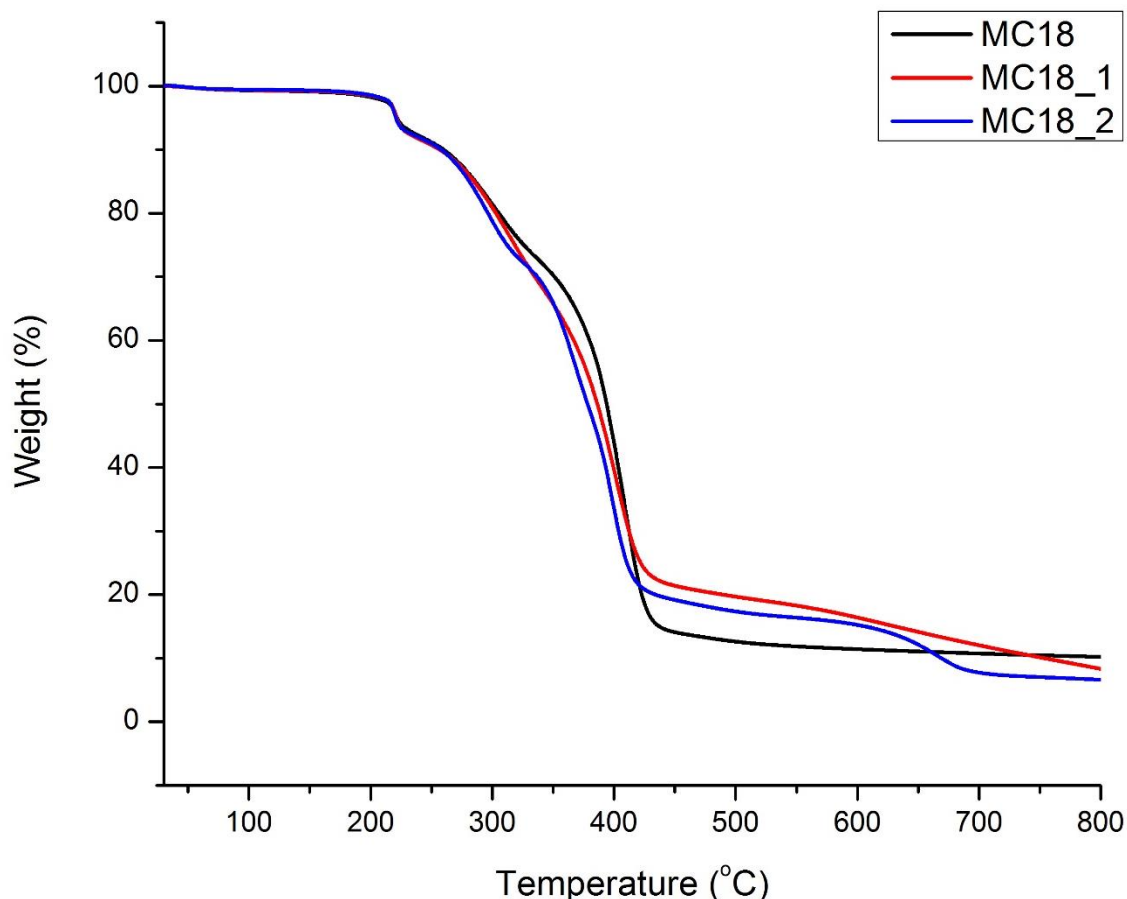
Δείγμα	D [4,3] (μm)	D (ν, 0.1) (μm)	D (ν, 0.5) (μm)	D (ν, 0.9) (μm)	PDI
MC18	68	32	62	117	1.4
MC18_1	54	21	50	100	1.6
MC18_2	60	20	53	108	1.7

4.3.2.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)

Με βάση τα θερμογραφήματα (σχήμα 4.7) του αρχικού πειράματος και των επαναλήψεων του και τον πίνακα 4.12 που καταγράφονται οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης των σωματιδίων εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι μικροκάψουλες των πειραμάτων MC18_1 και MC18_2 διαθέτουν εξίσου καλές θερμικές ιδιότητες με αυτές του πειράματος MC18. Οι διαφορές στις θερμοκρασίες αποικοδόμησης στην περίπτωση του κελύφους ($T_{dMC18} = 297\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{dMC18_1} = 302\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{dMC18_2} = 285\text{ }^{\circ}\text{C}$) στην περίπτωση του πειράματος MC18_2 οφείλονται στην ύπαρξη των ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης).

Πίνακας 4.12 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης πειραμάτων MC18, MC18_1, MC18_2.

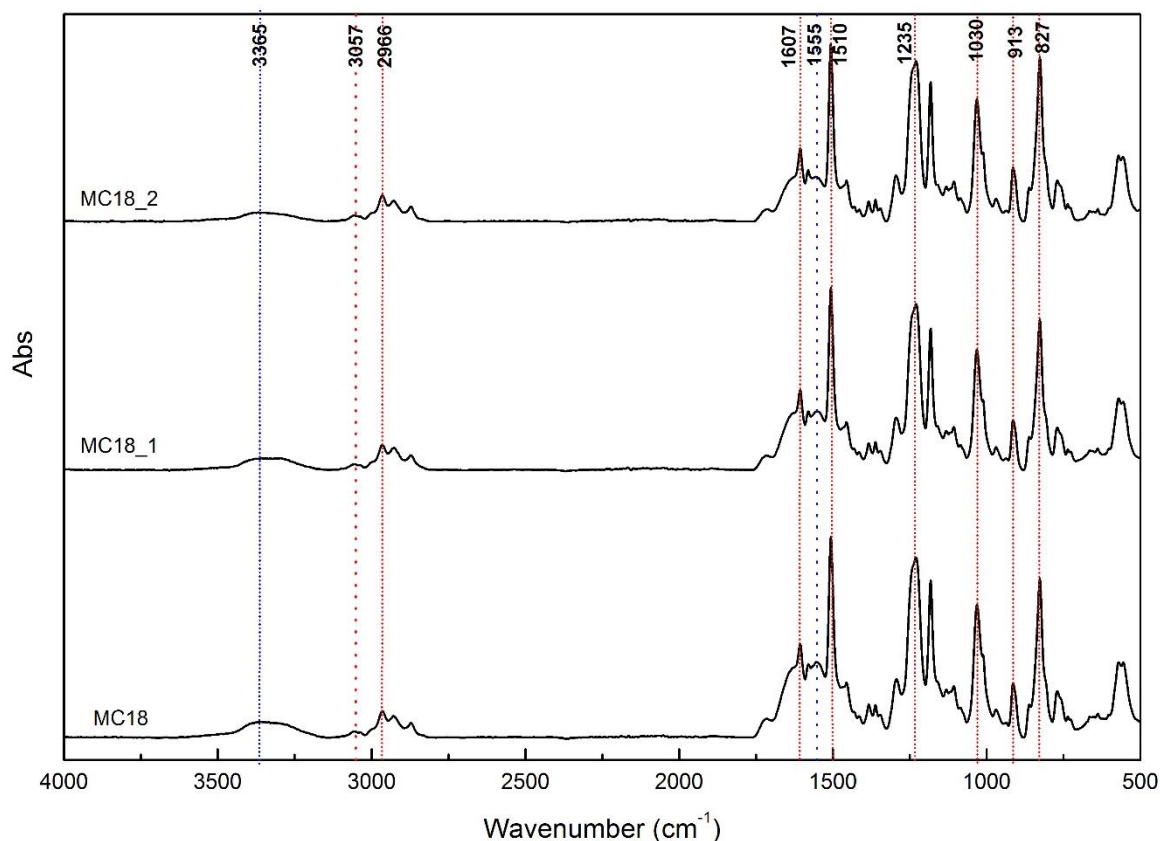
Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C)	T_d (°C)	T_d (°C)	Υπόλειμμα στους 800°C (%)
MC18	222	221	297	401	10.2
MC18_1	221	221	302	394	8.3
MC18_2	218	218	285	390	7.8



Σχήμα 4.7 Θερμογραφήματα πειραμάτων MC18, MC18_1, MC18_2.

4.3.2.5. Φασματοσκοπία υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR)

Το διάγραμμα FTIR για το πείραμα MC18 και τις επαναλήψεις του διαθέτει πολλές ομοιότητες. Και στα τρία πειράματα είναι φανερό από την χαμηλή έκταση της χαρακτηριστικής κορυφής της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) στα 3365 cm^{-1} ότι δεν ανιχνεύθηκαν πολλές πρωτοταγείς αμίνες, χαρακτηριστικό των ολιγομερών PUF, άρα τα μονομερή έχουν αντιδράσει με επάρκεια και έχει σχηματιστεί πολυμερικό πλέγμα με έντονες διασταυρώσεις. Επίσης οι κορυφές στα 1607 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 913 cm^{-1} και 827 cm^{-1} επιβεβαιώνουν ότι η εποξειδική ρητίνη έχει εγκλειστεί με επιτυχία στο εσωτερικό του πολυμερικού κελύφους.



Σχήμα 4.8 Γράφημα FTIR για τα πειράματα MC18, MC18_1, MC18_2.

4.3.2.6. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης (Encapsulation Efficiency)

Και στα δύο επαναληπτικά πειράματα παρατηρείται πτώση του ποσοστού εγκλεισμού της εποξειδικής ρητίνης στο εσωτερικό των μικροκαψουλών, όμως το συνολικό ποσοστό εγκλεισμού παραμένει υψηλό. Η απόδοση εγκλεισμού στο πρώτο πείραμα ήταν εξαιρετικά υψηλή και δεν θα ήταν εύκολη η επίτευξη ενός εγκλεισμού στον ίδιο βαθμό. Στην περίπτωση του πειράματος MC18_1 ο πιθανότερος λόγος της τιμής αυτής ($Enc.Eff_{MC18_1} = 82\%$) είναι η ελλιπής θραύση των μικροκαψουλών στο γουδί με αποτέλεσμα να μην εκλύθηκε επαρκώς η ρητίνη από αυτές και η τελική ζύγιση να περιέλαβε και ποσότητα ρητίνης εκτός από αμιγώς θραύσματα κελυφών.

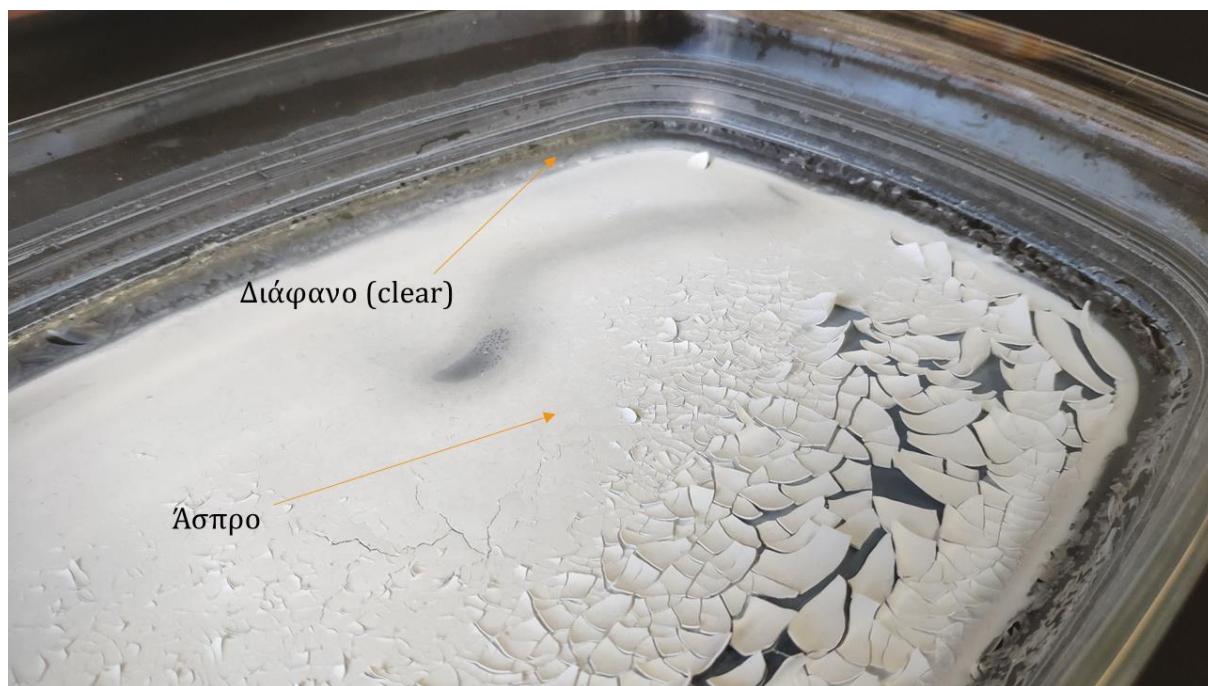
Πίνακας 4.13 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού της ρητίνης για τα πειράματα MC18, MC18_1, MC18_2.

Δείγμα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)
MC18	88
MC18_1	82
MC18_2	85

4.3.3. Έλεγχος συστατικών διηθήματος και πολυμερικού κελύφους

Κατά την διαδικασία της διήθησης του γαλακτώματος, το χρώμα του διηθήματος είχε ένα γαλακτερό χρώμα αντί να είναι διαυγές. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε αρχικά στο διήθημα του πειράματος MC18 και μέρος του συλλέχθηκε ώστε να εξεταστεί η πιθανότητα απώλειας μικροκαψουλών μέσω του επιλεγμένου φίλτρου. Το υπόλοιπο διήθημα αφέθηκε να εξατμιστεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στο οπτικό μικροσκόπιο στο δείγμα που συλλέχθηκε από το διήθημα δεν παρατηρήθηκαν μικροκάψουλες. Όλη η ποσότητα μικροκαψουλών που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση του επί τόπου πολυμερισμού απομονώθηκε επιτυχώς κατά την διήθηση υπό κενό του γαλακτώματος. Από την εξάτμιση του διηθήματος το τελικό προϊόν που παραλήφθηκε ήταν ένα πολύ λεπτό ψαθυρό λευκό στρώμα που κάλυπτε την επιφάνεια του σκεύους στο οποίο αποθηκεύτηκε, και στις άκρες του παρατηρήθηκε ένα δεύτερο στρώμα, κατά πολύ λεπτότερο άχρωμο και διάφανο.

