



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες
αυτοΐασης μέσω ενσωμάτωσης πολυμερικών
μικροκαψουλών πολυ(ουρίας
φορμαλδεΐδης)**

ΚΥΠΡΙΩΤΗ ΕΥΔΟΚΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2023

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας κ. Σταματίνας Ν. Βουγιούκα κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023. Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η μελέτη ανάπτυξης επικαλύψεων με ιδιότητες αυτοϊασης μέσω ενσωμάτωσης πολυμερικών μικροκαψουλών πολύ(ουρίας φορμαλδεύδης). Η επιτυχής ολοκλήρωση της έρευνας καθώς και η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας σηματοδοτεί το τέλος των φοιτητικών μου χρόνων ως προπτυχιακή φοιτήτρια στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Το γεγονός αυτό είναι από τα σημαντικότερα της ζωής μου, και για αυτό το λόγω θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με βοήθησαν να φτάσω σε αυτή τη στιγμή.

Πρώτα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Σταματίνα Ν. Βουγιούκα, η οποία με εμπιστεύτηκε ως υποψήφια διπλωματικό, και με βοήθησε με τις συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Αντώνη Καραντώνη, για την πολύτιμη βοήθειά του στο κομμάτι της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ αξίζει επίσης στον υποψήφιο διδάκτορα Χρήστο Ζωτιάδη για την άψογη συνεργασία. Η συνεχής καθοδήγηση και στήριξη του ήταν καθοριστική για την επιτυχή ολοκλήρωση της διπλωματικής. Σημαντική ήταν επίσης η συνεισφορά, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, της ομάδας του εργαστηρίου: οι διδάκτορες Δημήτριος Κορρές και Αθανάσιος Πορφύρης, καθώς και οι υποψήφιοι διδάκτορες Χριστίνα Γκουντέλα, Κωνσταντίνα Χρονάκη, Αγγελική Μυταρά, Χρήστος Παναγιωτόπουλος και Βασίλης Νικιτάκος. Για αυτό θα ήθελα να τους απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς και τον αδελφό μου, που ήταν το στήριγμά μου καθ' όλη τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων, όπως και τους στενούς μου φίλους, Αναστασία, Ιωάννα, Παναγιώτα, Σοφία, Χριστίνα και Φένια,

που ήταν στο πλάι μου αυτή την περίοδο και την έκαναν ομορφότερη και λιγότερο αγχωτική.

Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες	i
Περιεχόμενα	iii
Κατάλογος Πινάκων	vi
Κατάλογος Σχημάτων	vii
Κατάλογος Εικόνων	ix
Περίληψη	xii
Abstract	xiii
Κεφάλαιο 1: Αυτοϊαση υλικών.....	14
1.1. Εισαγωγή.....	14
1.2. Τεχνικές αυτοϊασης.....	15
1.2.1. Διάχυση.....	16
1.2.2. Ανάπλαση δεσμών	20
1.2.3. Ενίσχυση παρθένας μήτρας.....	23
1.2.4. Μηχανισμοί πλήρωσης ρωγμών με επουλωτικό παράγοντα	24
Κεφάλαιο 2: Τεχνικές παρασκευής μικροκαψουλών	33
2.1. Επί τόπου πολυμερισμός	34
2.2. Διεπιφανειακός πολυμερισμός	39
2.2.1. Πολυμερισμός μίνι-γαλακτώματος	40
2.3. Τεχνική γαλακτοματωποίησης-εξάτμιση διαλύτη/εκχύλιση διαλύτη	41
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος.....	42
3.1. Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια	42
3.2. Συσκευές.....	44
3.3. Παραγωγή μικροκαψουλών.....	44
3.4. Προετοιμασία επικάλυψης.....	46
3.5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού μικροκαψουλών	46
3.5.1. Οπτικό μικροσκόπιο (optical microscope)	46

3.5.2.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM)	49
3.5.3.	Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης Laser (Laser Diffraction Mastersizer micro)	52
3.5.4.	Απόδοση εγκλεισμού (Encapsulation Efficiency-EE)	55
3.5.5.	Πάχος κελύφους μικροκαψουλών	55
3.5.6.	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FT-IR)	56
3.5.7.	Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)	57
3.6.	Μέθοδοι χαρακτηρισμού επικαλύψεων	59
3.6.1.	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FT-IR)	59
3.6.2.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM)	59
3.6.3.	Οπτική προφίλομετρία	60
3.6.4.	Ρεολογικές ιδιότητες	62
3.6.5.	Στιλπνότητα	63
3.6.6.	Σκληρότητα επικάλυψης	64
3.6.7.	Πάχος επικάλυψης	65
3.6.8.	Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS)	66
Κεφάλαιο 4:	Αποτελέσματα	71
4.1.	Παραγωγή μικροκαψουλών για εφαρμογές αυτοΐασης	71
4.1.1.	Μορφολογία μικροκαψουλών	71
4.1.2.	Μέγεθος μικροκαψουλών	72
4.1.3.	Σταθερότητα αποθήκευσης	76
4.1.4.	Χημική σύσταση μικροκαψουλών	77
4.1.5.	Θερμική ανάλυση	78
4.1.6.	Μελέτη επαναληψιμότητας του επί τόπου πολυμερισμού	80

4.2. Ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτοϊασης.....	85
4.2.1. Υπολογισμός ποσότητας αιθυλενοδιαμίνης.....	86
4.2.2. Προσδιορισμός ρεολογικών χαρακτηριστικών	88
4.2.3. Στιλπνότητα, σκληρότητα και πάχος επικάλυψης.....	89
4.2.4. SEM-προφιλόμετρο επικάλυψης	90
4.2.5. Φασματοσκοπία υπέρυθρου.....	93
4.3. Αποτελέσματα αυτοϊασης	94
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα.....	109
Κεφάλαιο 6: Μελλοντική Έρευνα.....	110
Βιβλιογραφία.....	111

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.1: Πίνακας Χημικά Αντιδραστήρια για την παραγωγή των μικροκαψουλών.....	42
Πίνακας 3.2: Πρώτες Ύλες για την δημιουργία των επικαλύψεων.	43
Πίνακας 3.3: Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία. .	44
Πίνακας 4.1:Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων και απόδοσης εγκλεισμού (EE) των μικροκαψουλών.....	75
Πίνακας 4.2:Θερμική σταθερότητα (ανάλυση TGA) των υλικών αναφοράς PUF, DGEBA και του δείγματος MC.....	79
Πίνακας 4.3:Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων και απόδοσης εγκλεισμού των επαναλαμβανόμενων πειραμάτων παρασκευής μικροκαψουλών.....	83
Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα TGA των επαναλαμβανόμενων πειραμάτων.....	85
Πίνακας 4.5: Πάχος επικάλυψης, στιλπνότητα και σκληρότητα, της επικάλυψης αναφοράς και με 5%, 10% και 15% μικροκάψουλες.	90
Πίνακας 4.6:Αποτελέσματα προφιλόμετρου για την επικάλυψη αναφοράς και τις επικαλύψεις με μικροκάψουλες.....	92
Πίνακας 4.7: Αποτέλεσμα προσαρμογής κάθε δείγματος για κάθε χρόνο εμφάνισης.....	103
Πίνακας 4.8: εικόνες SEM επικαλύψεων στις 0 και στις 456 ώρες μετά τη χαραγή.....	106
Πίνακας 4.9:Αποτελέσματα στιλπνότητας στις 0 και τις 456 ώρες.....	107

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Διάγραμμα κατηγοριών τεχνικών αυτοϊασης.	16
Σχήμα 2: Καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων των μικροκαψουλών από ανάλυση μεγέθους σωματιδίων, εικόνες SEM και οπτικής μικροσκοπίας.	74
Σχήμα 3: α) Απόδοση εγκλεισμού συναρτήσει με το χρόνο αποθήκευσης β) Απόδοση εγκλεισμού συναρτήσει με το χρόνο έκθεσης σε White Spirit.	76
Σχήμα 4: Φάσματα FTIR των υλικών αναφοράς DGEBA, BGE, PUF και δείγματος MC.	78
Σχήμα 5: α) Διάγραμμα TGA και β) καμπύλες 1ης παραγώγου του DGEBA, του PUF και των μικροκαψουλών (MCs).	79
Σχήμα 6: Καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων των επαναλαμβανόμενων πειραμάτων παρασκευής μικροκαψουλών.	83
Σχήμα 7: Φάσματα FTIR των επαναλαμβανόμενων πειραμάτων παρασκευής μικροκαψουλών.	84
Σχήμα 8: Απεικόνιση α) Καμπύλες TGA των πειραμάτων και β) Καμπύλες 1ης παραγώγου των πειραμάτων.	85
Σχήμα 9: Κανονικοποιημένη απορρόφηση ως συνάρτηση του χρόνου σκλήρυνσης.	88
Σχήμα 10: Διάγραμμα ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των δειγμάτων βαφής αναφοράς και των δειγμάτων βαφής με μικροκάψουλες.	89
Σχήμα 11: Φάσματα IR των μικροκαψουλών, της επικάλυψης αναφοράς και της επικάλυψης με 5%, 10% και 15% wt μικροκάψουλες.	94
Σχήμα 12: Διαγράμματα Nyquist του δείγματος με 15 % wt μικροκάψουλες 24, 120, 264 και 456 ώρες μετά τη χαραγή.	95
Σχήμα 13: Διαγράμματα Bode του δείγματος με 15 % wt μικροκάψουλες 24, 120, 264 και 456 ώρες μετά τη χαραγή.	96
Σχήμα 14: Διαγράμματα Nyquist του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες πριν τη χαραγή.	98
Σχήμα 15: Διαγράμματα Nyquist του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες 24 ώρες μετά τη χαραγή.	99

Σχήμα 16: Διαγράμματα Bode του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες 24 ώρες μετά τη χαραγή.	99
Σχήμα 17: Διαγράμματα Nyquist του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες α) 120 ώρες μετά τη χαραγή, και β)264 ώρες μετά τη χαραγή.....	100
Σχήμα 18: Διαγράμματα Bode του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες α) 120 ώρες μετά τη χαραγή, και β)264 ώρες μετά τη χαραγή.	100
Σχήμα 19: Διαγράμματα Nyquist του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες 456 ώρες μετά τη χαραγή.....	101
Σχήμα 20: Διαγράμματα Bode του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες 456 ώρες μετά τη χαραγή.	102
Σχήμα 21: Μέτρο Z συναρτήσει του χρόνου του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες.....	103

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1:Μηχανισμοί που συμμετέχουν στην αυτοϊαση μέσω μοριακής διάχυσης. [6]	17
Εικόνα 1.2: Επούλωση δικτύου μέσω διάχυσης αλυσίδων. [6].....	19
Εικόνα 1.3: Τρία mendomers (πάνω) τα οποία μετά από θέρμανση σχηματίζουν πολυμερές με ιδιότητες αυτοϊασης (κάτω). [8]	21
Εικόνα 1.4: Θερμικά αναστρέψιμος μηχανισμός διασταυρωμένων πολυμερών αυτοϊασης. [6].....	22
Εικόνα 1.5: Επούλωση ρωγμών βασισμένη σε UV πάνω σε κυκλοβουτάνιο που περιέχει τρικινναμικά-tricinnamates. [8]	23
Εικόνα 1.6: Έννοια του μηχανισμού επούλωσης σε σύνθετα υλικά αυτοϊασης με βάση κοίλες ίνες. [6]	27
Εικόνα 1.7: Η ιδέα του συστήματος αυτοϊασης χρησιμοποιώντας κενές ίνες για αποθήκευση επουλωτικού παράγοντα (δεξιά). Σπασμένα αγγεία που περιέχουν τον επουλωτικό παράγοντα (αριστερά). [8]	28
Εικόνα 1.8:Η ιδέα της αυτοϊασης με τριχοειδή δίκτυα: a) ένα δίκτυο από τριχοειδής αγγεία στο εξωτερικό στρώμα του δέρματος όπου υπάρχει ένα κόψιμο b) σχηματική απεικόνισή ενός δείγματος από εποξειδική ρητίνη το οποίο περιέχει ένα δίκτυο από τριχοειδή δίκτυα τα οποία παρακολουθούνται μέσω ενός αισθητήρα εκπομπής ήχου. [16]	29
Εικόνα 1.9:(a) 1D, (b) 2D, (c)3D αγγειακή δομή.[7]	30
Εικόνα 1.10:Τεχνική αυτοϊασης βασισμένη σε μικροκάψουλες με εγκλεισμένο επουλωτικό παράγοντα και στερεό καταλύτη.[8]	32
Εικόνα 2.1:Απεικόνιση δημιουργίας μικροκαψουλών με τη μέθοδο του επί τόπου πολυμερισμού.[17].....	35
Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης σχηματισμού κελύφους μελαμίνης φορμαλδεΰδης (MF). Δημιουργία α) MF πριν την συμπύκνωση και β) PMF.[17]	36
Εικόνα 2.3: Αντίδραση προσθήκης ουρίας-φορμαλδεΰδης.[16],[25]	38
Εικόνα 2.4:Αντίδραση συμπύκνωσης προς σχηματισμό PUF.[16],[25]	38
Εικόνα 2.5:Απεικόνιση διεπιφανειακού και επί τόπου πολυμερισμού.[16]	40
Εικόνα 3.1:Διάταξη πειραματικής διαδικασίας.	45
Εικόνα 3.2: Μικροκάψουλες σε μορφή πούδρας.	45

Εικόνα 3.3:Απεικόνιση της οπτικής διαδρομής του μικροσκοπίου. [29]	47
Εικόνα 3.4: Η διαμόρφωση του σύγχρονου συστήματος απεικόνισης με ψηφιακό μικροσκόπιο. (29)	48
Εικόνα 3.5: Όργανο Examet Union 82160 με κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P).	49
Εικόνα 3.6: Μικροσκόπιο SEM. [31]	51
Εικόνα 3.7: Διάταξη SEM TM3030PLUS.	52
Εικόνα 3.8:Γράφημα από ανάλυση μεγέθους με σκέδαση laser. [16].....	53
Εικόνα 3.9: Πίνακας με τα αποτελέσματα της μέτρησης Mastersizer.....	53
Εικόνα 3.10: Όργανο Laser Malven Mastersizer Micro 2000.....	54
Εικόνα 3.11:Φασματομέτρο FTIR. [16]	56
Εικόνα 3.12: Όργανο Platinum-ATR ALFA II Bruker.	57
Εικόνα 3.13:Τυπικό θερμογράφημα TG και DTG.[16].....	58
Εικόνα 3.14:Όργανο TGA/DSC 1 STARe System της Mettler Toledo.....	59
Εικόνα 3.15: Σχηματικό διάγραμμα του οπτικού προφιδόμετρου.[33]	61
Εικόνα 3.16: Η τραχύτητα κατανέμει το κατοπτρικό φως γύρω από κατοπτρική	64
Εικόνα 3.17:Σχηματική απεικόνιση του μετρητή σκληρότητας εκκρεμούς.[37]..	65
Εικόνα 3.18: Διαγράμματα Bode. Αριστερά: μέτρο εμπέδησης σε συνάρτηση με την συχνότητα. Δεξιά: φάση σε συνάρτηση με την συχνότητα.[16]	67
Εικόνα 3.19: Διάγραμμα Nyquist.[16].....	67
Εικόνα 3.20: Παράδειγμα ισοδύναμου κυκλώματος άθικτης επικάλυψης.[40] ...	68
Εικόνα 3.21: Παράδειγμα ισοδύναμου κυκλώματος χαραγμένης επικάλυψης.[40]	69
Εικόνα 4.1: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου μικροκαψουλών α) x5 και β) x10.....	72
Εικόνα 4.2: Εικόνα SEM μικροκαψουλών α) x30 και β) x700.	72
Εικόνα 4.3: α) Μικροκάψουλες πριν το θρυμματισμό τους και β) μικροκάψουλες μετά των θρυμματισμό τους.	75
Εικόνα 4.4:Εικόνα SEM x750 του δείγματος MC μετά από 60 ημέρες αποθήκευσης σε συνθήκες δωματίου.	77
Εικόνα 4.5: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου x 10 του δείγματος α) MC β) MC_1 γ) MC_2 και δ) MC_3.....	81

Εικόνα 4.6:Εικόνα SEM του δείγματος α) x200 MC β) x200 MC_1 γ)x500 MC_2 και δ)x500 MC_3.....	82
Εικόνα 4.7:Τα δύο στάδια της αντίδρασης σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης DGEBA με την πρωτοταγή αμίνη αιθυλενοδιαμίνη. (16)	87
Εικόνα 4.8: Πλακίδια βαμμένα με βαφή α) αναφοράς, και β) 5% , γ)10% και δ)15% κ.β. μικροκάψουλες.....	90
Εικόνα 4.9:Τρισδιάστατη εικόνα της επιφάνειας της επικάλυψης α) χωρίς μικροκάψουλες, και με β) 5%, γ) 10% και δ) 15% μικροκάψουλες.	92
Εικόνα 4.10: Εικόνες SEM της α) επικάλυψης αναφοράς, και των επικαλύψεων με β)5%, γ)10% και δ) 15% μικροκάψουλες.....	93
Εικόνα 4.11: Αποτυχημένη επικάλυψη με 15% wt. μικροκάψουλες 456h μετά τη χαραγή.....	96
Εικόνα 4.12: Ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για την προσαρμογή των δεδομένων EIS.....	97
Εικόνα 4.13: Εικόνα ρωγμής δοκιμίου με 5 % wt μικροκάψουλες πριν την επούλωση.....	105

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη και ο έλεγχος της επίδοσης πολυμερικών επικαλύψεων με ιδιότητες αυτοϊασης, στις οποίες έχουν ενσωματωθεί μικροκάψουλες πολυ(ουρίας φορμαλδεΰδης) (PUF) με εγκλεισμένο επουλωτικό παράγοντα εποξειδική ρητίνη (DGEBA). Η μέθοδος αυτή είναι από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές αυτοϊασης. Πιο συγκεκριμένα, σε περίπτωση σχηματισμού ρωγμής στην επίστρωση, οι μικροκάψουλες θραύονται, απελευθερώνοντας τον επουλωτικό παράγοντα, ο οποίος στη συνέχεια έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη, ξεκινώντας έτσι τη διεργασία της σκλήρυνσης. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η παρασκευή του συγκεκριμένου συστήματος εγκλεισμού έγινε μέσω επί τόπου πολυμερισμού σε συνθήκες οι οποίες είχαν προσδιοριστεί στα πλαίσια προηγούμενης ερευνητικής εργασίας. Εξετάστηκε η επαναληψιμότητα της διεργασίας του επί τόπου πολυμερισμού μέσω του χαρακτηρισμού των συντεθειμένων πολυμερικών μικροκαψουλών, για τον οποίο χρησιμοποιήθηκαν: η οπτική μικροσκοπία, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, η ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση λέιζερ, η απόδοση εγκλεισμού, η θερμοσταθμική ανάλυση, το πάχος του κελύφους των μικροκαψουλών και η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier. Στη συνέχεια, προχωρήσαμε στην ενσωμάτωση των μικροκαψουλών σε εμπορική βαφή αλκυδικής βάσης, σε αναλογίες 5 %, 10 % και 15 % wt. Για την εύρεση της επικάλυψης με ιδιότητες αυτοϊασης, συγκρίνονται οι παραπάνω βαφές με τη βαφή αναφοράς (χωρίς μικροκάψουλες). Οι επικαλύψεις αξιολογήθηκαν ως προς τη σκληρότητα, τη στιλπνότητα, τα ρεολογικά τους χαρακτηριστικά, τη χημική τους σύσταση και τη μορφολογία τους με κατάλληλες τεχνικές. Τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης, του SEM και της οπτικής προφίλομετρίας, έδειξαν πως, η επικάλυψη με 5 % wt μικροκάψουλες εμφάνισε τις καλύτερες ιδιότητες αυτοϊασης, σε σχέση με τις επικαλύψεις που περιείχαν 10 και 15% wt μικροκάψουλες .

Abstract

The goal of this thesis is to develop and test the performance of self-healing coatings, with poly(urea formaldehyde) (PUF) microcapsules with an encapsulated epoxy resin (DGEBA) as healing agent. This method is one of the most widely used self-healing techniques for coatings. More specifically, in case of crack formation in the coating, the microcapsules break, releasing the healing agent, which then comes into contact with its catalyst, thus initiating the curing/crosslinking process. In this thesis, in situ polymerization was used for the preparation of polymeric microcapsules under conditions that were defined in a previous research activity. The process reproducibility was evaluated through the characterization of polymeric microparticles via optical microscopy, scanning electron microscopy, laser scattering particle size analysis, inclusion efficiency, microcapsule shell thickness and Fourier transform infrared spectroscopy were used. Then, we proceeded to incorporation of the microcapsules into a commercial alkyd-based paint at ratios of 5 %, 10 % and 15 % wt. In order to define the coating with self-healing properties, the microcapsule-containing coatings were compared to reference one, i.e. coating without microcapsules. The coatings hardness, gloss, rheological properties, chemical composition and morphology were evaluated using appropriate techniques. The results of electrochemical impedance spectroscopy showed that, the coating containing 5 % wt microcapsules exhibited the best self-healing properties, compared to the coatings containing 10 and 15 % wt microcapsules.

Κεφάλαιο 1: Αυτοϊαση υλικών

1.1. Εισαγωγή

Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί το μέταλλο στην καθημερινότητα του περίπου 6.5 χιλιάδες χρόνια, από την Νεολιθική εποχή (4500-3300 π.Χ.). Στην εποχή μας το μέταλλο εξακολουθεί να αποτελεί ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά της βιομηχανίας. Τα μέταλλα, όμως, ειδικά αυτά που χρησιμοποιούνται σε δομικές εφαρμογές και για βιομηχανικά εξαρτήματα, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στη διάβρωση, τη φθορά και τη μηχανική αστοχία, με επακόλουθες οικονομικές απώλειες. Αξίζει να σημειωθεί πως το παγκόσμιο ετήσιο κόστος των απωλειών σε διάβρωσης εκτιμάται σε 2,5 τρισεκατομμύρια δολάρια, που αντιστοιχεί στο 3,4 % του παγκόσμιου ακαθάριστου εγχώριου προϊόντος (ΑΕΠ). [1]

Για να αποφευχθεί η συνεχής συντήρησή τους και η συνεχής σπατάλη πρώτων υλών και ανθρώπινου δυναμικού άρχισε η προσπάθεια για να βρεθεί τρόπος άμεσης προστασίας της επιφάνειάς τους. Οι βαφές και η επιστρώσεις αποτελούν απλές και αποτελεσματικές μεθόδους προστασίας των μεταλλικών επιφανειών. Σήμερα, ένα από τα πιο συνηθισμένα αντιδιαβρωτικά μέτρα για την προστασία των μετάλλων είναι η χρήση επικαλύψεων, οι οποίες παρέχουν ένα φράγμα μεταξύ του μετάλλου και του περιβάλλοντός του. Στις αρχικές επικαλύψεις που χρησιμοποιήθηκαν προστέθηκαν αναστολείς, για τον περιορισμό της διάβρωσης, με πιο γνωστούς τα χρωμικά άλατα, τα οποία όμως αποσυρθήκαν λόγω της τοξικότητάς τους. Οι προστατευτικές επιστρώσεις αποτελούνται συνήθως από χρώμα ή και πολυμερή, τα οποία όμως λόγω περιβαλλοντικών καταπονήσεων, όπως θερμική αποικοδόμηση και ακτινοβολία, αλλά και μηχανικών καταπονήσεων, όπως χαραγές-ρωγμές, καταστρέφονται. Προέκυψε λοιπόν η ανάγκη για την προστασία τους με διαφορετικό τρόπο, με σκοπό την αύξηση του χρόνου ζωής τους και την εξοικονόμηση πρώτων υλών, πόρων και ενέργειας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα στην ανάπτυξη της ιδέας της αυτοϊασης ως εναλλακτική μέθοδο προστασίας. [1-3]

Τα τελευταία χρόνια τα υλικά που έχουν σχεδιαστεί με προδιαγραφές αυτοϊασης έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των επιστημόνων. Τα υλικά αυτά, τα οποία μπορεί να είναι πολυμερικά, κεραμικά, μεταλλικά και σύνθετά τους, έχουν αυξημένο χρόνο ζωής, μιας και μπορούν να επιδιορθώσουν τυχόν βλάβη που έχουν υποστεί τους χωρίς εξωτερική παρέμβαση. Το 1980 προτάθηκε η έννοια των πολυμερικών υλικών αυτοϊασης ως μέσο επούλωσης αόρατων μικρορωγμών για την παράταση της διάρκειας ζωής και της ασφάλειας των πολυμερικών εξαρτημάτων. Η αυτοϊαση μπορεί να πραγματοποιηθεί με χημική αναδιάταξη της αλυσίδας, χρήση μικροκαψουλών ή τριχοειδή δίκτυα τα οποία περιέχουν τη επουλωτική ουσία και τους ανάλογους καταλύτες, και χρήση εγκλεισμένου θερμοπλαστικού.[4–6]

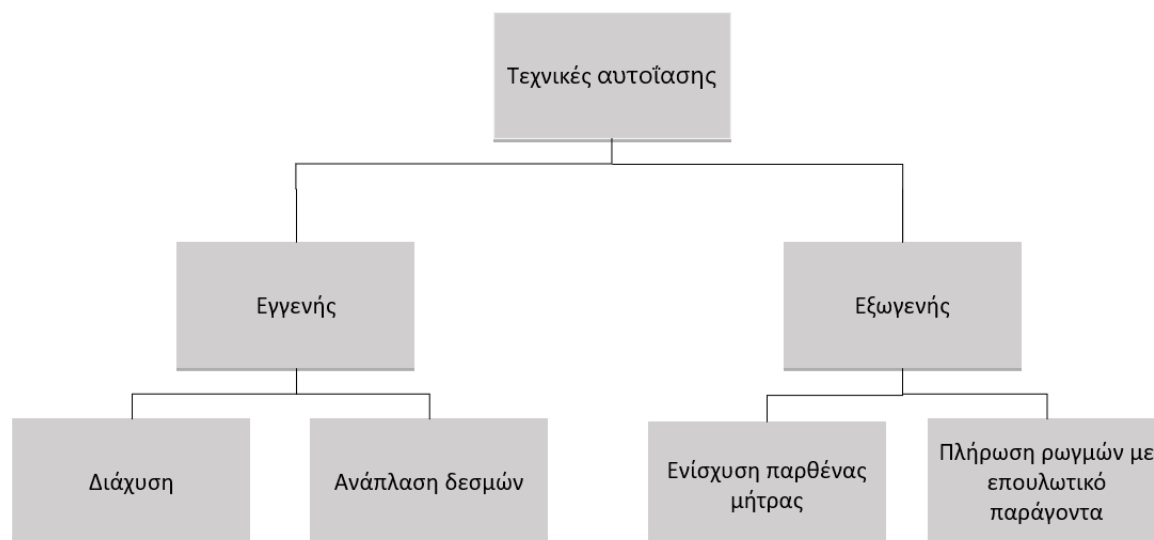
Η επιτυχής ανάπτυξη των πολυμερικών υλικών αυτοϊασης, θα προσφέρει ευκαιρίες για διεύρυνση των εφαρμογών αυτών των υλικών στην κατασκευή δομικών και άλλων κρίσιμων εξαρτημάτων. Αυτό αναμένεται να καταστήσει τα υλικά ασφαλέστερα, πιο αξιόπιστα και ανθεκτικά, μειώνοντας παράλληλα το κόστος και τις απαιτήσεις συντήρησης. [6]

1.2. Τεχνικές αυτοϊασης

Η ιδιότητα της αυτοϊασης των υλικών χωρίζεται σε εγγενή και εξωγενή, ανάλογα με το αν στην επικάλυψη ενσωματώνεται κάποιος εξωτερικός θεραπευτικός παράγοντας. Στην εξωγενή αυτοϊαση, ο επουλωτικός παράγοντας μπορεί να προστεθεί απευθείας στην επίστρωση ή και να ενσωματωθεί σε αυτή με τη χρήση μικροκαψουλών, οι οποίες περιέχουν στον πυρήνα τους τους επουλωτικούς παράγοντες και αναστολείς διάβρωσης. Στην εγγενή αυτοϊαση, η πολυμερική μήτρα έχει συγκεκριμένη μοριακή δομή. Σε περίπτωση αστοχίας, είναι δυνατή η επαναφορά στην αρχική λειτουργία με τη βοήθεια εξωτερικού ερεθίσματος (θερμότητα, φως, εξωτερικό ερέθισμα), χωρίς δηλαδή, να χρειαστεί η χρήση εξωτερικού επουλωτικού παράγοντα.[7]

Οι τεχνικές αυτοϊασης χωρίζονται, σύμφωνα με την βιβλιογραφία [8], σε τέσσερις κατηγορίες, τη διάχυση, την ανάπλαση δεσμών (που ανήκουν στις

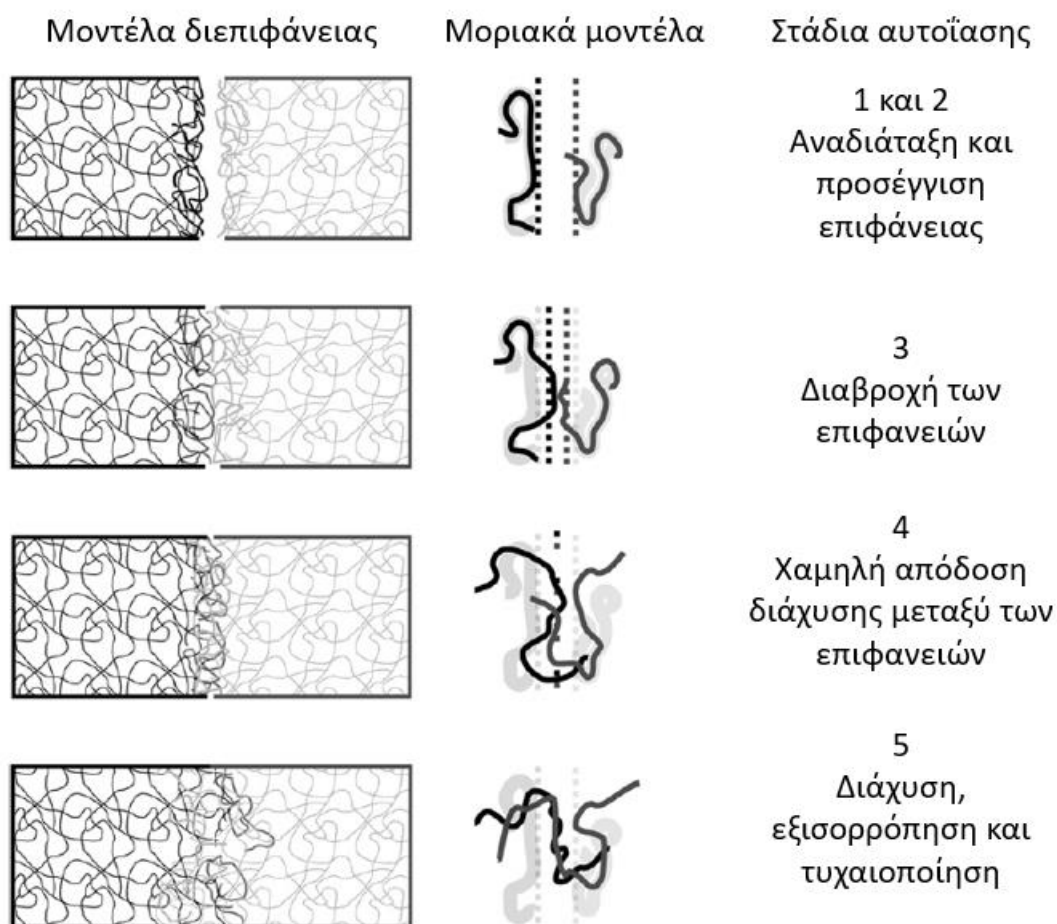
εγγενείς μεθόδους αυτοΐασης), την ενίσχυση παρθένας μήτρας και τους μηχανισμούς πλήρωσης ρωγμών με επουλωτικό παράγοντα (που ανήκουν στις εξωγενείς μεθόδους αυτοΐασης). Αυτές οι τεχνικές θα αναλυθούν παρακάτω.



Σχήμα 1: Διάγραμμα κατηγοριών τεχνικών αυτοΐασης.

1.2.1. Διάχυση

Η μοριακή διάχυση μίας αλυσίδας με κινητικότητα με σκοπό τη δημιουργία ενός χημικού ή φυσικού δεσμού, είναι μία εγγενής μέθοδος αυτοΐασης. Η τεχνική αυτή απαιτεί τη μεταφορά της αλυσίδας από τη μια επιφάνεια βλάβης σε μία άλλη, σε αντίθεση με τους μηχανισμούς πλήρωσης ρωγμών με επουλωτικό παράγοντα, που θα αναπτυχθούν στη συνέχεια, οι οποίοι δεν απαιτούν την μετακίνηση κάποιας ουσίας (Εικόνα 1.1). Η διαφορά αυτή στις δύο μεθόδους ξεσκεπάζει διάφορα προβλήματα, όπως η αναγκαιότητα επούλωσης της ρωγμής αλλά και την εφαρμογή κάποιου εξωτερικού ερεθίσματος ώστε να μετακινηθούν οι αλυσίδες. Υποκατηγορίες αυτής της μεθόδου είναι η επούλωση με μείγμα θερμοπλαστικού και θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς, επούλωση μέσω διάχυσης αλυσίδων τύπου «Dangling chain», και ιξωδοελαστική επούλωση. [8]



Εικόνα 1.1: Μηχανισμοί που συμμετέχουν στην αυτοϊαση μέσω μοριακής διάχυσης. [6]

1.2.1.1. Επούλωση με μίγμα θερμοπλαστικού και θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς

Τη δεκαετία του 1980 η επούλωση ρωγμών θερμοπλαστικών πολυμερών μέσω μοριακής διάχυσης είχε υποστεί εκτεταμένη έρευνα. Τα πολυμερή αυτά μπορεί να είναι άμορφα, ημικρυσταλλικά, συσταδικά συμπολυμερή και σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες. Όταν δύο κομμάτια του ίδιου πολυμερούς έρχονται σε επαφή, σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η διεπιφάνεια σταδιακά εξαφανίζεται και η μηχανική αντοχή στη διεπιφάνεια πολυμερούς-πολυμερούς αυξάνεται καθώς η ρωγμή επουλώνεται, λόγω της μοριακής διάχυσης. [6]

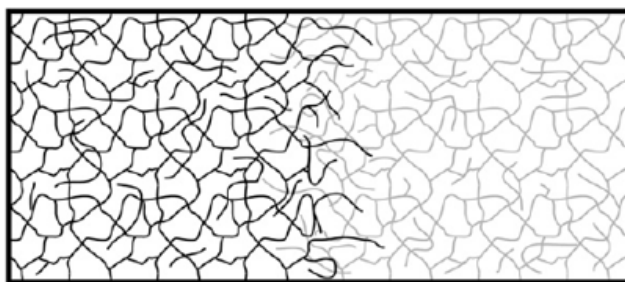
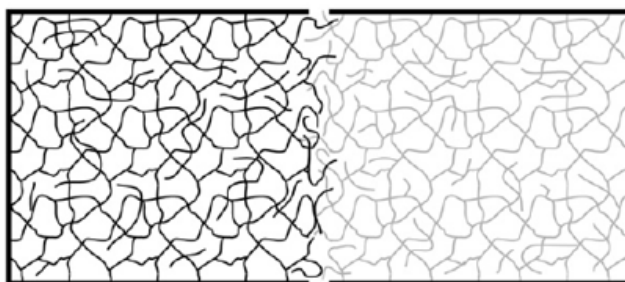
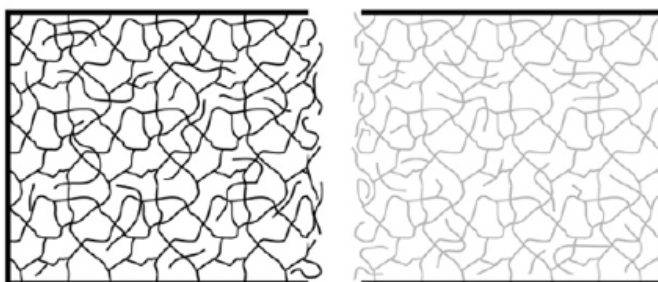
Το 2007 οι Hayes και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν έναν μηχανισμό αυτοϊασης βασισμένο στην ανάμειξη ενός θερμοπλαστικού και ενός θερμοσκληρυνόμενου

πολυμερούς. Αρχικά, ανάμειξαν μία θερμοσκληρυνόμενη εποξειδική ρητίνη με το θερμοπλαστικό πολυμερές (polybisphenol-A-co epichlorohydrin). Το θερμοπλαστικό πολυμερές διαλύθηκε μέσα στην ρητίνη και κατασκευάστηκε ένα σύνθετο υλικό. Η αντοχή του νέου υλικού εξετάστηκε σε εφελκυσμό και κρούση, και παρατηρήθηκε ότι η τάση διαχωρισμού των στρώσεων μειώνεται, ενώ η αντοχή σε κρούση και θραύση αυξάνεται μετά από θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες από 100 °C μέχρι 140 °C, όπου το θερμοπλαστικό πολυμερές λιώνει και μέσω της διάχυσης πληρώνεται η ρωγμή. [8],[9]

1.2.1.2. Επούλωση μέσω διάχυσης αλυσίδων

Η επούλωση μέσω διάχυσης αλυσίδων είναι μια μέθοδος αυτοΐασης, κατά την οποία οι αλυσίδες πολυμερούς κατά μήκος μίας βλάβης, αλληλοεπιδρούν μέσω διάχυσης με χημικό (αντίδραση) ή φυσικό τρόπο (μηχανικές αλληλεπιδράσεις) με σκοπό την επούλωση της (Εικόνα 1.2). Πολυμερές με τέτοιες ιδιότητες κατασκευαστικέ με την εξάλειψη του sol από ασθενές sol-gel πολυουρεθάνης κοντά στο κρίσιμο σημείο, με αποτέλεσμα το gel πολυουρεθάνης να έχει υψηλή πυκνότητα διασταύρωσης, να διατηρεί τη μηχανική του ακεραιότητα και να έχει επαρκή αριθμός των αλυσίδων με σκοπό επούλωση των βλαβών. Το πολυμερές αυτό στη συνέχεια κόπηκε σε κομμάτια, και δύο από της καταστραμμένες επιφάνειες ήρθαν σε επαφή, κάτι που επέτρεψε την μεταξύ τους αλληλεπίδραση (διάχυση μεταξύ των αλυσίδων), και οδήγησε στην επούλωση του υλικού. Η επούλωση αυτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον αριθμό και το μήκος των αλυσίδων. Τέλος, παρατηρήθηκε πως δέκα λεπτά μετά την επούλωση, το υλικό ανάκτησε περίπου το 80 % της αρχικής αντοχής του παρθένου στη περιοχή της βλάβης.[8]

Μοριακό μοντέλο



Στάδια αυτοϊασης

Αποκοπή πολυμερικού δικτιού, που οδηγεί στην αύξηση αλυσίδων «Dangling chains» στη διεπιφάνεια

Πολυμερική διεπιφάνεια που αναγκάζεται να ενωθεί, διάχυση μεταξύ των αλυσίδων «Dangling chains»

Η διάχυση μεταξύ των αλυσίδων «Dangling chains» συνεχίζεται, συγκολλώντας τη διεπιφάνεια

Εικόνα 1.2: Επούλωση δικτύου μέσω διάχυσης αλυσίδων.[6]

1.2.1.3. Ιξωδοελαστική επούλωση

Το 2007 ο Kalistar και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν έναν νέο μηχανισμό αυτοϊασης που εκμεταλλεύεται την εγγενή ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, υπέβαλαν σε δοκιμή κρούσης με υψηλή ενέργεια ή από πριόνι λεπτά φιλμ από εμπορικά διαθέσιμο, είτε ουδέτερο είτε μερικώς ιονισμένο, πολυ(αιθυλένο-συν-μεθακρυλικό οξύ) (poly(ethylene-co-methacrylic acid)-EMMA). Το σημείο της βλάβης επουλώθηκε αυτόματα, αφού κατά την κρούση ή το πριόνισμα εκλύεται ενέργεια και έτσι έλιωσε η κατεστραμμένη περιοχή, κάτι που είχε σαν αποτέλεσμα την ελαστική απόκριση του EMMA. Τέλος, η ιξώδης συμπεριφορά του πολυμερικού τμήματος επέτρεψε την διάχυση των πολυμερικών αλυσίδων στο σημείο τις ζημίας και οδήγησε στην επούλωση της. Ο μηχανισμός αυτός λειτουργεί για περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών (-30

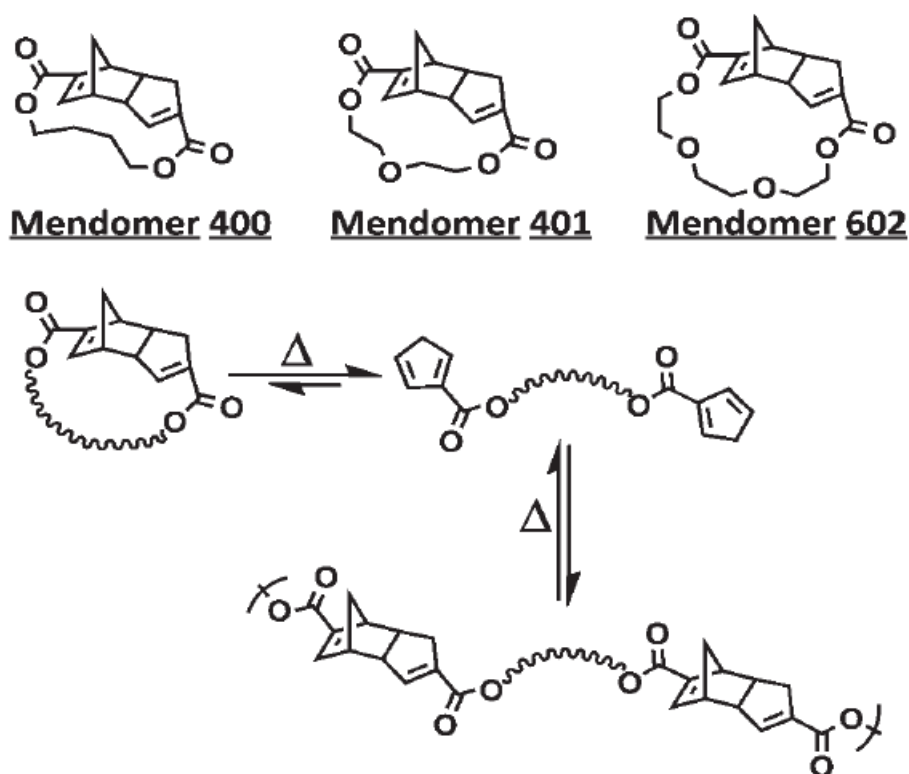
°C – 60 °C), μιας και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η πρόκληση της ζημίας δεν εκλύει αρκετή ενέργεια ώστε το πολυμερές να λιώσει, και σε υψηλότερες εκλύεται περίσσεια ενέργεια, με αποτέλεσμα να μην λιώσει μόνο το πολυμερές στην καταστραμμένη περιοχή. [8],[10],[11]

1.2.2. Ανάπλαση δεσμών

Στις μεθόδους αυτοϊασης με ανάπλαση δεσμών χρησιμοποιούνται πολυμερή που έχουν την δυνατότητα να αναστρέψουν τον πολυμερισμό τους. Τα πολυμερή αυτά ονομάζονται «mendomers» ή «dynamers» και περιέχουν συγκεκριμένους δεσμούς οι οποίοι μπορούν να αναπλασθούν ξανά, μετά από κάποιο εξωτερικό ερέθισμα, όπως φως, θερμότητα και όξινες ή βασικές συνθήκες (Εικόνα 1.3). Αυτή η ιδιότητα είναι ιδιαίτερα σημαντική στα υλικά αυτοϊασης, αφού τα «mendomers» πολυμερή έχουν τη δυνατότητα να επουλώνονται πολλές φορές συνεχόμενα, και με τέτοιο τρόπο ώστε να επανέλθουν πλήρως στην αρχική τους κατάσταση, ακόμη και σε μοριακό επίπεδο. Αν και βιβλιογραφικά υπάρχουν αναφορές για έναν μεγάλο αριθμό «mendomers» πολυμερών, παρακάτω θα γίνει αναφορά μόνο στα αναστρέψιμα πολυμερή που μπορούν να επουλώσουν στερεά πολυμερή (bulk damage). [8]

Μια ακόμη σημαντική ιδιότητα σχετικά με την αυτοϊαση αυτών των πολυμερών, είναι πως οι αναστρέψιμοι δεσμοί τους μπορούν να σχεδιαστούν έτσι ώστε να συμπεριφέρονται ως «αδύναμοι σύνδεσμοι», να σπάνε δηλαδή μετά από κάποια επιβολή τάσης, παραμένοντας άθικτοι. Αν υπάρξει μεγάλη βλάβη στο πολυμερές, και σε μοριακό επίπεδο γίνεται αποκλειστικά η διάσπαση των «αδύναμων δεσμών», η μοριακή δομή τους μπορεί να επανέλθει πλήρως με την επιβολή εξωτερικών ερεθισμάτων. Ένα τέτοιο σενάριο είναι όμως απίθανο (χωρίς όμως να υπάρχουν βιβλιογραφίες που το επιβεβαιώνουν), μιας και η καταστροφή σε ένα πολυμερές δεν γίνεται μόνο κατά μήκος των «αδύναμων συνδέσμων». Έτσι, τα περισσότερα πολυμερή αυτής της κατηγορίας επουλώνονται μόνο μετά το πέρας ενός κύκλου αποπολυμερισμού/πολυμερισμού, κάτι που επιτρέπει σε άθικτους «αδύναμους συνδέσμους» στη περιοχή της βλάβης να σπάσουν και να έρθουν σε επαφή με «αδύναμους συνδέσμους» άλλων κατεστραμμένων περιοχών. Το στάδιο του αποπολυμερισμού μπορεί επίσης να προσδώσει

μοριακή κινητικότητα στους «αδύναμους συνδέσμους» κάτι που επισπεύδει την συνάντησή τους και οδηγεί στην ανάπλασή τους.[8]

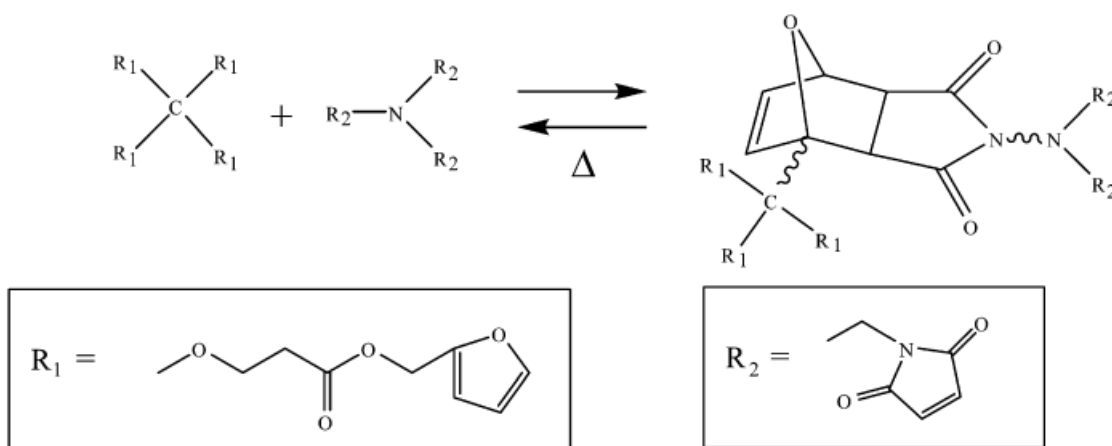


Εικόνα 1.3: Τρία mendomers (πάνω) τα οποία μετά από θέρμανση σχηματίζουν πολυμέρες με ιδιότητες αυτοϊασης (κάτω).[8]

1.2.2.1. Θερμικά αναστρέψιμη αυτοϊαση

Η θερμικά αναστρέψιμη αυτοϊαση χρησιμοποιεί διασυνδεδεμένα πολυμερή, τα οποία έχουν την δυνατότητα να επουλώνουν τις εσωτερικές ρωγμές μέσω θερμοαναστρέψιμους ομοιοπολικούς δεσμούς (Εικόνα 1.4). Οι μηχανικές τους ιδιότητες είναι όμοιες με των εποξειδικών ρητινών και άλλων θερμοσκληρυνόμενων ρητινών, που συνήθως που χρησιμοποιούνται σε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες, καθιστώντας τα λοιπόν, συμβατά για την κατασκευή σύνθετων πολυμερών, ενισχυμένων με ίνες για δομικά εφαρμογές. Αν και η θερμότητα είναι απαραίτητη για την έναρξη της επούλωσης, το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι πως η ενσωμάτωση «δοχείων», που περιέχουν θεραπευτικό παράγοντα ή καταλυτή, στη πολυμερική μήτρα δεν είναι πλέον απαραίτητη.[6]

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη αντίδραση στην αυτοϊαση, η οποία είναι θερμικά αντιστρεπτή, είναι η αντίδραση Diels–Alder (DA) (μεταξύ διενίου και διενόφιλου). Οι λόγοι που κάνουν την αντίδραση αυτή τόσο σημαντική, πέραν του ότι δεν υπάρχει ανάγκη για πρόσθετα συστατικά όπως καταλύτη, μονομερές ή ειδική επεξεργασία της διεπιφάνειας θραύσης, είναι τρεις. Πρώτον, όταν γίνει η σωστή επιλογή ζεύγους διενίου και ενός υποκατεστημένου αλκενίου, που συνήθως ονομάζεται το διενόφιλο, (π.χ. φουρανίου και παράγωγα μηλεϊμιδίου), η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου, χωρίς δηλαδή τη συμβολή κάποιου εξωτερικού αντιδραστήριου ή διαλυτή, με αποτέλεσμα η παραγωγή των στερεών πολυμερών να γίνεται ευκολότερα. Δεύτερον, η ελεγχόμενη αντίδραση φουρανίου και πολυμερούς από μηλεϊμιδίου πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 90 °C-120 °C, σχετικά χαμηλές όπου η αποικοδόμηση του πολυμερούς δεν αποτελεί πρόβλημα. Τέλος, το προϊόν προσθήκης DA λειτουργεί ως «αδύναμος δεσμός» κατά την πρόκληση της βλάβης, με αποτέλεσμα οι δεσμοί του διενίου και διενόφιλου να κόβονται τυχαία. Εάν αυτοί οι κομμένοι δεσμοί «ξανασιμίσουν» σε μία αντίδραση DA στερεάς κατάστασης, η βλάβη θα μπορούσε να διορθωθεί και σε μοριακό επίπεδο. [6],[8]

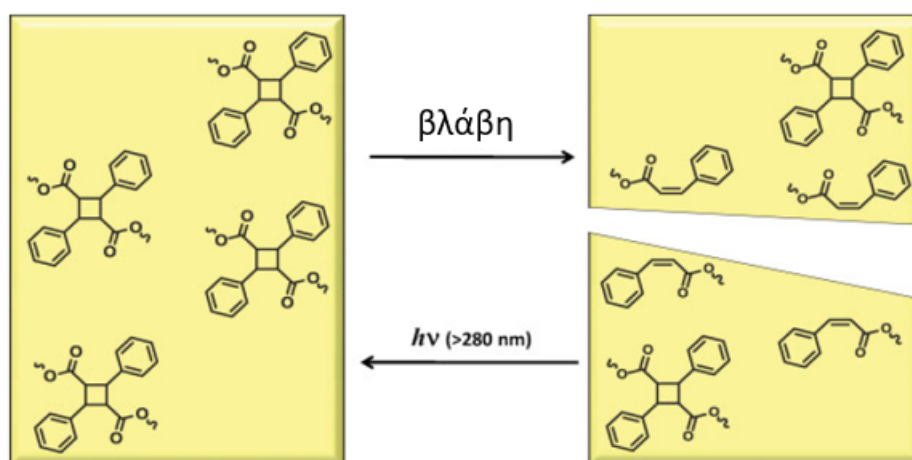


Εικόνα 1.4: Θερμικά αναστρέψιμος μηχανισμός διασταυρωμένων πολυμερών αυτοϊασης.
[6]

1.2.2.2. Αυτοϊαση με υπεριώδη ακτινοβολία (UV)

Ο Cho και οι συνεργάτες του ταχτοποίησαν ένα χημικό τύπο, την κυκλοπροσθήκη των ομάδων κινναμουλίου, που μπορεί να χρησιμοποιήσει την υπεριώδη ακτινοβολία, έναντι της θερμότητας, ως εξωτερικό ερέθισμα για την

εκκίνηση της διεργασίας της αυτοϊασης. Αρχικά, με την σύνθεση και έπειτα τη φωτοακτινοβολία τρικινναμικών αλάτων (tricinamates) σχηματιστικέ κυκλοβουτάνιο που περιέχει διασταυρωμένα πολυμερικά φιλμς. Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε πως όταν υπάρξει βλάβη στη περιοχή των φιλμ, με την χρήση UV ακτινοβολίας, οι ομάδες κυκλοβουτυλίου σε εκείνη την περιοχή αναδιαμορφώνονται και σχηματίζουν λειτουργικές ομάδες κανναμοϋλίου (cinnamoyl) (Εικόνα 1.5). Μετά από 10 λεπτά εκ νέου UV ακτινοβολίας, οι ομάδες κινναμοϋλίου μπόρεσαν να ανακτήσουν το 25 % της αντοχής σε κάμψη του παρθένου υλικού. Αυτή η σχετικά χαμηλή ποιότητα αυτοϊασης μπορεί να περιορίσει την χρήση των κινναμικών πολυμερών σε φιλμ ή επιστρώσεις, για τις οποίες η μηχανική ακεραιότητα δεν είναι αναγκαία. Τέλος, ορισμένες από τις πιο ελκυστικές πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας (π.χ. ηλιακό φως) δεν έχουν τη δυνατότητα να διεισδύσουν σε μεγάλο βάθος στο υλικό. Ως αποτέλεσμα, δεν μπορούν επιδιορθώσουν βλάβες που βρίσκονται βαθύτερα μέσα στο υλικό. [8]



Εικόνα 1.5: Επούλωση ρωγμών βασισμένη σε UV πάνω σε κυκλοβουτάνιο που περιέχει τρικινναμικά-tricinamates. [8]

1.2.3. Ενίσχυση παρθένας μήτρας

Μια νέα μέθοδος αυτοϊασης πολυμερικών υλικών είναι η ενίσχυσή της παρθένας μήτρας. Στα πολυμερικά υλικά που κατασκευάζονται με αυτή τη μέθοδο ενσωματώνονται μονάδες, οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να παραμένουν αδρανές όταν το υλικό δεν καταπονείται, αλλά και να ενισχύσουν κάποιο σημείο

του, στο οποίο ασκείται τάση (πίεση), με διεργασίες πολυμερισμού ή και χημικής διασύνδεσης. Η έρευνα για την ανάπτυξη αυτών των υλικών βρίσκεται ακόμη στα αρχικά στάδια, και αν και έχει γίνει σημαντική πρόοδος, δεν έχει κατασκευαστεί ακόμη κάποιο υλικό το οποίο μπορεί να ενισχύει πλήρως τη πολυμερική μήτρα. [8]

1.2.4. Μηχανισμοί πλήρωσης ρωγμών με επολωτικό παράγοντα

Στο επίκεντρο των ερευνών για την ανάπτυξη πολυμερών και σύνθετων υλικών με ιδιότητες αυτοϊασης βρίσκονται οι μηχανισμοί πλήρωσης ρωγμών με επολωτικό παράγοντα, όπου ρευστές ουσίες γεμίζουν τις ρωγμές του υλικού και στη συνέχεια τις επολώνουν με χημικές ή και φυσικές διεργασίες. Οι ουσίες αυτές συχνά ονομάζονται «επολωτικοί παράγοντες» και μπορεί να είναι υγρά μονομερή, υγροί καταλύτες, θερμοπλαστικά πολυμερή, οργανικά ή ανόργανα φιλμ, ή και διαλύματα διαλυτών. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι πως δεν θα υπάρχει πλέον ανάγκη εύρεσης άλλου τρόπου για κλείσιμο των ρωγμών, κάτι που θα ήταν δύσκολο κυρίως για άκαμπτα πολυμερή (που χρησιμοποιούνται στη δόμηση) και σύνθετα υλικά, μιας και θα απαιτούσε ανίχνευσή της αστοχίας και έπειτα χειρωνακτική παρέμβαση. Έτσι, η επούλωση δεν θα μπορούσε πλέον να χαρακτηριστεί αυτόνομη. Μπορεί λοιπόν να θεωρηθεί, πως οι μηχανισμοί πλήρωσης ρωγμών με επολωτικό παράγοντα είναι κατάλληλοι για την επιδιόρθωση μεγαλύτερου εύρους ζημιών, κάτι που όμως συνεπάγει την ύπαρξη επαρκούς ποσότητας επολωτικού παράγοντα ώστε να γεμίσουν πλήρως οι ρωγμές, το οποίο επιτυγχάνεται με τη βελτιστοποίηση της ποσότητας του επολωτικού παράγοντα που βρίσκεται στο πολυμερές. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι οι επολωτικοί παράγοντες διαχωρισμένων φάσεων, επολωτικοί παράγοντες σε κενές ίνες, δίκτυα από τριχοειδή δίκτυα και ο μικροεγκλισμός επολωτικού παράγοντα. [8]

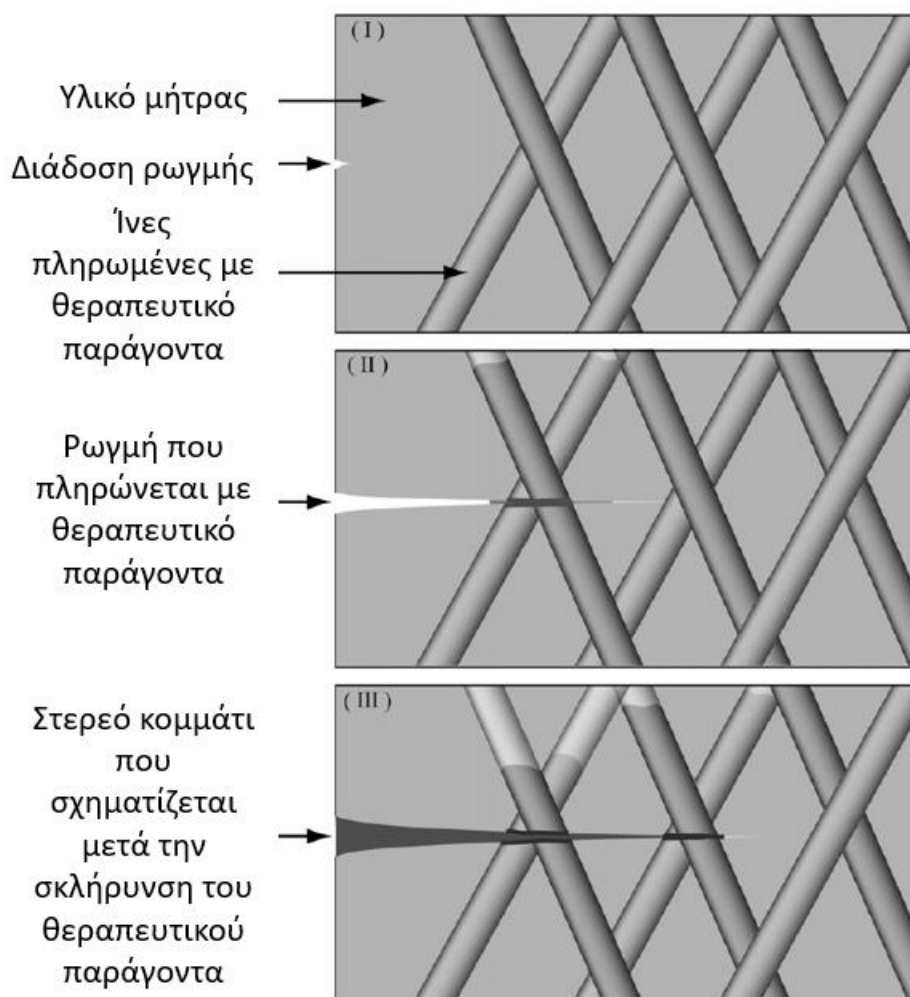
1.2.4.1. Επουλωτικοί παράγοντες διαχωρισμένων φάσεων

Ένας τρόπος αποθήκευσης του επουλωτικού παράγοντα είναι η απευθείας ενσωμάτωση του στην πολυμερική μήτρα ως συστατικό διαχώρισης φάσεων. Αυτή η μέθοδος είναι απλούστερη τον μικροεγκλισμό του σε μικροκάψουλες, που θα αναλυθεί παρακάτω, και πιο γρήγορη στην κατασκευή της μιας και δε χρειάζεται η διαδικασία του εγκλεισμού. Παρ' όλα αυτά ο επουλωτικός παράγοντας δεν προστατεύεται από κάποιο κέλυφος, και για αυτό το λόγω πρέπει να εξακριβωθεί ότι παραμένει αδρανής. Έτσι ως επουλωτικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται εποξειδικά προπολυμερή. Σε περίπτωση λοιπόν, που επέλθει βλάβη στο υλικό, το σημείο της ρωγμής θερμαίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του σημείου τήξης του προπολυμερούς, με αποτέλεσμα να λιώσει και έτσι να κλείσει τη ρωγμή. Μετά την ψύξη παρατηρείται πως το υλικό έχει ανακτήσει σχεδόν πλήρης ακαμψία και το προσδόκιμο ζωής του σε πολλές περιπτώσεις έχει ξεπεράσει το παρθένο υλικό. Αν και με αυτή τη μέθοδο η αυτοΐαση ήταν λιγότερο αποτελεσματική σε σχέση με άλλες, τα «θεραπευμένα» σημεία του υλικού είχαν μεγάλη αντοχή στη διάβρωση και χημική σταθερότητα κάτι που είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τις βιομηχανίες χρωμάτων. [8]

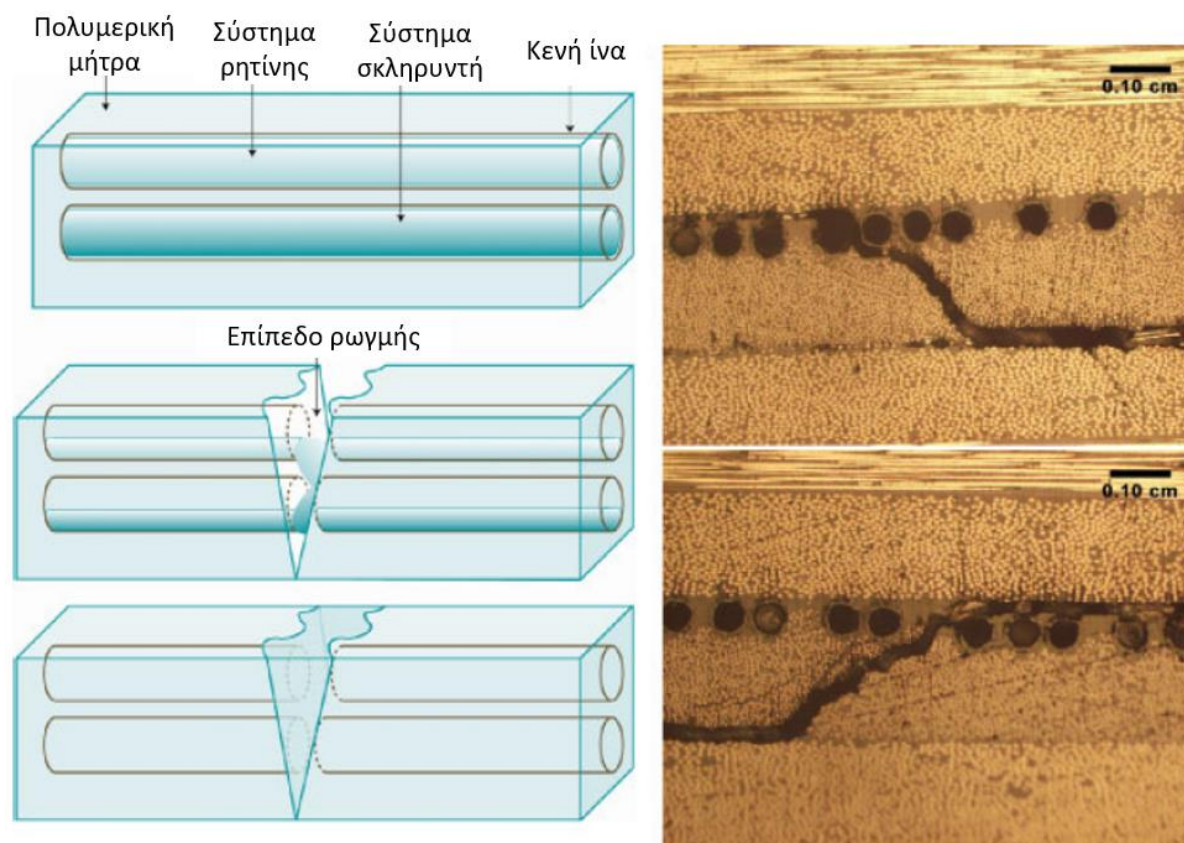
1.2.4.2. Επουλωτικοί παράγοντες σε κενές ίνες

Για την αποθήκευση του επουλωτικού παράγοντα χρησιμοποιούνται και οι κοίλες ίνες. Οι ίνες αυτές γεμίζουν με επουλωτικό παράγοντα μέσω τριχοειδών αγγείων με κενό. Το 1996, ο Dry και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά κοίλους γυάλινους σωλήνες, όπου εισήγαγαν κόλλα, για την επισκευή σκυροδέματος. Η κόλλα απελευθερώθηκε από το γυάλινο σωλήνα αποκατέστησε αποτελεσματικά την αντοχή της μήτρας και ενίσχυσε την ευκαμψία της. Ο Motuku και οι συνεργάτες του διεξήγαγαν περαιτέρω έρευνα σχετικά με τον γυάλινο σωλήνα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο αριθμός και η χωρική κατανομή των γυάλινων σωλήνων επηρεάζουν την αντοχή στη κρούση του σύνθετου υλικού. Αν και οι κοίλοι γυάλινοι σωλήνες χρησιμοποιούνται ευρέως στα σύνθετα υλικά, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε λεπτότερες

επιστρώσεις λόγω του μεγάλου μεγέθους τους. [7] Σε αντίθεση, όμως με τις παραπάνω μεθόδους, όπου σε κάθε σημείο του υλικού βρισκόταν περιορισμένη ποσότητα επουλωτικού παράγοντα, γεγονός που δεν ευνοούσε την επαναλαμβανόμενη αυτοϊαση στο ίδιο σημείο, οι ίνες μπορούν να αποθηκεύουν μεγαλύτερες ποσότητες επουλωτικού παράγοντα, λύνοντας έτσι το πρόβλημα της επαναλαμβανόμενης αυτοϊασης και ενισχύουν δομικά το υλικό. Μόλις σχηματιστεί ρωγμή, οι ίνες σπάνε και ο επουλωτικός παράγοντας διαχέεται σε αυτή (Εικόνα 1.6 και Εικόνα 1.7). [8] Η ιδέα αυτή εφαρμόστηκε αρχικά σε τσιμεντοειδή υλικά, και στη συνέχεια επεκτάθηκε στα πολυμερικά, με σκοπό τη μεταβολή της διαπερατότητας της μήτρας του τσιμέντου, την επισκευή ρωγμών, την πρόληψη της διάβρωσης και τη λειτουργία ως αισθητήρες για διορθωτικές ενέργειες. [6]



Εικόνα 1.6: Έννοια του μηχανισμού επούλωσης σε σύνθετα υλικά αυτοΐασης με βάση κοίλες ίνες. [6]