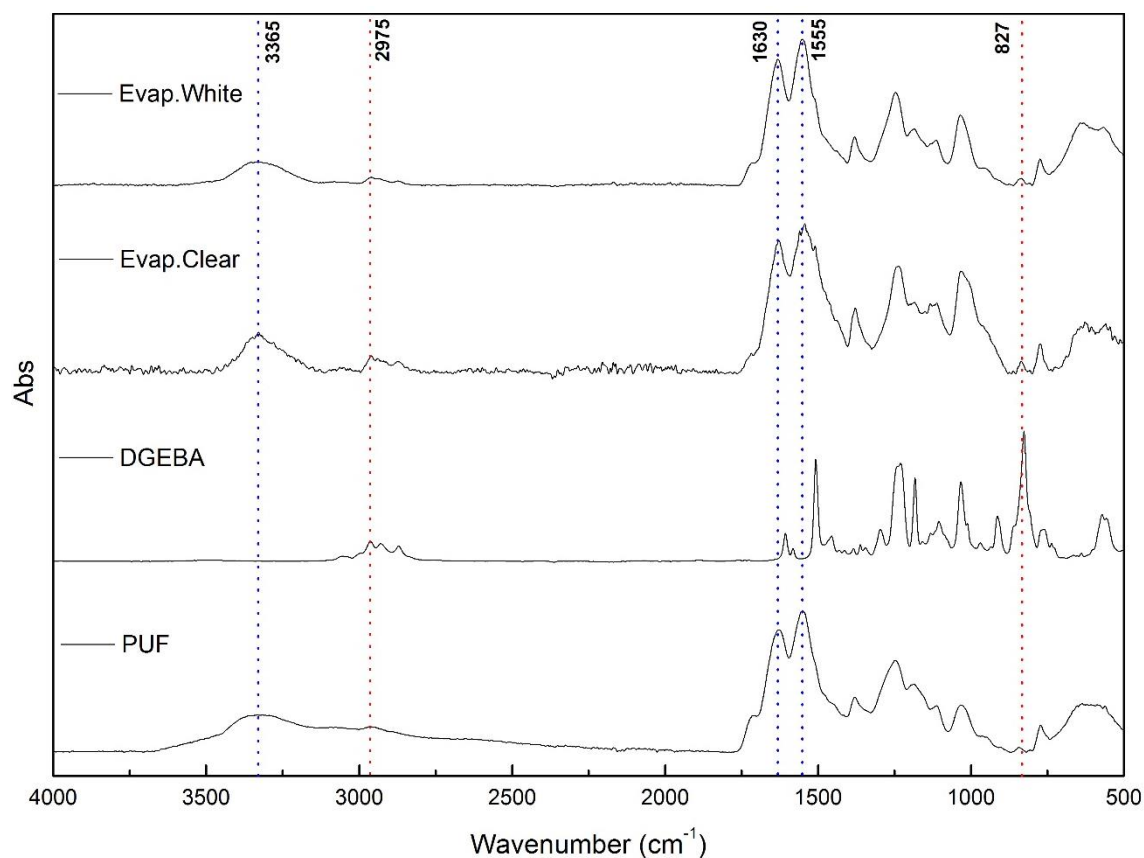


Εικόνα 4.32 Διήθημα πειράματος MC18 μετά από εξάτμιση σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Δείγματα τόσο του άσπρου στρώματος όσο και του διάφανου συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν φασματοσκοπικά για να εξακριβωθεί η χημική τους δομή.

Τα αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 4.9, τονίζουν την έντονη παρουσία πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (μαρκαρισμένο με μπλε στο σχήμα) και στα δύο μέρη του διηθήματος. Συγκεκριμένα το PUF βρίσκεται στο διήθημα στη μορφή ολιγομερών σωματιδίων αφού παρατηρείται και στα δύο δείγματα υψηλή τιμή απορρόφησης στα 3365 cm^{-1} . Έχουν ανιχνευθεί δηλαδή πολλαπλές πρωτοταγείς αμίνες, δομικό συστατικά των ολιγομερών σωματιδίων PUF. Το ίδιο ισχύει και για τις κορυφές στα 1630 cm^{-1} και 1550 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε αμιδικούς δεσμούς $-\text{C}=\text{O}-\text{NH}-$ πρωτοταγών αμινών. Επιπλέον στα φάσματα του διηθήματος εμφανίζονται κορυφές στα 2975 cm^{-1} και στα 827 cm^{-1} που οφείλονται αντίστοιχα σε δονήσεις έκτασης των δεσμών $=\text{CH}$ και στους αιθερικούς δεσμούς με τους οποίους συνδέεται ο εποξειδικός δακτύλιος της ρητίνης (μαρκαρισμένες με κόκκινο στο σχήμα). Οι περισσότερες χαρακτηριστικές της κορυφές επικαλύπτονται με αυτές της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) όμως οι κορυφές αυτές αποτελούν τεκμήριο της ύπαρξης μικρής ποσότητας ελεύθερης εποξειδικής ρητίνης στο διήθημα, η οποία πιθανώς δεν είχε εγκλειστεί στο εσωτερικό των μικροκαψουλών και εκπλύθηκε κατά την

διήθηση. Μία τελευταία διαφορά στα φάσματα των δύο δειγμάτων του διηθήματος είναι η μορφή του φάσματος του διάφανου μέρους, το οποίο εμφανίζει σε σχέση με αυτό του λευκού πολλές σχεδόν ανεπαίσθητες κορυφές στους ενδιάμεσους κυματαριθμούς εκεί όπου δεν απορροφάται ακτινοβολία από κάποιον χημικό δεσμό ανάμεσα στα μόρια του. Ο "θόρυβος" αυτός οφείλεται στην διαφορά απορρόφησης του διάφανου άχρωμου μέρους συγκριτικά με την απορρόφηση του λευκού χρώματος του άλλου δείγματος.



Σχήμα 4.9 Γράφημα FTIR μερών διηθήματος πειράματος MC18 και δειγμάτων αναφοράς.

Με βάση τα αποτελέσματα του οπτικού μικροσκοπίου αποδείχθηκε ότι δεν υπάρχει απώλεια μικροκαψουλών κατά την διήθηση υπό κενό, όμως η ανάλυση του διηθήματος με φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier επιβεβαίωσε ότι ολιγομερή και μικρή ποσότητα υλικού του πυρήνα που δεν έχουν συμμετάσχει στον σχηματισμό των μικροκαψουλών, χάνονται κατά την διήθηση και πλήττουν την απόδοση εγκλεισμού του δείγματος.

Το υπόλειμμα του ξηραμένου διηθήματος συλλέχθηκε και ζυγίστηκε. Μέσω της ζύγισης ολοκληρώθηκε το ισοζύγιο (Εξ.(1)) των αντιδραστηρίων και εξήχθη η ακριβής απόδοση της διεργασίας (Εξ.(2)) ίση με 53%.

$$m(\text{urea}) + m(\text{formaldehyde}) + m(\text{DGEBA}) + m(\text{BGE}) = m(\text{MCs}) + m(\text{filtrate}) \leftrightarrow \\ 5g + 4.74g + 16.24g + 3.22g = 15.43g + 8g \leftrightarrow 29.2g \neq 23.43g \quad (1)$$

$$\text{yield}(\%) = \left(\frac{m(\text{MCs})}{29.2} \right) * 100\% = \left(\frac{15.43}{29.2} \right) * 100\% = 53\% \quad (2)$$

Η τιμή αυτή σηματοδοτεί ότι υπήρχε απώλεια ποσοστού 47% της ποσότητας των μικροκαψουλών που θεωρητικά έπρεπε να παραχθούν με βάση τις αρχικές ποσότητες των μονομερών. Από την ποσότητα των μικροκαψουλών που ζυγίστηκε με το πέρας της αντίδρασης του πολυμερισμού, της διήθησης και της ξήρανσης (m_{MCs}) και με δεδομένο ότι η απόδοση εγκλεισμού για το πείραμα ($\text{Enc.Eff.}_{\text{MC18}} = 88\%$) υπολογίζονται οι ποσότητες πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) και εποξειδικής ρητίνης που περιέχονται στο τελικό δείγμα. Με αυτό τον τρόπο ολοκληρώθηκαν τα ισοζύγια και για τις επιμέρους ουσίες.

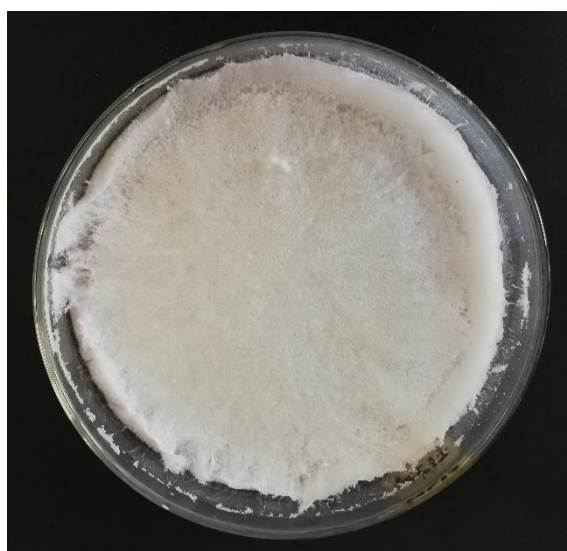
$$m(\text{PUF}) = m(\text{filtrate}) + 0.12 * (m_{\text{MCs}}) = 8g + 1.83g = 9.83g \quad (3)$$

$$m(\text{DGEBA} + \text{BGE}) = 0.88 * (m_{\text{MCs}}) = 13.6g \quad (4)$$

Από τις εξισώσεις (3) και (4) φαίνεται ότι δεν έχουμε απώλειες των μονομερών του πολυμερικού κελύφους καθώς η τιμή που υπολογίστηκε είναι σχεδόν ταυτόσημη με την ποσότητα μονομερών που προστέθηκε αρχικά στο διάλυμα ($m = 9.74g$). Αντίθετα φαίνεται ότι έχουμε μια απώλεια ποσότητας εποξειδικής ρητίνης της τάξεως των $m_{\text{loss}} = 5.84g$.

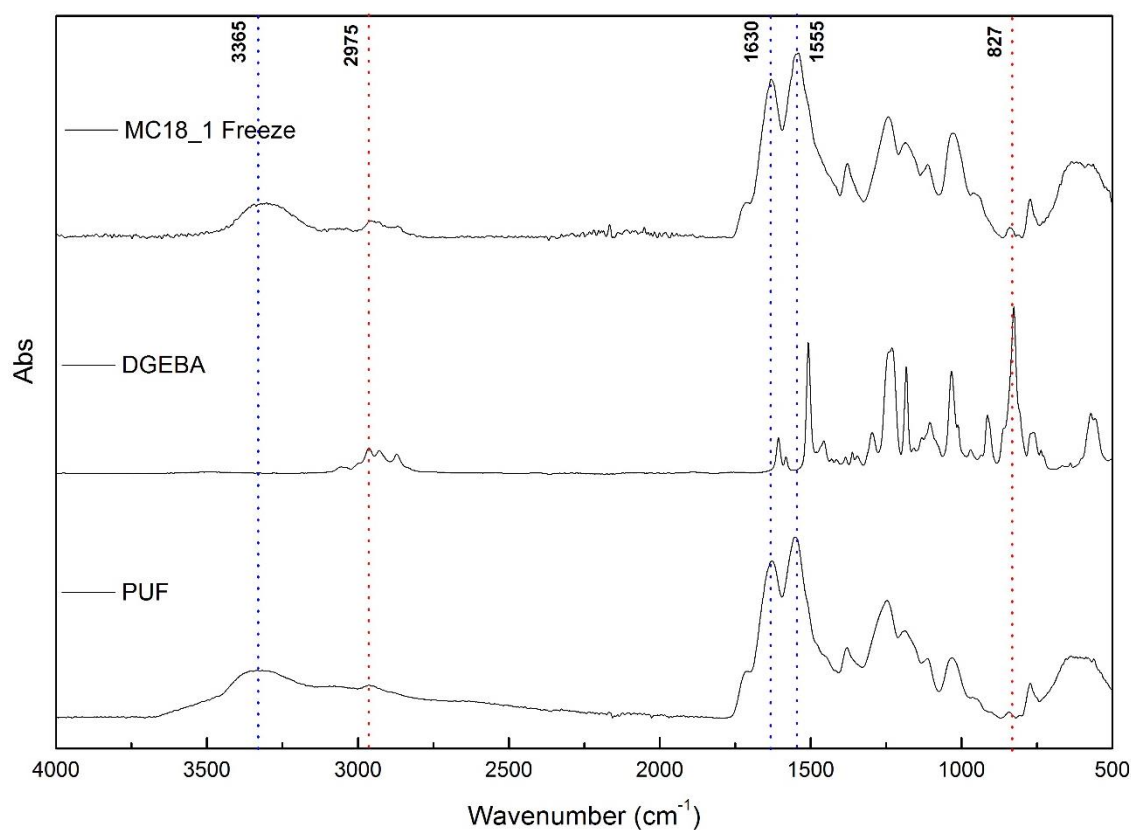
Η απώλεια της συγκεκριμένης ποσότητας εποξειδικής ρητίνης επαληθεύει το ολικό ισοζύγιο της διαδικασίας (Εξ.(1)). Η απώλεια αυτή πιθανότατα οφείλεται στην προσκόλληση της εποξειδικής ρητίνης στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και την προπέλα κατά την προσθήκη της στο γαλάκτωμα και την πορεία της αντίδρασης.

Το διήθημα του πειράματος MC18_1 επίσης είχε μια γαλακτερή απόχρωση, καθώς πιθανότατα και σε αυτή την περίπτωση κατά την διήθηση υπό κενό είχαν περάσει σωματίδια πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) και πιθανώς και εποξειδικής ρητίνης μέσα από το φίλτρο. Τελικά το διήθημα συλλέχθηκε και τοποθετήθηκε σε συνθήκες ψύξης ($T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$) για την διαδικασία της λυοφιλίωσης. Η λυοφιλίωση (Freeze drying) είναι μία τεχνική ξήρανσης κατά την οποία το δείγμα καταψύχεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και στην συνέχεια δημιουργείται συνθήκη ιδιαίτερα χαμηλής πίεσης, σε σημείο κάτω από το τριπλό σημείο, την θερμοκρασία στην οποία συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις (στερεή, υγρή, αέρια), του διαλύτη που χρησιμοποιείται, που στην περίπτωση μας ήταν το νερό. Στη χαμηλή αυτή πίεση, το νερό απομακρύνεται με εξάχνωση και στη συνέχεια απομακρύνεται εντελώς με χρήση κατάλληλου συμπυκνωτή – παγίδας υδρατμών, ενώ ταυτόχρονα το υλικό ψύχεται, δεδομένου ότι για την εξάχνωση του νερού απαιτείται η αντίστοιχη λανθάνουσα θερμότητα εξάχνωσης. Σε δεύτερη φάση, το υλικό θερμαίνεται ελαφρά και απομακρύνεται και το κρυσταλλικό ή «δεσμευμένο» νερό. Στη φάση αυτή, συνήθως, εφαρμόζεται η χαμηλότερη δυνατή πίεση [86]. Το δείγμα που παραλήφθηκε είχε λευκό χρώμα και μορφολογία όμοια με αυτή του βαμβακιού. Το δείγμα αναλύθηκε φασματοσκοπικά (FTIR) με σκοπό να εξακριβωθεί η χημική του δομή και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα δείγματα του διηθήματος του πειράματος MC18.