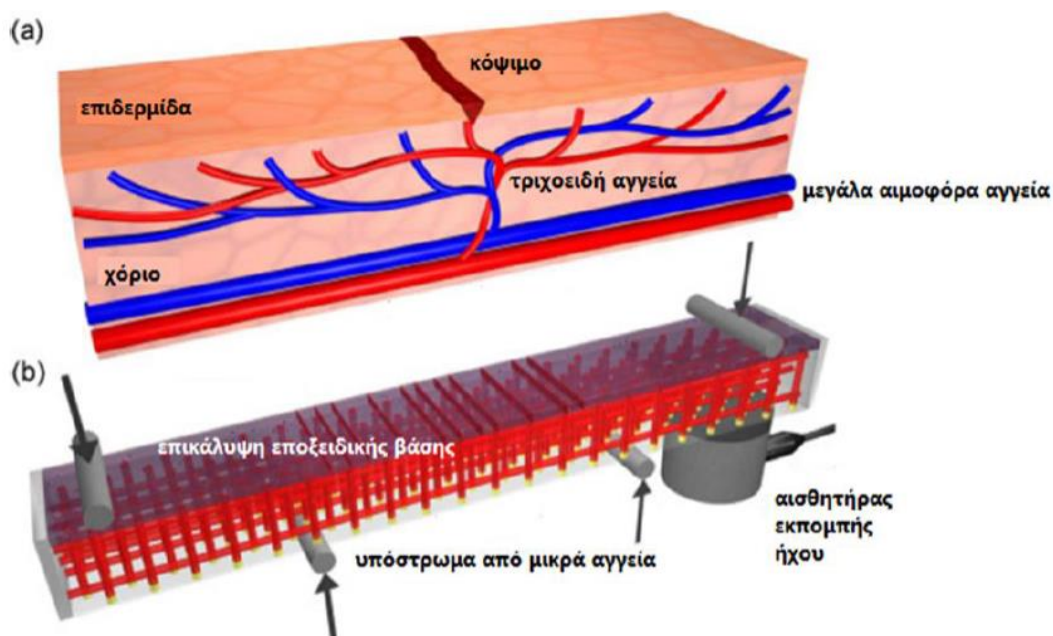


Εικόνα 1.7: Η ιδέα του συστήματος αυτοΐασης χρησιμοποιώντας κενές ίνες για αποθήκευση επουλωτικού παράγοντα (δεξιά). Σπασμένα αγγεία που περιέχουν τον επουλωτικό παράγοντα (αριστερά). [8]

1.2.4.3. Επουλωτικοί παράγοντες σε τριχοειδή δίκτυα

Τέλος, ακόμη και στη περίπτωση των ινών, η ποσότητα επουλωτικού παράγοντα είναι περιορισμένη. Για τη περαιτέρω αύξηση της ποσότητας, αναπτύχθηκε ένα σύστημα εμπνευσμένο από τη φύση (βιολογικά συστήματα-αγγειακά συστήματα φυτών και ζώων), όπου συστήματα αγγείων συνδεδεμένων μεταξύ τους, συνδέονται με εξωτερική αντλία η οποία τα ξαναγεμίζει με τον επουλωτικό παράγοντα (Εικόνα 1.8). [8] Όπως φαίνεται και στην (Εικόνα 1.9) οι ίνες βασίζονται στο σχεδιασμό μονοδιάστατων (1D) αιμοφόρων αγγείων. Στην Εικόνα 1.9a παρατηρείται ότι υπάρχει έλλειψη επικοινωνίας μεταξύ των ινών καθιστώντας αδύνατη τη κατασκευή ενός διασταυρωμένου δικτύου. Προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω το θεραπευτικό αποτέλεσμα, οι επιστήμονες έχουν αφιερωθεί στην ανάπτυξη δισδιάστατων (2D)

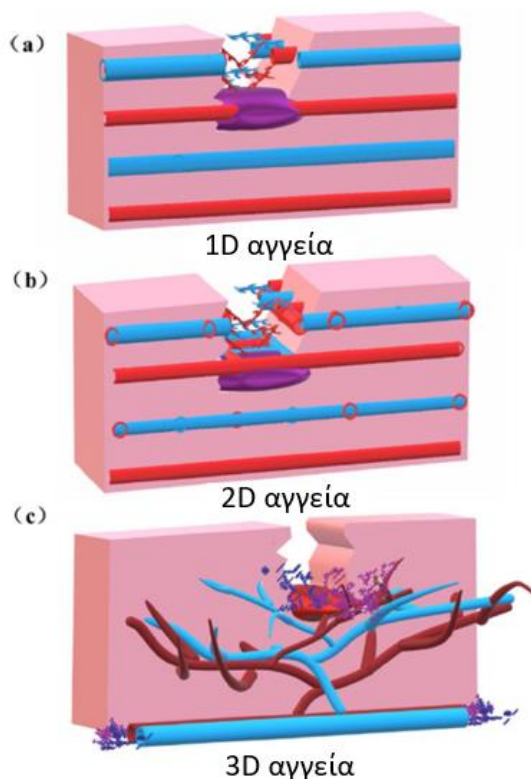
και τρισδιάστατων (3D) υλικών αγγειακής επούλωσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.9 b και c, Ο Williams [12] βελτιστοποιεί την διάμετρο των τριχοειδών δικτύων με βάση τη βιομιμητική ανάλυση και ο Aragón et al. [13] και οι συνεργάτες του μοντελοποίησαν και βελτιστοποίησαν τη τρισδιάστατη (3D) εικόνα των τριχοειδών δικτύων με βάση γενετικό αλγόριθμο. Ο Toohey et al. [14] και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη μέθοδο δημιουργίας πολύπλοκων (2D και 3D) εσωτερικών τριχοειδών δικτύων σε πολυμερικές μήτρες. Ο Hansen et al. [15] αυξήσαν 30 φορές τον αριθμό των τριχοειδών δικτύων επούλωσης, επιβεβαιώνοντας ότι συγκριτικά με τις μικροκάψουλες, τα τριχοειδή δίκτυα μπορούν να παρέχουν περισσότερο επουλωτικό παράγοντα και μεγαλύτερο αριθμό επαναλαμβανόμενων επουλώσεων στην επικάλυψη. Η δομή όμως του τριχοειδούς δικτύου που παρασκευάζεται με τη συνεισφορά των προαναφερθέντων επιστημόνων είναι πολύ μεγάλη για να χρησιμοποιηθεί σε λεπτή επίστρωση. Παραμένει ωστόσο μία έξυπνη ιδέα για αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις. [7]



Εικόνα 1.8: Η ιδέα της αυτοΐασης με τριχοειδή δίκτυα: a) ένα δίκτυο από τριχοειδή αγγεία στο εξωτερικό στρώμα του δέρματος όπου υπάρχει ένα κόψιμο b) σχηματική απεικόνιση ενός δείγματος από εποξειδική ρητίνη το οποίο περιέχει ένα δίκτυο από

τριχοειδή δίκτυα τα οποία παρακολουθούνται μέσω ενός αισθητήρα εκπομπής ήχου.

[16]



Εικόνα 1.9:(a) 1D, (b) 2D, (c)3D αγγειακή δομή.[7]

1.2.4.4. Επουλωτικοί παράγοντες σε μικροκάψουλες

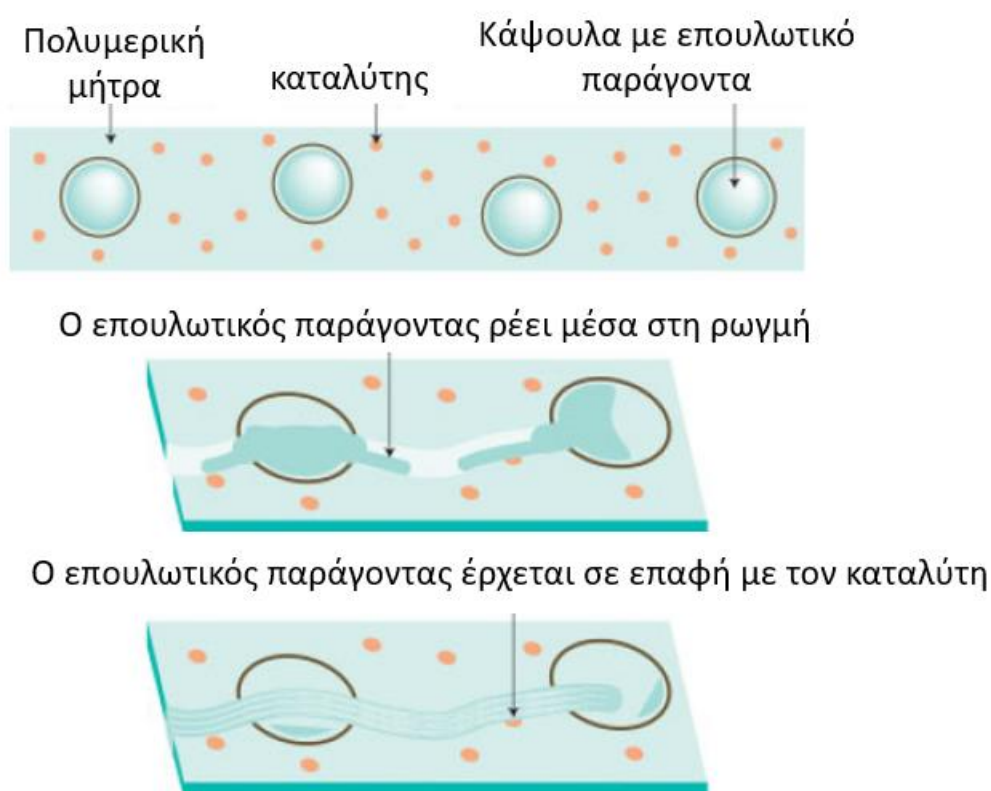
Εναλλακτικά, αντί για χρήση ινών στην ενίσχυση των πολυμερικών σύνθετων υλικών, είναι η χρήση άλλων πληρωτικών υλικών. Στην περίπτωση του μικροεγκλεισμού, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.10 ο επουλωτικός παράγοντας (ρευστό), εγκλεισμένος στον πυρήνα καψουλών, μαζί με τον καταλύτη του ενσωματώνεται στη πολυμερική μήτρα. Με τον σχηματισμό της ρωγμής στη μήτρα, οι μικροκάψουλες σπάνε, με αποτέλεσμα να απελευθερωθεί ο επουλωτικός παράγοντα στις περιοχές-στόχους μέσω τριχοειδών φαινομένων. Στη συνέχεια, έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη και ξεκινάει η διαδικασία πολυμερισμού/σκλήρυνσης με την οποία σφραγίζεται η ρωγμή. Η μέθοδος αυτή είναι η πιο επιτυχημένη στο κομμάτι της αυτοΐασης. [8],[17]

Από τα μέσα της δεκαετίας του 80' έως τα μέσα της δεκαετίας του 90' [18],[19], επιστήμονες διαπίστωσαν ότι η ενσωμάτωση συμβατών ελαστικών σωματιδίων ή άκαμπτων ανόργανων πληρωτικών υλικών μπορούν να ενισχύσουν την αντοχή σε θραύση των εποξειδικών σύνθετων υλικών, χωρίς να διακυβεύονται άλλες μηχανικές ιδιότητες. Η εισαγωγή όμως ενός νέου στοιχείου στο σύνθετο σύστημα αυξάνει την πολυπλοκότητα του και εμφανίζει νέες παραμέτρους που πρέπει να τηρούνται και αλληλεπιδράσεις που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Αρχικά, οι μηχανικές ιδιότητες και το πάχος τοιχώματος των μικροκαψουλών είναι σημαντικό να είναι βέλτιστα, μίας και η θραύση τους αποτελεί την έναρξη της διεργασίας της αυτοϊασης. [20]

Για να εξασφαλισθεί ότι η διαδικασία της αυτοϊασης θα ξεκινήσει μόνο σε περίπτωση μηχανικής βλάβης του συστήματος, οι Keller και Sottos [21] ανέπτυξαν μία σχέση μεταξύ της ακαμψίας της μικροκάψουλας και της περιβάλλουσας μήτρας, κατά την οποία, μικροκάψουλες με υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας από το υλικό της μήτρας θα δημιουργήσουν πεδίο τάσεων που θα οδηγήσει τις ρωγμές μακριά τους, ενώ αντίθετα ένα πιο εύκαμπτο τοίχωμα κελύφους δημιουργεί πεδίο τάσεων που θα έλκει τη ρωγμή προς την κατεύθυνση τους. Όσον αφορά το πάχος του κελύφους, αν είναι πολύ μεγάλο, οι μικροκάψουλες δεν θα σπάσουν εύκολα, με αποτέλεσμα να μην γίνει αυτοϊαση. Αντίθετα, στην περίπτωση που είναι πολύ μικρό, οι μικροκάψουλες μπορεί να σπάσουν κατά την κατασκευή ή και την επεξεργασία του υλικού. Ακόμη, είναι πιθανό ο επολωτικός παράγοντας να διαρρεύσει ή και να διαχυθεί στη μήτρα με την πάροδο του χρόνου. [20]

Μία ακόμη σημαντική παράμετρος είναι το μέγεθος των μικροκαψουλών, το οποίο επηρεάζει την ανθεκτικότητα του σύνθετου υλικού, και την ποσότητα του επολωτικού παράγοντα στο σημείο της ρωγμής. Το μέγεθος ελέγχεται κυρίως μέσω του ρυθμού ανάδευσης, με τη διάμετρο των μικροκαψουλών να μειώνεται όσο αυτός αυξάνεται. Τέλος, σημαντικές είναι και οι ιδιότητες του επολωτικού

παράγοντα. Οι Jones et al.[22] ανέφεραν πως σε περίπτωση που ρωγμή αυξάνεται γρηγορότερα, συγκριτικά με τη διαδικασία επούλωσης του πολυμερισμού, ή αν ο επουλωτικός παράγοντας σκληραίνει πολύ γρήγορα ή πιο αργά σε σχέση με τη διάλυση του καταλύτη, μειώνεται η αποτελεσματικότητα της επούλωσης του συστήματος. [20]



Εικόνα 1.10: Τεχνική αυτοΐασης βασισμένη σε μικροκάψουλες με εγκλεισμένο επουλωτικό παράγοντα και στερεό καταλύτη.[8]

Κεφάλαιο 2: Τεχνικές παρασκευής μικροκαψουλών

Όπως προαναφέρθηκε ο εγκλεισμός ενός επουλωτικού παράγοντα είναι η πιο επιτυχημένη μέθοδος αυτοϊασης. Ένα από τα βασικότερα βήματα είναι βεβαίως η παρασκευή των μικροκαψουλών η οποία γίνεται με διάφορες μεθόδους εγκλεισμού. Εγκλεισμός (encapsulation) ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία μια δραστική ουσία ενθυλακώνεται εντός ενός πολυμερικού, συνήθως, κελύφους. Η εγκλεισμένη ουσία αποτελεί το υλικό του πυρήνα, και μπορεί να έχει στερεή, υγρή ή αέρια μορφή και να είναι υδρόφιλη ή λιπόφιλη. Τα σωματίδια που παράγονται από τον εγκλεισμό χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις κάψουλες και τις σφαίρες. Η διαφορά μεταξύ των δύο σωματιδίων βρίσκεται στον τρόπο με τον οποίο εγκλείεται σε αυτά η δραστική ουσία (υλικό πυρήνα). Οι σφαίρες είναι σωματίδια, στα οποία η δραστική ουσία είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένη στην πολυμερική μήτρα, ενώ οι κάψουλες είναι σφαιρικά σωματίδια, μικρής διαμέτρου, τα οποία αποτελούνται από το πολυμερικό κέλυφος και τον πυρήνα, στον οποίο βρίσκεται η δραστική ουσία. [23],[24]

Ο εγκλεισμός ουσιών σε μικροκάψουλες χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς, όπως στην ιατρική (ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων), στην προσθήκη επιβραδυντών καύσης στην επιφάνεια ενός υλικού, στη βιομηχανία τροφίμων (διατήρηση της γεύσης), στην ηλεκτροχημεία, στην βιοτεχνολογία, στην συντήρηση μηχανημάτων (αυτολίπανση), στην αυτοϊαση κ.α.. [2]

Η δραστική ουσία εγκλείεται στον πυρήνα για θωράκιση έναντι περιβαλλοντικών επιδράσεων (πριν από την ένωση με τη μήτρα) και τη μήτρα (κατά τη διάρκεια και μετά την ένωση), έτσι ώστε να μπορεί να παραμείνει αδρανής για παρατεταμένες χρονικές περιόδους. Μετά την επιλογή της ουσίας του πυρήνα που θα εγκλειστεί, απαιτείται προσεκτική επιλογή της τεχνικής ενθυλάκωσης και της μήτρας του περιβλήματος. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι μικροεγκλεισμού, χωρίς όμως να μπορούν

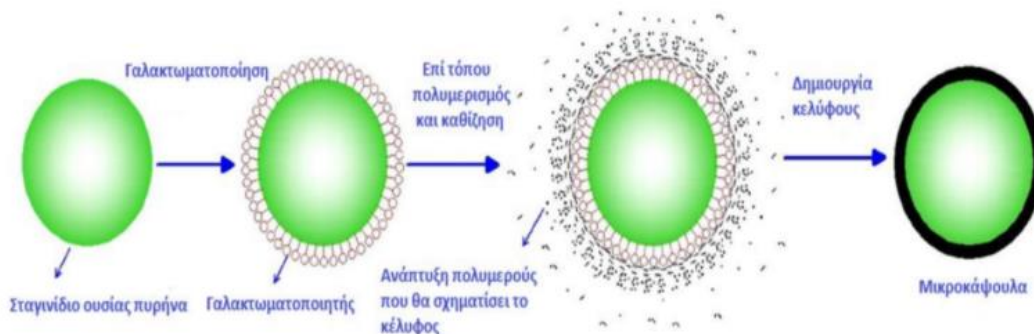
να χρησιμοποιηθούν όλες σε εφαρμογές αυτοϊασης. Για να γίνει σωστά η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου, θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν διάφοροι παράγοντες όπως οι βασικές ιδιότητες του υλικού του πυρήνα, το μέγεθος της κάψουλας, η διαπερατότητα του κελύφους, η αποτελεσματικότητα της ενθυλάκωσης, η συμβατότητα των καψουλών με τη μήτρα, διαφορά στις ιδιότητες ανθεκτικότητας και στις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μικροκάψουλας και της πολυμερικής μήτρας, του σύνθετου συστήματος. Από όλες τις μεθόδους μικροεγκλεισμού επουλωτικού παράγοντα, πέντε είναι οι μέθοδοι που έχουν αποδεικτεί αποτελεσματικές και μελετιούνται. [17]

2.1. Επί τόπου πολυμερισμός

Ο επί τόπου πολυμερισμός είναι μία πολύ διαδεδομένη μέθοδος εγκλεισμού που χρησιμοποιήθηκε τη δεκαετία του 80 και επεκτάθηκε στη βιομηχανία τη δεκαετία του 90. Οι λόγοι που καθιστούν αυτή τη μέθοδο τόσο δημοφιλή, αν και απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης σε σύγκριση με άλλες μεθόδους εγκλεισμού, είναι το ελεγχόμενο μέγεθος και πάχος κελύφους, η απλότητα της διαδικασίας, το χαμηλό κόστος και η ευκολία στην ανακλιμάκωση της διεργασίας. [17],[25]

Το πρώτο βήμα στον επί τόπου πολυμερισμό είναι η παρασκευή του γαλακτώματος, με έντονη ανάδευση ή ηχητική διέγερση ενός διφασικού υγρού. Υπάρχουν δύο συστήματα γαλακτώματος τα οποία χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή μικροκαψουλών. Τα γαλακτώματα ελαίου σε νερό και τα γαλακτώματα νερού σε έλαιο. Μέχρι στιγμής, οι περισσότερες μικροκάψουλες που χρησιμοποιούνται σε υλικά αυτοϊασης παρασκευάζονται με επί τόπου ή διεπιφανειακό πολυμερισμό, που θα αναλυθεί παρακάτω, σε ένα σύστημα γαλακτώματος ελαίου σε νερό. Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.1, μετά τον σχηματισμό του γαλακτώματος (που περιέχει το υλικό πυρήνα), τα μονομερή και τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία του κελύφους διαλύονται είτε στη διεσπαρμένη είτε στη συνεχή φάση. Το πολυμερές που προκύπτει είναι αδιάλυτο στο γαλάκτωμα, και για αυτό τον λόγο, είτε ο πολυμερισμός πραγματοποιείται στην επιφάνεια των σταγονιδίων του υλικού

πυρήνα, ή το πολυμερές που προκύπτει συσσωρεύεται εκεί, δημιουργώντας με αυτό το τρόπο τις επιθυμητές μικροκάψουλες. Αξίζει να σημειωθεί πως η παρασκευή μικροκάψουλων με τη μέθοδο του επί τόπου πολυμερισμού εξαρτάται όχι μόνο από τα υλικά του πυρήνα και του κελύφους, αλλά και από τις συνθήκες αντίδρασης, δηλαδή τον τύπο του γαλακτωματοποιητή, της ταχύτητας ανάδευσης, της αναλογίας μάζας πυρήνα/κελύφους, της τιμής του pH και της θερμοκρασίας αντίδρασης. [17]



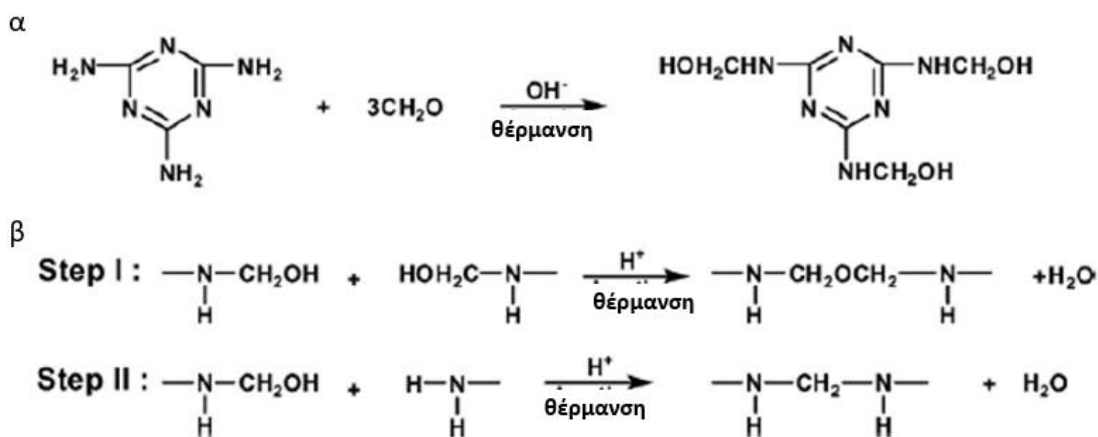
Εικόνα 2.1:Απεικόνιση δημιουργίας μικροκαψουλών με τη μέθοδο του επί τόπου πολυμερισμού.[17]

Οι πρώτες μικροκάψουλες που σχηματίστηκαν, για να χρησιμοποιηθούν σε τεχνικές αυτοϊασης, παράχθηκαν με επί τόπου πολυμερισμό, χρησιμοποιώντας πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη) (PUF) ως υλικό κελύφους και δικυκλοπενταδιένιο (DCPD) ως υλικό πυρήνα. Οι μικροκάψουλες που ελήφθησαν ήταν σφαιρικές και μετά τη ξήρανση σε μορφή πούδρας, με μέση διάμετρο 10-1000 μm, η οποία ρυθμίστηκε μεταβάλλοντας την ταχύτητα ανάδευσης μεταξύ 200 rpm και 2000 rpm, και τέλος, το πάχος του κελύφους κυμαινόταν από 160 nm έως 220 nm. Η έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκε από πολλούς επιστήμονες για τον σχηματισμό διαφόρων μικρο- και νανοκάψουλων για πολυμερή αυτοϊασης. [17]

Ο Yuan et al. ανεπτηξαν ένα νέο συστημα μικροκαψουλών από πολυ(μελαμίνη-φορμαλδεΰδη) (PMF). Αντικατέστησαν δηλαδή την ουρία με μελαμίνη. Ως υλικό πυρήνα χρησιμοποίησαν διγλυκιδυλο τετραϋδρο-ο-φθαλικό εστέρα (DTP), ένα εποξειδικό μονομερές χαμηλού ιξώδους και υψηλής δραστηκότητας και πολυθειόλη, ένα υψηλής δραστηκότητας σκληρυντικό χαμηλής θερμοκρασίας για εποξειδικά

υλικά. Η ικανότητα αυτοϊασης των μικροκάψουλών, που εκτιμήθηκε με δοκιμές θραύσης και κόπωσης ήταν ικανοποιητική. Αυτό οδήγησε σε περαιτέρω πειράματα, όπου το υλικό πυρήνα αντικαταστάθηκε με στυρένιο και με μεθακρυλικό γλυκίδιο (GMA). Οι νέες αυτές κάψουλες χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία στην αυτοϊαση θερμοσκληρυνόμενων (σκληρυμένα εποξειδικά) και θερμοπλαστικών πολυμερών (PMMA και PS). [17]

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της πολυ(μελαμίνης-φορμαλδεΐδης) είναι πως είναι ακριβότερη από την πολυ(ουρία-φορμαλδεΐδη). Λύση αυτού το προβλήματος θα αποτελούσε ο σχηματισμός συμπολυμερούς των παραπάνω υλικών, το οποίο θα είχε τις κατάλληλες ιδιότητες και θα ήταν οικονομικό. Για αυτό το λόγο οι Liu et al.(26) σχημάτισαν μικροκάψουλες από πολυ(μελαμίνη-ουρία-φορμαλδεΐδη) (PMUF) (Εικόνα 2.2), με υλικό πυρήνα ENB. [17]



Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης σχηματισμού κελύφους μελαμίνης φορμαλδεΐδης (MF). Δημιουργία α) MF πριν την συμπύκνωση και β) PMF.[17]

Για να γίνουν οι μικροκάψουλες πιο ανθεκτικές στη θερμοκρασία χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά υλικά κελύφους. Οι μικροκάψουλες που αναπτύχθηκαν με υλικό κελύφους το οξείδιο του πολυφαινυλενίου (PPO) και υλικό πυρήνα το

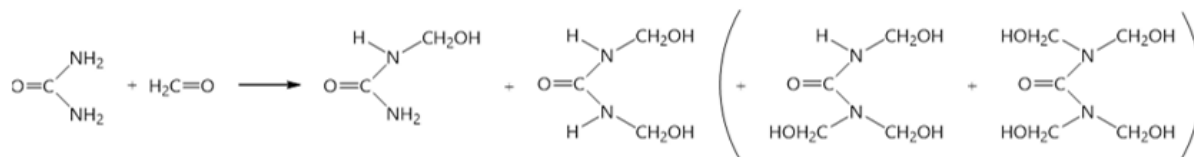
διγλυκιδυλαιθέρα του δισφαινόλης Α (DGEBA) αποδείχτηκε πως παραμένουν σταθερές έως τους 258 °C.[17]

Με τον επί τόπου πολυμερισμό μπορεί επίσης να σχηματιστεί σύστημα επούλωσης με διπλή κάψουλα, όπου ο παράγοντας επούλωσης και ο παράγοντας σκλήρυνσης είναι χωριστά εγκλεισμένοι, γεγονός που δυσκολεύει ορισμένες εφαρμογές, όπως η ομοιογενής διασπορά. Για να εξασφαλιστεί η επαφή μεταξύ των συστατικών επούλωσης, σχηματίστηκαν μικροκάψουλες με διπλή στρώση, όπου είναι εγκλεισμένο τόσο το εποξειδικό μονομερές όσο και ο σκληρυντής (διαμινοδιφαινυλοσουλφόνη, DDS). Η απόδοσή όμως αυτού του συστήματος στη αυτοϊαση είναι αμφίβολη. Αυτό γιατί η αντίδραση μεταξύ εποξειδικής ουσίας και DDS πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία, οπότε η επούλωση δεν θα μπορούσε να γίνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. [17]

Γενικά οι μικροκάψουλες μπορούν να κατασκευαστούν με δύο τρόπους, ένα δύο σταδίων και ένα ενός σταδίου. Στην περίπτωση των δύο σταδίων, στο 1^ο είναι ο σχηματισμός του προ πολυμερούς και στο δεύτερο ο εγκλεισμός του επουλωτικού παράγοντα. Στον δεύτερο τρόπο δεν απαιτείται ο σχηματισμός του προ πολυμερούς, και είναι και η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μικροκαψουλών στη παρούσα διπλωματική εργασία, και θα αναλυθεί παρακάτω. [27]

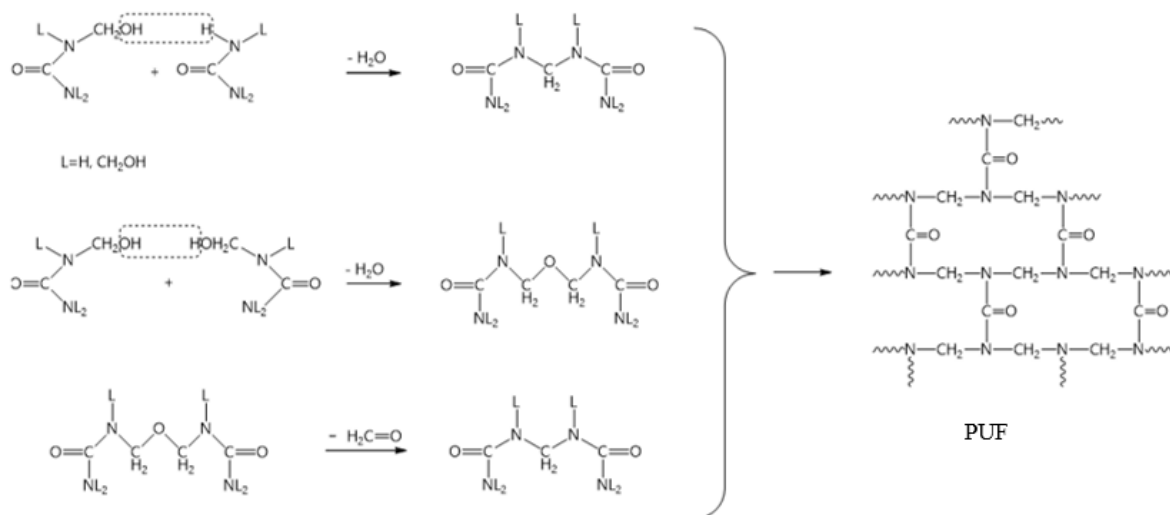
Για τη παρασκευή του κελύφους των μικροκαψουλών χρησιμοποιήθηκε το σύστημα ουρίας-φορμαλδεΰδης, και ως υλικό πυρήνα η εποξειδική ρητίνη (DGEBA). Για τον σχηματισμό του κελύφους από πολυ(ουρία-φορμαλδεΰδη) (PUF) λαμβάνουν χώρα δύο αντιδράσεις. [16],[25]

Πρώτα είναι η αντίδραση προσθήκης μεταξύ της ουρίας και της φορμαλδεΰδης (Εικόνα 2.3), κατά την οποία η ουρία αντιδρά με την φορμαλδεΰδη και παράγεται κυρίως μονομεθυλολ-ουρία και διμεθυλολ-ουρία, και δευτερευόντως κάποια μόρια τριμεθυλεν-ουρίας και τετραμεθυλεν-ουρίας, τα οποία όμως δεν έχουν παρατηρηθεί πειραματικά. [16],[25]



Εικόνα 2.3: Αντίδραση προσθήκης ουρίας-φορμαλδεΐδης.[16],[25]

Η δεύτερη αντίδραση είναι η αντίδραση συμπύκνωσης (Εικόνα 2.4), η οποία περιλαμβάνει τρεις πιθανές περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση, το υδροξύλιο (OH) του άκρου της μίας ένωσης αντιδρά με το υδρογόνο (H) του άκρου μίας άλλης ένωσης και σχηματίζεται δεσμός μεθυλενίου, αποβαλώντας ένα μόριου νερού. Στη δεύτερη περίπτωση, τα υδροξύλια των άκρων δύο διαφορετικών μορίων αντιδρούν μεταξύ τους, σχηματίζοντας έναν αιθερικό δεσμό, αποβαλώντας ένα μόριου νερού. Στη τρίτη περίπτωση, αντιδρά με την αποβολή ενός μορίου φορμαλδεΐδης και έτσι προκύπτει το προϊόν της πρώτης περίπτωσης. Τέλος, μέσω αντιδράσεων μεταξύ των υδροξυλίων και υδρογόνων των προϊόντων συμπύκνωσης, σχηματίζεται τρισδιάστατο πλέγμα πολύ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF).[16],[25]



Εικόνα 2.4: Αντίδραση συμπύκνωσης προς σχηματισμό PUF.[16],[25]

Όπως προαναφέρθηκε, επηρεάζοντας τις συνθήκες της αντίδρασης, επηρεάζονται και οι παραγόμενες μικροκάψουλες. Πιο συγκεκριμένα,

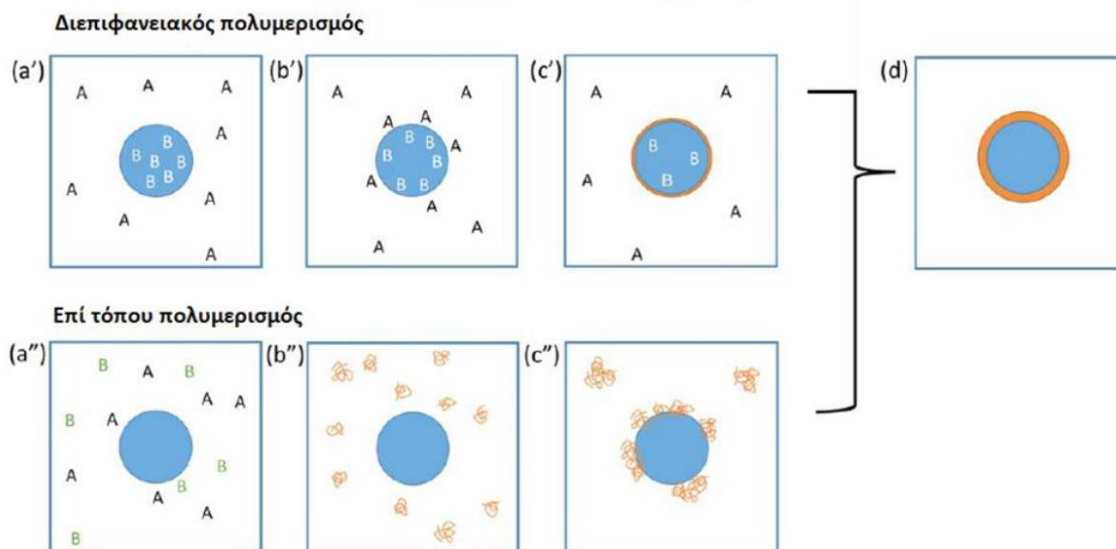
αυξάνοντας το χρόνο αντίδρασης αυξάνεται το πάχος του κελύφους, και κατά συνέπεια η αδιαπερατότητά του. Το pH του διαλύματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης επηρεάζει τη μορφολογία των μικροκαψουλών, μιας και ο πολυμερισμός πολυσυμπύκνωσης, ο οποίος είναι σημαντικός για τον σχηματισμό ενός συνεχούς τοιχώματος, λαμβάνει χώρα σε όξινο περιβάλλον (pH < 3,5). Η μείωση λοιπόν, του pH αυξάνει τον ρυθμό πολυμερισμού, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ιξώδες της υγρής φάσης, η οποία επηρεάζει την σχηματισμό σταγονιδίων και συμβάλλει στην ανάπτυξη του κελύφους. Ακόμη, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης είναι δυνατή η προσθήκη προσθέτων με σκοπό τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των καψουλών. Το χλωριούχο αμμώνιο είναι καταλύτης σκλήρυνσης και παίζει σημαντικό ρόλο στην ρόλο στον έλεγχο της μορφολογίας. Οι μικροκάψουλες που προέρχονται από αντίδραση απουσία χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) παρουσιάζουν τραχιά επιφάνεια, ενώ εκείνες που παράγονται παρουσία NH_4Cl έχουν λεία επιφάνεια. Η προσθήκη χλωριούχου αμμωνίου όμως, προκαλεί σημαντική πτώση του pH από 3,5 σε 1,6, μιας και κατά την αντίδραση μεταξύ NH_4Cl και ελεύθερης φορμαλδεΰδης απελευθερώνονται πρωτόνια (H^+). Τέλος, η ρεσορκινόλη (1,3-διυδροξυβενζόλιο) χρησιμοποιείται ως σκληρυντής, επειδή έχει υψηλή δραστηριότητα και μπορεί να αντιδράσει με αλδεΰδες και αμίνες μέσω της δομής του αρωματικού δακτυλίου της, ο οποίος ενεργοποιείται από τις υδροξυλομάδες. [27],[28]

2.2. Διεπιφανειακός πολυμερισμός

Στον διεπιφανειακό πολυμερισμό σχηματίζεται αρχικά μία συνεχής φάση, η οποία περιέχει διαλυμένο το μονομερές που θα χρησιμοποιηθεί ως υλικό κελύφους. Εκεί στη συνέχεια διασπείρεται το υλικό του πυρήνα, σχηματίζοντας σταγονίδια. Στο γαλάκτωμα που προκύπτει, προστίθεται μονομερές, το οποίο είναι διαλυτό στη διεσπαρμένη φάση, και έτσι, ξεκινάει κατευθείαν ο πολυμερισμός στη διεπιφάνεια, που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μικροκαψουλών (Εικόνα 2.5). [17]

Με τον διεπιφανειακό πολυμερισμό επιτυγχάνεται γρήγορος εγκλεισμός της δραστικής ουσίας, υψηλή απόδοση εγκλεισμού, ήπιες συνθήκες αντίδρασης και ευελιξία όσον αφορά την ποσότητα και την καθαρότητα των αντιδρώντων. Οι

μικροκάψουλες όμως που σχηματίζονται περιέχουν στο κέλυφός τους μονομερή, τα οποία δεν έχουν αντιδράσει, και έτσι μπορούν οποιαδήποτε στιγμή να αντιδράσουν με το υλικό του πυρήνα, «αχρηστεύοντας» με αυτό τον τρόπο τις μικροκάψουλες.[17]



Εικόνα 2.5:Απεικόνιση διεπιφανειακού και επί τόπου πολυμερισμού.[16]

2.2.1. Πολυμερισμός μίνι-γαλακτώματος

Τα μίνι γαλακτώματα είναι μια ειδική κατηγορία γαλακτωμάτων, τα οποία σταθεροποιούνται από επιφανειακές δραστικές ουσίες και ομογενοποίηση υψηλής ενέργειας. Συνήθως παράγουν σταθερά και στενά κατανεμημένα σταγονίδια σε εύρος μεγεθών 50-500 nm. Τα σταγονίδια μίνι γαλακτώματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό ενός κελύφους μικρό ή και νανοκάψουλας, μιας και τα πολυμερή μπορούν να συντεθούν στη διασκορπισμένη φάση του γαλακτώματος, στην διεπιφάνεια των σταγονιδίων ή στη συνεχή φάση. Αν και η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον εγκλεισμό διαφόρων υλικών τα οποία μπορεί να είναι είτε υδρόφοβα ή υδρόφιλα και είτε στερεά είτε υγρά, ίσως να μην είναι τόσο κατάλληλη για τον εγκλεισμό μονομερών, που δρουν ως συστατικό ενός θεραπευτικού παράγοντα, και χρησιμοποιούνται για την πλήρωση των ρωγμών. Αυτό γιατί, οι παραγόμενες κάψουλες δεν έχουν τη δυνατότητα να αποθηκεύσουν επαρκή ποσότητα επουλωτικού παράγοντα για υψηλή θεραπευτική απόδοση.[17]

2.3. Τεχνική γαλακτοματοποίησης-εξάτμιση διαλύτη/εκχύλιση διαλύτη

Η τελευταία μέθοδος εγκλεισμού που θα αναλυθεί είναι η γαλακτοματοποίηση και εξάτμιση ή εκχύλιση διαλύτη. Αρχικά, το πολυμερές κελύφους διαλύεται σε έναν πτητικό οργανικό διαλύτη, μη αναμίξιμο με το νερό (π.χ. διχλωρομεθάνιο και χλωροφόρμιο), όπου εκεί διαλύεται ή διασκορπίζεται και το υλικό του πυρήνα. Στη συνέχεια, το διάλυμα προστίθεται στάγδην σε υδατικό διάλυμα που περιέχει κατάλληλο γαλακτοματοποιητή (π.χ. PVA και πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP)), υπό ανάδευση για να σχηματιστεί μικρά σταγονίδια πολυμερούς που περιέχουν το υλικό του πυρήνα. Καθώς η ανάδευση συνεχίζεται, τα σταγονίδια «καταβυθίζονται» σταδιακά δημιουργώντας μικροκάψουλες. Η διαδικασία σκλήρυνσης επιτυγχάνεται με την απομάκρυνση του διαλύτη από τα σταγονίδια μέσω εξάτμισης σε υψηλή θερμοκρασία ή μειωμένες πιέσεις.[17]

Για τη μέθοδο της εκχύλισης, το διάλυμα πολυμερούς, ή αιώρημα που περιέχει τον επουλωτικό παράγοντα, αναμιγνύεται με ένα τρίτο υγρό. Ο διαλύτης εκχυλίζεται από το τρίτο υγρό με αποτέλεσμα τον εγκλεισμό του επουλωτικού παράγοντα. Το τελευταίο υγρό προκαλεί καταβύθιση του πολυμερούς και είναι αναμίξιμο με τον διαλύτη, στον οποίο ο επουλωτικός παράγοντας είναι διαλυμένος ή διασκορπισμένος.[17]

Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται σε απλές αρχές, είναι εύκολες στη λειτουργία τους, απαιτούν ήπιες συνθήκες, είναι εφαρμόσιμες σε μεγάλη ποικιλία υλικών πυρήνων, δεν απαιτείται ακριβός εξοπλισμός και οι διεργασίες μπορούν να εφαρμοστούν εύκολα σε βιομηχανική κλίμακα. Το υλικό του κελύφους όμως, πρέπει να διαλυθεί εκ των προτέρων στον οργανικό διαλύτη, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα οι μικροκάψουλες δεν εμφανίζουν ανοχή έναντι αυτού του διαλύτη, περιορίζοντας έτσι την εφαρμογή τους.[17]

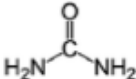
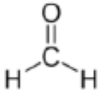
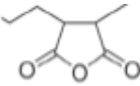
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη και ο έλεγχος της επίδοσης επικαλύψεων όπου έχουν ενσωματωθεί μικροκάψουλες πολύ(ουρίας φορμαλδεΐδης) (PUF) με εγκλεισμένο μέσο ίασης εποξειδική ρητίνη. Η επιλογή του συστήματος των μικροκαψουλών έγινε με βάση τα αποτελέσματα προηγούμενων διπλωματικών εργασιών που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Η παρούσα εργασία εστίασε στην ανάπτυξη και χαρακτηρισμό των πολυμερικών επικαλύψεων οι οποίες δρουν προστατευτικά σε μεταλλικά υποστρώματα.

3.1. Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια

Για την παραγωγή των μικροκαψουλών χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια που αναγράφονται στον Πίνακα 3.1, ενώ για την δημιουργία των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκαν οι πρώτες ύλες που αναφέρονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.1: Πίνακας Χημικά Αντιδραστήρια για την παραγωγή των μικροκαψουλών.

Αντιδραστήριο	Προμηθευτής	Χημική Δομή
Ουρία (UREA)	Penta	
Υδατικό διάλυμα Φορμαλδεΐδης (Formaldehyde) 37%w/v	Penta	
Πολύ(Μηλεϊνικός ανυδρίτης του αιθυλενίου) - poly(EMA)	Aldrich Chemistry	

Εποξειδική ρητίνη Διγλυκιδυλαιθέρα Δισφαινόλης Α (DGEBA)	fluorochem	
1 – Βούτυλο Διγλυκιδυλαιθέρας (BGE)	Alfa Aesar	
Χλωριούχο Αμμώνιο	GARANTIESCHEIN	
Ρεσορκινόλη	Alfa Aesar	
Ακετόνη	Techno Bio Chem	
Υδροξείδιο του νατρίου	SIGMA Life Science	

Πίνακας 3.2: Πρώτες Ύλες για την δημιουργία των επικαλύψεων.

Αντιδραστήριο	Προμηθευτής	Χημική Δομή
Αιθυλενοδιαμίνη	Sigma Aldrich	
Χρώμα εμπορίου (αλκυδικής βάσης)	Vivechrom	-
Διαλύτης μπογιάς (White Spirit)	Pansil	-
Χλωριούχο αμμώνιο	Scharlau	NaCl

3.2. Συσκευές

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αναγράφονται στο Πίνακα 3.3.

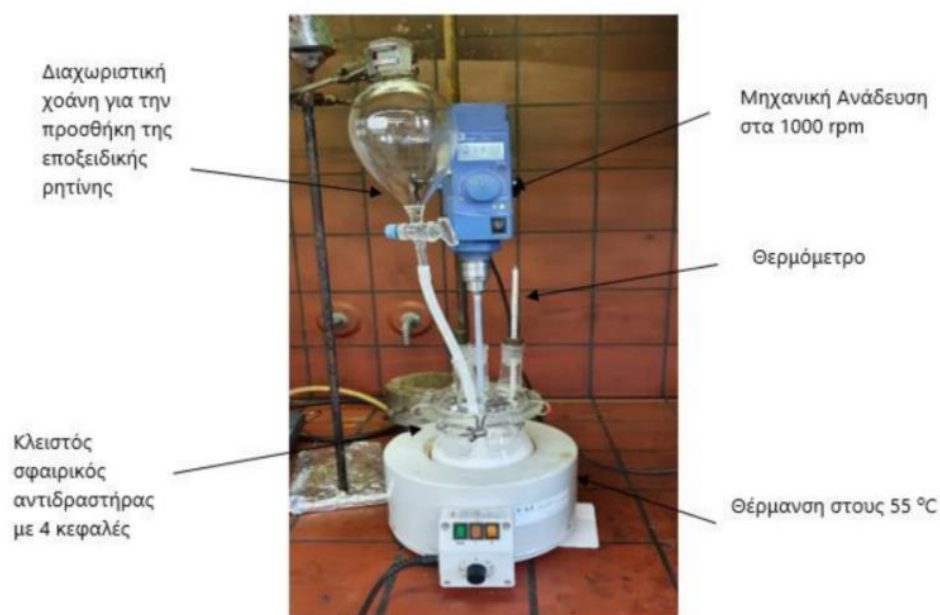
Πίνακας 3.3: Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία.

Συσκευή	Κατασκευαστής	Μοντέλο
Σφαιρικός αντιδραστήρας 1000 mL	Quickfit	-
Μηχανικός Αναδευτήρας	Ika - Werke	Euro – ST P CV
Θερμομανδύας	Val electronic	Horst GmbH D-64653
Θερμόμετρο	-	-
Διαχωριστική χοάνη	-	-
Προπέλα μεταλλική τετράπτερη με διάμετρο 4.5 cm	-	-
Πεχάμετρο	Hanna Instruments	IKA TER – 2 Temperierbad
Ζυγός ακριβείας	Mettler Toledo	New lassic MFS 105DU
Φιάλη διήθησης	-	-
Χωνί Buchner	-	-
Διηθητικό χαρτί	Macherey - Nagel	MN 640w (110mm)

3.3. Παραγωγή μικροκαψουλών

Σε σφαιρικό αντιδραστήρα αναδεύονται 200 ml νερό με 50 ml γαλακτοματοποιητή EMA 2.5 w.t % για 30min σε 100 rpm. Στη συνέχεια, προστίθενται 5 g ουρίας, 0,5 g χλωριούχου αμμωνίου και 0,5 g ρεσορκινόλη. Παρασκευάζεται διάλυμα ρητίνης (DGEBA) και του διαλύτη της (BGE) (30 % ως προς τη ποσότητα της ρητίνης), και προστίθεται στάγδην στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια διαχωριστικής χοάνης. Το pH ρυθμίζεται στο 3,5 με την προσθήκη

υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Το σύστημα αναδεύεται για 5 min και στη συνέχεια, του προστίθενται 12,8 ml φορμαλδεΰδη (δ/μα 37 % wt). Το διάλυμα αναδεύεται για 4 ώρες στους 55 °C στα 1000 rpm. Η πειραματική διάταξη απεικονίζεται στην Εικόνα 3.1. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει και στη συνέχεια γίνεται διήθηση υπό κενό. Το διήθημα ξηραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και έτσι παραλαμβάνονται οι μικροκάψουλες σε μορφή πούδρας Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.1: Διάταξη πειραματικής διαδικασίας.



Εικόνα 3.2: Μικροκάψουλες σε μορφή πούδρας.

3.4. Προετοιμασία επικάλυψης

Το πρώτο βήμα για τη προετοιμασία της επικάλυψης με ιδιότητες αυτοϊασης είναι η παρασκευή της βαφής. Η βαφή αποτελείται από το χρώμα, τις μικροκάψουλες και τον καταλύτη της εποξειδικής ρητίνης. Το χρώμα που επιλέχτηκε είναι αλκυδικής βάσης. Σε προηγούμενη διπλωματική έρευνα (16) μελετήθηκαν δύο τύποι καταλύτη της ρητίνης, η αιθυλενοδιαμίνη και ο στερεός καταλύτης τριφλικό αλουμίνιο (Aluminium (III) Triflate), και βρέθηκε πως η πρώτη εμφάνισε καλύτερες ιδιότητες αυτοϊασης. Προκειμένου να υπολογιστεί η κατάλληλη ποσότητα αιθυλενοδιαμίνης που προστίθεται στην επικάλυψη, μελετήθηκε η αντίδραση σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης, της οποίας τα αποτελέσματα θα αναλυθούν παρακάτω. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής μελετήθηκε η συγκέντρωση των μικροκαψουλών στην επικάλυψη. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τρεις συγκεντρώσεις: 5 %, 10 % και 15 % wt. μικροκάψουλες, ενώ παρασκευάστηκε και βαφή αναφοράς, χωρίς τη προσθήκη μικροκαψουλών.

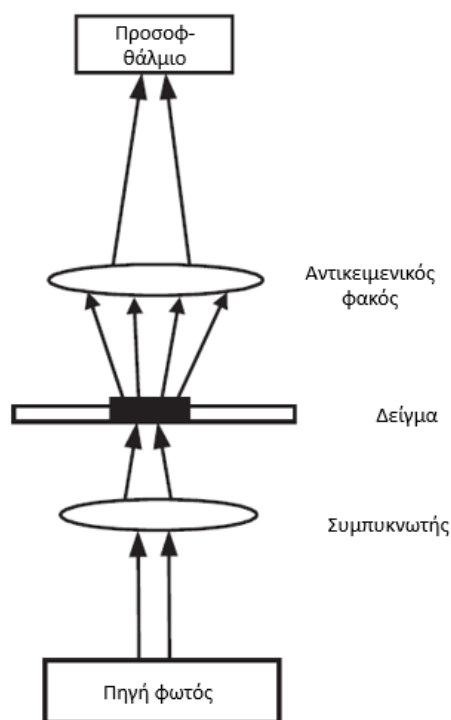
Στη συνέχεια, μεταλλικά πλακίδια χάλυβα διαστάσεων 8 cm x 8 cm προετοιμάστηκαν για βαφή μετά από τρίψιμο με γυαλόχαρτο και έκπλυση με ακετόνη, έτσι ώστε να μην υπάρχουν ξένα σωματίδια στην επιφάνειά τους. Εφαρμόστηκαν τρεις στρώσεις βαφής με πινέλο, με τη κάθε στρώση να αφήνεται να στεγνώσει 24 ώρες, και μετά το 3^η στρώση το κάθε πλακίδιο αφέθηκε 1 εβδομάδα να στεγνώσει. Για να ελέγξουμε την αυτοϊαση γίνεται χειροκίνητα μια ρωγμή με κοπίδι μήκους 3,5 cm, τέτοια ώστε να εκτίθεται το μεταλλικό υπόστρωμα.

3.5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού μικροκαψουλών

3.5.1. Οπτικό μικροσκόπιο (*optical microscope*)

Η βασική έννοια του μικροσκοπίου είναι ότι ένα αντικείμενο μπορεί να μεγεθυνθεί διαδοχικά από δύο κυρτούς φακούς. Το οπτικό σύστημα ενός

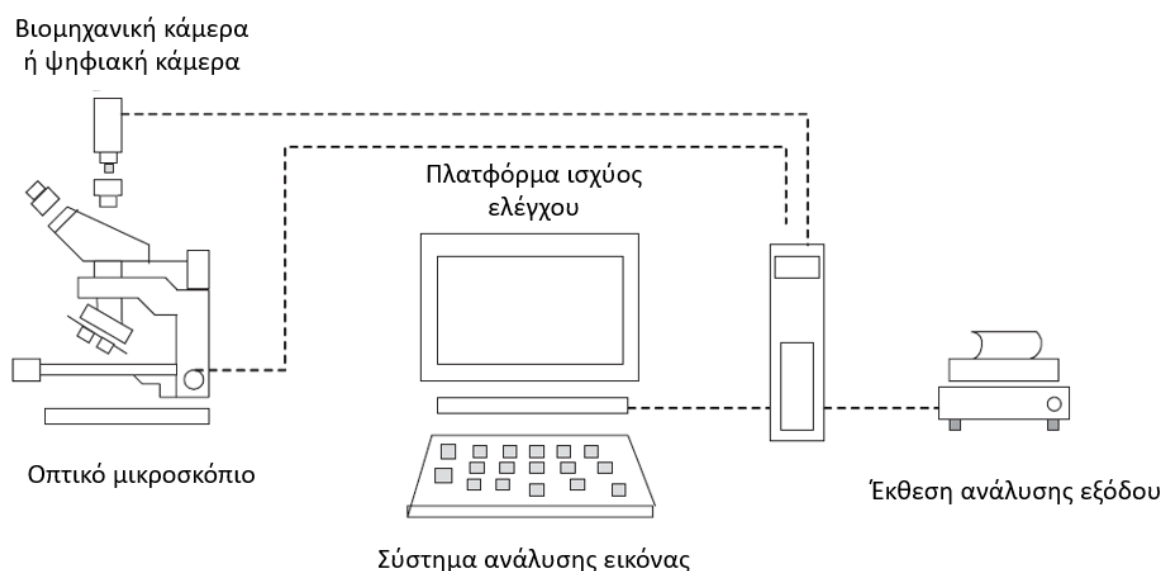
μικροσκοπίου αποτελείται από έναν αντικειμενικό φακό και προσοφθάλμιους φακούς. Ο αντικειμενικός φακός χρησιμοποιείται για να μεγεθύνει ένα αντικείμενο ώστε να μπορεί να παρατηρηθεί με σαφήνεια από τον χρήστη. Κατά τη διάρκεια της παρατήρησης, το δείγμα τοποθετείται κοντά στο εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού στο χώρο του αντικειμένου, και μια μεγεθυμένη πραγματική εικόνα του δείγματος δημιουργείται πρώτα στο ενδιάμεσο επίπεδο. Το ενδιάμεσο επίπεδο βρίσκεται στο εστιακό επίπεδο του προσοφθάλμιου φακού, έτσι ο προσοφθάλμιος λειτουργεί ως μεγεθυντικός φακός για την περαιτέρω μεγέθυνση της εικόνας που προβάλλεται στο ενδιάμεσο επίπεδο. Τέλος, ο παρατηρητής βλέπει μια μεγεθυμένη, ανεστραμμένη εικόνα.[29]



Εικόνα 3.3:Απεικόνιση της οπτικής διαδρομής του μικροσκοπίου. [29]

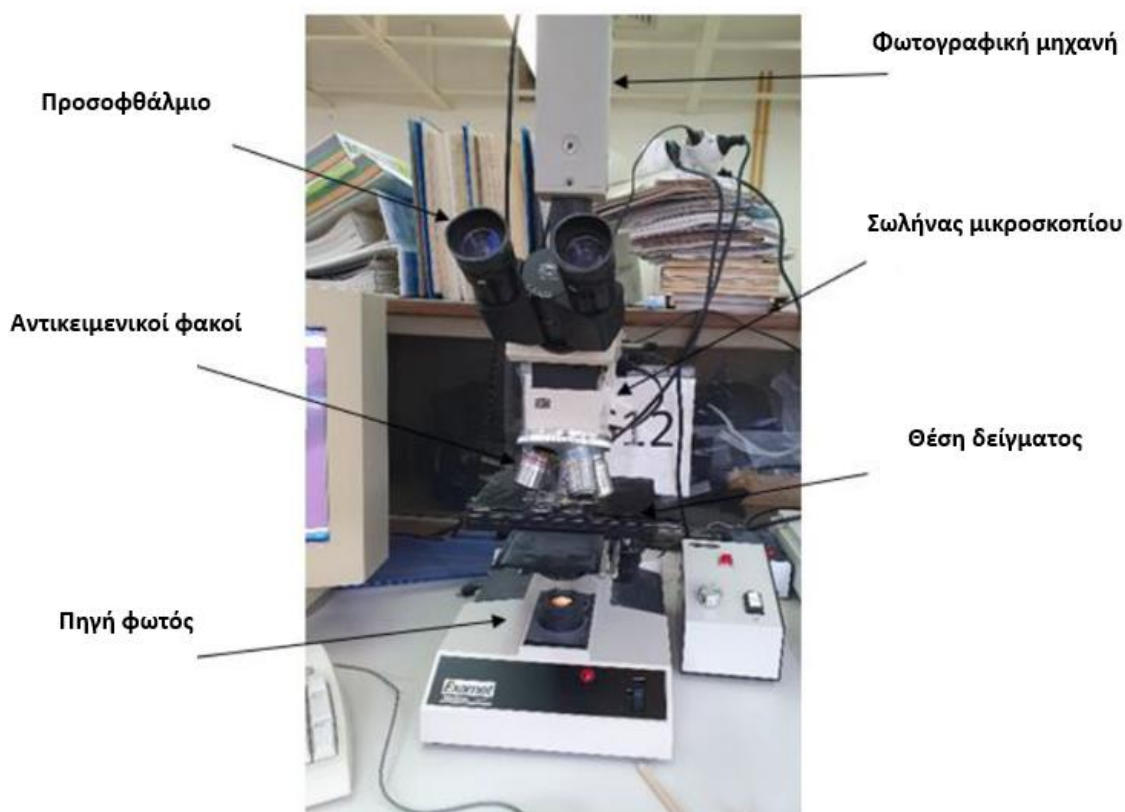
Το οπτικό μικροσκόπιο έχει όμως κάποια βασικά μειονεκτήματα. Η παρατήρηση του δείγματος γίνεται με γυμνό μάτι μέσω του προσοφθάλμιου. Αυτό με το πέρασμα του χρόνου, και τη συνεχή χρήση οδηγεί συχνά σε κόπωση των ματιών. Ακόμη, οι πληροφορίες της εικόνας δεν μπορούν να αποθηκευτούν ή

και να επεξεργαστούν ώστε να βελτιωθεί η ποιότητά της. Λύση σε αυτά τα προβλήματα δίνει το ψηφιακό μικροσκόπιο, το οποίο είναι ένα σύστημα που συνδυάζει το οπτικό μικροσκόπιο, ψηφιακά πολυμέσα και τεχνολογία ψηφιακής επεξεργασίας. Αποτελείται από τρία μέρη, το οπτικό μικροσκόπιο, τη μονάδα απόκτησης δεδομένων, και τη μονάδα ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας, και ελέγχου λογισμικού. Η μονάδα απόκτησης δεδομένων καταγράφει τις εικόνες που παράγονται από ψηφιακές συσκευές βίντεο (CMOS, CCD κάμερες), και τις μεταφέρει σε συσκευές αποθήκευσης του υπολογιστή (USB). Η μονάδα ελέγχου λογισμικού, ελέγχει τη λήψη, την επεξεργασία της εικόνας, και τη μέτρηση σε πραγματικό χρόνο ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη ποιότητα της εικόνας. Ως αποτέλεσμα, τα ψηφιακά οπτικά μικροσκόπια μπορούν να αναπαράγουν πιο λεπτομερές εικόνες. [29]



Εικόνα 3.4: Η διαμόρφωση του σύγχρονου συστήματος απεικόνισης με ψηφιακό μικροσκόπιο. (29)

Κατά την πειραματική διαδικασία, πριν από την διήθηση των μικροκαψουλών, μικρή ποσότητα γαλακτώματος τοποθετείται με πιπέτα ανάμεσα από δύο γυάλινα πλακίδια, τα οποία στη συνέχεια τοποθετούνται στο δειγματοφορέα του οπτικού μικροσκοπίου, Examet Union 82160 με κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P). Με αυτό τον τρόπο λαμβάνεται μία πρώτη εικόνα για τη μορφολογία και το μέγεθος (μέσω του προγράμματος ImageJ) των μικροκαψουλών, καθώς και επιβεβαίωση ύπαρξής τους στο γαλάκτωμα (επιτυχές πείραμα).

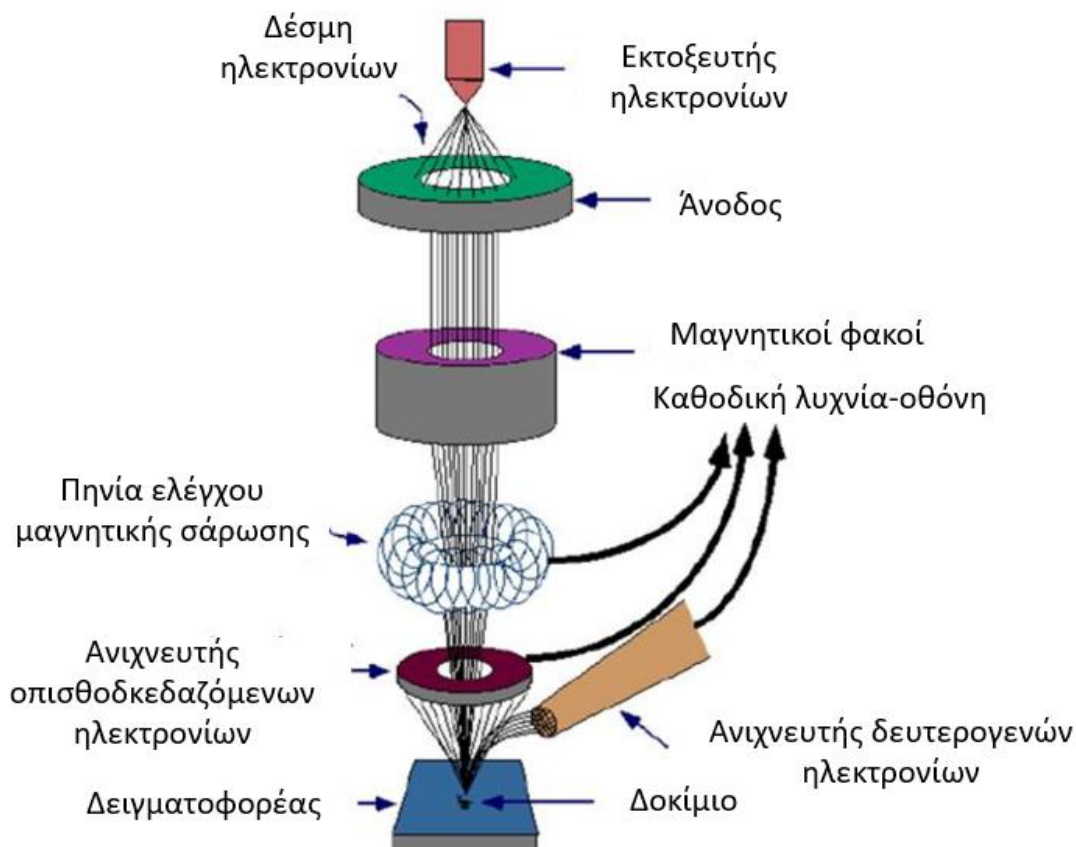


Εικόνα 3.5: Όργανο Examet Union 82160 με κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P).

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

Το οπτικό μικροσκόπιο, αν και έχει κάνει σημαντικά βήματα για τη βελτιστοποίηση της εικόνας, χρησιμοποιεί το φως για την παρατήρηση των δειγμάτων, κάτι που εξαιτίας των φαινομένων διάθλασης περιορίζει την ανάλυσή του. Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα, δημιουργήθηκαν τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, τα οποία χρησιμοποιούν δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο που δημιουργήθηκε. Η δέσμη ηλεκτρονίων διαπερνά ή διαθλάται μέσα από το δείγμα, και στη συνέχεια ο φακός προβάλλει την απεικόνιση σε μια επίπεδη επιφάνεια. Τόσο όμως το οπτικό μικροσκόπιο όσο και το TEM είναι οπτικά μέσα, και απαιτούν δείγματα μικρού πάχους και παράγουν δισδιάστατη εικόνα.[30],[31]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM), αντίθετα, μπορεί να εξετάσει λεπτομερώς δείγματα ποικίλων παχών, μιας και χρησιμοποιεί τη δέσμη ηλεκτρονίων για να φορτίσει το δείγμα, και στη συνέχεια, με ανιχνευτές ηλεκτρονίων, ανιχνεύει τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά, παράγονται θερμικά από θερμαινόμενη κάθοδο (νήμα βολφραμίου) και επιταχύνονται εφαρμόζοντας θετικό ηλεκτρικό δυναμικό. Στη συνέχεια, με την βοήθεια ηλεκτρονικών «φακών», που αποτελούνται από πηνία, κατευθύνονται και εστιάζονται με αποτέλεσμα να αλληλοεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος, παράγοντας δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες X και ηλεκτρόνια Auger. Τα σκεδαζόμενα αυτά ηλεκτρόνια, όπως προαναφέρθηκε, ανιχνεύονται από ανιχνευτές (π.χ. Everhart – Thornley (ETD), Large Field Detector (LFD), κ.α.), και δίνουν σημαντικές πληροφορίες για το δείγμα, όπως η μορφολογία της επιφάνεια, η αγωγιμότητα και η σύσταση του. Με αυτόν τον τρόπο το SEM παράγει μία τρισδιάστατη εικόνα του δείγματος.[30],[31]



Εικόνα 3.6: Μικροσκόπιο SEM. [31]

Κατά την πειραματική διαδικασία, μετά από την διήθηση και στη συνέχεια τη ξήρανση των μικροκαψουλών, προετοιμάζεται δείγμα μικροκαψουλών και επιχρυσώνεται μέσω του οργάνου EMITECH SC7620 Sputter Coater στα 18 mA για 120 δευτερόλεπτα. Το δείγμα τοποθετήθηκε στο όργανο SEM TM3030Plus, το οποίο έχει ανιχνευτές σήματος σε FE-SEM και VP-SEM, με αποτέλεσμα να προβάλλει ποιοτικές εικόνες BSE, SE και μικτές με εύρος μεγέθυνσης 15-60.000x. το SEM χρησιμοποιείται ληφθεί μία καλύτερη και πιο λεπτομερής εικόνα για τη μορφολογία των μικροκαψουλών σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο. Τέλος, είναι δυνατή και η μέτρηση του μεγέθους των μικροκαψουλών. Από τις εικόνες του SEM μετريέται η διάμετρος 200 μικροκαψουλών, μέσω του προγράμματος ImageJ, και από το μέσο όρο των μετρήσεων προκύπτει το μέσο μέγεθος των μικροκαψουλών. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της σχολής Ναυπηγών Μηχανικών.