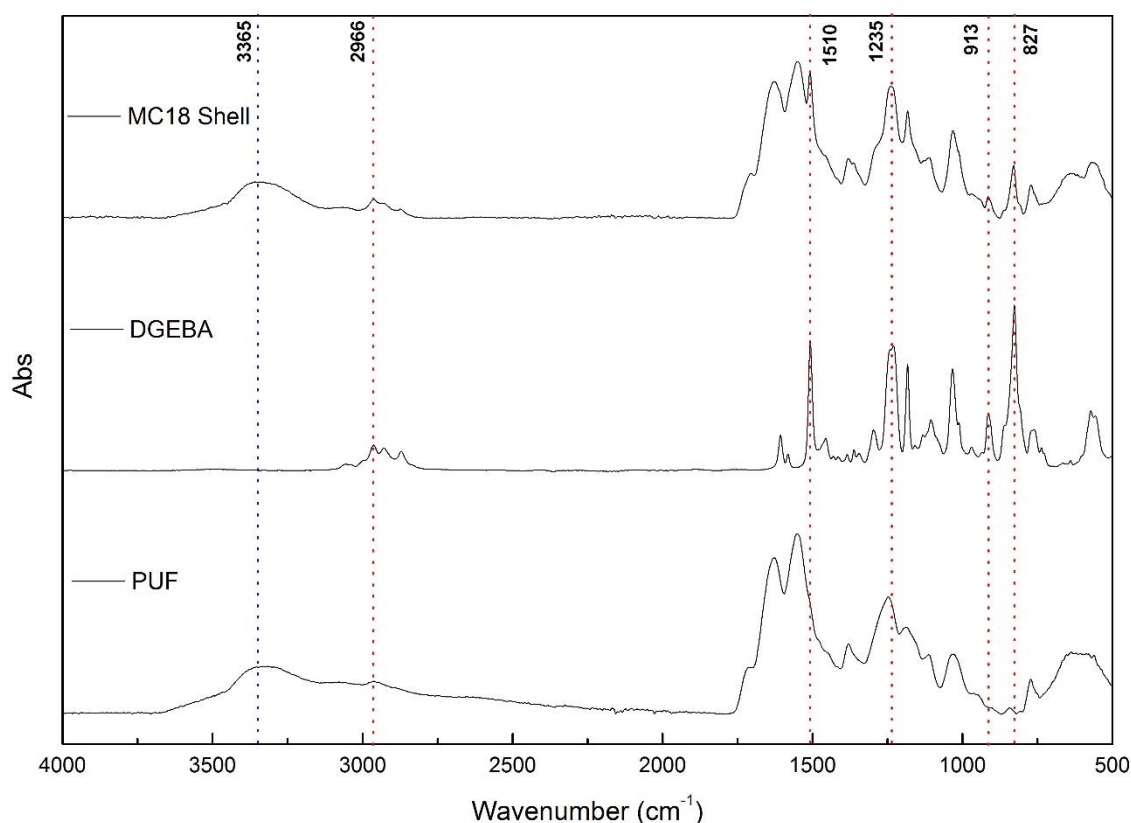
Εικόνα 4.33 Διήθημα πειράματος MC18_1 μετά από Freeze drying.

Από το διάγραμμα FTIR, οι πληροφορίες που εξάγονται είναι οι εξής. Το διήθημα του πειράματος MC18_1 περιέχει ως επί το πλείστο ολιγομερή πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF), όπως και το αντίστοιχο του πειράματος MC18. Έχουν ανιχνευθεί πρωτοταγείς αμίνες, δομικά συστατικά των ολιγομερών, η υψηλή απορρόφηση των οποίων εμφανίζεται στο φάσμα με την μορφή έκτασης των κορυφών στα 3365 cm^{-1} , στα 1630 cm^{-1} και στα 1555 cm^{-1} (μαρκαρισμένα με μπλε χρώμα στο σχήμα). Αντίθετα με το διήθημα του αρχικού πειράματος, σε αυτό του πειράματος MC18_1 εντοπίζεται μικρότερη ποσότητα ελεύθερης εποξειδικής ρητίνης, όπως φαίνεται από την χαμηλότερη έκταση των χαρακτηριστικών της κορυφών στα 2975 cm^{-1} και 827 cm^{-1} όπως έχουν σημειωθεί στο γράφημα με κόκκινο χρώμα στο σχήμα 4.10.



Σχήμα 4.10 Γράφημα FTIR διηθήματος πειράματος MC18_1 μετά από freeze drying και δειγμάτων αναφοράς.

Επίσης τα θραύσματα πολυμερικών κελυφών από την μελέτη της απόδοσης εγκλεισμού του πειράματος MC18 υποβλήθηκαν φασματοσκοπική ανάλυση υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) ώστε να εξακριβωθεί αν εκτός από την πολυ(ουρία-φορμαλδεΐδη) υπήρχαν και άλλες ουσίες στη χημική τους δομή. Η παρουσία εποξειδικής ρητίνης (DGEBA) διαφαίνεται στο δείγμα των κελυφών του πειράματος MC18 όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα (Σχήμα 4.11) με βάση την ένταση των χαρακτηριστικών της κορυφών στα 2966 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} , 913 cm^{-1} και 827 cm^{-1} . Το κέλυφος του δείγματος μοιάζει να αποτελείται από ένα επαρκώς διασταυρωμένο πλέγμα, κάτι που επιβεβαιώνεται από την απορρόφηση στα 3365 cm^{-1} , άρα την περιορισμένη παρουσία πρωτοταγών αμινών που συνθέτουν ολιγομερή σωματίδια PUF.



Σχήμα 4.11 Γράφημα FTIR κελυφών πειράματος MC18, και δειγμάτων αναφοράς.

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα – Συζήτηση: Μελέτη κρίσιμων παραμέτρων για τον εγκλεισμό λιπαντικού σε PUF μικροκάψουλες.

5.1. Μελέτη της επίδρασης της εγκλεισμένης ουσίας.

Με δεδομένο ότι το πείραμα για το σύστημα μικροεγκλεισμού πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) και εποξειδικής ρητίνης είχε θετικά αποτελέσματα, και αυτά τα αποτελέσματα αποδείχθηκε ότι μπορούν να επαναληφθούν υπό όμοιες πειραματικές συνθήκες, αποφασίστηκε οι συνθήκες του πειράματος MC18 όπου η εποξειδική ρητίνη αποτελεί την προς εγκλεισμό στις μικροκάψουλες ουσία, να εφαρμοστούν και στο σύστημα εγκλεισμού πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) και λιπαντικού ελαίου. Τα δύο αυτά υγρά μέσα που θα εγκλειστούν στις μικροκάψουλες χαρακτηρίζονται από μεγάλες διαφορές στις ιδιότητες τους οι οποίες θα επηρεάσουν σημαντικά την τελική μορφή των μικροκαψουλών που θα παραχθούν από κάθε πειραματική διαδικασία. Συγκεκριμένα, οι μεγαλύτερες τιμές που παρουσιάζει τη εποξειδική ρητίνη στην πυκνότητα (Πίνακας 5.1) και στο ιξώδες (Πίνακας 5.2 – Σχήμα 5.1) θα οδηγήσουν θεωρητικά σε μεγαλύτερες τιμές μέσου μεγέθους και απόδοσης εγκλεισμού σε σχέση με το πείραμα όπου το υλικό του πυρήνα θα είναι το λιπαντικό έλαιο.

Πίνακας 5.1 Πυκνότητα εποξειδικής ρητίνης και λιπαντικού ελαίου (15 °C).

Δείγμα	Πυκνότητα (kg/L) 15 °C
DGEBA	1.12
Shell Rimula R3	0.89

Πίνακας 5.2 Κινηματικό ιξώδες εποξειδικής ρητίνης και λιπαντικού ελαίου στους 25 °C και 55°C.

Δείγμα	Κινηματικό ιξώδες - ν (cSt) (T = 25 °C)	Κινηματικό ιξώδες - ν (cSt) (T = 55 °C)
DGEBA	493	83
Shell Rimula R3	207	53

Όπου $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ η θερμοκρασία δωματίου που επικρατεί κατά την προσθήκη των υλικών του πυρήνα στο γαλάκτωμα και $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ η θερμοκρασία στην οποία διεξάγεται η αντίδραση επί τόπου πολυμερισμού.

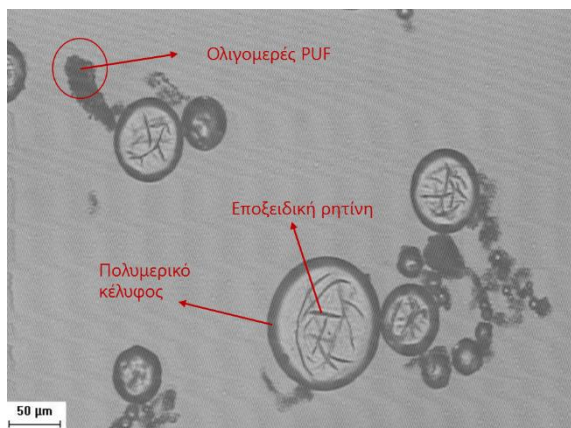
Το πείραμα H5 πραγματοποιήθηκε σε πειραματικές συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες αντίδρασης του πειράματος MC18.

Πίνακας 5.3 Πειραματικές συνθήκες πειράματος H5.

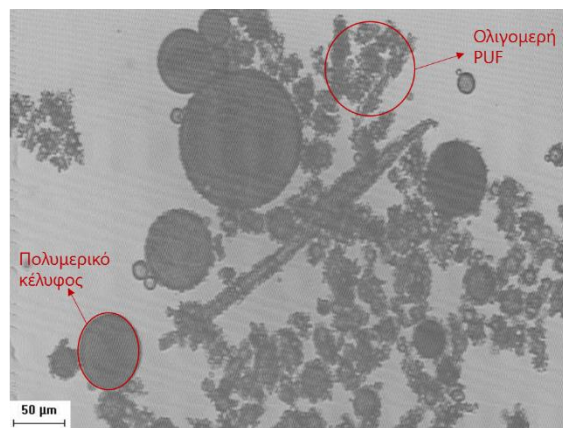
Συστατικά - Παράμετροι	H5
Γαλακτωματοποιητής (%wt)	0.5
Ουρία (%wt)	2.5
Φορμαλδεΰδη(Υδ.διαλ.37%) (%wt)	6.35
Λιπαντικό έλαιο (Shell R3) (%wt)	11.25
Core : Wall	2
Ρεσορκινόλη (%wt)	0.25
Χλωριούχο αμμώνιο (%wt)	0.25
Θερμοκρασία (°C)	55
Μηχανική ανάδευση (rpm)	1000

5.1.1. Οπτικό μικροσκόπιο (*Optical Microscope*)

Μελετώντας τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου για τα δύο πειράματα είναι φανερός ο σχηματισμός σφαιρικών μικροκαψουλών. Στο δείγμα του πειράματος H5 παρατηρείται έντονη παρουσία ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) (PUF) στη μορφή ελεύθερων συσσωματωμάτων καθώς και σωματιδίων που έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια των μικροκαψουλών όπως είναι φανερό από την εικόνα 5.2. Στο πείραμα MC18 (εικόνα 5.1) παρατηρούνται επίσης ολιγομερή PUF αλλά σε πολύ πιο περιορισμένο βαθμό χωρίς να έχουν επικαθίσει πάνω στις μικροκάψουλες.



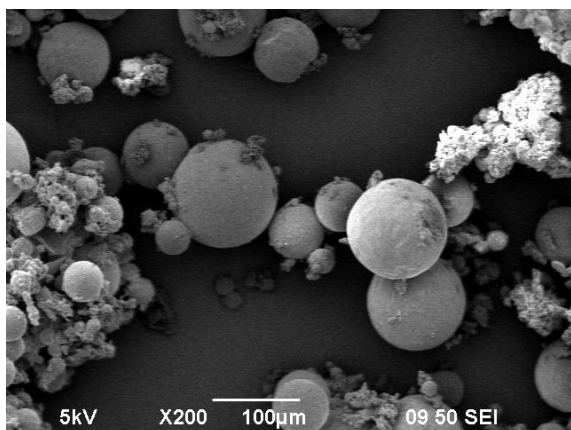
Εικόνα 5.1 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος MC18 – εστίαση x10.



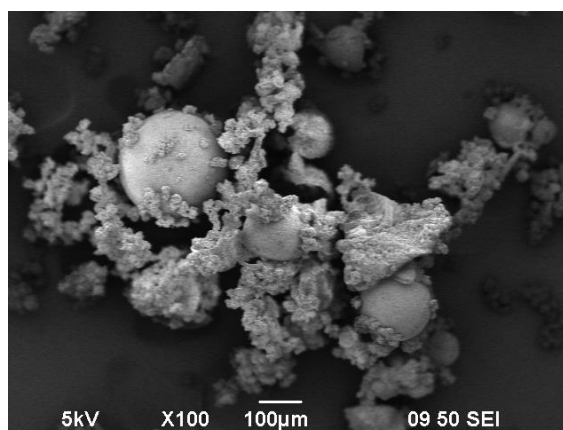
Εικόνα 5.2 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H5 – εστίαση x10.

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

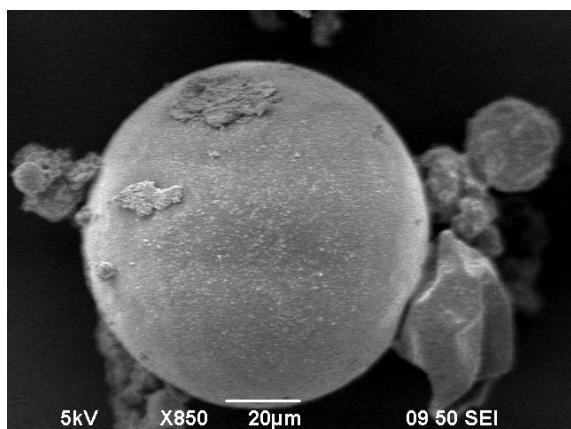
Οι εικόνες που πάρθηκαν από το μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής σάρωσης επιβεβαιώνουν τα ευρήματα του οπτικού μικροσκοπίου. Και στα δύο πειράματα έχουν σχηματιστεί μορφολογικά άρτιες μικροκάψουλες πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) με τραχιά επιφάνεια. Παράλληλα και στα δύο δείγματα εμφανίζεται ελεύθερη πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη) στη μορφή ολιγομερών, με την ποσότητα της να είναι αυξημένη στο πείραμα του συστήματος μικροεγκλεισμού με λιπαντικό έλαιο ως υλικό του πυρήνα. Τέλος νανοσωματίδια πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) παρατηρούνται στις επιφάνειες των μικροκαψουλών και στις δύο περιπτώσεις, ενώ στις μικροκάψουλες του πειράματος H5 έχουν επικαθίσει συσσωματώματα ΡUF μεγαλύτερου μεγέθους, και κάποιες μικρότερες κάψουλες τις έχουν υπερκαλύψει περιμετρικά.