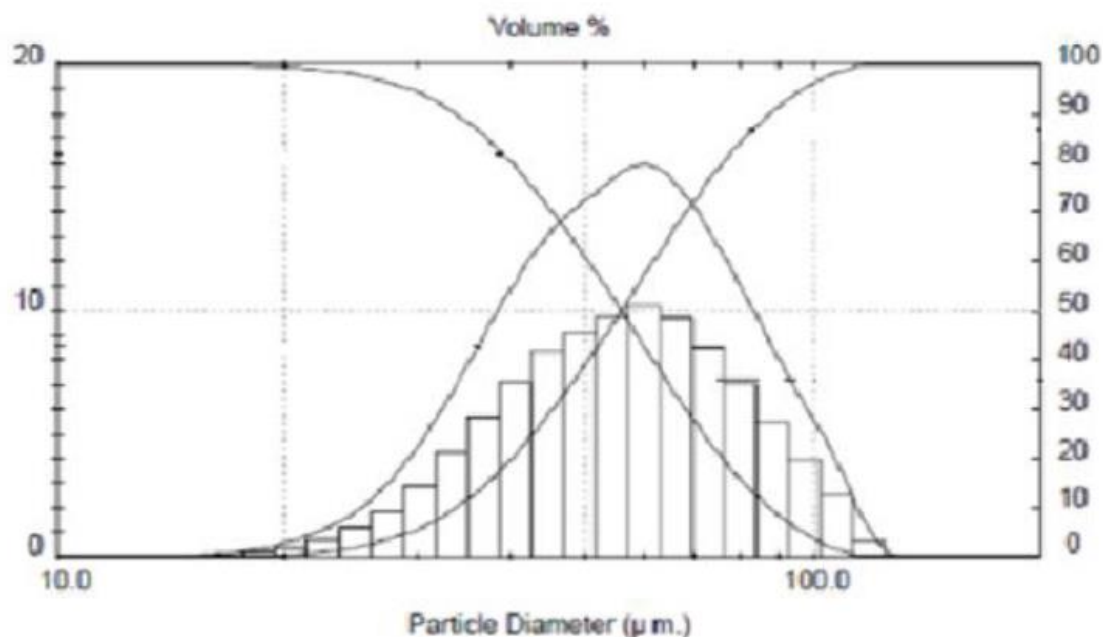


Εικόνα 3.7: Διάταξη SEM TM3030PLUS.

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

Η Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με σκέδαση δέσμης Laser μετρά την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων με τη μέτρηση της γωνιακής μεταβολής της έντασης του φωτός που σκεδάζεται καθώς μια δέσμη λέιζερ διέρχεται μέσα από ένα διασκορπισμένο σωματιδιακό δείγμα. Τα μεγάλα σωματίδια σκεδάζουν το φως σε μικρές γωνίες σε σχέση με τη δέσμη λέιζερ και τα μικρά σωματίδια σκεδάζουν το φως σε μεγάλες γωνίες. Τα δεδομένα της γωνιακής έντασης σκέδασης αναλύονται και το μέγεθος των σωματιδίων που είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία του μοτίβου σκέδασης, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τη θεωρία Mie της σκέδασης του φωτός. Το μέγεθος των σωματιδίων αναγράφεται ως διάμετρος σφαίρας ισοδύναμου όγκου.[16]

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του οργάνου απεικονίζονται σε ένα γράφημα κατανομής των μεγεθών, σε συνδυασμό με ένα πίνακα ο οποίος παρέχει τις ίδιες πληροφορίες.



Εικόνα 3.8:Γράφημα από ανάλυση μεγέθους με σκέδαση laser. [16]

Result: Analysis Table

ID:		Run No: 1		Measured: 23/6/2021 10:48:51			
File: H2_1		Rec. No: 1		Analysed: 23/6/2021 10:48:51			
Path: C:\SIZERMU\DATA\				Source: Analysed			
Sampler: Internal			Measured Beam Obscuration: 20.3 %				
Presentation: 4NHD			Analysis: Polydisperse				
Modifications: None			Residual: 0.819 %				
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		

Εικόνα 3.9: Πίνακας με τα αποτελέσματα της μέτρησης Mastersizer.

Όπου,

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 μέσης επιφάνειας διάμετρο.

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

Κατά την πειραματική διαδικασία, πριν από την διήθηση των μικροκαψουλών, λαμβάνεται ποσότητα γαλακτώματος, και στη συνέχεια αναλύεται μέσω του οργάνου Laser Malvern Mastersizer Micro 2000, με τη μέση διάμετρος του δείγματος να θεωρείται η διάμετρος μέσου όγκου $D[4,3]$.



Εικόνα 3.10: Όργανο Laser Malvern Mastersizer Micro 2000.

3.5.4. Απόδοση εγκλεισμού (Encapsulation Efficiency-EE)

Η απόδοση εγκλεισμού (Encapsulation Efficiency-EE) της ρητίνης στις μικροκάψουλες υπολογίζεται με την μέθοδο της εκχύλισης. Από της παραγόμενες μικροκάψουλες ζυγίζεται 1 g, το οποίο τοποθετείται σε γουδί όπου οι μικροκάψουλες θρυμματίζονται με γουδοχέρι. Οι σπασμένες αυτές κάψουλες εκπλένονται με ακετόνη και διηθούνται ώστε να διαχωριστεί η ρητίνη από το κέλυφος. Κατά τη διήθηση στο διηθητικό χαρτί (το οποίο έχει ζυγιστεί) βρίσκεται το κέλυφος και στο διήθημα η εποξειδική ρητίνη. Στη συνέχεια, τα κομμάτια του κελύφους υφίστανται ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες, και το διήθημα τοποθετείται σε γυάλινο δίσκο (ο οποίος έχει ζυγιστεί) και αφήνεται σε απαγωγή για δύο μέρες ώστε να εξατμιστεί όλη η ποσότητα της ακετόνης. Με τα το πέρας της ξήρανσης οι δύο ποσότητες ζυγίζονται, και η απόδοση εγκλεισμού υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο.

$$EE\% = 1 - \frac{m_{\text{ρητίνης}}}{m_{\text{μικροκαψουλών}}} \times 100 \quad (3.5.4)$$

Όπου το EE% εκφράζει ποσοστό της ρητίνης (υλικό πυρήνα) στις μικροκάψουλες.

3.5.5. Πάχος κελύφους μικροκαψουλών

Το πάχος του κελύφους των μικροκαψουλών υπολογίζεται με βάση την EE % και το μέγεθος των σωματιδίων, που έχει προσδιοριστεί από την ανάλυση μεγέθους (D[4,3]), χρησιμοποιώντας τη παρακάτω εξίσωση.

$$\text{πάχος κελύφους} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{(1 - EE) \cdot \rho_{\text{πυρήνα}} \cdot r_{\text{πυρήνα}}^3}{EE \cdot \rho_{\text{κελύφους}}}} \quad (3.5.5)$$

Όπου,

EE : η απόδοση εγκλεισμού

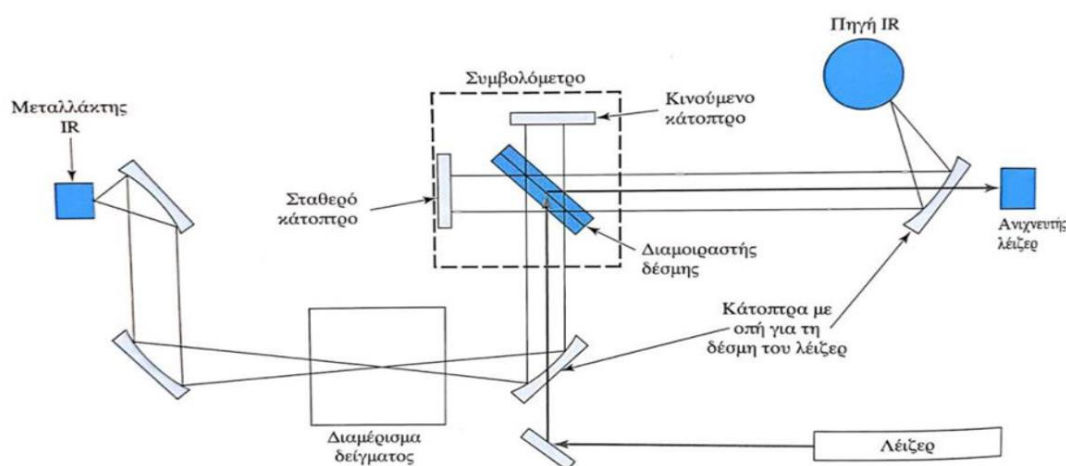
$\rho_{\text{πυρήνα}}$: η πυκνότητα του υλικού του πυρήνα (1,112 g/ml)

$r_{\text{πυρήνα}}$: η ακτίνα του πυρήνα (D[4,3])

$\rho_{\text{κελύφους}}$: η πυκνότητα του υλικού του κελύφους (0,89 g/ml)

3.5.6. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer-FT-IR)

Στο όργανο της φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, μία δέσμη λέιζερ, περνάει από την οπή ενός κατόπτρου και εισέρχεται στο συμβολόμετρο. Εκεί διαιρείται, δημιουργώντας δύο νέες δέσμες, οι οποίες αντανακλώνται σε δύο καθρέφτες, έναν σταθερό και έναν κινούμενο, και στη συνέχεια ενώνονται. Η απεικόνιση του σήματος εξόδου του συμβολομέτρου που δημιουργείται ως προς την μετακίνηση του κατόπτρου ονομάζεται συμβολόγραμμα, το οποίο με την βοήθεια υπολογιστή, και χρησιμοποιώντας το μετασχηματισμό Fourier, μετατρέπεται σε ένα φάσμα απορρόφησης συναρτήσεως του κυματαριθμού.[16]



Εικόνα 3.11:Φασματόμετρο FTIR. [16]

Κατά την πειραματική διαδικασία, μετά από την διήθηση και τη ξήρανση των μικροκαψουλών, λαμβάνεται μικρό τους δείγμα, το οποίο τοποθετείται πάνω στον κρύσταλλο του οργάνου Platinum-ATR ALFA II Bruker και σαρώνεται 16 φορές σε εύρος $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ με ευκρίνεια (resolution) 4 cm^{-1} . Η μέθοδος αυτή

χρησιμοποιείται για την εξέταση της χημικής δομής των μικροκαψουλών αλλά και την ταυτοποίηση των ενώσεων του πυρήνα και του κελύφους τους.

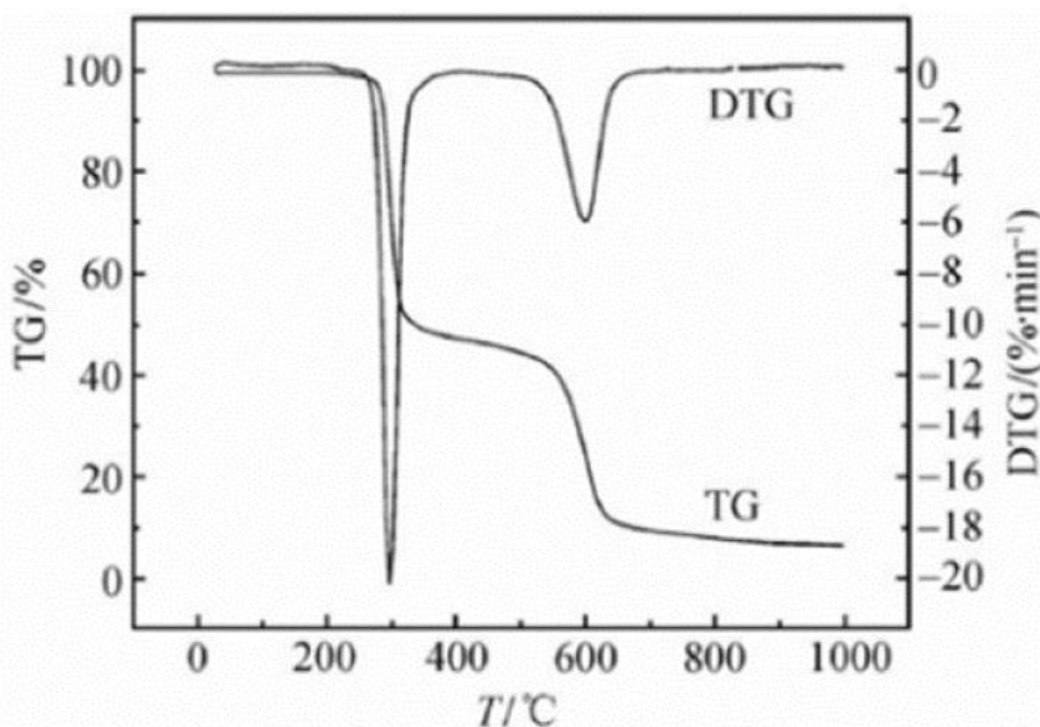


Εικόνα 3.12: Όργανο Platinum-ATR ALFA II Bruker.

3.5.7. Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για μελέτη διεργασιών που έχουν σαν αποτέλεσμα την αλλαγή βάρους του δείγματος, π.χ. αντιδράσεις που παράγονται αέρια, προσδιορισμός της υγρασίας του δείγματος, παρακολούθησης αντιδράσεων πολυμερισμού (παραπροϊόντα συνήθως πτητικές ουσίες), κ.α.. Το δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, και η μεταβολή της μάζας του, καθώς και οι αντίστοιχη θερμοκρασία και χρόνος καταγράφεται συνεχώς. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια ενός αναλυτικού ζυγού που υπάρχει μέσα στο μηχάνημα, και για αυτό ονομάζεται θερμοζυγός. Με την βοήθεια υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με το μηχάνημα, κατασκευάζεται το διάγραμμα της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου που ονομάζεται θερμογράφημα TG. Το διάγραμμα αυτό μας δίνει πληροφορίες για τις διεργασίες που γίνονται μέσα

στο θερμοζυγό. Σε περίπτωση όμως που γίνονται πολλές διεργασίες ταυτόχρονα, και δεν μπορούν να ερμηνευτούν από το θερμογράφημα TG, κατασκευάζεται και το διάγραμμα της πρώτης παραγώγου της καμπύλης του βάρους, το οποίο ονομάζεται διαφορικό θερμογράφημα (DTG).[32]



Εικόνα 3.13:Τυπικό θερμογράφημα TG και DTG.[16]

Κατά την πειραματική διαδικασία, μετά από την διήθηση και τη ξήρανση των μικροκαψουλών, λαμβάνεται μικρό τους δείγμα, το οποίο τοποθετείται σε αλουμινένια καψιδία, ζυγίζεται, καταγράφεται το βάρος του και στη συνέχεια τοποθετείται μέσα στο όργανο TGA/DSC 1 STARe System της Mettler Toledo. Για την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας κατά την διάρκεια της μέτρησης, ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το άζωτο (10 mL/min). Το δείγμα θερμαίνεται από τους 30 °C μέχρι τους 180 °C (με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min), όπου και παραμένει για δύο ώρες. Η μέθοδος TGA χρησιμοποιείται για να μελετηθούν οι θερμικές ιδιότητες των μικροκαψουλων (θερμική σταθερότητα), και να επιβεβαιωθούν τα συστατικά του κελύφους και του πυρήνα τους.



Εικόνα 3.14: Όργανο TGA/DSC 1 STAR System της Mettler Toledo.

3.6. Μέθοδοι χαρακτηρισμού επικαλύψεων

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

Κατά την πειραματική διαδικασία, δείγμα της επικάλυψης τοποθετείται πάνω στον κρύσταλλο του οργάνου Platinum-ATR ALFA II Bruker και σαρώνεται 16 φορές σε εύρος $400-4000\text{ cm}^{-1}$ με ευκρίνεια (resolution) 4 cm^{-1} . Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την επαλήθευση της ύπαρξης μικροκαψουλών στο χρώμα.

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

Κατά την πειραματική διαδικασία, κόμματι πλακιδίου με επικάλυψη επιχρυσώνεται μέσω του οργάνου EMITECH SC7620 Sputter Coater στα 18 mA για 120 δευτερόλεπτα. Το δείγμα τοποθετήθηκε στο όργανο SEM TM3030Plus, το οποίο έχει ανιχνευτές σήματος σε FE-SEM και VP-SEM, με αποτέλεσμα να προβάλλει ποιοτικές εικόνες BSE, SE και μικτές με εύρος μεγέθυνσης 15-60.000x. το SEM χρησιμοποιείται ληφθεί μία καλύτερη και πιο λεπτομερής εικόνα για τη μορφολογία της επικάλυψης. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της σχολής Ναυπηγών Μηχανικών.

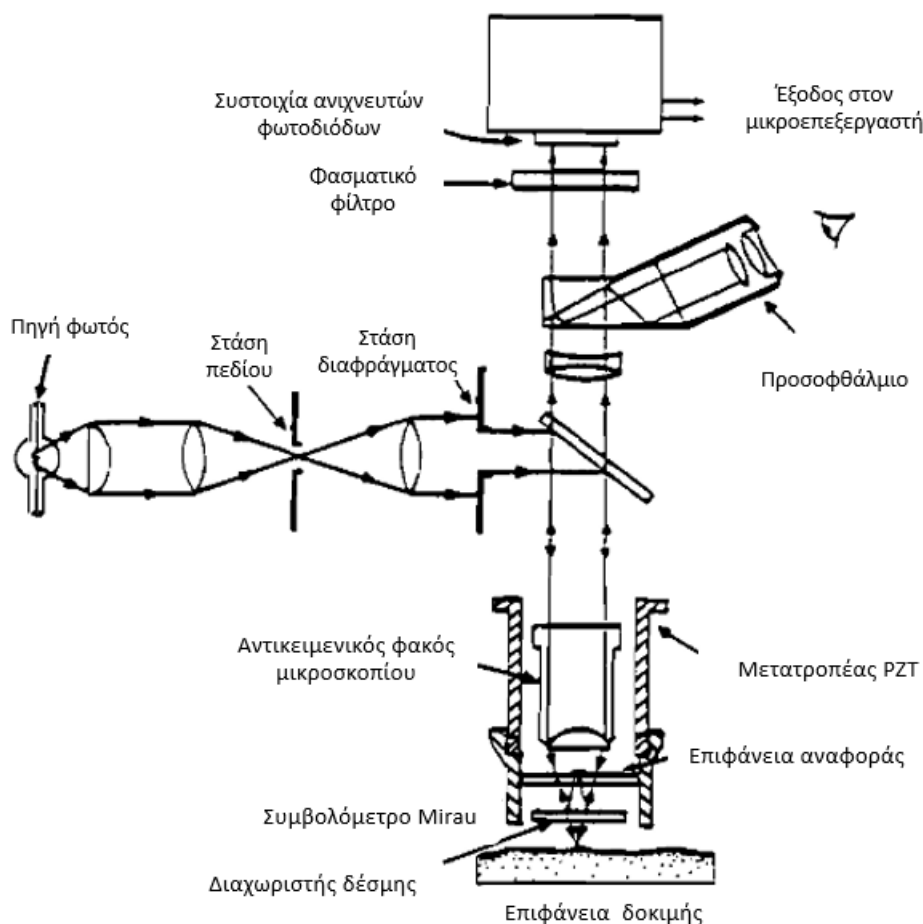
3.6.3. Οπτική προφίλομετρία

Το οπτικό προφιλόμετρο αποτελείται από ένα μικροσκόπιο παρεμβολής, τροποποιημένο έτσι ώστε να ενσωματώνει μια οπτική διάταξη μετατόπισης φάσης και μια στερεάς κατάστασης, και μία γραμμική διάταξη (συστοιχία) 256 ανιχνευτών φωτοδιόδων, η οποία παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης του ύψους της επιφάνειας με ακρίβεια. Χρησιμοποιώντας αυτούς τους ανιχνευτές, είναι δυνατή η λήψη προφίλ επιφάνειας σε μια μικρή περιοχή ενός δείγματος. Οι μετρήσεις του ύψους της επιφάνειας μπορούν να πραγματοποιηθούν σε κάθε θέση ανιχνευτή. Για τυχαίες μετρήσεις επιφανειακής τραχύτητας, τα δεδομένα επιφάνειας-ύψους αποτελούν τη βάση για στατιστική ανάλυση. Οι κατανομές επιφάνειας-ύψους, και οι συναρτήσεις φασματικής πυκνότητας προκύπτουν από τα δεδομένα ύψους. Έτσι, είναι υπολογίσιμα το ύψος, οι κλίσεις και οι καμπυλότητες των ανωμαλιών. [33]

Το σημαντικότερο μέρος του οπτικού προφιλόμετρο είναι το συμβολόμετρο Leitz Mirau. Το συμβολόμετρο αυτό είναι ένα εξάρτημα στον αντικειμενικό φακό ενός μικροσκοπίου μεγάλης απόστασης, και λειτουργεί με ανάκλαση. Πιο συγκεκριμένα, το φως, από μια πηγή φωτός βολφραμίου, προσπίπτει στον αντικειμενικό Mirau, ο οποίος απεικονίζει τη στάση πεδίου στην επιφάνεια που πρόκειται να εξεταστεί. Ο διαχωριστής δέσμης Mirau σχηματίζει μια δεύτερη οπτική διαδρομή η οποία καταλήγει στην επιφάνεια αναφοράς, όπου σχηματίζεται εικόνα της στάσης πεδίου. Λόγω συμμετρίας, εάν τόσο η εξεταζόμενη επιφάνεια όσο και η επιφάνεια αναφοράς βρίσκονται στην εικόνα της πηγής, το μήκος της οπτικής διαδρομής μεταξύ του διαχωριστή δέσμης και της εξεταζόμενης επιφάνειας θα είναι ίσο με την οπτική διαδρομή μεταξύ του διαχωριστή δέσμης και της επιφάνειας αναφοράς. Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια πηγή λευκού φωτός, αφού και οι δύο διαδρομές είναι ίσες και δίνουν κροσσούς λευκού φωτός. Η επιφάνεια δοκιμής και η επιφάνεια αναφοράς απεικονίζονται και πάλι στη συστοιχία ανιχνευτών φωτοδιόδων, η οποία μετρά την κατανομή της έντασης των κροσσών παρεμβολής σε μια γραμμική τομή.[33]

Το συμβολόμετρο Mirau (αντικειμενική πλάκα, πλάκα αναφοράς και πλάκα διαχωριστή δέσμης) είναι τοποθετημένο σε πιεζοηλεκτρικό μεταγωγέα (PZT). Ο

μετατροπέας PZT παρέχει διαμόρφωση φάσης, διαμορφώνοντας τη διαφορά οπτικής φάσης μεταξύ των βραχιόνων δοκιμής και αναφοράς του συμβολόμετρου Mirau. Ενώ εφαρμόζεται τάση στον μετατροπέα PZT, το πλήρες συμβολόμετρο Mirau μετακινείται πιο κοντά στην επιφάνεια δοκιμής, αλλάζοντας έτσι τη σχετική διαφορά φάσης μεταξύ του βραχίονα αναφοράς και του βραχίονα δοκιμής του συμβολόμετρου. Αυτό προκαλεί τη μετατόπιση της θέσης των κροσσών παρεμβολής. Ο μετατροπέας PZT κάνει τρία βήματα, με κάθε βήμα να αντιστοιχεί σε διαφορά φάσης 90° μεταξύ του βραχίονα δοκιμής και του βραχίονα αναφοράς. Μετά από κάθε βήμα, η εικόνα παρεμβολής από την παρεμβολή των μετώπων κύματος που προκαλούνται από την επιφάνεια δοκιμής και την επιφάνεια αναφοράς καταγράφεται από τη συστοιχία ανιχνευτών φωτοδιόδων και αποθηκεύεται σε έναν μικροϋπολογιστή.[33]



Εικόνα 3.15: Σχηματικό διάγραμμα του οπτικού προφιομέτρου.[33]

Τα αποτελέσματα του προφίλομετρου δίνονται σε εικόνα και πίνακα, όπου αναγράφονται η μέση τραχύτητα (S_a), η υψηλότερη κορυφή (S_p), η χαμηλότερη κοιλάδα (S_v) και η μέτρηση της ασυμμετρίας (S_{sk}).

Στη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε το όργανο Bruker contour GT-K0 για την ανάλυση της μορφολογίας της επιφάνειας των δοκιμίων τα οποία αναλύθηκαν χωρίς κάποια επεξεργασία. Για την επεξεργασία των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Vision 64. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της σχολής Ναυπηγών Μηχανικών.

3.6.4. Ρεολογικές ιδιότητες

Η ρεολογία είναι ιδιαίτερα σημαντική στη βιομηχανία χρωμάτων μιας και, μέσω μετρώντας θεμελιώδης ρεολογικές ιδιότητες, μπορεί να χαρακτηρίσει και να προβλέψει την απόδοση και την καταλληλότητα του προϊόντος για ορισμένη χρήση. Αξίζει να σημειωθεί πως συχνά το μισό κόστος των νέων προϊόντων οφείλεται στην επίτευξη της σωστής ρεολογίας. Στα χρώματα, κόλλες και σε πολλά άλλα ρευστά του εμπορίου, το ιξώδες εμφανίζει μια πολύπλοκη εξάρτηση από την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση, η οποία απεικονίζεται συνήθως ως διάγραμμα λογαρίθμου, και ονομάζεται "καμπύλη ροής". Ορισμένα χαρακτηριστικά της καμπύλης ροής ιξώδους-διατμητικής τάσης μπορούν να συνδεθούν άμεσα με την απόδοση των χρωμάτων και των βιομηχανικών επιστρώσεων όσον αφορά την κατασκευή, τη σταθερότητα αποθήκευσης και την τελική χρήση τους. Οι συσκευές όμως μέτρησης ιξώδους που χρησιμοποιούνται καθημερινά εργαστηριακά δεν είναι χρήσιμες για αυτές τις μετρήσεις. Οι μονοσήμαντες ή και περιορισμένης εμβέλειας μέθοδοι των συσκευών αυτών παρέχουν ελάχιστες σχετικές πληροφορίες για τις σημαντικές διεργασίες ροής που πρέπει να ακολουθούν οι επικαλύψεις. Αυτό γίνεται διότι η διατμητική τάση που προσπελάσσεται από τα όργανα είναι πολύ μακριά από εκείνη που αφορά το «βούρτσισμα» (brushing), την ισοπέδωση (leveling), το κρέμασμα (sagging) ή τις διεργασίες καθίζησης (sedimentation). [34]

Υπάρχουν δύο κατηγορίες συμπεριφοράς ρευστών. Η πρώτη είναι τα νευτωνικά ρευστά, των οποίων το ιξώδες είναι σταθερό (όπως η πυκνότητα), που σημαίνει ότι είναι αμετάβλητο ως προς το ρυθμό διάτμησης ή την τάση μέτρησης. Το

ιξώδες ενός νευτωνικού ρευστού εξαρτάται μόνο από τις θερμοδυναμικές μεταβλητές της θερμοκρασίας, της πίεσης, και της συγκέντρωσης. Η δεύτερη κατηγορία είναι η μη νευτωνικά ρευστά, στα οποία το ιξώδες είναι μία συνάρτηση των λειτουργικών συνθηκών τάσης ή παραμόρφωσης ρυθμού. Η μεγάλη πλειοψηφία των χρωμάτων και των βιομηχανικών επιστρωμάτων είναι μη-νευτωνικά και συχνά ιξωδοελαστικά ή εξαρτώμενά από το χρόνο (θιξοτροπικά). Τα απλά βιομηχανικά ιξωδόμετρα που χρησιμοποιούνται συνήθως στο εργαστήριο δεν είναι κατάλληλα για τέτοια ρευστά. Για μη-νευτωνικά ρευστά, η μέτρηση ενός σημείου του ιξώδους είναι μη έγκυρη αναπαράσταση της συμπεριφοράς ροής του του συστήματος. Πρέπει λοιπόν να αναπτυχθούν μέθοδοι ρεολογικής ανάλυσης που χαρακτηρίζουν με ακρίβεια τα πολύπλοκα ρευστά και σχετίζονται σωστά τις διεργασίες που υφίστανται τα χρώματα.[34],[35]

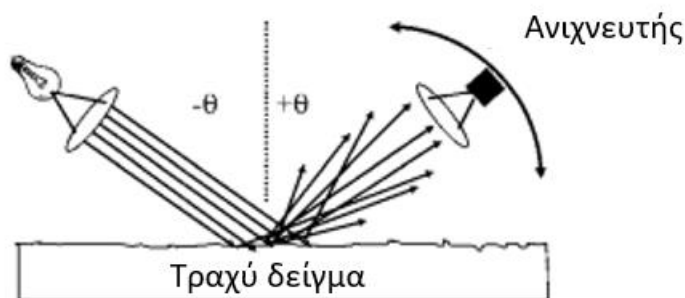
Η διατμητική τάση λοιπόν, είναι η μεταβλητή που χρησιμοποιείται για τη ρεολογική αξιολόγηση της απόδοσης των επικαλύψεων. Οι θεμελιώδεις ρεολογικές ιδιότητες μπορούν να συσχετιστούν ποσοτικά με τις εφαρμογές και τα χαρακτηριστικά σχηματισμού φιλμ των επικαλύψεων. Για αυτές τις μετρήσεις χρησιμοποιούνται κυρίως ρεόμετρα ελεγχόμενης τάσης TA Instruments AR-G2 και AR-1000, των οποίων τα γραφήματα των καμπυλών ροής παρουσιάζονται ως διπλά λογαριθμικά διαγράμματα του ιξώδους ως προς τη διάτμηση τάσης ή του ρυθμού διάτμησης.[34]

Κατά την πειραματική διαδικασία, οι ρεολογικές ιδιότητες των παρασκευασμένων δειγμάτων βαφής μετρήθηκαν, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με τη χρήση του ρεομέτρου AR-G2, εξοπλισμένου με παράλληλες πλάκες με διάκενο 1200 μm , μετρώντας σε ένα εύρος από 10^{-2} έως 10^3 Hz. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με την εταιρία ΧΡΩΤΕΧ στις εγκαταστάσεις της.

3.6.5. Στιλπνότητα

Υπάρχουν πολλοί μετρητές στιλπνότητας στο εμπόριο που παρέχουν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις των δεικτών στιλπνότητας (G). Η στιλπνότητα (γυαλάδα) αφορά, την κατοπτρική ανάκλαση του φωτός από την επιφάνεια ενός υλικού, η οποία περιγράφεται από τον δείκτη διάθλασης του υλικού και

τον νόμο του Fresnel για την ανάκλαση. Έρευνα έχει δείξει ότι η τραχύτητα της επιφάνειας αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τον προσδιορισμό της στιλπνότητας ενός υλικού. Παρά την εκτεταμένη βιβλιογραφία για τη στιλπνότητα, μεγάλο μέρος του φαινομένου της και της ενόργανης μέτρησης του G , δεν έχουν ακόμη κατανοηθεί πλήρως. Πρώτον, η αύξηση της γωνίας στιλπνότητας, θ , αυξάνει την τιμή του μετρητή στιλπνότητας, G . Δεύτερον, δύο μετρητές στιλπνότητας στην ίδια γωνία, θ , δίνουν συχνά διαφορετικές ενδείξεις G , ακόμη και αν και οι δύο έχουν κατασκευαστεί σύμφωνα με το ίδιο πρότυπο στιλπνότητας.[36]



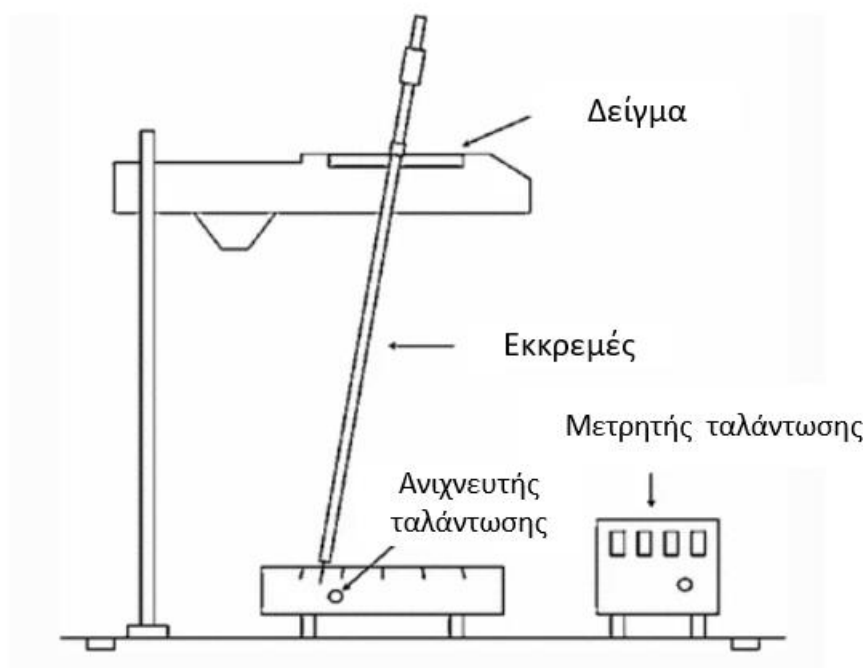
Εικόνα 3.16: Η τραχύτητα κατανέμει το κατοπτρικό φως γύρω από κατοπτρική κατεύθυνση και μειώνει τη στιλπνοτητα.[36]

Στην πειραματική διαδικασία, η στιλπνότητα του χρώματος μετρήθηκε με γυαλιστερόμετρο σε γωνία 60° . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με την εταιρία ΧΡΩΤΕΧ στις εγκαταστάσεις της.

3.6.6. Σκληρότητα επικάλυψης

Η σκληρότητα είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των οργανικών επικαλύψεων και χρησιμοποιείται συνήθως για την εκτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Αν και υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της σκληρότητας των επικαλύψεων, οι δοκιμές σκληρότητας εκκρεμούς είναι μία από τις πιο χρησιμοποιούμενες στην εργαστηριακή έρευνα, εξαιτίας της μεγαλύτερης ακρίβειάς τους συγκριτικά με τις κοινές μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Το εκκρεμές König αποτελείται από ένα

τριγωνικό ανοικτό πλαίσιο με ρυθμιζόμενο αντίβαρο και δύο σφαιρικά έδρανα διαμέτρου 5 mm. Η περίοδος ταλάντωσης του εκκρεμούς είναι $1,40 \pm 0,02$ s. Η δοκιμή σκληρότητας του εκκρεμούς βασίζεται στην αρχή ότι όσο σκληρότερη είναι η μετρούμενη επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος ταλάντωσης του εκκρεμούς. Η σκληρότητα του εκκρεμούς μετριέται γενικά σε σχέση με το χρόνο ταλάντωσης του εκκρεμούς από 6° έως 3° στους $23 \pm 1^\circ\text{C}$ και $50\% \pm 2\%$ R.H. (ASTM D 4366).[37]



Εικόνα 3.17: Σχηματική απεικόνιση του μετρητή σκληρότητας εκκρεμούς.[37]

Η σκληρότητα της επικάλυψης μετρήθηκε με τη χρήση του εκκρεμούς König σε έναν μετρητή σκληρότητας εκκρεμούς BYK σύμφωνα με το πρότυπο ISO1522. Πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις για κάθε δείγμα και υπολογίστηκε η μέση τιμή. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με την εταιρία ΧΡΩΤΕΧ στις εγκαταστάσεις της.