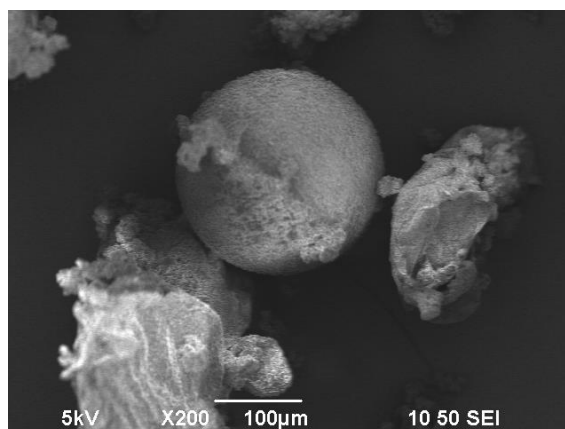
Εικόνα 5.4 Εικόνα SEM πειράματος MC18 –x200.



Εικόνα 5.3 Εικόνα SEM πειράματος H5 – x100.



Εικόνα 5.5 Εικόνα SEM πειράματος MC18 –x850.



Εικόνα 5.6 Εικόνα SEM πειράματος H5 – x200.

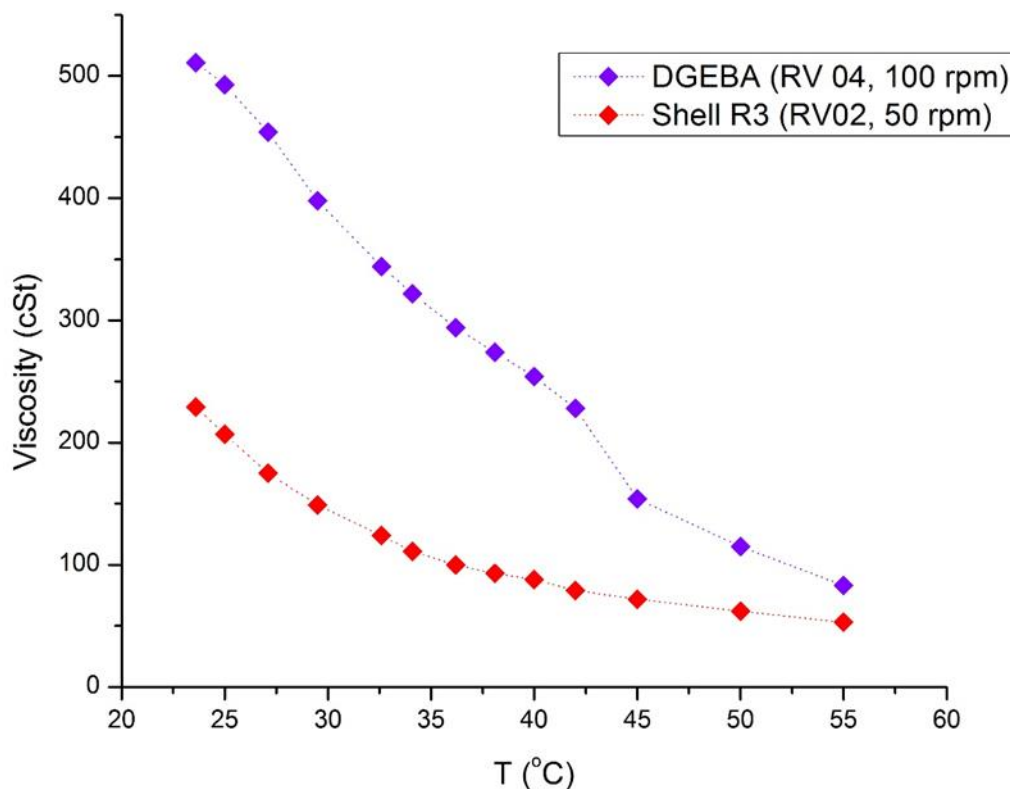
5.1.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser

Η βασικότερη - και μοναδική - διαφορά στις δύο πειραματικές δοκιμές είναι η επιλογή του υλικού του πυρήνα. Στην περίπτωση του MC18 χρησιμοποιήθηκε η εποξειδική ρητίνη (διγκλυκιδυλαιθέρας δισφαινόλης Α - (DGEBA)) και για το H5 το εμπορικό λιπαντικό έλαιο Shell Rimula R3+ 30. Οι δύο αυτές ουσίες έχουν διαφορετικά κινηματικά ιξώδη γεγονός που επηρεάζει το μέγεθος των μικροκαψουλών που σχηματίζονται κατά τον μικροεγκλεισμό. Όσο προστίθενται τα συστατικά στον αντιδραστήρα το διάλυμα βρίσκεται υπό ανάδευση ώστε να σχηματιστεί το γαλάκτωμα. Όσο υψηλότερο ιξώδες έχει το υλικό του πυρήνα, τόσο μεγαλύτερη αντίσταση αναγκάζεται να υπερκεράσει το όργανο της ανάδευσης (προπέλα) όσο περιστρέφεται με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται ο επιθυμητός βαθμός διασποράς της ουσίας. Σχηματίζονται λοιπόν μεγαλύτερου μεγέθους σταγονίδια, στην διεπιφάνεια των οποίων θα πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός, οπότε το τελικό αποτέλεσμα είναι μικροκάψουλες μεγαλύτερου μεγέθους σε σχέση με μία πειραματική διαδικασία όπου το ιξώδες του υλικού του πυρήνα είναι χαμηλότερο. Όσο χαμηλότερο δηλαδή είναι το ιξώδες τόσο μικρότερο θα είναι και το μέγεθος των μικροκαψουλών [87]. Για την επικύρωση της θεωρίας πραγματοποιήθηκε υπολογισμός του κινηματικού ιξώδους της εποξειδικής ρητίνης και του λιπαντικού ελαίου με χρήση ιξωδομέτρου Brookfield, στην θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C), όταν και προστίθενται στο γαλάκτωμα τα υλικά του

πυρήνα και στην θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης του επί τόπου πολυμερισμού (55°C) (Πίνακας 5.2 , Σχήμα 5.1). Η ανάλυση του μεγέθους των σωματιδίων των δύο πειραμάτων επαλήθευσε τα συγκεκριμένα θεωρητικά δεδομένα. Πιο συγκεκριμένα το μέσο μέγεθος ($D[4,3]$) των μικροκαψουλών του πληθυσμού του πειράματος MC18 υπολογίστηκε στα 68 μm , και αυτό του αντίστοιχου πληθυσμού του πειράματος H5 υπολογίστηκε στα 48 μm . Διαφορές παρατηρούνται επίσης και στις μέγιστες τιμές που έλαβε το μέγεθος των σωματιδίων συγκεκριμένου αριθμού καψουλών. Τα μέγιστα αυτά μεγέθη προσδιορίστηκαν για το 10%, το 50% και το 90% των πληθυσμών των δειγμάτων (Πίνακας 5.4).

Πίνακας 5.4 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα MC18 και H5.

Δείγμα	D [4,3] (μm)	D (v, 0.1) (μm)	D (v, 0.5) (μm)	D (v, 0.9) (μm)	PDI
MC18	68	32	62	117	1.4
H5	48	17.8	36.4	99	2.2



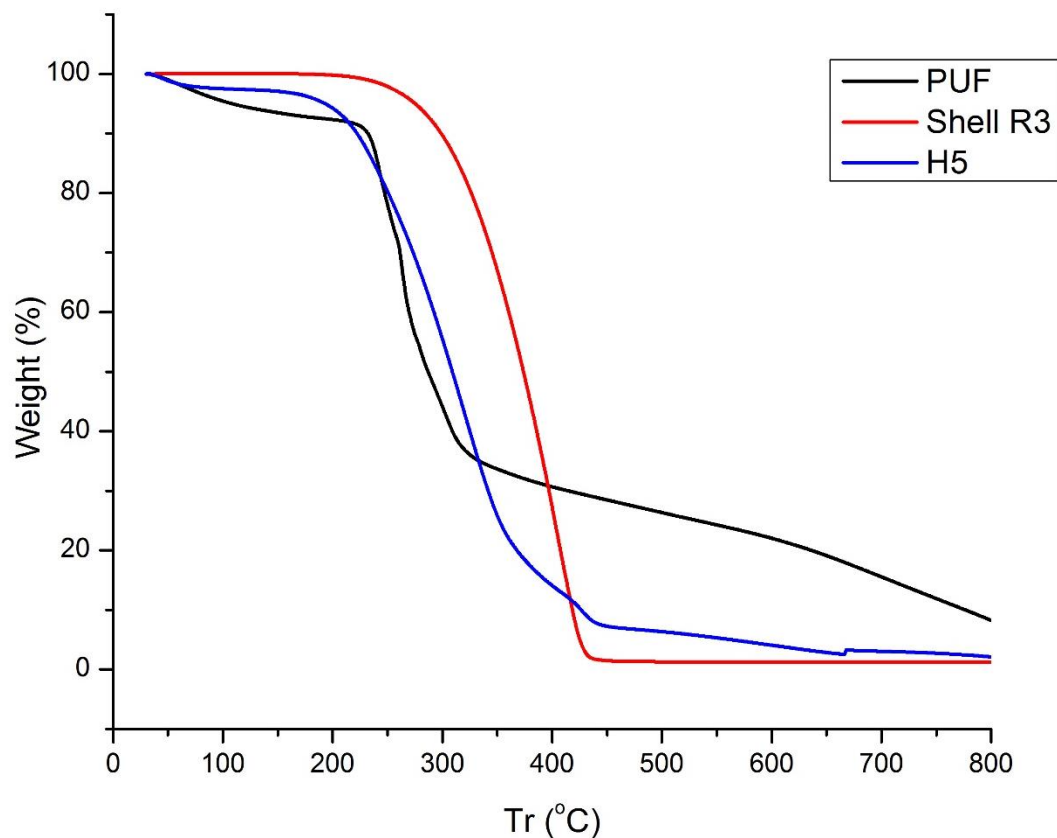
Σχήμα 5.1 Διάγραμμα κινηματικού ιξώδους εποξειδικής ρητίνης (DGEBA) και λιπαντικού ελαίου (Shell R3) σε σχέση με τη θερμοκρασία.

5.1.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)

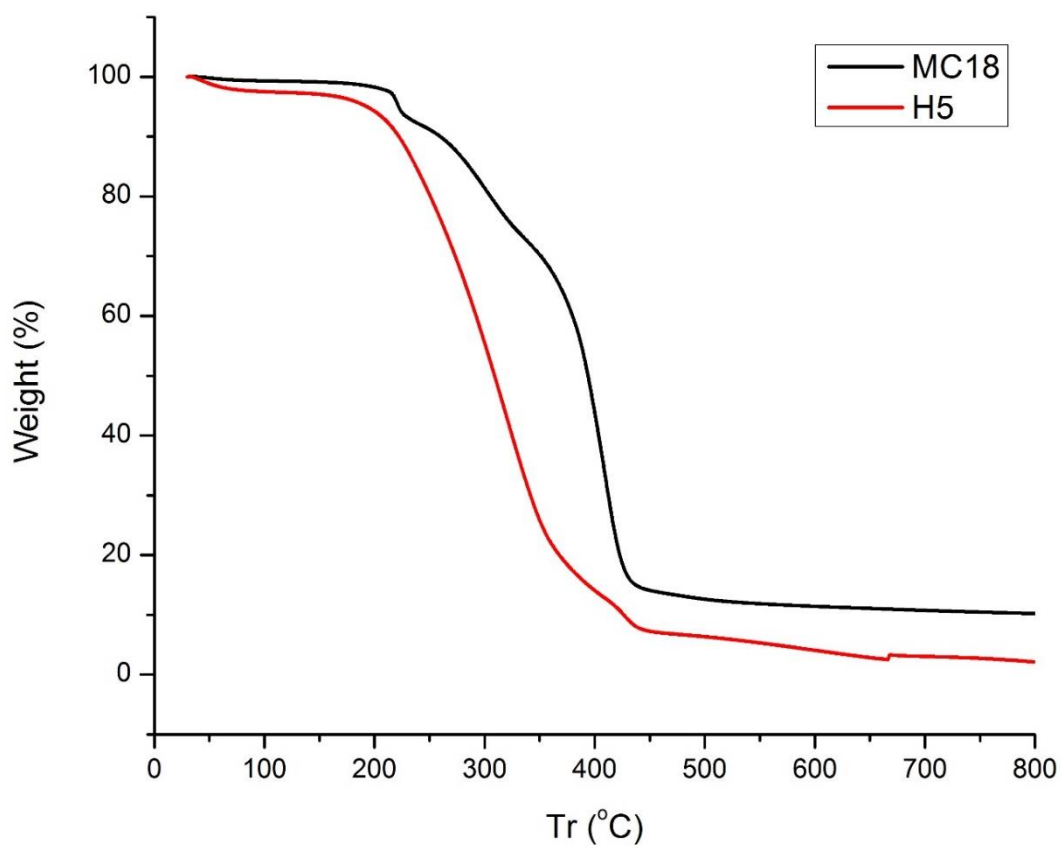
Με βάση το θερμογράφημα του πειράματος H5 που παρουσιάζεται συγκριτικά με αυτά των δειγμάτων αναφοράς της πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) και του λιπαντικού ελαίου (Σχήμα 5.2) και τις τιμές αποικοδόμησης των επι μέρους συστατικών του (Πίνακας 5.5) εξάγεται το συμπέρασμα ότι έχει επιτευχθεί η δημιουργία ενός ανθεκτικού πολυμερικού συστήματος PUF γύρω από τα σταγονίδια λιπαντικού ελαίου, το οποίο παρέχει προστασία από την αύξηση της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται από την αύξηση της τιμής της θερμοκρασίας αποικοδόμησης του λιπαντικού ελαίου (T_d υλικού πυρήνα) του δείγματος αναφοράς και του ίδιου υλικού αφού έχει εγκλειστεί στο εσωτερικό των πολυμερικών μικροκαψουλών. Συγκεκριμένα οι θερμοκρασίες που καταγράφηκαν είναι 373 °C για το δείγμα αναφοράς και 427 °C για το πείραμα H5. Τα στοιχεία που παρουσιάζονται στα θερμογραφήματα των δύο πειραμάτων (σχήμα 5.3) και στον πίνακα 5.5 τα οποία έχουν αξία στη μελέτη και τη σύγκριση των δύο πειραμάτων είναι η έναρξη της διαδικασίας αποικοδόμησης των μικροκαψουλών ($T_{d5\%}$) και η τιμή της θερμοκρασίας αποικοδόμησης του πολυμερικού κελύφους (T_d Κέλυφος). Οι θερμοκρασιακές τιμές αποικοδόμησης του κελύφους έχουν μικρή ποσοτική διαφορά μεταξύ τους, η οποία μπορεί να θεωρηθεί και αμελητέα. Οι τιμές $T_{d5\%}$ παρουσιάζουν μια σημαντική απόκλιση, η οποία οφείλεται στην μεγαλύτερη ποσότητα ολιγομερών PUF στο πείραμα H5, τα οποία αρχίζουν να αποικοδομούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το διασταυρωμένο πολυμερές του κελύφους.

Πίνακας 5.5 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης πειραμάτων MC18 και H5.

Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 800°C (%)
PUF	108	-	267	-	8.25
Shell R3	275	-	-	373	1.3
MC18	222	221	297	401	10.2
H5	193	-	301	427	2.1



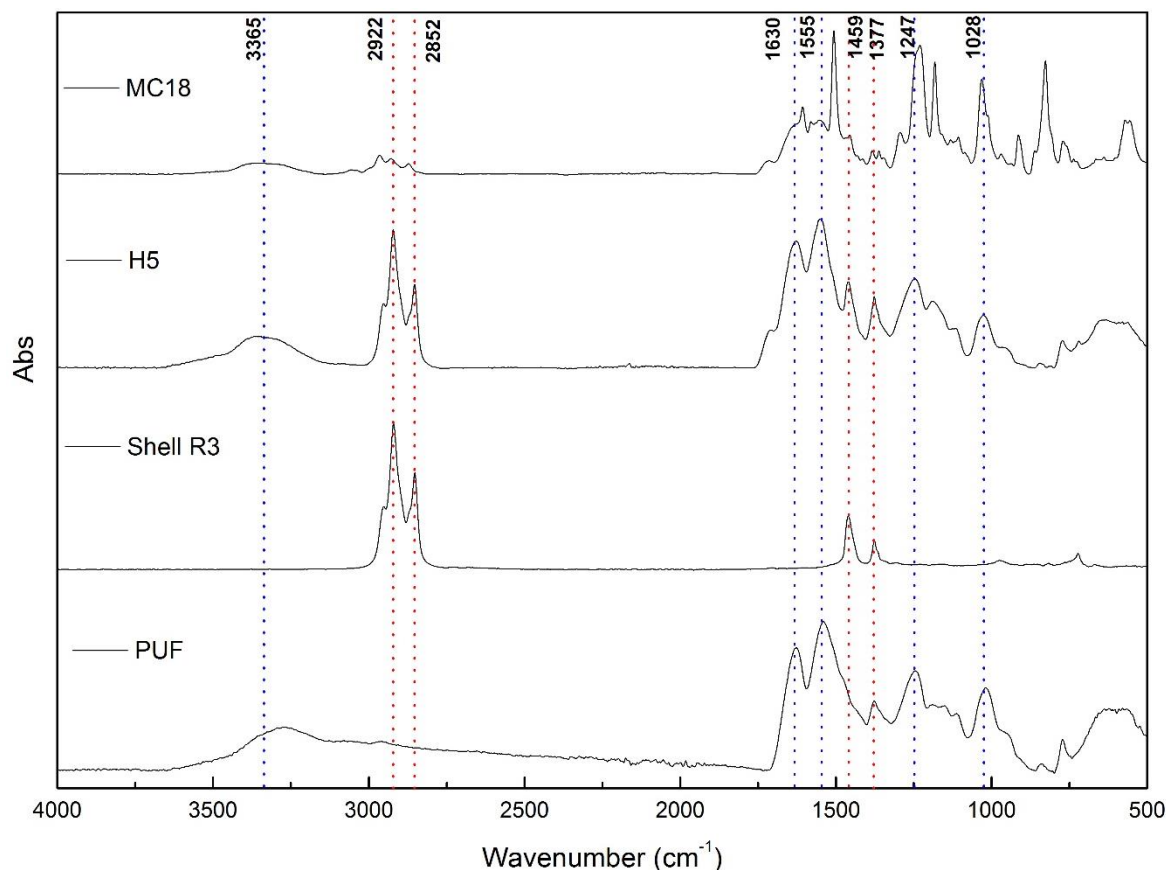
Σχήμα 5.2 Θερμογραφήματα πειράματος H5 και δειγμάτων αναφοράς.



Σχήμα 5.3 Θερμογραφήματα πειραμάτων MC18, H5.

5.1.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR)

Με βάση το γράφημα FTIR για το προϊόν του πειράματος H5 και των δειγμάτων αναφοράς πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) και λιπαντικού ελαίου επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός πολυμερικών μικροκαψουλών οι οποίες περιέχουν στον πυρήνα τους το λιπαντικό έλαιο. Η εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του λιπαντικού ελαίου (μαρκαρισμένες με κόκκινο χρώμα στο σχήμα 5.4) στο δείγμα του πειράματος H5 αποδεικνύει τον ισχυρισμό αυτό. Οι κορυφές αυτές είναι, στα 2922 cm^{-1} και 2852 cm^{-1} που οφείλονται σε δεσμούς $-\text{CH}_2$, στα 1459 cm^{-1} που αποδίδεται σε δεσμούς (C-O) και στα 1377 cm^{-1} η έκταση της οποίας αποδίδεται στα μεθύλια ($-\text{CH}_3$) της δομής του λιπαντικού ελαίου [80]. Ομοίως με την θερμοσταθμική ανάλυση, και στη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier η ανάγνωση του γραφήματος όπου συγκρίνονται τα δείγματα των πειραμάτων MC18 και H5 επικεντρώνεται στο υλικό του πολυμερικού κελύφους, την πολυ(ουρία-φορμαλδεΐδη). Αντίθετα, σε συμφωνία και με τις εικόνες από το οπτικό μικροσκόπιο και το SEM, οι μικροκάψουλες του πειράματος H5 διαθέτουν ένα λιγότερο διασταυρωμένο κέλυφος λόγω της παρουσίας ολιγομερών PUF.



Σχήμα 5.4 Γράφημα FTIR πειραμάτων H5, MC18 και δειγμάτων αναφοράς PUF και λιπαντικού ελαίου.

5.1.6. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού ρητίνης και λιπαντικού ελαίου (Encapsulation Efficiency)

Η απόδοση εγκλεισμού των δύο πειραμάτων απέχει αρκετά. Η πιο πιθανή αιτία αυτής της διαφοράς μοιάζει να είναι η ποσότητα των ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) που παρατηρήθηκαν ελεύθερα στο δείγμα του πειράματος H5 και με το οπτικό μικροσκόπιο και με το SEM, τα οποία δεν πήραν μέρος στις αντιδράσεις σχηματισμού του πολυμερικού κελύφους με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν τόσες μικροκάψουλες. Ένας ακόμα παράγοντας, αν και λιγότερο ισχυρός, που επηρεάζει την απόδοση εγκλεισμού είναι η πυκνότητα του υλικού του πυρήνα. Στην περίπτωση που το υλικό του πυρήνα αποτελείται από οργανικές ενώσεις, όταν παρατηρείται αύξηση στην πυκνότητα του, συνεπάγεται αύξηση του μοριακού βάρους των οργανικών συστατικών που το αποτελούν και αυξάνεται ο αριθμός των υδρόφοβων άκρων στο γαλάκτωμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διεπιφανειακής τάσης ανάμεσα στο

υλικό του πυρήνα και την υδατική φάση. Λόγω της αυξημένης διεπιφανειακής τάσης τα μόρια του γαλακτωματοποιητή δημιουργούν ένα ανθεκτικό και σταθερό στρώμα γύρω από το σταγονίδιο της προς εγκλεισμό ουσίας, ως σημείο αντιδράσεων συμπύκνωσης και εμπλουτισμού του πολυμερικού πλέγματος με μόρια PUF. Έτσι αντιδράει μεγαλύτερο ποσοστό μονομερών μεταξύ τους προς το σχηματισμό του κελύφους και δημιουργούνται λιγότερα ολιγομερή πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης), περισσότερες μικροκάψουλες με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και παρατηρείται μεγαλύτερη απόδοση εγκλεισμού [87]. Η υπόθεση αυτή επαληθεύει τα πειραματικά αποτελέσματα καθώς η εποξειδική ρητίνη όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.1 έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το λιπαντικό λαδί.

Πίνακας 5.6 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού εποξειδικής ρητίνης και λιπαντικού ελαίου.

Δείγμα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)
MC18	88
H5	67

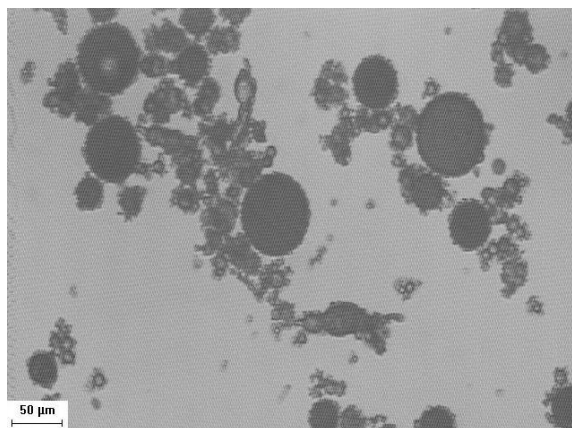
5.2. Μελέτη της επίδρασης του λόγου μάζας υλικού πυρήνα προς μάζα υλικού κελύφους.

Η εφαρμογή των πειραματικών συνθηκών του συστήματος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) και εποξειδικής ρητίνης στο αντίστοιχο σύστημα πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) και λιπαντικού ελαίου αποδείχθηκε επιτυχημένη καθώς στον πυρήνα των μικροκαψουλών που παραλήφθηκαν είχε εγκλειστεί το λιπαντικό έλαιο και το πολυμερικό κέλυφος παρείχε προστασία από μηχανικές και θερμικές καταπονήσεις. Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών κρίθηκαν ενθαρρυντικά ειδικά αυτά του μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM) καθώς αποτελούν δείκτη επιτυχίας του πειράματος παρέχοντας πληροφορίες ταυτόχρονα για την δομή, την μορφολογία και το μέγεθος των μικροκαψουλών. Ένα από τα στοιχεία τα οποία προκάλεσαν ανησυχία σχετικά με το πείραμα H5 ήταν η σημαντική παρουσία ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) στο δείγμα, η οποία πιθανώς επηρέασε αρνητικά και την απόδοση εγκλεισμού του λιπαντικού ελαίου (67%). Με σκοπό την δημιουργία εξίσου σταθερών

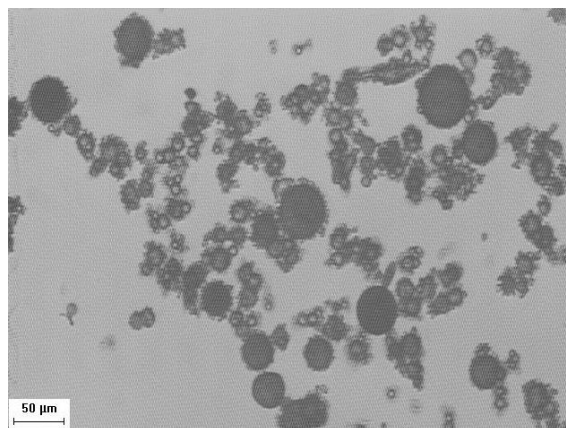
μικροκαψουλών και την ελάττωση της παρουσίας των ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) πραγματοποιήθηκε το πείραμα H6 με μοναδική μετατροπή από τις πειραματικές συνθήκες του πειράματος H5 τον λόγο των μαζών του υλικού του πυρήνα προς το υλικό του κελύφους (Core : Wall), ο οποίος από **2 : 1** αυξήθηκε σε **2.5 : 1**. Η μετατροπή αυτή έγινε με σκοπό τον περιορισμό των ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) που δημιουργούνται στο γαλάκτωμα κατά τις αντιδράσεις προσθήκης και συμπύκνωσης μεταξύ της ουρίας και της φορμαλδεΐδης και επηρεάζουν την μορφολογία και τις ιδιότητες των μικροκαψουλών όπως και την συνολική απόδοση εγκλεισμού του λιπαντικού ελαίου σε αυτές. Μεγαλύτερη ποσότητα υλικού του πυρήνα συνεπάγεται περισσότερα σταγονίδια ελαίου στο γαλάκτωμα άρα και περισσότερα σημεία όπου προσελκύονται τα μικκύλια του γαλακτωματοποιητή τα οποία δρουν ως ενεργά κέντρα για την αντίδραση των μονομερών. Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης του λόγου αυτού στο τελικό προϊόν της αντίδρασης.

5.2.1. Οπτικό μικροσκόπιο (*Optical Microscope*)

Το πείραμα H6 εκπονήθηκε με μοναδική αλλαγή στις πειραματικές συνθήκες που έχουν επιλεγεί σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα του συστήματος πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) – λιπαντικού ελαίου να παρατηρείται στην αναλογία των μαζικών ποσοτήτων των υλικών του πυρήνα και του κελύφους. Ειδικότερα αυξήθηκε το ποσοστό του λιπαντικού ελαίου που προστίθεται στο γαλάκτωμα και παραμένει σταθερή η ποσότητα των μονομερών που θα συνθέσουν το πολυμερικό κέλυφος των μικροκαψουλών. Στις εικόνες που παραλήφθηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο είναι εμφανής ο σχηματισμός σφαιρικών μικροκαψουλών ποικίλων μεγεθών χωρίς να υπάρχουν στο δείγμα ελεύθερα σωματίδια λιπαντικού ελαίου. Άρα το υλικό του πυρήνα εγκλείστηκε με επιτυχία στο εσωτερικό των μικροκαψουλών που σχηματίστηκαν. Εκτός όμως από μικροκάψουλες παράχθηκαν και ολιγομερή PUF παρά την αύξηση του λόγου των ποσοτήτων του υλικού του πυρήνα προς τα υλικά του κελύφους, όπως φαίνεται και στις εικόνες 5.7 και 5.8, τα οποία βρίσκονται γύρω από τις μεγαλύτερες μικροκάψουλες και έχουν δημιουργήσει συσσωματώματα.



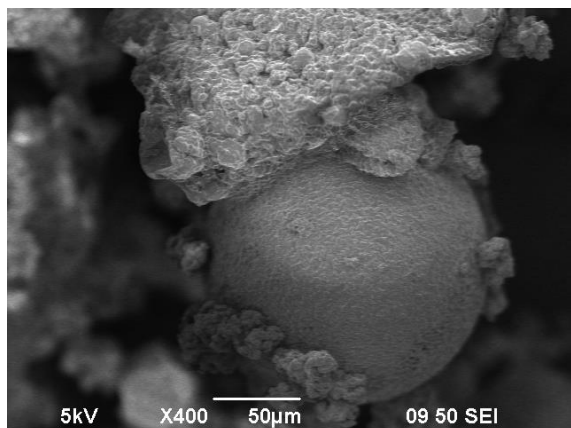
Εικόνα 5.7 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H6 – εστίαση x10.



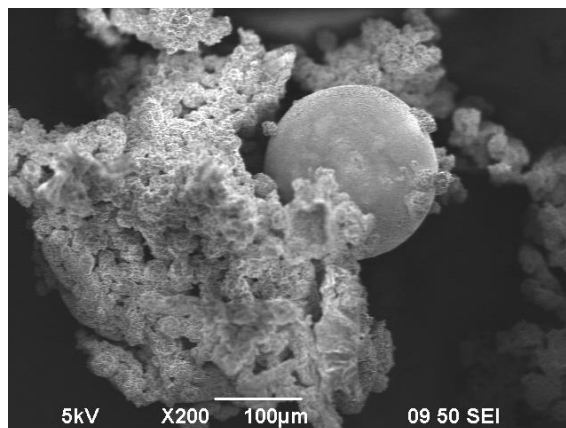
Εικόνα 5.8 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου πειράματος H6 – εστίαση x10.