3.6.7. Πάχος επικάλυψης

Στη βιομηχανία είναι σύνηθες το πάχος επιστρωμάτων να μετράται με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικού μετρητή πάχους ξηρού φιλμ (Elcometer 456). Το όργανο

αυτό μετρά την αντίσταση της μαγνητικής ροής μεταξύ του μεταλλικού υποστρώματος και της μη μαγνητικής επίστρωσης και αξιολογεί το πάχος της επίστρωσης με ακρίβεια $\pm 1-3 \%$ σε ανάλυση 0,1 μm . Ο ηλεκτρομαγνητικός μετρητής μπορεί να λάβει έως και 70 μετρήσεις ανά λεπτό, εάν λειτουργεί σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή. [38]

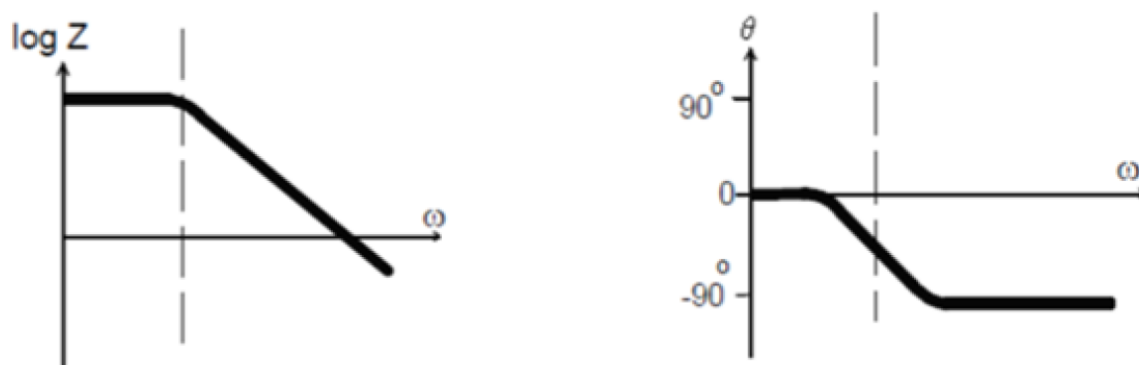
Στην πειραματική διαδικασία το πάχος κάθε επικάλυψης μετρήθηκε με το μετρητή πάχους Elcometer 456 για να διαπιστωθεί αν ήταν συνεπείς μεταξύ τους. Το πάχος μετρήθηκε σε πέντε διαφορετικά σημεία της επικάλυψης σε κάθε δείγμα και υπολογίστηκε το μέσο πάχος για κάθε δείγμα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με την εταιρία ΧΡΩΤΕΧ στις εγκαταστάσεις της.

3.6.8. Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS)

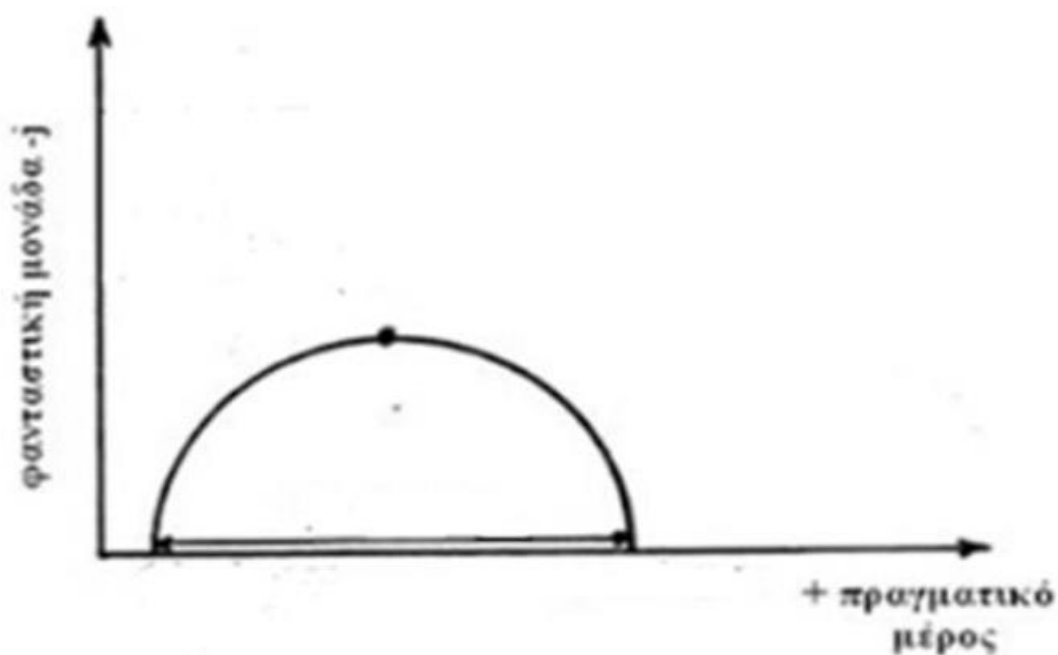
Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS) είναι από τις βασικές μεθόδους μελέτης της διάβρωσης, μιας και παρέχει τρόπο μέτρησης της αντίστασης της οργανικής επικάλυψης σε υδατικά και ιοντικά μέσα. Ως εμπέδηση ορίζεται ο λόγος της τάσης προς την ένταση ηλεκτρικού ρεύματος για μία συγκεκριμένη συχνότητα εναλλασσόμενου ρεύματος. Αναπαρίσταται ως μιγαδικός αριθμός, του οποίου το πραγματικό μέρος, ο οποίος στην καρτεσιανή μορφή του, αντιστοιχεί στην ωμική συνιστώσα της αντίστασης ενώ το φανταστικό του μέρος αντιστοιχεί στην επαγωγική ή στην χωρητική συνιστώσα της αντίστασης. Η EIS βασίζεται στην εφαρμογή ενός σήματος τάσης εναλλασσόμενου ρεύματος (A.C.) χαμηλού πλάτους (συνήθως 10-20 mV) στο επικαλυμμένο μεταλλικό δείγμα, χρησιμοποιώντας 3 ηλεκτρόδια (ηλεκτρόδιο εργασίας, δηλαδή το υπό μελέτη επικαλυμμένο μέταλλο, ηλεκτρόδιο αναφοράς και αντιηλεκτρόδιο). Μετρώντας την απόκριση εναλλασσόμενου ρεύματος του συστήματος, υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση σε διάφορες συχνότητες. Έχει τη δυνατότητα λοιπόν, να ανιχνεύει την έναρξη της διάβρωσης και την πρόοδο της στη πολυμερική επικάλυψη. [16],[39],[40]

Τα αποτελέσματα της μεθόδου δίνονται σε δύο ειδών διαγράμματα τα BODE και NYQUIST. Τα διαγράμματα Nyquist (ή πιο σωστά Argand) απεικονίζουν τη φανταστική συναρτήσε της πραγματικής σύνθετης αντίστασης Z για διάφορες συχνότητες. Τα διαγράμματα Bode απεικονίζουν το είτε το μέτρο της εμπέδησης

$|Z|$ συναρτήσει της συχνότητας, είτε τη φάση (φ). Συνήθως, δημοσιεύονται μόνο τα δεδομένα $|Z|$ και τα δεδομένα της γωνίας φάσης (φ) να παραλείπονται.[16],[39]



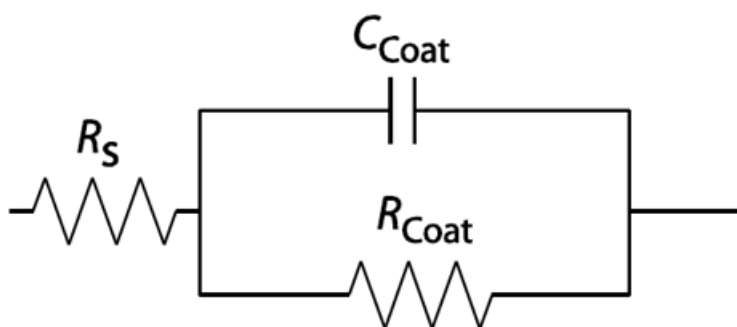
Εικόνα 3.18: Διαγράμματα Bode. Αριστερά: μέτρο εμπέδησης σε συνάρτηση με την συχνότητα. Δεξιά: φάση σε συνάρτηση με την συχνότητα.[16]



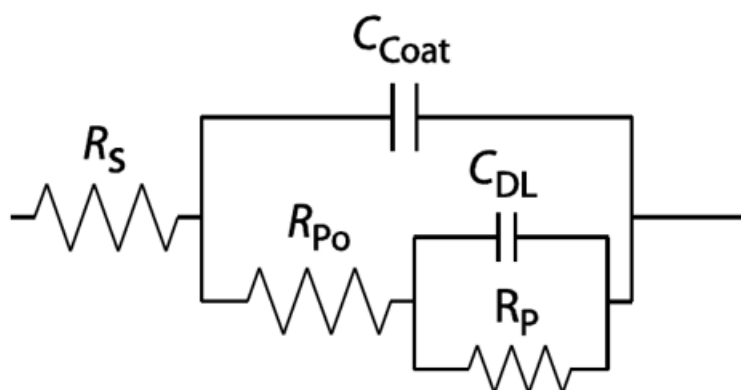
Εικόνα 3.19: Διάγραμμα Nyquist.[16]

Τέλος, συχνά τα αποτελέσματα της εμπέδησης μπορούν να ερμηνευτούν από ισοδύναμα κυκλώματα, τα οποία αναπαράγουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες του συστήματος. Τα διάφορα στοιχεία του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος

αντιστοιχίζονται σε διαφορετικά φυσικά στοιχεία του υπό μελέτη συστήματος, αλλά δεν υπάρχει αντιστοιχία ένα προς ένα μεταξύ των δεδομένων EIS και του ισοδύναμου κυκλώματος, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά κυκλώματα για τη μοντελοποίηση των ίδιων αποτελεσμάτων. Ένα παράδειγμα ισοδύναμου κυκλώματος άθικτης επικάλυψης, απεικονίζεται Εικόνα 3.20, το οποίο αποτελείται από έναν πυκνωτή C_{Coat} που αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα της επικάλυψης, παράλληλα με R_{Coat} που αντιστοιχεί σε την αντίσταση της επικάλυψης, σε σειρά με R_s που αντιστοιχεί στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Όταν η επικάλυψη έχει υποστεί ζημιά και ο ηλεκτρολύτης φτάνει στη μεταλλική επιφάνεια, το σχήμα των διαγραμμάτων Bode και Nyquist αλλάζει και το ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται συνήθως για τη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς του απεικονίζεται Εικόνα 3.21, όπου, C_{Coat} και R_s έχουν την ίδια σημασία, το R_{Po} μοντελοποιεί την αντίσταση ή τα ιοντικά αγωγάκια μονοπάτια κατά μήκος της επικάλυψης ("πόροι"), το CDL μοντελοποιεί τη χωρητικότητα διπλού στρώματος και το RP μοντελοποιεί την αντίσταση πόλωσης της διαδικασίας διάβρωσης στη διεπιφάνεια μετάλλου-ηλεκτρολύτη. Δυστυχώς, πολλές φορές, οι τιμές των διαφόρων στοιχείων τους παραλείπετε.[40]



Εικόνα 3.20: Παράδειγμα ισοδύναμου κυκλώματος άθικτης επικάλυψης.[40]



Εικόνα 3.21: Παράδειγμα ισοδύναμου κυκλώματος χαραγμένης επικάλυψης.[40]

Στη πειραματική διαδικασία, η εμπέδηση χρησιμοποιήθηκε για να αξιολογηθεί η ικανότητα επούλωσης της επικάλυψης με μικροκάψουλες. Λαμβάνεται μία μέτρηση από το κάθε πλακίδιο πριν τη χαραγή, και στη συνέχεια, για να παρακολουθηθεί η διαδικασία της αυτοϊασης, τα πλακίδια χαραχτήκαν με κοπίδι, και τοποθετήθηκαν στο κελί της εμπέδησης όπου και ξεκίνησε η διαδικασία των μετρήσεων. Για να είμαστε βέβαιοι πως το κοπίδι περνάει όλα τα στρώματα της επίστρωσης, συνδέεται με αμπερόμετρο, το οποίο έχει συνδεθεί και με το πλακίδιο. Αν το κοπίδι έρθει σε επαφή με το μεταλλικό υπόστρωμα φαίνεται ένδειξη και η χαραγή είναι επιτυχής. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, σε ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων, χρησιμοποιώντας το δείγμα χάλυβα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα ηλεκτρόδιο $Ag|AgCl$ ($KCl_{sat.}$) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα πλέγμα λευκόχρυσου ως αντιηλεκτρόδιο. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα $NaCl$ 3,5 % κ.β. και η εκτεθειμένη επιφάνεια επίστρωσης ήταν $13,46 \text{ cm}^2$. Χρησιμοποιήθηκε αναλυτής σύνθετης αντίστασης/ενίσχυσης φάσης Solatron 1260 σε συνδυασμό με ποτενσιοστάτη PAR 263A. Το πλάτος της διαταραχής

ήταν ± 10 mV και εφαρμόστηκε έναντι του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος με εύρος συχνοτήτων $2 \times 10^4 - 10^{-2}$ Hz. Συνολικά, λήφθηκαν 20 μετρήσεις για κάθε δείγμα, μία μέτρηση την ημέρα για 20 μέρες. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα

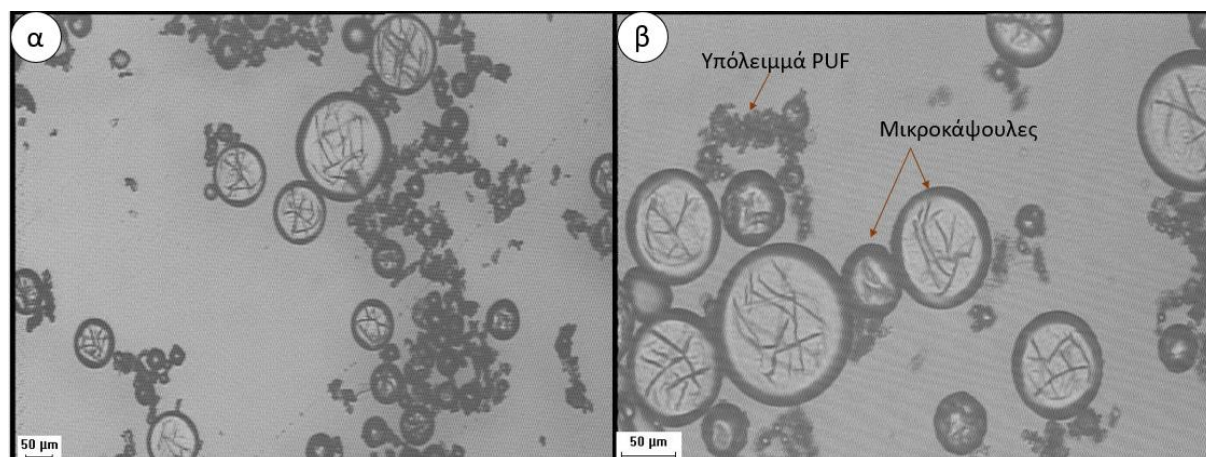
4.1. Παραγωγή μικροκαψουλών για εφαρμογές αυτοΐασης

Σε προηγούμενες έρευνες [2],[16],[25],[41] εξετάστηκε η επίδραση των διάφορων παραμέτρων του επί τόπου πολυμερισμού ως προς την τοπολογία των παραγόμενων μικροκαψουλών, το μέγεθος τους, την απόδοση εγκλεισμού και τις θερμικές ιδιότητες. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν περιελάμβαναν τον λόγο μάζας πυρήνα: κελύφους, την τιμή του pH κατά τον πολυμερισμό, τη μέθοδο ανάδευσης κατά τη γαλακτωματοποίηση και τη συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή. Οι συνθήκες που προέκυψαν για την παραγωγή μικροκαψουλών διαμέτρου περίπου 50 μm, με καλά διασταυρωμένο κέλυφος και απόδοση εγκλεισμού της εποξειδικής ρητίνης πάνω από 70 % ήταν: η αναλογία μάζας πυρήνα:τοιχώματος 3:1, το pH στο 3,5, μηχανική ανάδευση γαλακτώματος στα 1000 rpm, χρήση αιθυλενοδιαμίνης ως καταλύτη της ρητίνης. Στη παρούσα διπλωματική εργασία οι μικροκάψουλες παρασκευάστηκαν στις συνθήκες αυτές και εξετάστηκε και η επαναληψιμότητα της διεργασίας.

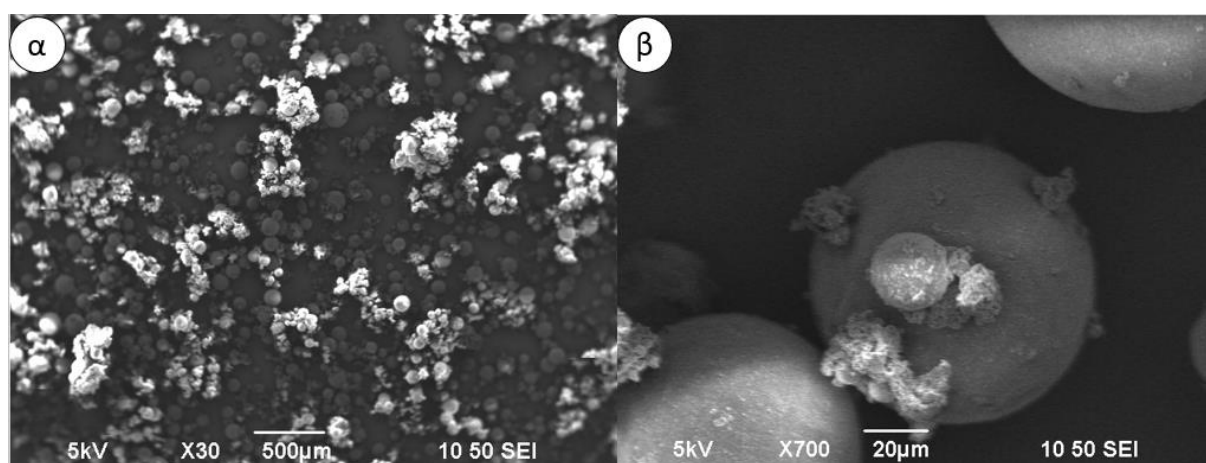
4.1.1. Μορφολογία μικροκαψουλών

Αρχικά, ένα από τα πρώτα μέτρα που λαμβάνονται για να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη μικροκαψουλών είναι η χρήση του οπτικού μικροσκοπίου. Στο τέλος του επί τόπου πολυμερισμού και πριν από τη διήθηση, ποσότητα του γαλακτώματος εξετάζεται στο οπτικό μικροσκόπιο. Παρατηρώντας την Εικόνα 4.1, η ύπαρξη των μικροκαψουλών επιβεβαιώνεται κατευθείαν. Όσον αφορά την μορφολογία τους, παρατηρείται πως έχουν σχηματιστεί μικροκάψουλες διαφόρων μεγεθών, καθώς πως υπάρχει ποσότητα καταβυθισμένου PUF, ο σχηματισμός του οποίου, με βάση προηγούμενες μελέτες [2],[41], είναι αναπόφευκτος κατά τη διάρκεια του επί τόπου πολυμερισμού. Το ίζημα αυτό διαχωρίζεται από τις μικροκάψουλες κατά το στάδιο της διήθησης, και έτσι συλλέγονται μόνο οι μικροκάψουλες. Για να ληφθεί μια καλύτερη εικόνα και να εξεταστεί η μορφολογία τους, μετά τη διήθηση και τη ξήρανση, οι κάψουλες εξετάζονται

μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Από την Εικόνα 4.2, επιβεβαιώνεται περαιτέρω η ύπαρξη τους, καθώς και του ιζήματος PUF, και επίσης φαίνεται πως η μικροκάψουλες έχουν λείο εξωτερικό κέλυφος.



Εικόνα 4.1: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου μικροκαψουλών α) x5 και β) x10.



Εικόνα 4.2: Εικόνα SEM μικροκαψουλών α) x30 και β) x700.

4.1.2. Μέγεθος μικροκαψουλών

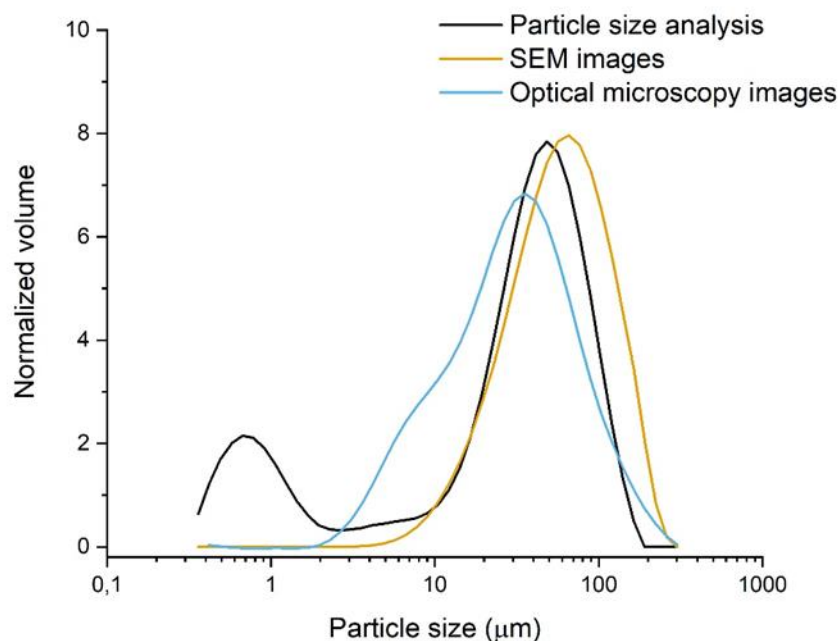
Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των μικροκαψουλών είναι το μέγεθός τους. Οι μικροκάψουλες παρασκευάζονται με σκοπό την ενσωμάτωσή τους μέσα σε ένα λεπτό στρώμα χρώματος. Για αυτό τον λόγο θα πρέπει να είναι αρκετά μικρές ώστε να μην επηρεαστούν οι συνολικές ιδιότητες και επιδόσεις του, αλλά και αρκετά μεγάλες, ώστε να μπορούν να παρέχουν αρκετή ποσότητα

επουλωτικού παράγοντα στη κατεστραμμένη περιοχή. Το πάχος της επικάλυψης συνήθως περιορίζεται στα 100 μm , έτσι το επιθυμητό μέγεθος της κάψουλας ορίστηκε να είναι μικρότερο από 50 μm . Στη παρούσα διπλωματική εργασία, το μέγεθος μετρήθηκε με τρεις διαφορετικές μεθόδους.

Πρώτη ήταν η μέθοδος σκέδασης λέιζερ (laser diffraction particle size analysis), και τα αποτελέσματα αυτής τη μεθόδου αναγράφονται στον Πίνακα 4.1 Η τιμή PS (D[4,3]) βρέθηκε 49 μm και η $D(v,0,9)$ 106 μm . Αυτό σημαίνει πως η μέση διάμετρος των μικροκαψουλών είναι 49 μm , και η διάμετρος του 90 % του πληθυσμού τους είναι κάτω από 106 μm . Το μεγαλύτερο αυτό κλάσμα των μικροκαψουλών, πάνω από το στόχο που έχει τεθεί, θα μπορούσε να δημιουργήσει μειονεκτήματα κατά την προετοιμασία της επικάλυψης και επίσης να επηρεάσει τις ιδιότητές τους. Στο Σχήμα 2, η καμπύλη κατανομής μεγέθους των καψουλών αποκάλυψε δύο πληθυσμούς. Ένα στην περιοχή των 10-250 μm και στη περιοχή κάτω των 10 μm , ο οποίος μπορεί να αποδοθεί σε σωματίδια PUF που σχηματίζονται.

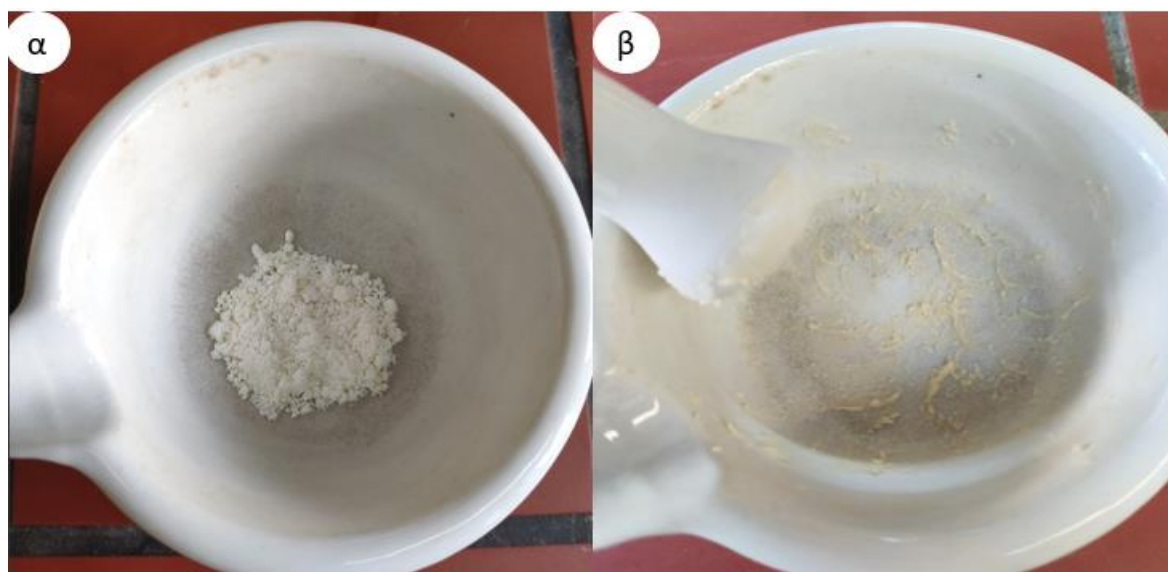
Η δεύτερη και τρίτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μέτρηση του μεγέθους των σωματιδίων από τις εικόνες οπτικής μικροσκοπίας και SEM, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ImageJ. Σε αυτή την περίπτωση, στο Σχήμα 2 αποκαλύφθηκε μόνο ένας πληθυσμός μεγέθους, στην περιοχή περίπου 10-250 μm , καθώς δεν ήταν δυνατή η ακριβής μέτρηση του μικρότερου πληθυσμού στη περιοχή κάτω των 10 μm . Τα αποτελέσματα αυτών των δύο μεθόδων αναγράφονται στο Πίνακα 4.1, και παρατηρείται πως είναι αρκετά κοντά στα αποτελέσματα τις προηγούμενης μεθόδου.

Σε κάθε περίπτωση, και οι τρεις μέθοδοι μέτρησης μεγέθους επαλήθευσαν ένα μέσο μέγεθος μικροκάψουλας που κυμαίνεται στα 50 μm . Αυτό το αποτέλεσμα συμβαδίζει με τα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία, όπου η μέση διάμετρος των καψουλών 49,1 μm , η διάμετρος του 90 % του πληθυσμού τους 105,9 καθώς και δύο πληθυσμούς μεγέθους, ένα στην περιοχή των 10-250 μm και ένα κάτω των 10 μm . [2]



Σχήμα 2: Καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων των μικροκαψουλών από ανάλυση μεγέθους σωματιδίων, εικόνες SEM και οπτικής μικροσκοπίας.

Η απόδοση εγκλεισμού (ΕΕ) μετρήθηκε πειραματικά με τη μέθοδο που αναφέρθηκε παραπάνω. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.3, σπάζοντας τις κάψουλες στο γουδί παρατηρείται η αλλαγή του υλικού από λευκή πούδρα σε κίτρινη κολλοειδή πάστα. Αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση της ρητίνης, κάτι που επιβεβαιώνει και τον εγκλεισμό της. Η απόδοση εγκλεισμού υπολογίστηκε 80 % (Πίνακας 4.1), το οποίο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [2],[41] όπου η απόδοση κυμαίνονταν από 64 έως 77 %, είναι ένα πολύ ικανοποιητικό αποτέλεσμα.



Εικόνα 4.3: α) Μικροκάψουλες πριν το θρυμματισμό τους και β) μικροκάψουλες μετά των θρυμματισμό τους.

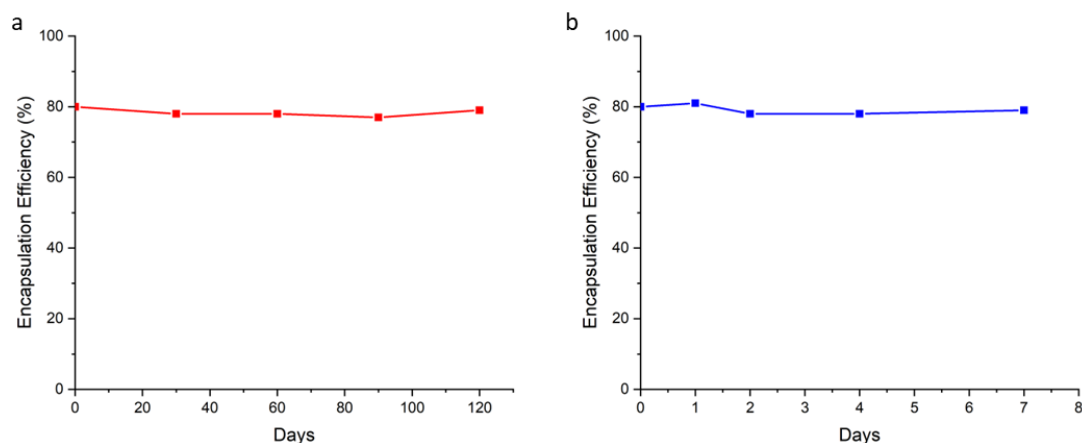
Τέλος, με βάση την εξίσωση (3.5.5), και γνωρίζοντας την απόδοση εγκλεισμού (EE %) και το μέγεθος των σωματιδίων, το πάχος του κελύφους υπολογίστηκε στα 10 μm . Το αποτέλεσμα αυτό συμβαδίζει με τη βιβλιογραφία, όπου το πάχος του κελύφους για μικροκάψουλες PUF με εγκλεισμένη εποξειδική ρητίνη υπολογίζεται στα 5 με 82 μm . [42]

Πίνακας 4.1: Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων και απόδοσης εγκλεισμού (EE) των μικροκαψουλών.

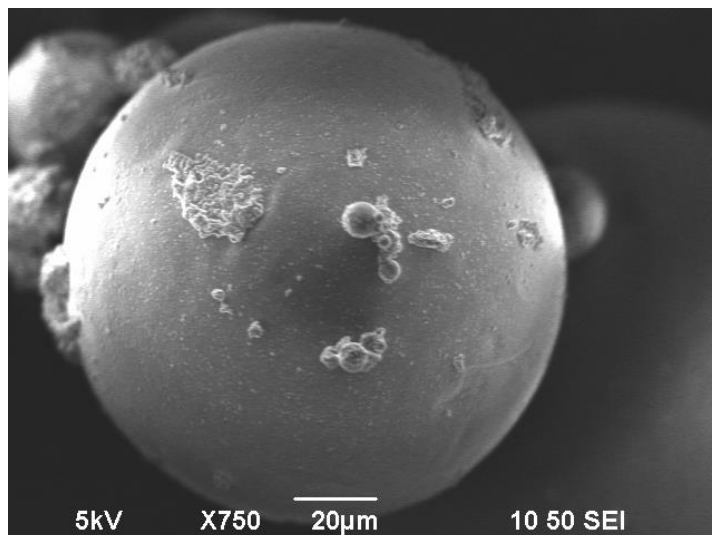
Μέθοδος	PS: D[4,3] (μm)	D (v , 0,1) (μm)	D (v , 0,5) (μm)	D (v , 0,9) (μm)	P.D.I.	EE (%)
Σκέδαση λείζερ	49	1	37	106	2.7	80
Μέθοδος	Μέσο μέγεθος σωματιδίου (μm)	ST.DEV. (μm)				
Οπτικό μικροσκόπιο	42	26				
SEM	56	24				

4.1.3. Σταθερότητα αποθήκευσης

Όπως προαναφέρθηκε η μικροκάψουλες προορίζονται για εφαρμογή σε προστατευτικές επικαλύψεις. Για το λόγο αυτό, είναι σημαντική και η σταθερότά τους κατά την αποθήκευση. Παρακολουθώντας την απόδοση εγκλεισμού για μια περίοδο 120 ημερών, ήταν δυνατή η αξιολόγηση της σε συνθήκες δωματίου. Από το Σχήμα 3α παρατηρείται ότι η απόδοση ήταν σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου αποθήκευσης. Επιπλέον, μετά το πέρας 60 ημερών αποθήκευσης, το SEM (Εικόνα 4.4) επαλήθευσε πως δεν υπάρχει διαρροή υλικού πυρήνα, και πως η μορφολογία των μικροκαψουλών διατηρήθηκε. Τέλος, μελετήθηκε η σταθερότητα των μικροκαψουλών κατά την έκθεσή τους σε διαλύτη βαφής αλκυδικής βάσης, εμπορικά γνωστό ως White Spirit. Οι μικροκάψουλες εμβαπίστηκαν στον διαλύτη για 7 ημέρες, χωρίς ανάδευση, και μετρήθηκε η απόδοση εγκλεισμού. Από το Σχήμα 3β διαπιστώθηκε πως ο διαλύτης δεν επηρέασε την ΕΕ %, η οποία παρέμεινε σταθερή για 7 ημέρες έκθεσης. Έτσι συμπεραίνεται πως υπάρχει δυνατότητα αποθήκευσης των μικροκαψουλών.



Σχήμα 3: α) Απόδοση εγκλεισμού συναρτήσει με το χρόνο αποθήκευσης β) Απόδοση εγκλεισμού συναρτήσει με το χρόνο έκθεσης σε White Spirit.