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

Η αύξηση της αναλογίας μαζών του υλικού του πυρήνα προς αυτή του υλικού του κελύφους με βάση τη θεωρία [8] [81] θα έπρεπε να αποδώσει μικροκάψουλες μεγαλύτερου μεγέθους και πιο λείας επιφάνειας λόγω της μείωσης της ποσότητας ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) στο δείγμα. Όπως προκύπτει και από τις εικόνες του μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης, το μέγεθος των μικροκαψουλών του πειράματος H6 έχει φαινομενικά αυξηθεί σε σχέση με το αποτέλεσμα του πειράματος H5, ενώ και η επιφάνεια των μικροκαψουλών μοιάζει σε μικρό βαθμό πιο λεία. Σε πλήρη αντίθεση όμως με την θεωρητική υπόθεση, στο δείγμα του πειράματος παρατηρήθηκε αρκετή ποσότητα ολιγομερών PUF. Τα σωματίδια αυτά σε πολλές περιπτώσεις, όπως και στο δείγμα του πειράματος H5 είχαν δημιουργήσει συσσωματώματα και περιέκλειαν τις μικροκάψουλες, σε βαθμό που οι μικρότερες εξ' αυτών ήταν δύσκολο να γίνουν αντιληπτές. Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης δεν ήταν ενθαρρυντικά. Οι μικροκάψουλες που παρατηρήθηκαν είχαν το επιθυμητό σχήμα και δεν εντοπίστηκε θραύση μικροκαψουλών. Όμως η παρουσία ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) ήταν έντονη και στο πείραμα H6, αφαιρώντας πολλές από τις δυνατότητες χρήσης του τελικού προϊόντος χωρίς να χρειαστεί περαιτέρω επεξεργασία με σκοπό την απομάκρυνση των ελεύθερων σωματιδίων PUF.



Εικόνα 5.9 Εικόνα SEM πειράματος H5 – εστίαση x400.



Εικόνα 5.10 Εικόνα SEM πειράματος H6 – εστίαση x200.

5.2.3. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης laser

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [8] [81], η αύξηση του λόγου των μαζών του υλικού πυρήνα προς του υλικού κελύφους (Core:Wall ratio) επηρεάζει αυξητικά το μέσο μέγεθος των μικροκαψουλών. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην μεγαλύτερη ποσότητα του υλικού του πυρήνα στο γαλάκτωμα η οποία με τη σειρά της έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό σταγονιδίων μεγαλύτερης διαμέτρου, με δεδομένο ότι οι υπόλοιπες παράμετροι της πειραματικής διαδικασίας παραμένουν αναλλοίωτες. Τα πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης μεγέθους των σωματιδίων του δείγματος του H6 που παρουσιάζονται στον πίνακα 5.7 δεν συνάδουν σε απόλυτο βαθμό με τα θεωρητικά δεδομένα. Δεν παρουσιάζεται αύξηση του μέσου μεγέθους των μικροκαψουλών σε σχέση με τα αποτελέσματα του πειράματος H5. Αντίθετα όλες οι τιμές μέσω των οποίων γίνεται η αποτίμηση σχετικά με το μέγεθος του πληθυσμού μικροκαψουλών παραμένουν στα ίδια επίπεδα ($D[4,3]_{H5} = 48 \mu\text{m}$, $D[4,3]_{H6} = 41 \mu\text{m}$) με το προηγούμενο πείραμα. Οι τιμές για το μέγεθος του 10% και του μισού πληθυσμού παρουσιάζουν μικρή αύξηση σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα όμως το 90% των συνολικών μικροκαψουλών έχει διάμετρο κάτω από $62.4 \mu\text{m}$. Η διαφορά των δεικτών αυτών ανάμεσα στα δύο πειράματα μπορεί να εξηγηθεί πιθανώς μέσα από την παρουσία ολιγομερών PUF στα δείγματα και κυρίως στο δείγμα του πειράματος H5. Οι μετρήσεις έγιναν μέσω των εικόνων του οπτικού μικροσκοπίου και η ποσότητα ολιγομερών στις εικόνες του πειράματος H5

πιθανόν να κάλυπτε τις μικρότερες σε μέγεθος κάψουλες αλλοιώνοντας τα τελικά αποτελέσματα.

Πίνακας 5.7 Αποτελέσματα ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση laser για τα πειράματα H5,H6.

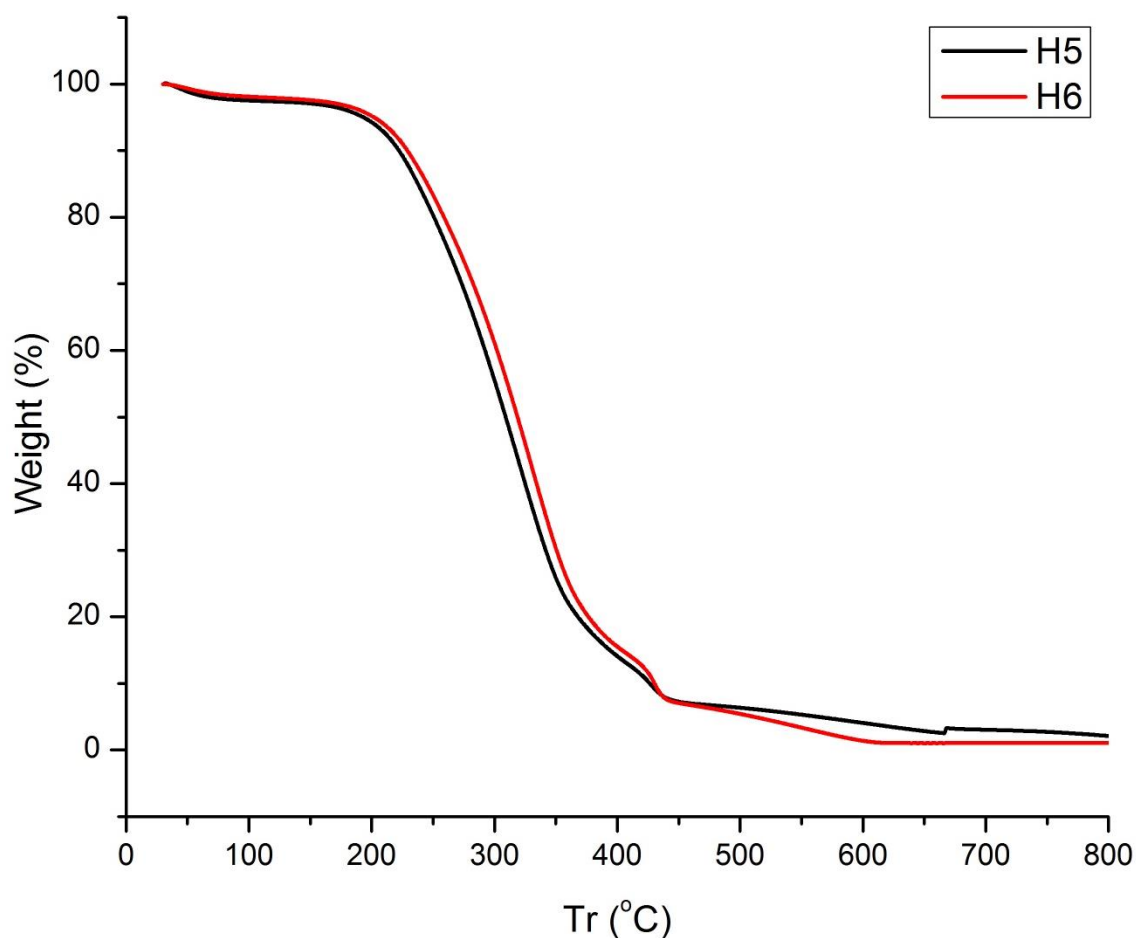
Δείγμα	D [4,3] (μm)	D (v, 0.1) (μm)	D (v, 0.5) (μm)	D (v, 0.9) (μm)	PDI
H5	48	17.8	36.4	99	2.2
H6	41	21.7	38	62.4	1.1

5.2.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)

Η ταυτόχρονη ερμηνεία των δεδομένων του πίνακα 5.8 και του σχήματος 5.5 οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση του λόγου των μαζών των υλικών του πυρήνα και του κελύφους (Core : Wall) επηρέασε τις θερμικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Η βασικότερη διαφορά που παρατηρείται ανάμεσα στις θερμοκρασίες των δύο πειραμάτων, αφορά τον προσδιορισμό της $T_{d5\%}$ όπου το κάθε δείγμα έχει απωλέσει το 5% της συνολικής του μάζας. Η τιμή της $T_{d5\%}$ είναι υψηλότερη για το πείραμα H6 λόγω της μικρότερης ποσότητας ολιγομερών PUF στο δείγμα τα οποία αποικοδομούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το έντονα διασταυρωμένο πολυμερές που αποτελεί το κέλυφος. Επίσης παρατηρείται αύξηση των θερμοκρασιών αποικοδόμησης του κελύφους και του υλικού του πυρήνα στο δείγμα του πειράματος H6. Η παρουσία λιγότερων ολιγομερών PUF συνεπάγεται την επαρκέστερη αντίδραση σχηματισμού του κελύφους, άρα και πιο έντονες διασταυρώσεις ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες. Το κέλυφος λοιπόν αποκτά μεγαλύτερη θερμική αντοχή, και αυξάνεται η θερμοκρασία αποικοδόμησης του. Το κέλυφος εφόσον είναι πιο ανθεκτικό στην αύξηση της θερμοκρασίας, προστατεύει καλύτερα τον πυρήνα στο εσωτερικό του, και αυτό αποδίδεται στην πολύ μικρή αύξηση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης του υλικού του πυρήνα για το πείραμα H6.

Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης πειραμάτων H5, H6.

Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C) (Κέλυφος)	T_d (°C) (Πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 800°C (%)
H5	193	301	427	2.1
H6	202	309	429	1.1

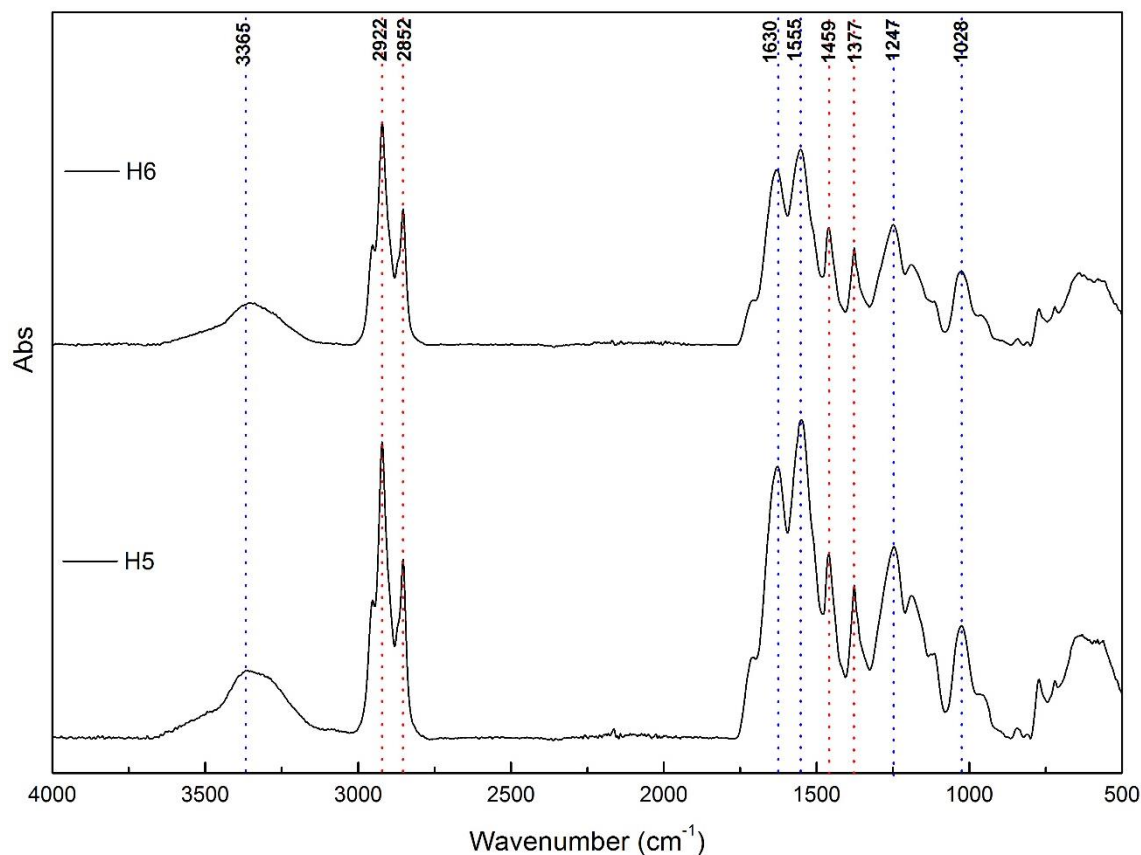


Σχήμα 5.5 Θερμογραφήματα πειραμάτων H5, H6.

5.2.5. Φασματοσκοπία υπεράθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy – FTIR)

Η αποτύπωση του φάσματος των δειγμάτων του κάθε πειράματος οδηγεί σε ένα κύριο γενικό συμπέρασμα, το οποίο και επαληθεύεται βιβλιογραφικά. Με την αύξηση της αναλογίας Core : Wall οι κάψουλες που σχηματίζονται διαθέτουν

ένα κέλυφος το οποίο αποτελείται από μόρια πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) που εμφανίζουν μεγαλύτερο βαθμό διασταύρωσης μεταξύ τους. Η ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής του PUF στα 3365 cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών στο δείγμα. Επίσης στα 1630 cm^{-1} και 1555 cm^{-1} παρατηρείται η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας που προέρχεται από αμιδικούς δεσμούς πρωτοταγών αμινών, που αποτελούν στοιχεία των ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης). Η μείωση της έντασης των συγκεκριμένων κορυφών αποτελεί ένδειξη ανίσχυρης παρουσίας αυτών των ενώσεων, άρα και ένδειξη ενός ισχυρότερα διασταυρωμένου πλέγματος του κελύφους των μικροκαψουλών. Πράγματι στο φάσμα του δείγματος του πειράματος H6 παρατηρείται ότι οι συγκεκριμένες κορυφές έχουν μικρότερη ένταση σε σχέση με τις όμοιές τους στο πείραμα H5, επικυρώνοντας την θεωρία για την επίδραση της μαζικής αναλογίας των υλικών του πυρήνα και του κελύφους.



Σχήμα 5.6 Γράφημα FTIR πειραμάτων H5, H6.

5.2.6. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού λιπαντικού ελαίου (Encapsulation Efficiency)

Η αύξηση του λόγου της μάζας του υλικού του πυρήνα προς την αντίστοιχη των υλικών του κελύφους (Core : Wall) σύμφωνα με τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον πίνακα 5.9 επέφερε και αύξηση στην απόδοση εγκλεισμού του λιπαντικού ελαίου στις μικροκάψουλες. Η μεγαλύτερη ποσότητα υλικού που προστέθηκε στο γαλάκτωμα κατά την ανάδευση είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό περισσότερων σταγονιδίων λιπαντικού ελαίου μέσα σε αυτό άρα και την παρουσία περισσότερων ενεργών κέντρων αντίδρασης των μονομερών προς την δημιουργία ενός διασταυρωμένου πολυμερικού κελύφους γύρω από τα σταγονίδια. Παράχθηκαν δηλαδή περισσότερες μικροκάψουλες οι οποίες στο εσωτερικό τους περιείχαν λιπαντικό έλαιο, και το γεγονός αυτό επέφερε αύξηση στην τιμή της απόδοσης εγκλεισμού.

Πίνακας 5.9 Αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού λιπαντικού ελαίου.

Δείγμα	Απόδοση Εγκλεισμού (%)
H5	67
H6	81

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα – Μελλοντική Έρευνα

6.1. Συμπεράσματα

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή πολυμερικών μικροκαψουλών κελύφους πολυ(ουρίας – φορμαλδεΰδης), με εγκλεισμένο στο εσωτερικό τους λιπαντικό έλαιο, μέσω της τεχνικής του επί τόπου πολυμερισμού ενός σταδίου. Το κύριο ζητούμενο είναι ο επιτυχημένος υψηλής απόδοσης εγκλεισμός του λιπαντικού ελαίου στο εσωτερικό των μικροκαψουλών, οι οποίες θα χαρακτηρίζονται από θερμική σταθερότητα. Οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν και οι ποσότητες των αντιδραστηρίων στα πρώτα πειράματα εξήχθησαν από βιβλιογραφικές μελέτες παραγωγής μικροκαψουλών πολυ(ουρίας – φορμαλδεΰδης) με λιπαντικό έλαιο ως υλικό του πυρήνα. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων που εκπονήθηκαν, η αναλογία ποσοτήτων υλικών κελύφους : υλικό πυρήνα ήταν ίση με 3:1 και μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού της μηχανικής ανάδευσης στις τελικές ιδιότητες των μικροκαψουλών. Με τα δεδομένα που συγκεντρώθηκαν αποδείχθηκε ότι ο ρυθμός ανάδευσης επηρεάζει το μέσο μέγεθος των μικροκαψουλών αλλά όχι την θερμική τους σταθερότητα. Από τις τρεις τιμές ανάδευσης που εφαρμόστηκαν (600 rpm, 800 rpm, 1000 rpm) το πείραμα του οποίου η μηχανική ανάδευση είχε ρυθμό 800 rpm απέδωσε τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Ειδικότερα οι εικόνες του μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης αναδείκνυαν μεγάλο αριθμό καψουλών οι οποίες είχαν σφαιρικό σχήμα ενώ δεν παρατηρήθηκε θραύση κελύφους. Επίσης οι μικροκάψουλες διέθεταν ικανοποιητικό μέγεθος και χαρακτηρίζονταν από ομοιομορφία ($D[4,3] = 56.6 \mu\text{m}$, $PDI = 1.70$) στο σύνολο τους ενώ μέσω της θερμοσταθμικής ανάλυσης αποδείχθηκε ότι το λιπαντικό έλαιο στο εσωτερικό τους ήταν επαρκώς θωρακισμένο από την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος η απόδοση εγκλεισμού για το συγκεκριμένο πείραμα ήταν ιδιαίτερα υψηλή (79%) επικυρώνοντας την προσπάθεια ως επιτυχημένη. Πραγματοποιήθηκε προσπάθεια αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων του συγκεκριμένου πειράματος, όμως και οι τρεις επαναλήψεις του κρίθηκαν αποτυχημένες καθώς κανένα από τα αποτελέσματα

δεν ανταποκρινόταν με αυτά του αρχικού πειράματος. Ειδικότερα η εικόνα του μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης υπέδειξε την παρουσία συσσωματωμάτων πολυ(ουρίας – φορμαλδεΰδης) είχαν επικαθίσει στην επιφάνεια των μικροκαψουλών ή ελεύθερων στο δείγμα, η οποία ήταν ισχυρώς εντονότερη σε σχέση με το αρχικό πείραμα. Επίσης προσδιορίστηκαν αποκλίσεις στο ζητούμενο μέγεθος καθώς για όλα τα επαναληπτικά πειράματα η τιμή του μέσου μεγέθους (D[4,3]) των μικροκαψουλών του πληθυσμού τους ήταν κατά ≈ 20 μm μικρότερη από αυτή του αρχικού πειράματος.

Με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών για την διεξαγωγή του πειράματος και την παραλαβή ικανοποιητικών αποτελεσμάτων όσο αναφορά τις τελικές ιδιότητες των μικροκαψουλών και την επαναληψιμότητα της διαδικασίας, το επόμενο πείραμα πραγματοποιήθηκε με βάση πειραματικές συνθήκες οι οποίες είχαν κριθεί σε προηγούμενη διπλωματική εργασία ως οι βέλτιστες για το σύστημα πολυ(ουρίας –φορμαλδεΰδης) με εγκλεισμένη εποξειδική ρητίνη. Τα αποτελέσματα για το νέο υπό μελέτη σύστημα κρίθηκαν εξαιρετικά καθώς όλοι οι χαρακτηρισμοί επέδειξαν την δημιουργία μικροκαψουλών, στο εσωτερικό των οποίων είχε επιτυχώς εγκλειστεί σε πάρα πολύ μεγάλο ποσοστό η εποξειδική ρητίνη (απόδοση εγκλεισμού 88%), οι οποίες διέθεταν την κατάλληλη μορφολογία και αντοχή στη θερμότητα. Τα αποτελέσματα του πειράματος αναπαράχθηκαν με επιτυχία (απόδοση εγκλεισμού επαναληπτικών πειραμάτων: 82% και 85%) οπότε οι συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες εφαρμόστηκαν και στο ζητούμενο σύστημα πολυ(ουρίας –φορμαλδεΰδης) όπου το υλικό του πυρήνα είναι λιπαντικό έλαιο. Στο πρώτο πείραμα ο εγκλεισμός κρίθηκε επιτυχημένος, όχι όμως σε τόσο ικανοποιητική απόδοση (67%) ενώ τόσο στο κομμάτι της δομής τους όσο και στην διερεύνηση της αντοχής τους στη θερμότητα οι τελικές μικροκάψουλες απέδωσαν επαρκή αποτελέσματα. Η χαμηλότερη του αναμενόμενου απόδοση εγκλεισμού ήταν η αφορμή της επόμενης μελέτης, της επίδρασης του λόγου της μάζας των υλικών του κελύφους προς τη μάζα του υλικού του πυρήνα. Ο λόγος αυτός από 2 : 1 αυξήθηκε σε 2.5 : 1 στο επόμενο πείραμα με τις υπόλοιπες παραμέτρους να παραμένουν σταθερές. Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των δειγμάτων του πειράματος χαρακτηρίζονται ικανοποιητικά, καθώς τα ευρήματα συνάδουν με όσα έχουν καταγραφεί θεωρητικά σχετικά με την

επίδραση της αύξησης του λόγου Core:Wall. Συγκεκριμένα, σε συμφωνία με την βιβλιογραφία παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της απόδοσης εγκλεισμού του λιπαντικού ελαίου στις μικροκάψουλες (67% σε 81%). Αντίθετα δεν παρατηρήθηκε αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων ενώ και η εικόνα του μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής σάρωσης δεν ήταν ικανοποιητική καθώς παρατηρήθηκε έντονη παρουσία ολιγομερών πολυ(ουρίας –φορμαλδεϋδης).

Η παρουσία των ολιγομερών πολυ(ουρίας –φορμαλδεϋδης) στα δείγματα ήταν ο κοινός παρονομαστής όλων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Τα ολιγομερή εντοπίστηκαν γύρω από τις μικροκάψουλες ελεύθερα ή στη μορφή συσσωματωμάτων. Στις προσπάθειες που χαρακτηρίστηκαν επιτυχημένες ως προς τη μορφολογία, τις θερμικές ιδιότητες των μικροκαψουλών και την απόδοση εγκλεισμού του υλικού της ουσίας του πυρήνα η παρουσία τους ήταν αισθητά ελαττωμένη. Γενικότερα όμως επηρέαζε σε έναν βαθμό τις τελικές ιδιότητες των μικροκαψουλών.

6.2. Μελλοντική έρευνα

Με βάση τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν αναφορικά με την παραγωγή μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεϋδης) με εγκλεισμένο στον πυρήνα τους λιπαντικό έλαιο μέσω της τεχνικής του επί τόπου πολυμερισμού ενός σταδίου, κρίνεται εποικοδομητική η άμεση διεξαγωγή μελλοντικής έρευνας βασισμένης σε:

- Επαναληπτικό πείραμα με τον λόγο υλικών κελύφους προς υλικό πυρήνα στην τιμή 2.5 : 1 με σκοπό την επικύρωση των αποτελεσμάτων του.
- Ολοκλήρωση μελέτης επίδρασης του λόγου υλικών κελύφους προς υλικό πυρήνα στις τελικές ιδιότητες των μικροκαψουλών και διεξαγωγή πειραμάτων με τον λόγο ίσο με 1.5 : 1, 3 : 1, 3.5 : 1.
- Έλεγχος της διαδικασίας διήθησης και ξήρανσης λόγω διαφορετικής εικόνας που παρουσιάζουν τα δείγματα στο οπτικό μικροσκόπιο (αμέσως μετά το τέλος της αντίδρασης πολυμερισμού και την ψύξη του γαλακτώματος) και στο μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής σάρωσης (μετά από

διήθηση υπό κενό και ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος, δείγμα σε μορφή πούδρας)

- Διερεύνηση επίδρασης ποσότητας γαλακτωματοποιητή στην δημιουργία ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης). Διεξαγωγή πειραμάτων με διαφορετική ποσότητα γαλακτωματοποιητή σε σχέση με την καθορισμένη (0.5%wt) και σύγκριση αυτών με τα αποτελέσματα των ολοκληρωμένων πειραμάτων. Τιμές προς διερεύνηση 0.4%wt, 0.6%wt, 0.7%wt.
- Χρήση διαφορετικού υλικού πολυμερικού κελύφους με σκοπό την σύγκριση των τελικών ιδιοτήτων των μικροκαψουλών και την επίδραση του σε αυτές. Υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι η πολυ(μελαμίνη – φορμαλδεΐδη) (PMF), η πολυ(μελαμίνη-ουρία – φορμαλδεΐδη) (PMUF), η πολυ(σουλφόνη – φορμαλδεΐδη) (PSF).

Βιβλιογραφία

- [1] Staff PT. Microcapsules Enable Self-Lubricating Plastics. *Plast Today* n.d. <https://www.plasticstoday.com/materials-research/microcapsules-enable-self-lubricating-plastics> (accessed January 10, 2021).
- [2] Emad Omrani, Pradeep K. Rohtagi PLM. *Tribology and Applications of Self-Lubricating Materials*. Taylor & Francis; n.d.
- [3] Baghdachi J, Perez H, Shah A. Design and development of self-healing polymers and coatings. *ACS Symp Ser* 2010;1050:3–20. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1050.ch001>.
- [4] Liqun Z, Wei Z, Feng L, He Y. Electrodeposition of composite copper/liquid-containing microcapsule coatings. *J Mater Sci* 2004;39:495–9. <https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000011504.62590.f3>.
- [5] Shukla PG. *Microencapsulation of Liquid Active Agents*. 2006. <https://doi.org/10.1002/3527608478.ch5>.
- [6] Calvino C, Weder C. Microcapsule-Containing Self-Reporting Polymers. *Small* 2018;14:1–14. <https://doi.org/10.1002/smll.201802489>.
- [7] Tzavidi S, Zotiadis C, Porfyrus A, Korres DM, Vouyiouka S. Epoxy loaded poly(urea-formaldehyde) microcapsules via in situ polymerization designated for self-healing coatings. *J Appl Polym Sci* 2020;137:1–11. <https://doi.org/10.1002/app.49323>.
- [8] Zotiadis C, Patrikalos I, Loukaidou V, Korres DM, Karantonis A, Vouyiouka S. Self-healing coatings based on poly(urea-formaldehyde) microcapsules: In situ polymerization, capsule properties and application. *Prog Org Coatings* 2021;161:106475. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106475>.
- [9] Khun NW, Zhang H, Sun DW, Yang JL. Tribological behaviors of binary and ternary epoxy composites functionalized with different microcapsules and reinforced by short carbon fibers. *Wear* 2016;350–351:89–98. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.01.007>.
- [10] Aruna ST, Arunima S, Latha S, William Grips VK. Preparation of Oil-Encapsulated Microcapsules and Tribological Property of Ni Composite Coating. *Mater Manuf Process* 2016;31:107–11. <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.973585>.
- [11] Fan C, Zhou X. Influence of operating conditions on the surface morphology

- of microcapsules prepared by in situ polymerization. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2010;363:49–55. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.012>.
- [12] Gao PP, Sun ZB, Mao YJ, Pan M, Ji X, Tang JH, et al. Tribological performances and self-lubricating mechanism of monomer casting nylon-6 composite coatings containing lube base oil-loaded microcapsules. *Prog Org Coatings* 2021;160. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106528>.
- [13] Prasetya B, Purniawan A, Ardhyanta H. Analysis of Formaldehyde Composition Effect on the Morphology of Poly (Urea-Formaldehyde) Microcapsule Containing Linseed Oil. *Mater Res Commun* 2020;1:53. <https://doi.org/10.12962/j2746279x.v1i1.7263>.
- [14] Yang Z, Guo Z, Yuan C. Tribological behavior of polymer composites functionalized with various microcapsule core materials. *Wear* 2019;426–427:853–61. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.107>.
- [15] Li H, Ma Y, Li Z, Cui Y, Wang H. Synthesis of novel multilayer composite microcapsules and their application in self-lubricating polymer composites. *Compos Sci Technol* 2018;164:120–8. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.042>.
- [16] Feng H, Yu F, Zhou Y, Li M, Xiao L, Ao Y. Fabrication of microcapsule-type composites with the capability of underwater self-healing and damage visualization. *RSC Adv* 2020;10:33675–82. <https://doi.org/10.1039/d0ra03197f>.
- [17] Ning K, Loomans B, Yeung C, Li J, Yang F, Leeuwenburgh S. Influence of microcapsule parameters and initiator concentration on the self-healing capacity of resin-based dental composites. *Dent Mater* 2021;37:403–12. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.11.025>.
- [18] Blaiszik BJ, Caruso MM, McIlroy DA, Moore JS, White SR, Sottos NR. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials. *Polymer (Guildf)* 2009;50:990–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.040>.
- [19] Zhang YT, Yu HC, Shen MC, Chern YT, Li CC. Synthesis and application of self-healing microcapsules containing curable glue. *Mater Chem Phys* 2020;240:122161. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122161>.
- [20] Ollier RP, Penoff ME, Alvarez VA. Microencapsulation of epoxy resins: Optimization of synthesis conditions. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2016;511:27–38. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.081>.
- [21] Kosarli M, Bekas DG, Tsirka K, Baltzis D, Vaimakis-Tsogkas D, Orfanidis S, et