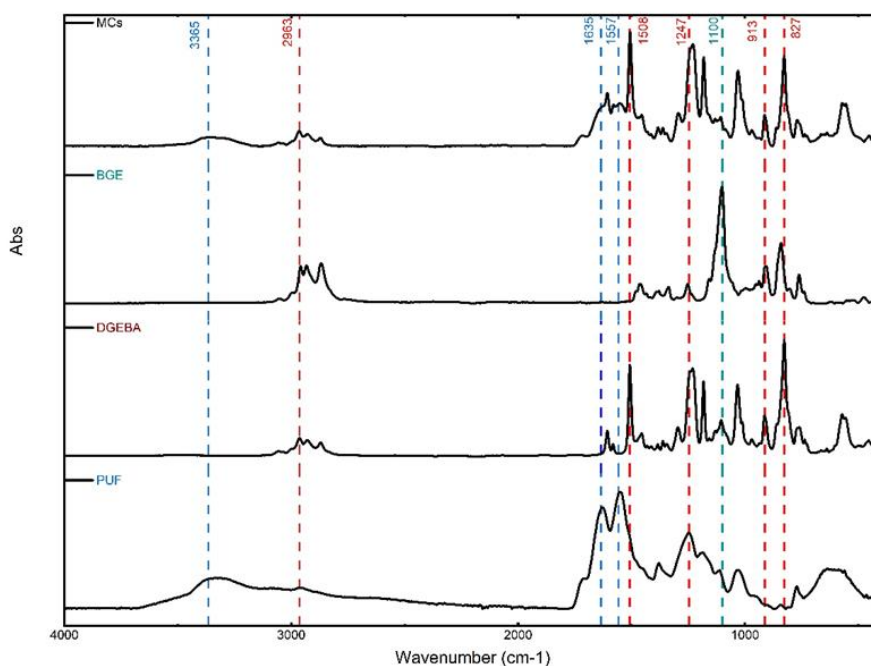
Εικόνα 4.4: Εικόνα SEM x750 του δείγματος MC μετά από 60 ημέρες αποθήκευσης σε συνθήκες δωματίου.

4.1.4. Χημική σύσταση μικροκαψουλών

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό των μικροκαψουλών είναι η χημική σύστασή τους, η οποία εξετάστηκε με τη χρήση FTIR. Στο Σχήμα 4 συγκρίνονται τα φάσματα των μικροκαψουλών, με τα υλικά αναφοράς (PUF, DGEBA και BGE), με σκοπό την εξακρίβωση της χημικής δομής του πυρήνα και του κελύφους των μικροκαψουλών. Οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του πολυμερούς (PUF: μπλε χρώμα) βρέθηκαν στα 3365 cm^{-1} (δόνηση και έκταση δεσμού NH πρωτογενής, δευτερογενής αμίνης) και στα 1635 και 1557 cm^{-1} (πρωτογενής κάμψη της NH της πρωτοταγούς αμίνης). Όσον αφορά την εγκλεισμένη εποξειδική ρητίνη (DGEBA: κόκκινο χρώμα), οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης της ήταν στα 2963 cm^{-1} (έκταση C-H του εποξειδίου δακτυλίου), στα 1508 cm^{-1} (αιχμές δόνησης C-C του αρωματικού δακτυλίου), στα 1247 cm^{-1} (δόνηση έκτασης C-O), 914 cm^{-1} και 827 cm^{-1} (C-O και C-O-C τέντωμα και δόνηση του εποξειδικού δακτυλίου, αντίστοιχα). Τέλος, η πιο χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του διαλύτη της εποξειδικής ρητίνης (BGE: πράσινο χρώμα) παρατηρείται στα 1100 cm^{-1} (τέντωμα C-O). Οι κορυφές των PUF και DGEBA διακρίνονται καθαρά στο αντίστοιχο φάσμα των μικροκαψουλών (MC), χωρίς καμία μετατόπιση, υποδεικνύοντας τον επιτυχή εγκλεισμό της εποξειδικής ρητίνης εντός του κελύφους PUF. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του BGE δεν μπορούν να διακριθούν στο φάσμα MC λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής του

σε σύγκριση με την εποξειδική ρητίνη αλλά και λόγω της επικάλυψης των κορυφών.[25],[41],[43]

Τα φάσματα αυτά είναι σύμφωνα με τα φάσματα που λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία [2],[41]. Με αυτό τον τρόπο επιβεβαιώνεται η χημική σύσταση των μικροκαψουλών, χωρίς όμως να είναι δυνατός ο υπολογισμός της απόδοσης εγκλεισμού. Η μόνη επιπλέον πληροφορία που λαμβάνεται είναι από τη κορυφή 3365 cm^{-1} , η οποία σχετίζεται με το βαθμό διασταύρωσης του κελύφους. Η συγκεκριμένη κορυφή αντιστοιχεί στο δεσμό N-H πρωτογενούς και της δευτερογενούς αμίνης. Σε ένα πλήρως διασταυρωμένο κέλυφος εμφανίζονται μόνο τριτοταγείς αμίνες άρα αναμένεται χαμηλή ένταση (Εικόνα 2.4).



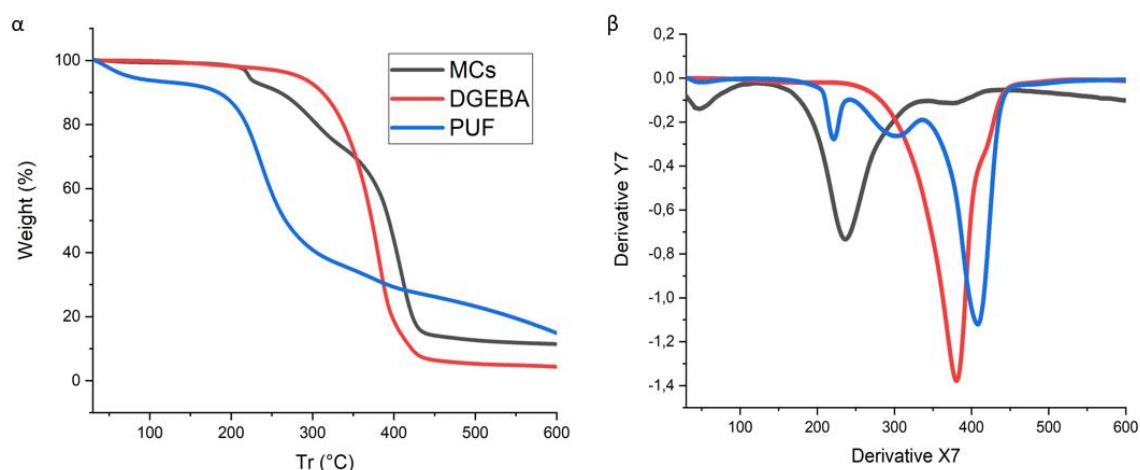
Σχήμα 4: Φάσματα FTIR των υλικών αναφοράς DGEBA, BGE, PUF και δείγματος MC.

4.1.5. Θερμική ανάλυση

Για τη θερμική ανάλυση των μικροκαψουλών και των υλικών αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Στο Σχήμα 5 παρατηρείται πως το υλικό του κελύφους (PUF) έχει προφίλ αποικοδόμησης ενός σταδίου, με μέγιστο ρυθμό απώλειας βάρους στους 267°C . Μια μικρή

απώλεια βάρους παρατηρήθηκε περίπου στους 100°C, που οφείλεται στην απομάκρυνση του εγκλωβισμένου νερού και της τυχόν μη αντιδρώσας φορμαλδεΐδης. Όσον αφορά το υλικό πυρήνα (DGEBA), παρατηρείται επίσης προφίλ αποικοδόμησης ενός σταδίου, με μέγιστο ρυθμό απώλειας βάρους στους 371 °C. Το γράφημα των μικροκαψουλών (MCs), φανερώνει τρία βήματα αποικοδόμησης. Το πρώτο και το δεύτερο βήμα αποδίδονται στο κέλυφος PUF και το τρίτο στην αποσύνθεση του πυρήνα από εποξειδική ρητίνη. Από τα αποτελέσματα που αναγράφονται στον Πίνακα 4.2, παρατηρείται πως η έναρξη της αποικοδόμησης ($T_{d5\%}$) των μικροκαψουλών ήταν στους 221°C, τιμή αυξημένη σε σύγκριση με το καθαρό PUF (108°C) και η θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_d) κατά το τρίτο στάδιο, στους 383°C, επίσης αυξημένη σε σύγκριση με την καθαρή DGEBA (371 °C). Τα αποτελέσματα αυτά συμβαδίζουν με τα βιβλιογραφικά (2,41), όπου για τις μικροκάψουλες το $T_{d5\%}$ κυμαίνεται από 228,4 έως 242,8 °C, και το T_d του 3^{ου} σταδίου από 365,3 έως 406°C.[2],[41]

Τέλος, από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται η ύπαρξη ενός υψηλού μοριακού βάρους, και ενός διασταυρωμένου (crosslinked) και θερμικά σταθερού κελύφους, που προσφέρει προστασία στο υλικό του πυρήνα.



Σχήμα 5:α) Διάγραμμα TGA και β) καμπύλες 1ης παραγώγου του DGEBA, του PUF και των μικροκαψουλών (MCs).

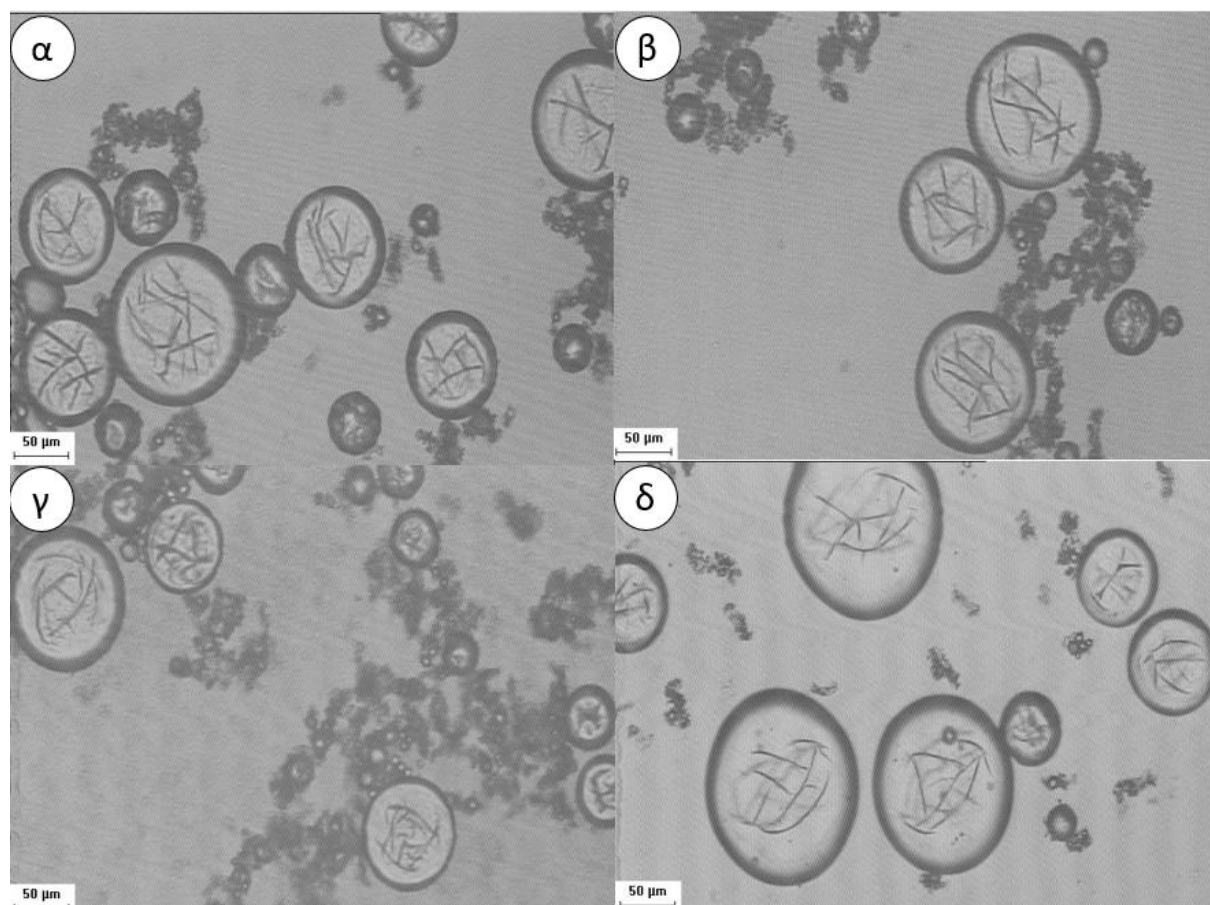
Πίνακας 4.2:Θερμική σταθερότητα (ανάλυση TGA) των υλικών αναφοράς PUF, DGEBA και του δείγματος MC.

Δείγμα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	T_{d3} (°C) (πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 600°C (%)
PUF	108	-	267	-	22.0
DGEBA	283	-	-	371	4.3
MC	221	223	301	383	24,2

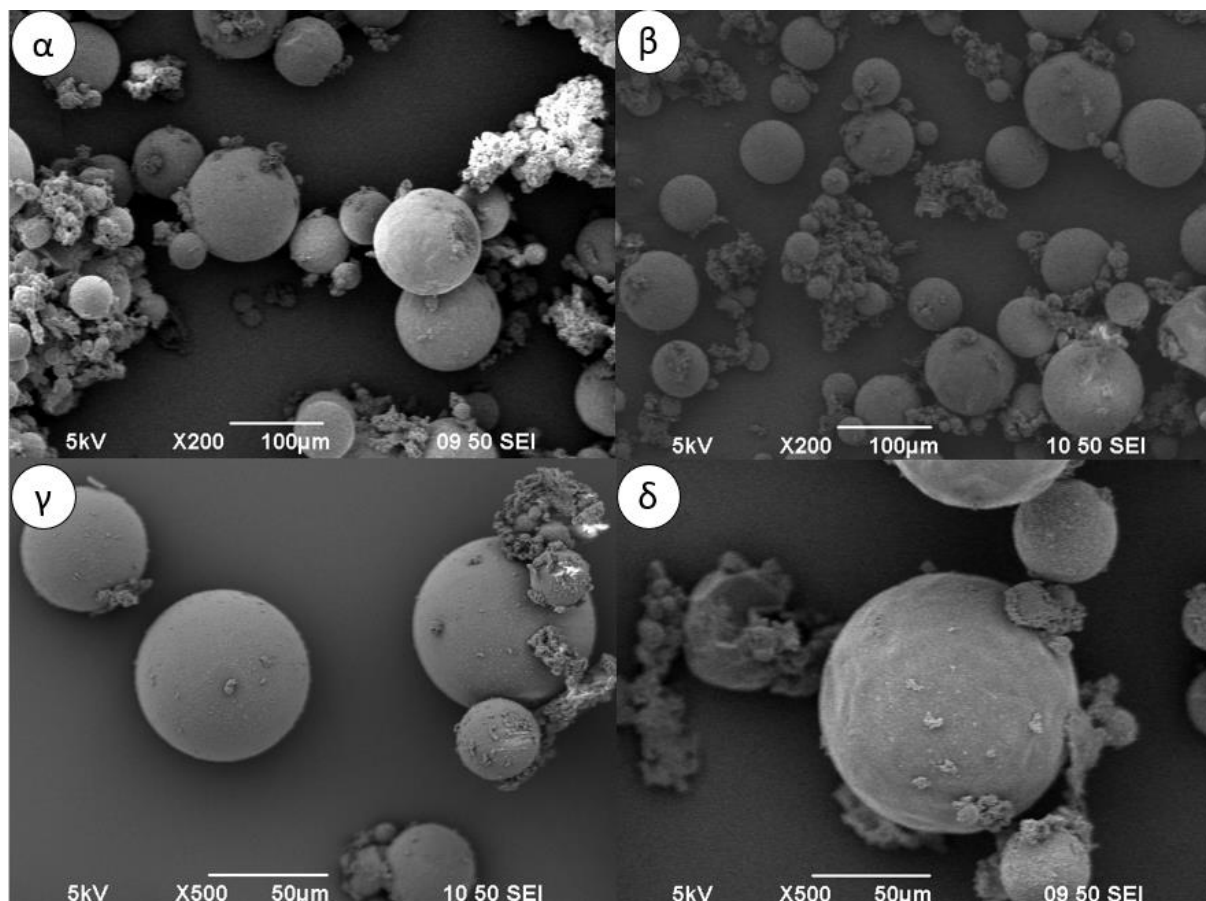
4.1.6. Μελέτη επαναληψιμότητας του επί τόπου πολυμερισμού

Πολύ σημαντική παράμετρος της διεργασίας παραγωγής μικροκαψουλών είναι η επαναληψιμότητα, δηλαδή η ικανότητα αναπαραγωγής των πειραμάτων εγκλεισμού λαμβάνοντας μικροκάψουλες με τις ίδιες ιδιότητες. Για να επιβεβαιωθεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου παρασκευής των μικροκαψουλών, η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές. Ο όρος MC αντιστοιχεί στο αρχικό πείραμα, MC_1 στην 1^η επανάληψη, MC_2 στη 2^η επανάληψη, και MC_3 στη 3^η επανάληψη.

Από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου (Εικόνα 4.5) και από τις εικόνες του SEM (Εικόνα 4.6) επιβεβαιώνεται πως η μορφολογία των μικροκαψουλών σε όλα τα δείγματα παραμένει σταθερή, καθώς και η ύπαρξη ποσότητας ιζήματος PUF.

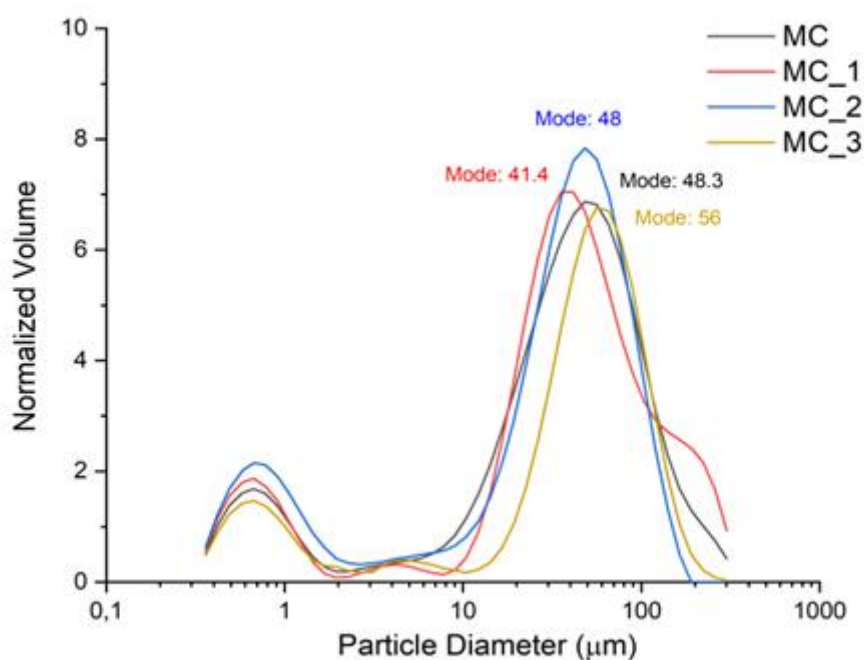


Εικόνα 4.5: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου x 10 του δείγματος α) MC β) MC_1 γ) MC_2 και δ) MC_3.



Εικόνα 4.6: Εικόνα SEM του δείγματος α) x200 MC β) x200 MC_1 γ) x500 MC_2 και δ) x500 MC_3.

Για την μέτρηση του μεγέθους των μικροκαψουλών από τα πειράματα της επαναληψιμότητας, χρησιμοποιήθηκε μόνο η μέθοδος της σκέδασης λέιζερ. Στο Σχήμα 6 παρατηρείται πως όλα τα δείγματα έχουν αποκαλύψει δύο πληθυσμούς παρόμοιου μεγέθους. Ένα στην περιοχή των 10-250 μm και ένα μικρότερο στην περιοχή κάτω των 10 μm, ο οποίος, όπως προαναφέρθηκε, αποδίδεται στα σωματίδια PUF που σχηματίζονται. Στον Πίνακα 4.3 η τιμή PS (D[4,3]) των δειγμάτων κυμαίνεται από 38 έως 52 μm και η τιμή D(n,0,9) κυμαίνεται από 100 έως 121 μm. Αυτό σημαίνει πως όλα τα δείγματα έχουν παρόμοιο μέσο μέγεθος, περίπου 50 μm. Τέλος, υπολογίστηκε και η απόδοση εγκλεισμού τους. Όλα τα δείγματα έχουν παρόμοια υψηλή απόδοση, που κυμαίνεται από 72 έως 80%.



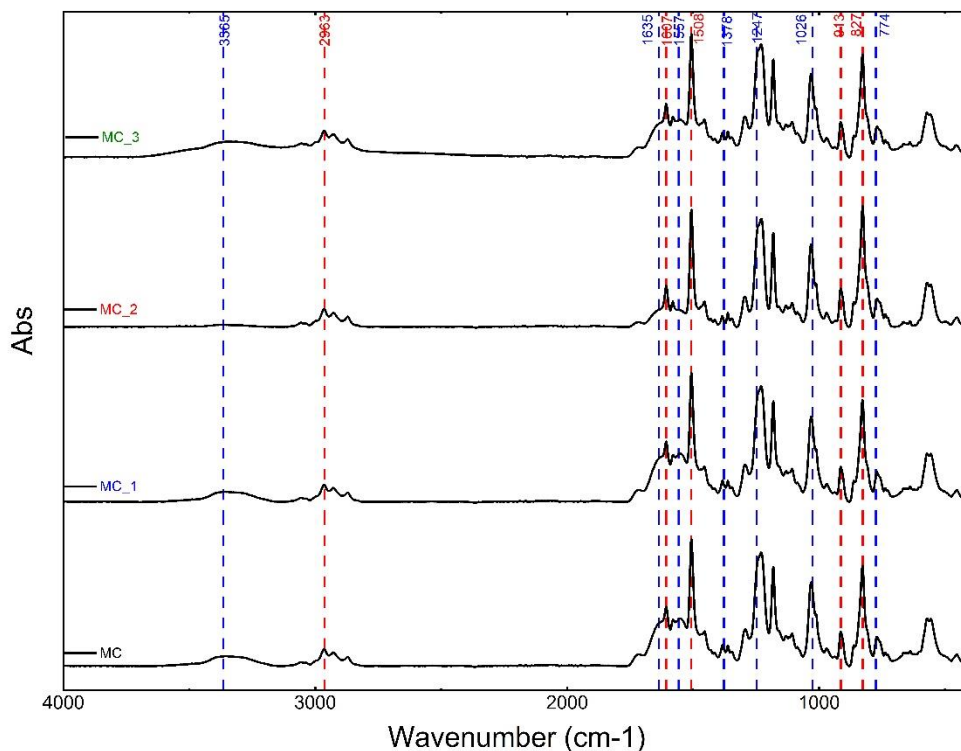
Σχήμα 6: Καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων των επαναλαμβανόμενων πειραμάτων παρασκευής μικροκαψουλών.

Πίνακας 4.3: Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων και απόδοσης εγκλεισμού των επαναλαμβανόμενων πειραμάτων παρασκευής μικροκαψουλών.

Δείγμα	D[4,3] (μm)	D (v , 0,1) (μm)	D (v , 0,5) (μm)	D (v , 0,9) (μm)	EE (%)
MC	49	1	37	106	80
MC_1	38	0.8	37	100	72
MC_2	39	1	35	117	78
MC_3	52	1.4	46	121	77

Για την εξέταση της χημικής σύστασης των μικροκαψουλών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος FTIR, συγκρίνοντας μεταξύ τους τα φάσματα των διαφόρων πειραμάτων. Στο Σχήμα 7 παρατηρείται πως όλα τα φάσματα έχουν τις ίδιες κορυφές και εντάσεις, με τη μόνη διαφορά στο δείγμα MC_2, όπου οι χαρακτηριστικές κορυφές του PUF στα 3365 cm^{-1} (πρωτογενής, δευτερογενής έκταση NH της αμίνης), και στα 1635 cm^{-1} (πρωτογενής κάμψη της NH της πρωτοταγούς αμίνης) έχουν χαμηλότερη ένταση, κάτι που υποδηλώνουν πιθανότατα μικρότερη ποσότητα PUF στο δείγμα. Με αυτόν τον τρόπο

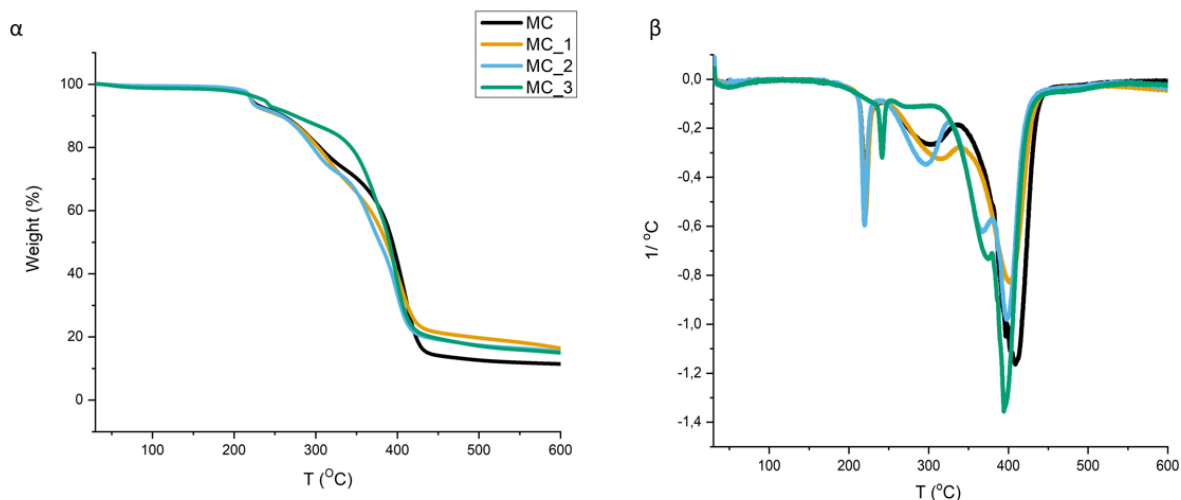
επιβεβαιώνεται η επαναληψιμότητα της χημικής σύστασης των μικροκαψουλών κατά την παρασκευή τους.



Σχήμα 7: Φάσματα FTIR των επαναλαμβανόμενων πειραμάτων παρασκευής μικροκαψουλών.

Για την επιβεβαίωση της επαναληψιμότητας των θερμικών ιδιοτήτων των μικροκαψουλών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος TGA. Στο Σχήμα 8 παρατηρείται πως όλα τα δείγματα έχουν σχεδόν ίδιες καμπύλες TGA. Τα γραφήματα αυτά παρουσιάζουν τρία βήματα αποικοδόμησης. Όπως προαναφέρθηκε, το πρώτο και το δεύτερο βήμα αφορούν την αποσύνθεση του κελύφους PUF και το τρίτο την αποσύνθεση του πυρήνα από εποξειδική ρητίνη. Από τα αποτελέσματα που αναγράφονται στον Πίνακα 4.4, παρατηρείται πως η έναρξη της αποικοδόμησης ($T_{d5\%}$) στα πειράματα της επαναληψιμότητας κυμαίνεται από τους 219 έως 222°C, θερμοκρασία μεγαλύτερη σε σύγκριση με το καθαρό PUF (108°C) και η θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_d) κατά το τρίτο στάδιο κυμαίνεται από τους 383 έως 414°C, επίσης αυξημένη σε σύγκριση με την καθαρή DGEBA (371 °C). Αυτό επιβεβαιώνει πως σε όλα τα δείγματα έχουν υψηλό μοριακό

βάρος, και ένα θερμικά σταθερό και διασταυρωμένο (crosslinked) κέλυφος, που προσφέρει προστασία στο υλικό του πυρήνα.



Σχήμα 8: Απεικόνιση α) Καμπύλες TGA των πειραμάτων και β) Καμπύλες 1ης παραγώγου των πειραμάτων.

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα TGA των επαναλαμβανόμενων πειραμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	$T_{d5\%}$ (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	T_{d3} (°C) (πυρήνας)	Υπόλειμμα στους 600°C (%)
PUF	108	-	267	-	22,0
DGEBA	283	-	-	371	4,3
MC	221	223	301	383	24,2
MC_1	219	221	301	393	20,5
MC_2	220	220	291	399	18,4
MC_3	222	220	310	414	11

4.2. Ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτοϊασης

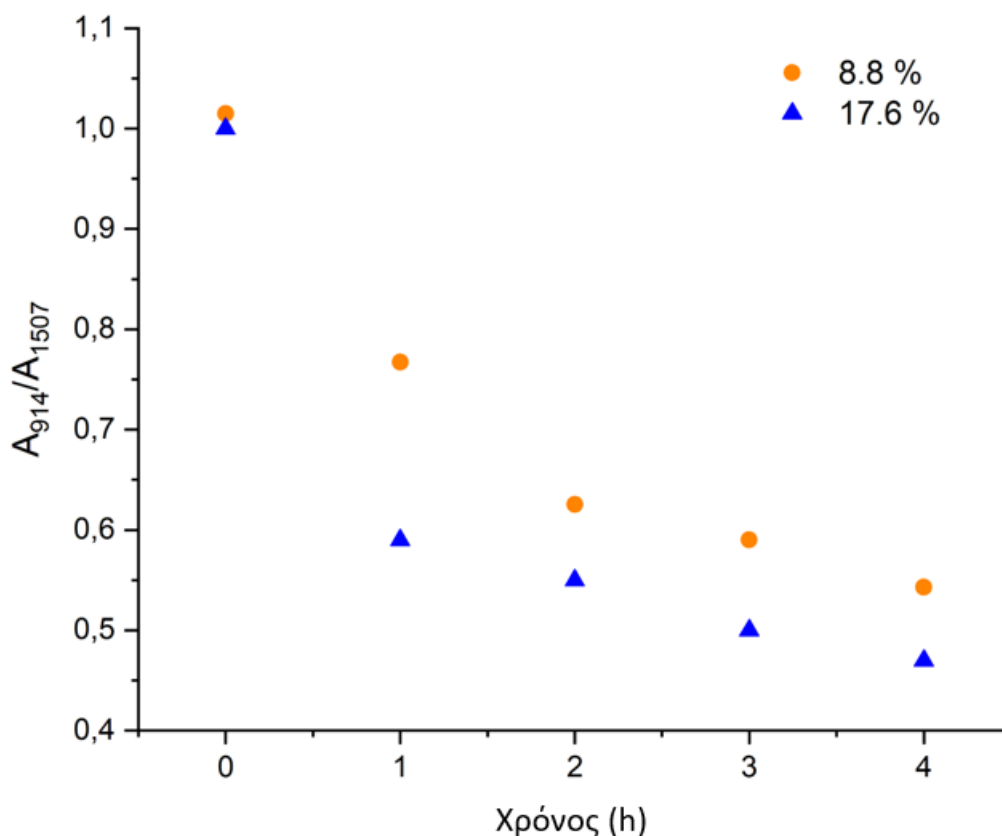
Οι ενέργειες που γίνονται για την ανάπτυξη των βέλτιστων επικαλύψεων με ιδιότητες αυτοϊασης είναι πολλές. Αρχικά πρέπει να βρεθεί η βέλτιστη αναλογία των προσθέτων στη βαφή, πιο συγκεκριμένα του καταλύτη της ρητίνης. Έπειτα οι ιδιότητες της νέας βαφής πρέπει να συγκριθούν με αυτές της βαφής αναφοράς, ώστε να σημειωθούν τυχόν διαφορές. Οι ιδιότητες που εξετάζονται είναι τα ρεολογικά χαρακτηριστικά, η σκληρότητα, η στιλπνότητα, το πάχος και τα φάσματα IR.

Εικόνα 4.7: Τα δύο στάδια της αντίδρασης σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης DGEBA με την πρωτοταγή αμίνη αιθυλενοδιαμίνη. (16)

$$PHR = \frac{\text{Ισοδύναμο βάρους υδρογόνων αμίνης}}{\text{Ισοδύναμο βάρους εποξειδίου ρητίνης}} \quad (4.2.1)$$

Για την παρακολούθηση της αντίδρασης σκλήρυνσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος FT-IR λαμβάνοντας μετρήσεις ανά μία ώρα έως ότου σκληρύνει πλήρως η εποξειδική ρητίνη. Η μέθοδος αυτή εμπνεύστηκε από την έρευνα του Ying Fu et al [44], οι οποίοι μελέτησαν τη κινητική της αντίδρασης σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης με βάση το FT-IR. Εξετάστηκαν δύο αναλογίες αιθυλενοδιαμίνης, η υπολογιζόμενη στοιχειομετρική αναλογία 1:1 (8,8% wt.) και μία με περίσσεια ποσότητας αμίνης, (17,6% wt.). Από την Εικόνα 4.7, παρατηρείται πως η διαδικασία σκλήρυνσης μπορεί να παρακολουθηθεί μέσω της εξέλιξης της συγκέντρωσης των εποξειδικών ομάδων, των ομάδων υδροξυλίου και των πρωτογενών και δευτερογενών αμινών. Η ζώνη όμως που αντιστοιχεί στις πρωτοταγείς αμίνες επικαλύπτεται με τη ζώνη που αντιστοιχεί στις δευτεροταγείς αμίνες με εκείνη που αντιστοιχεί στις υδροξυλομάδες ($\approx 3500-3300 \text{ cm}^{-1}$). Ως αποτέλεσμα, μπορούν να αξιοποιηθούν μόνο οι κορυφές των εποξειδικών ομάδων, που βρίσκονται στα 914 cm^{-1} (δόνηση έκτασης C-O του δακτυλίου εποξειδίου) και στα 1507 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στον αρωματικό δακτύλιο και η απορρόφησή της είναι αμετάβλητη με τη σκλήρυνση. Έτσι, χρησιμοποιείται η τεχνική που ακολούθησαν στην έρευνά τους ο J. Canavate et al [45]. Η κανονικοποιημένη απορρόφηση στα 914 cm^{-1} υπολογίστηκε για κάθε δείγμα σε κάθε χρόνο σκλήρυνσης, και στη συνέχεια κανονικοποιήθηκε ως προς τη κορυφή 1507 cm^{-1} . Από το Σχήμα 9 παρατηρείται πως η μείωση του ύψους της κορυφής είναι ταχύτερη στην περίπτωση του 17,6 % αιθυλενοδιαμίνης σε σύγκριση με το 8,8 % wt. αυτό σημαίνει πως η σκλήρυνση γίνεται γρηγορότερα στην περίπτωση του 17,6 %, κάτι που παρατηρήθηκε και

πειραματικά. Τέλος, από το παραπάνω πείραμα συμπεραίνεται πως όσο περισσότερο αιθυλενοδιαμίνη υπάρχει τόσο γρηγορότερα γίνεται η σκλήρυνση. Για αυτό το λόγο επιλέχθηκε η προσθήκη 17,6 % αιθυλενοδιαμίνης.