- al. Microcapsule-based self-healing materials: Healing efficiency and toughness reduction vs. capsule size. *Compos Part B Eng* 2019;171:78–86. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.030>.
- [22] Bolimowski PA, Kozera R, Boczkowska A. Poly(urea-formaldehyde) microcapsules – synthesis and influence of stirring speed on capsules size. *Polimery/Polymers* 2018;63:339–46. <https://doi.org/10.14314/polimery.2018.5.2>.
- [23] Mirabedini SM, Farnood RR, Esfandeh M, Zareanshahraki F, Rajabi P. Nanocomposite coatings comprising APS-treated linseed oil-embedded polyurea-formaldehyde microcapsules and nanoclay, part 2: Self-healing and corrosion resistance properties. *Prog Org Coatings* 2020;142:105592. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105592>.
- [24] Li H, Cui Y, Li Z, Zhu Y, Wang H. Fabrication of microcapsules containing dual-functional tung oil and properties suitable for self-healing and self-lubricating coatings. *Prog Org Coatings* 2018;115:164–71. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.11.019>.
- [25] Li K, Li H, Cui Y, Li Z, Ji J, Feng Y, et al. Dual-Functional Coatings with Self-Lubricating and Self-Healing Properties by Combining Poly(urea-formaldehyde)/SiO₂ Hybrid Microcapsules Containing Linseed Oil. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:22032–9. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04736>.
- [26] Albert C, Beladjine M, Tsapis N, Fattal E, Agnely F, Huang N. Pickering emulsions: Preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications. *J Control Release* 2019;309:302–32. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.07.003>.
- [27] Torbacke M, Rudolphi ÅK, Kassfeldt E. Tribological Test Methods. *Lubricants* 2014;113–32. <https://doi.org/10.1002/9781118799734.ch6>.
- [28] Yasin Alemdag, Gencaga Purcek MB. Effect of age hardening on the wear behavior of the Al-7Si-4Zn-3Cu alloy 2015:8–13.
- [29] Tong Z, Ma Q, Ni Y, Mei T, Li J, Dong G. Tribological properties of carbon fabric reinforced phenolic-based composites containing CNTs@MoS₂ hybrids. *J Mater Sci* 2019;54:14354–66. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03723-1>.
- [30] Tezel Ö, Beyler Çiğil A, Kahraman MV. Encapsulation of trichloroacetic acid and trifluoroacetic acid for autonomous self healing coatings. *Polym Technol Mater* 2020;59:2040–9. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1784219>.
- [31] Sharma S, Choudhary V. Poly(melamine-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resin: Effect of M/F ratio on the shell wall stability. *Mater Res*

- Express 2017;4. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7c8f>.
- [32] Liu X, Sheng X, Lee JK, Kessler MR. Synthesis and characterization of melamine- urea-formaldehyde microcapsules containing ENB-based self-healing agents. *Macromol Mater Eng* 2009;294:389–95. <https://doi.org/10.1002/mame.200900015>.
- [33] Guo OB, Lau KT, Zheng BF, Rong MZ, Zhang MQ. Imparting ultra-low friction and wear rate to epoxy by the incorporation of microencapsulated lubricant? *Macromol Mater Eng* 2009;294:20–4. <https://doi.org/10.1002/mame.200800257>.
- [34] Li H, Wang Q, Wang H, Cui Y, Zhu Y, Wang B. Fabrication of Thermally Stable Polysulfone Microcapsules Containing [EMIm][NTf₂] Ionic Liquid for Enhancement of In Situ Self-Lubrication Effect of Epoxy. *Macromol Mater Eng* 2016;301:1473–81. <https://doi.org/10.1002/mame.201600293>.
- [35] Li H, Cui Y, Wang H, Zhu Y, Wang B. Preparation and application of polysulfone microcapsules containing tung oil in self-healing and self-lubricating epoxy coating. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2017;518:181–7. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.046>.
- [36] Li H, Li S, Li F, Li Z, Wang H. Fabrication of SiO₂ wrapped polystyrene microcapsules by Pickering polymerization for self-lubricating coatings. *J Colloid Interface Sci* 2018;528:92–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.081>.
- [37] Li H, Chen S, Li Z, Feng Y, Zhang M. Preparation of PU/GO hybrid wall microcapsules and their self-lubricating properties for epoxy composites. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2020;596:124729. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124729>.
- [38] Espallargas N, Vitoux L, Armada S. The wear and lubrication performance of liquid-solid self-lubricated coatings. *Surf Coatings Technol* 2013;235:342–53. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.063>.
- [39] Ngo T-D. *Introduction to Composite Materials*. 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.91285>.
- [40] Altenbach H, Altenbach J, Kissing W. *Mechanics of composite structural elements: Second edition*. 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-8935-0>.
- [41] Wang H. Graphite Solid Lubrication Materials. In: Wang QJ, Chung Y-W, editors. *Encycl. Tribol.*, Boston, MA: Springer US; 2013, p. 1550–5. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_1261.

- [42] Xiao JK, Zhang W, Liu LM, Zhang L, Zhang C. Tribological behavior of copper-molybdenum disulfide composites. *Wear* 2017;384–385:61–71. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.05.006>.
- [43] Jia F, Zhang X, Song S. AFM study on the adsorption of Hg²⁺ on natural molybdenum disulfide in aqueous solutions. *Phys Chem Chem Phys* 2017;19:3837–44. <https://doi.org/10.1039/C6CP07302F>.
- [44] Nanotube & Carbon Fiber Overview - The World of Nanoscience. World Nanosci n.d. <https://worldofnanoscience.weebly.com/nanotube--carbon-fiber-overview.html>.
- [45] Zhang C. Understanding the wear and tribological properties of ceramic matrix composites. Woodhead Publishing Limited; 2014. <https://doi.org/10.1533/9780857098825.2.312>.
- [46] Herrero-Vanrell R, Bravo-Osuna I, Andrés-Guerrero V, Vicario-de-la-Torre M, Molina-Martínez IT. The potential of using biodegradable microspheres in retinal diseases and other intraocular pathologies. *Prog Retin Eye Res* 2014;42:27–43. <https://doi.org/10.1016/j.preteyeres.2014.04.002>.
- [47] Ricardo F, Pradilla D, Luiz R, Solano OAA. A multi-scale approach to microencapsulation by interfacial polymerization. *Polymers (Basel)* 2021;13:1–13. <https://doi.org/10.3390/polym13040644>.
- [48] Λουκαΐδου Β. Ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ϊασης με χρήση πολυμερικών μικροκαψουλών. National Technical University of Athens, 2021.
- [49] Al Shannaq R, Farid MM. Microencapsulation of phase change materials (PCMs) for thermal energy storage systems. vol. 1. Woodhead Publishing Limited; 2015. <https://doi.org/10.1533/9781782420965.2.247>.
- [50] Nguon O, Lagugné-Labarthe F, Brandys FA, Li J, Gillies ER. Microencapsulation by in situ Polymerization of Amino Resins. *Polym Rev* 2018;58:326–75. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1364765>.
- [51] Zhu DY, Rong MZ, Zhang MQ. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. *Prog Polym Sci* 2015;49–50:175–220. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002>.
- [52] Rochmadi, Prasetya A, Hasokowati W. Mechanism of microencapsulation with Urea-Formaldehyde polymer. *Am J Appl Sci* 2010;7:739–45. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2010.739.745>.
- [53] Samaržija-Jovanović S, Jovanović V, Konstantinović S, Marković G,

- Marinović-Cincović M. Thermal behavior of modified urea-formaldehyde resins. *J Therm Anal Calorim* 2011;104:1159–66. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1143-8>.
- [54] Kloeser L, Kües U, Schöpfer C, Hosseinkhani H, Schütze S, Dantz S, et al. Panel Boards and Conventional Adhesives. *Wood Prod Wood Technol Biotechnol Impacts* 2007:37–9.
- [55] Yoshizawa H, Kamio E, Hirabayashi N, Jacobson J, Kitamura Y. Membrane formation mechanism of cross-linked polyurea microcapsules by phase separation method. *J Microencapsul* 2004;21:241–9. <https://doi.org/10.1080/02652040410001673946>.
- [56] Fan C, Tang J, Zhou X. Role of ammonium chloride in preparing poly(urea-formaldehyde) microcapsules using one-step method. *J Appl Polym Sci* 2013;129:2848–56. <https://doi.org/10.1002/app.39008>.
- [57] Wang X, Xu W, Xie Y, Yao H, Xia L. Improving particle characteristic and encapsulated indicators of urea-formaldehyde/epoxy self-healing microcapsule by incorporating resorcinol. *Mater Technol* 2019;34:51–8. <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1522474>.
- [58] Cosco S, Ambrogi V, Musto P, Carfagna C. Urea-formaldehyde microcapsules containing an epoxy resin: Influence of reaction parameters on the encapsulation yield. *Macromol Symp* 2006;234:184–92. <https://doi.org/10.1002/masy.200650224>.
- [59] Interfacial Step-Growth Polymerization. *PolymerDatabaseCom* 2020. <https://doi.org/10.1055/sos-sd-121-00004>.
- [60] Khun NW, Sun DW, Huang MX, Yang JL, Yue CY. Wear resistant epoxy composites with diisocyanate-based self-healing functionality. *Wear* 2014;313:19–28. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.02.011>.
- [61] Landfester K. Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles. *Angew Chemie - Int Ed* 2009;48:4488–507. <https://doi.org/10.1002/anie.200900723>.
- [62] Steiert N, Landfester K. Encapsulation of organic pigment particles via miniemulsion polymerization. *Macromol Mater Eng* 2007;292:1111–25. <https://doi.org/10.1002/mame.200700138>.
- [63] Hwisa NT, Katakam P, Chandu BR, Adiki SK. Solvent Evaporation Techniques as Promising Advancement in Microencapsulation. *Vedic Res Int Biol Med Chem* 2013;1:8. <https://doi.org/10.14259/bmc.v1i1.29>.
- [64] Freitas S, Merkle HP, Gander B. Microencapsulation by solvent

- extraction/evaporation: Reviewing the state of the art of microsphere preparation process technology. *J Control Release* 2005;102:313–32. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.10.015>.
- [65] Wang Y, Li P, Tran TTD, Zhang J, Kong L. Manufacturing techniques and surface engineering of polymer based nanoparticles for targeted drug delivery to cancer. *Nanomaterials* 2016;6:1–18. <https://doi.org/10.3390/nano6020026>.
- [66] Li M, Rouaud O, Poncelet D. Microencapsulation by solvent evaporation: State of the art for process engineering approaches. *Int J Pharm* 2008;363:26–39. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2008.07.018>.
- [67] Masters BR. Confocal Microscopy and Multiphoton Excitation Microscopy: The Genesis of Live Cell Imaging. 2009. <https://doi.org/10.1117/3.660403>.
- [68] The Compound Light Microscope 2019. <https://www.microscopemaster.com/compound-light-microscope.html> (accessed December 22, 2021).
- [69] Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. Scanning Electron Microscope (SEM) Instrumentation. 2018. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9_5.
- [70] David C. Joy, Savile Bradbury B.J.F. Scanning electron microscope | Definition, Images, Uses, Advantages, & Facts | Britannica. *Encycl Br* 2012.
- [71] de Boer GBJ, de Weerd C, Thoenes D, Goossens HWJ. Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering. *Part Part Syst Charact* 1987;4:14–9. <https://doi.org/10.1002/ppsc.19870040104>.
- [72] Viriden A. Particle Sizing by Laser Diffraction. *Limited* 2017:1–145.
- [73] Sympatec.com. Laser Diffraction n.d.
- [74] Fröberg L. Thermal Analysis TGA / DTA 2010.
- [75] Ganzoury MA, Allam NK, Nicolet T, All C. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;50:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.073>.
- [76] Makhdoom A. Low Temperature Processing Route of Silicon Nanoparticle Layers for Solar Cell Application n.d.:45–6.
- [77] Πατρίκαλος Ι-Π. Μελέτη επι τόπου πολυμερισμού ουρίας - φορμαλδεύδης με στόχο την ανάπτυξη συστημάτων αυτοίωσης (Self-healing). National Technical University of Athens, 2020. <https://doi.org/10.33552/ojcam.2020.03.000557>.

- [78] Hu HL, Zhang L, Yu RL, Yuan LY, Yang YH, He XD, et al. Microencapsulation of ethylenediamine and its application in binary self-healing system using dual-microcapsule. *Mater Des* 2020;189:108535. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108535>.
- [79] Podshivalov A V., Bronnikov S, Zuev V V., Jiamrungraksa T, Charuchinda S. Synthesis and characterization of polyurethane-urea microcapsules containing galangal essential oil: statistical analysis of encapsulation. *J Microencapsul* 2013;30:198–203. <https://doi.org/10.3109/02652048.2012.735261>.
- [80] Zeng Q, Dong G, Yang Y, Wu T. Performance Deterioration Analysis of the Used Gear Oil. *Adv Chem Eng Sci* 2016;06:67–75. <https://doi.org/10.4236/aces.2016.62008>.
- [81] Yuan L, Liang G, Xie JQ, Li L, Guo J. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Polymer (Guildf)* 2006;47:5338–49. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.051>.
- [82] Wang X, Zhao T. Effects of parameters of the shell formation process on the performance of microencapsulated phase change materials based on melamine-formaldehyde. *Text Res J* 2017;87:1848–59. <https://doi.org/10.1177/0040517516659382>.
- [83] Fereidoon A, Ghorbanzadeh Ahangari M, Jahanshahi M. Effect of nanoparticles on the morphology and thermal properties of self-healing poly(urea-formaldehyde) microcapsules. *J Polym Res* 2013;20. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0151-3>.
- [84] Wang R, Hu H, Liu W, He X, Guo Q. The Effect of Synthesis Condition on Physical Properties of Epoxy-Containing Microcapsules 2011. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [85] Wang XF, Han R, Han TL, Han NX, Xing F. Determination of elastic properties of urea-formaldehyde microcapsules through nanoindentation based on the contact model and the shell deformation theory. *Mater Chem Phys* 2018;215:346–54. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.041>.
- [86] Garcia-Amezquita LE, Welti-Chanes J, Vergara-Balderas FT, Bermúdez-Aguirre D. Freeze-drying: The Basic Process. *Encycl Food Heal* 2015:104–9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00328-7>.
- [87] Zhao H, Fei X, Liang C, Xian Z, Cao L, Yang T. The evaluation and selection of core materials for microencapsulation: A case study with fragrances. *Flavour Fragr J* 2021;36:652–61. <https://doi.org/10.1002/ffj.3675>.