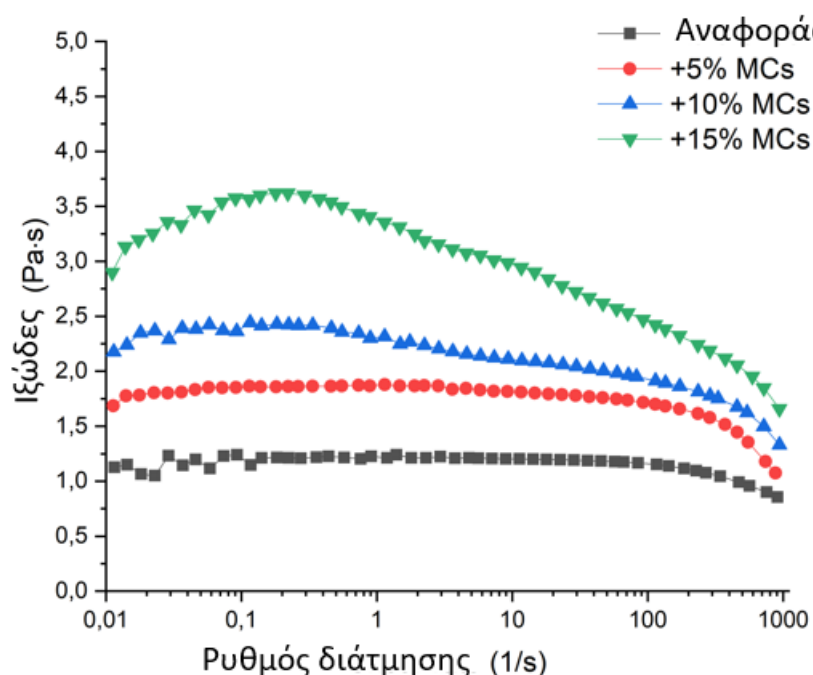


Σχήμα 9: Κανονικοποιημένη απορρόφηση ως συνάρτηση του χρόνου σκλήρυνσης.

4.2.2. Προσδιορισμός ρεολογικών χαρακτηριστικών

Μετά την προετοιμασία των αλκυδικών βάφων με 5 %, 10% και 15% μικροκάψουλες, και πριν την εφαρμογή τους στο υπόστρωμα, ελέγχονται τα ρεολογικά τους χαρακτηριστικά. Τα αποτελέσματα της ρεολογίας της επικάλυψης αναγράφονται στο Σχήμα 10. Πιο συγκεκριμένα, το ιξώδες του χρώματος αναφοράς ήταν αμετάβλητο ως προς το ρυθμό διάτμησης, εμφανίζοντας συμπεριφορά νευτωνικού υγρού. Με τη προσθήκη των μικροκαψουλών στο δείγμα με 5% wt μικροκάψουλες, η συμπεριφορά του ρευστού ως προς το ρυθμό διάτμησης παρέμεινε σταθερή, με την αύξηση όμως

του ιξώδους από 1,13 σε 1,69 Pa · s. Με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας μικροκαψουλών, δείγματα με 10 % και 15 % wt μικροκάψουλες, εμφανίζεται κορυφή σε χαμηλές τιμές ρυθμού διάτμησης, ειδικά στην περίπτωση του δείγματος με 15 % wt μικροκάψουλες, η οποία αποδίδεται στην καθίζηση των μικροκαψουλών λόγω του υψηλού κενού μεταξύ των δύο παράλληλων πλακών του οργάνου (1200 μm). Συνολικά, παρατηρείται πως με την αύξηση της ποσότητας των μικροκαψουλών το ιξώδες του χρώματος αυξάνεται.



Σχήμα 10: Διάγραμμα ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των δειγμάτων βαφής αναφοράς και των δειγμάτων βαφής με μικροκάψουλες.

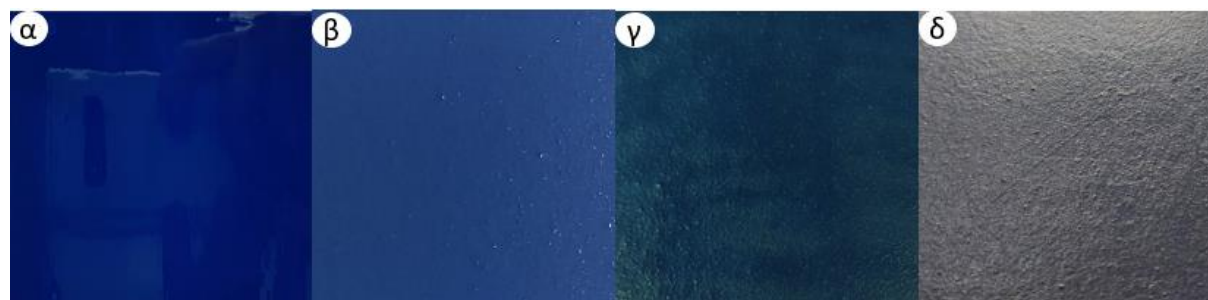
4.2.3. Στιλπνότητα, σκληρότητα και πάχος επικάλυψης

Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης και την παρασκευή των δοκιμίων μετρήθηκαν η στιλπνότητα, η σκληρότητα και το πάχος της επικάλυψης, τα αποτελέσματα των οποίων αναγράφονται στον Πίνακα 4.5. Τα πλακίδια αυτά προορίζονται για μετρήσεις εμπέδησης. Για αυτό το λόγο είναι σημαντικό οι επιστρώσεις να έχουν το ίδιο πάχος, το οποίο μετρήθηκε και βρέθηκε για όλα τα δείγματα ίδιο και ίσο με 150 μm συμπεραίνοντας ότι η προσθήκη των μικροκαψουλών δεν επηρεάζει σημαντικά το πάχος της επικάλυψης σε ένα σύνολο τριών στρωμάτων βαφής. Όσον αφορά τη στιλπνότητα της επικάλυψης,

με τη προσθήκη των μικροκαψουλών η τιμή της μειώνεται σημαντικά. Αυτό παρατηρήθηκε και μακροσκοπικά, καθώς, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.8, η επιστρώση αναφοράς ήταν γυαλιστερή, ενώ με την προσθήκη μικροκαψουλών οι επιστρώσεις γίνονταν όλο και πιο ματ (υπάρχουν διαφοροποιήσεις στο χρώμα λόγω του φωτισμού), κάτι που αποδίδεται στην αύξηση της τραχύτητα της επιφάνειας. Παρατηρείται πως, ενώ το χρώμα αναφοράς δεν ήταν ιδιαίτερα σκληρό (32 ± 1 sec), η προσθήκη των μικροκαψουλών μείωσε τη σκληρότητα της επικάλυψης. Γενικά, από τη βιβλιογραφία συμπεραίνεται πως οι πιο σκληρές επιστρώσεις παρουσιάζουν καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση. [46],[47]

Πίνακας 4.5: Πάχος επικάλυψης, στιλπνότητα και σκληρότητα, της επικάλυψης αναφοράς και με 5%, 10% και 15% μικροκάψουλες.

	Πάχος (μm)	Στιλπνότητα (60°)	Σκληρότητα (sec)
Αναφοράς	140 ± 6	81,2	32 ± 1
+5% MCs	155 ± 10	15,6	22 ± 2
+10% MCs	150 ± 12	5,1	24 ± 3
+15%MCs	140 ± 10	2,8	20 ± 3



Εικόνα 4.8: Πλακίδια βαμμένα με βαφή α) αναφοράς, και β) 5% , γ)10% και δ)15% κ.β. μικροκάψουλες.

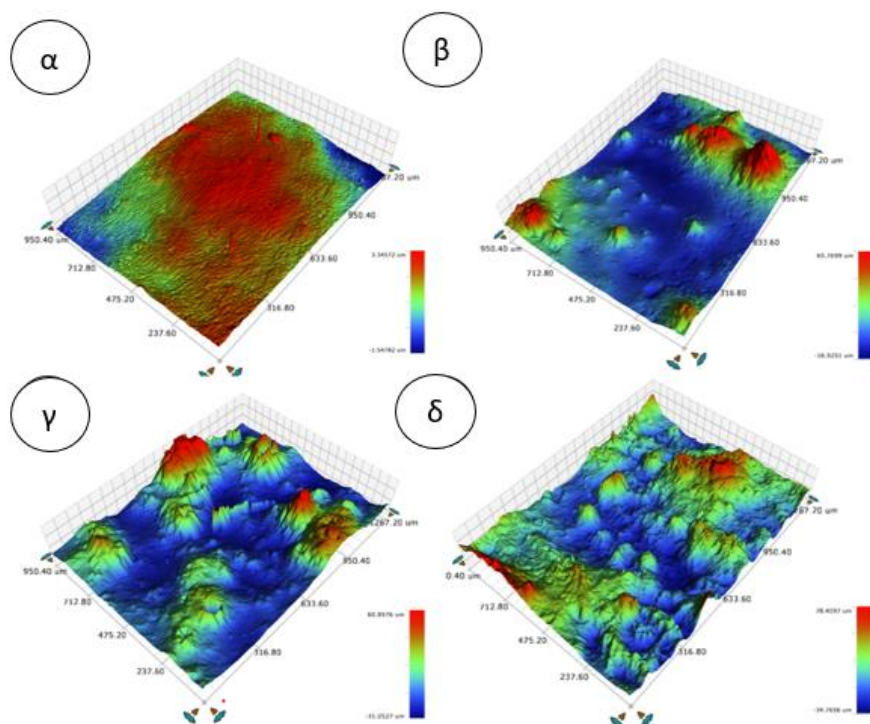
4.2.4. SEM-προφιλόμετρο επικάλυψης

Για την καλύτερη αξιολόγηση της επιφάνειας των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με SEM και οπτικό προφιλόμετρο. Τα

αποτελέσματα του προφίλομέτρου αναγράφονται στον Πίνακας 4.6 . Από την Εικόνα 4.9 και τον Πίνακας 4.6 παρατηρείται πως η επιφάνεια της επικάλυψης αναφοράς ήταν λεία ($Sa = 0,3 \mu\text{m}$), χωρίς ατέλειες και οπές, καλύπτοντας πλήρως το μεταλλικό υπόστρωμα. Στο δείγμα με 5 % wt μικροκάψουλες, παρατηρήθηκε αντίστοιχα, πως με τη προσθήκη των μικροκαψουλών στην επικάλυψη, η μέση τραχύτητα αυξήθηκε ($Sa = 9,2 \mu\text{m}$), κάτι που οφείλεται στο μέγεθος των μικροκαψουλών, μιας και οι μετρήσεις του μεγέθους τους αποκάλυψαν ότι υπάρχουν και μεγαλύτερες κάψουλες ($D(v, 0,9) = 106 \mu\text{m}$). Με την αύξηση της ποσότητας των μικροκαψουλών, στα δείγματα με 10 % και 15 % wt μικροκάψουλες, αυξάνεται περαιτέρω η μέση τραχύτητα. Οι εικόνες του προφίλομέτρου, συμβαδίζουν με αντίστοιχες εικόνες που βρέθηκαν βιβλιογραφικά, για επικαλύψεις με διαφορετικές ποσότητες μικροκαψουλών. [48]

Από την Εικόνα 4.10, φαίνεται επίσης πως με την αύξηση της ποσότητας των μικροκαψουλών εμφανίστηκαν κενά στην επικάλυψη τα οποία δεν είναι ορατά μακροσκοπικά, οι οποίες αναμένεται να περιορίσουν τις προστατευτικές ιδιότητες της επικάλυψης. Στην περίπτωση του δείγματος 10 %, οι οπές ήταν περιορισμένες σε κάποια σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου, ενώ στην περίπτωση του δείγματος 15 %, εξαπλώθηκαν σε όλη την επιφάνεια. Η παρατήρηση αυτή δεν ήταν δυνατή μέσω του προφίλομέτρου εξαιτίας του οργάνου.

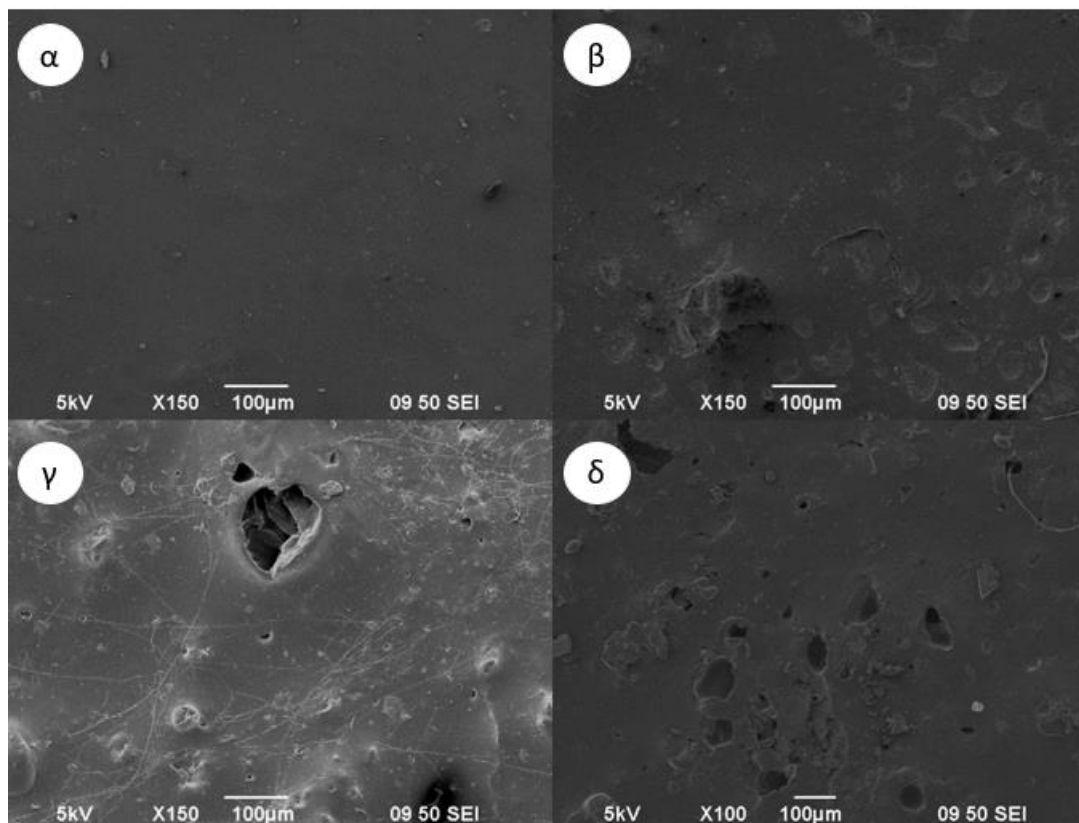
Από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως το δείγμα 5 % παρουσίασε την λιγότερο υποβαθμισμένη επιφάνεια κατά την εφαρμογή και επομένως έχει και τις περισσότερες πιθανότητες επιτυχίας στην αυτοΐαση.



Εικόνα 4.9: Τρισδιάστατη εικόνα της επιφάνειας της επικάλυψης α) χωρίς μικροκάψουλες, και με β) 5%, γ) 10% και δ) 15% μικροκάψουλες.

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα προφιλόμετρου για την επικάλυψη αναφοράς και τις επικαλύψεις με μικροκάψουλες.

Δείγματα	Sa (μm)	Sp (μm)	Sv (μm)	Ssk
Αναφοράς	0.3	3.3	-1.5	0.9
+5% MCs	9.2	57	-22.1	1.03
+10% MCs	15	67.5	-38.7	1.1
+15% MCs	15.6	65.3	-41.8	1.4

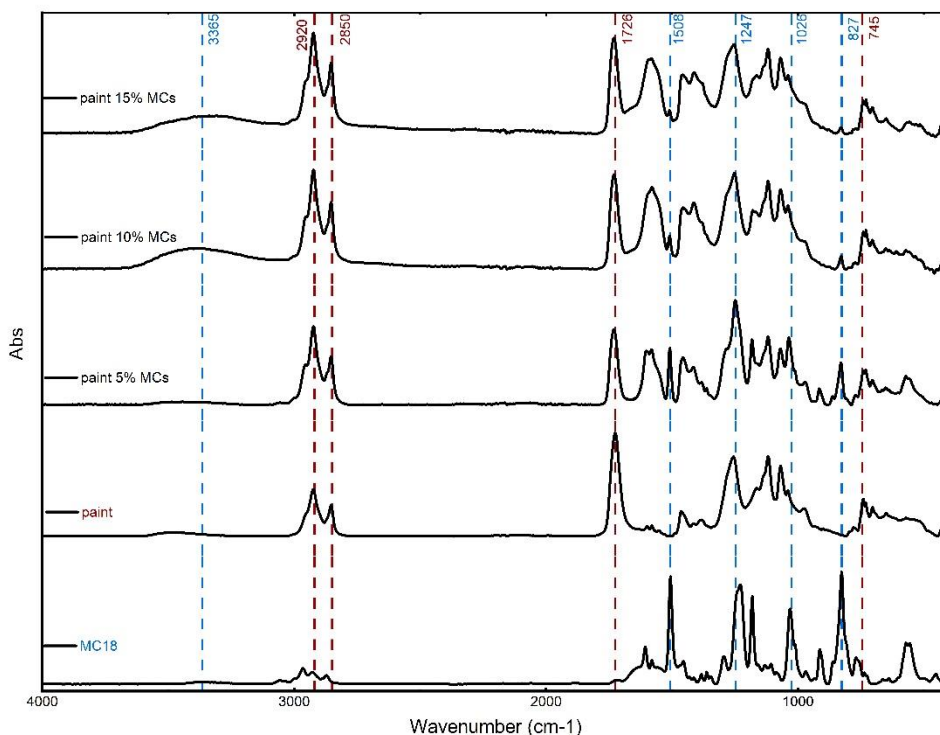


Εικόνα 4.10: Εικόνες SEM της α) επικάλυψης αναφοράς, και των επικαλύψεων με β) 5%, γ) 10% και δ) 15% μικροκάψουλες.

4.2.5. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Η τελευταία μέτρηση που γίνεται για την επικάλυψη της επιφάνειάς είναι η φασματοσκοπία υπέρυθρου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για να επιβεβαιωθεί η επιτυχής ενσωμάτωση των μικροκαψουλών στην επικάλυψη. Στο Σχήμα 11, οι χαρακτηριστικές κορυφές της βαφής (κόκκινο χρώμα) εμφανίζονται στα 2920 cm^{-1} και 2850 cm^{-1} (έκταση C-H), 1726 cm^{-1} (έκταση C-O του COOH) και 745 cm^{-1} (κάμψη του δεσμού C-H του αρωματικού δακτυλίου που συνεισφέρουν οι φθαλικές μονάδες). Οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης των μικροκαψουλών απεικονίζονται με μπλε χρώμα και έχουν αναλυθεί παραπάνω. Στο φάσμα του δείγματος με 5% wt μικροκάψουλες, φαίνονται όλες οι προαναφερόμενες χαρακτηριστικές κορυφές, αποδεικνύοντας την επιτυχή ενσωμάτωση των μικροκαψουλών εντός της επικάλυψης. Στα δείγματα με 10 % και 15 % wt μικροκάψουλες, δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στα αντίστοιχα φάσματα.[25],[41],[43]

Έτσι επαληθεύτηκε η ύπαρξη των μικροκαψουλών σε όλα τα δείγματα, χωρίς όμως να είναι δυνατή η λήψη πληροφοριών για τη ποσότητα τους.

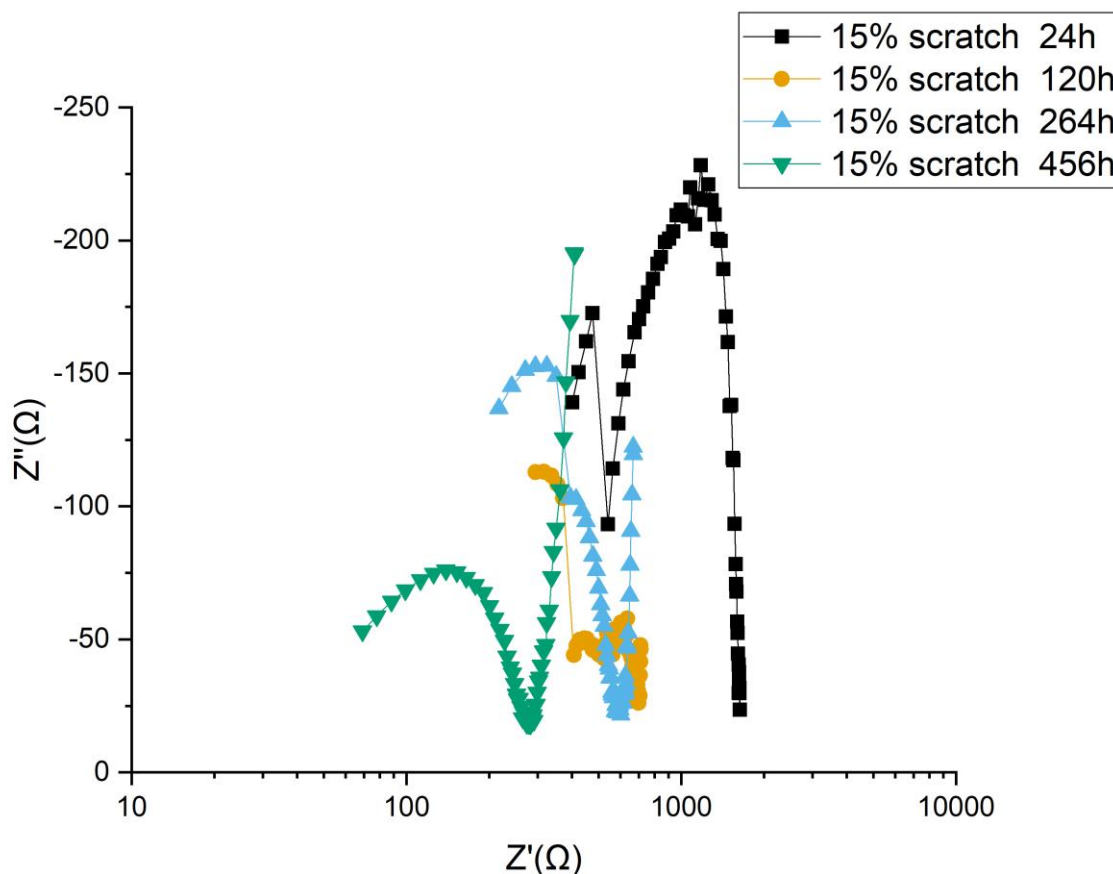


Σχήμα 11: Φάσματα IR των μικροκαψουλών, της επικάλυψης αναφοράς και της επικάλυψης με 5%, 10% και 15% wt μικροκάψουλες.

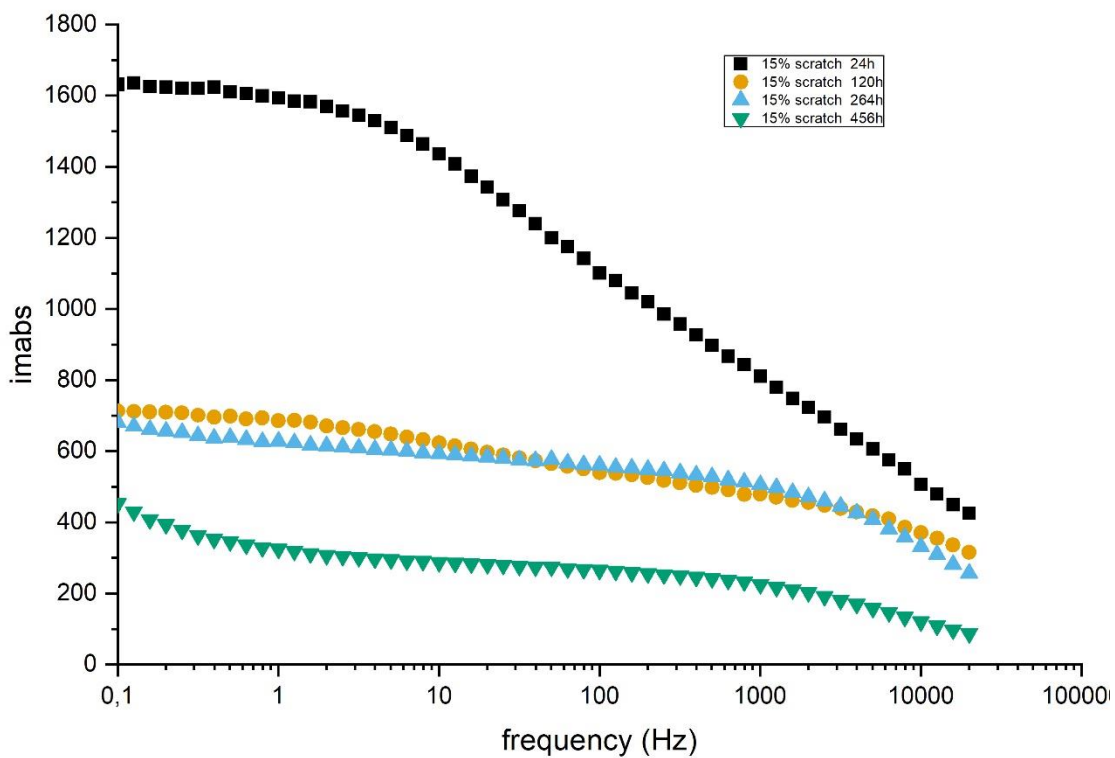
4.3. Αποτελέσματα αυτοϊασης

Η μέθοδος EIS μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την αντίσταση του υποστρώματος στη διάβρωση, μετρώντας την αντίσταση του ρεύματος με μια εφαρμοζόμενη τάση εναλλασσόμενου ρεύματος. Συγκρίνοντας τα δεδομένα EIS που ελήφθησαν για δείγματα αναφοράς και δείγματα με ποσότητες μικροκαψουλών 5%, 10% και 15% wt, είναι δυνατή η παρακολούθηση της διαδικασίας επούλωσης και ο προσδιορισμός της βέλτιστης ποσότητας για μέγιστη αντοχή στη διάβρωση και απόδοση αυτοϊασης.

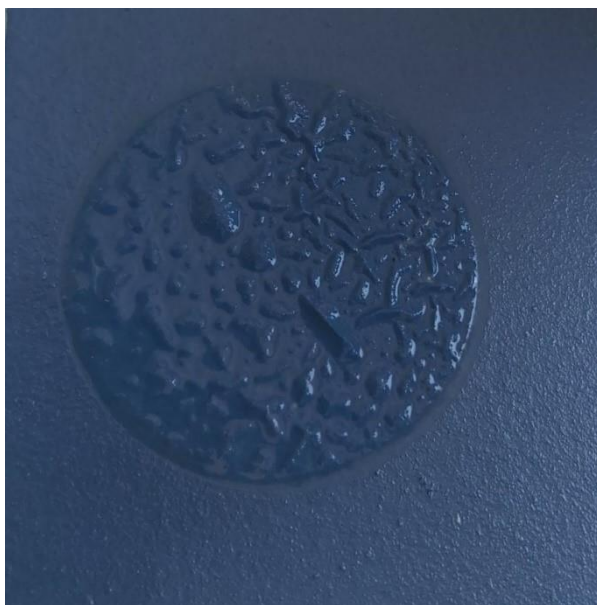
Στο Σχήμα 12 και στο Σχήμα 13 παρατηρείται πως τα γραφήματα του δοκιμίου με 15 % w.t. μικροκάψουλες ήταν πολύ μικρότερα και είχαν διαφορετική μορφή σε σχέση με τα υπόλοιπα (θα αναλυθούν παρακάτω). Αυτό οφείλεται στην καταστροφή της επίστρωσης εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε μικροκάψουλες, η οποία δημιούργησε οπές στην επίστρωση (Εικόνα 4.10), που οδήγησαν στη συνέχεια σε αποκόλληση της επίστρωσης από το υπόστρωμα (Εικόνα 4.11). Ως αποτέλεσμα, τα δεδομένα EIS αυτού του δοκιμίου δεν μπορούσαν να προσαρμοστούν με τη χρήση του ισοδύναμου κυκλώματος ούτε να ερμηνευθούν. Εξάιρεση αποτελούν τα διαγράμματα Bode στο Σχήμα 13, όπου φαίνεται πως το μέτρο της εμπέδησης ($i\omega abcs$) μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου, κάτι που σημαίνει πως η επίστρωση υποβαθμίζεται διαρκώς, κάνοντας έτσι τη διάβρωση πιο έντονη.



Σχήμα 12: Διαγράμματα Nyquist του δείγματος με 15 % wt μικροκάψουλες 24, 120, 264 και 456 ώρες μετά τη χαραγή.

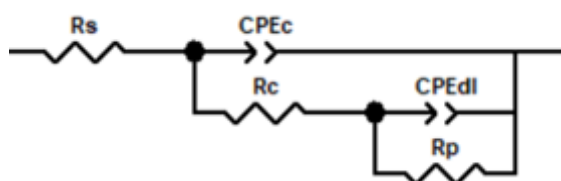


Σχήμα 13: Διαγράμματα Bode του δείγματος με 15 % wt μικροκάψουλες 24, 120, 264 και 456 ώρες μετά τη χαραγή.



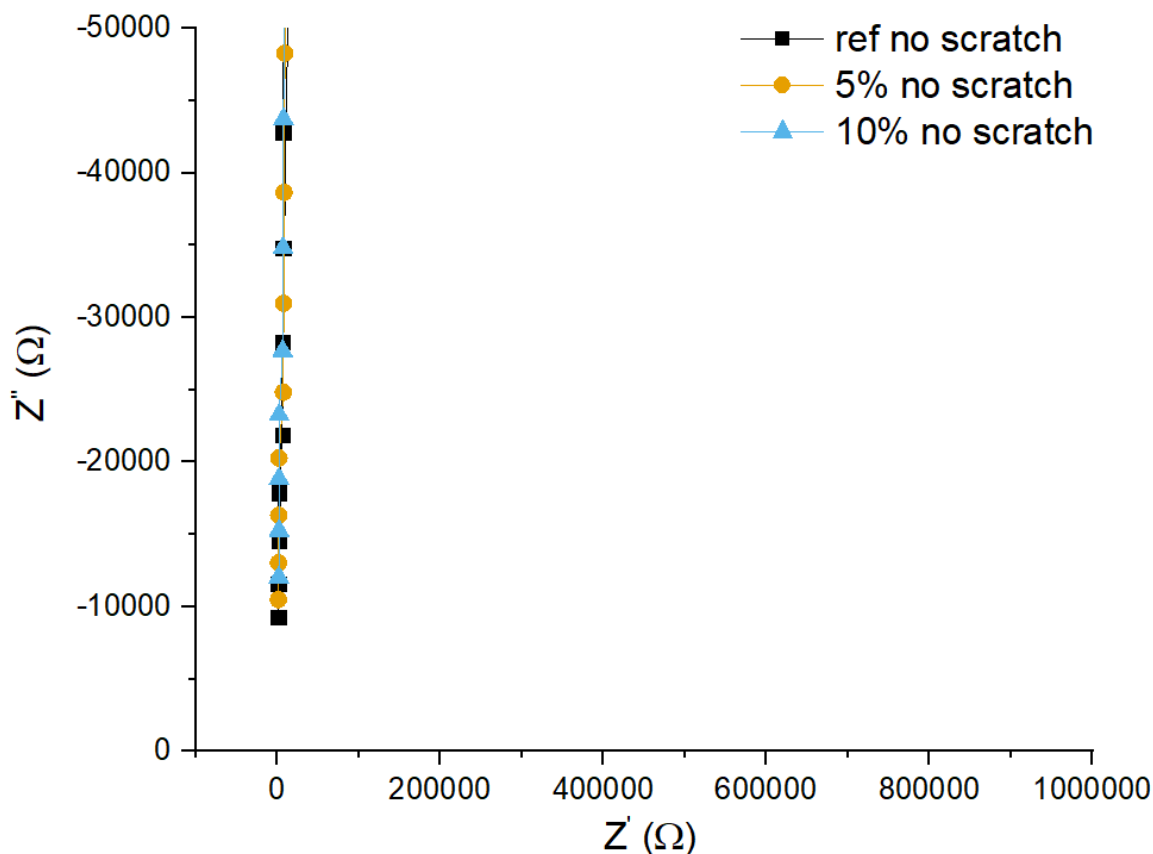
Εικόνα 4.11: Αποτυχημένη επικάλυψη με 15% wt. μικροκάψουλες 456h μετά τη χαραγή.

Για να ληφθούν οι τιμές των ηλεκτρικών παραμέτρων που σχετίζονται με τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, τα δεδομένα EIS προσαρμόστηκαν με τη χρήση του ισοδύναμου κυκλώματος που προτείνεται από τη βιβλιογραφία, για τη μελέτη της διάβρωσης ενός δείγματος χάλυβα με επικάλυψη (Εικόνα 4.12)[49],[50]. Το ισοδύναμο κύκλωμα χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή των δεδομένων των επικαλύψεων αναφοράς αλλά και των επικαλύψεων που περιέχουν μικροκάψουλες, καθώς δεν προκύπτει πρόσθετη χρονική σταθερά σε καμία επικάλυψη αυτοΐασης.



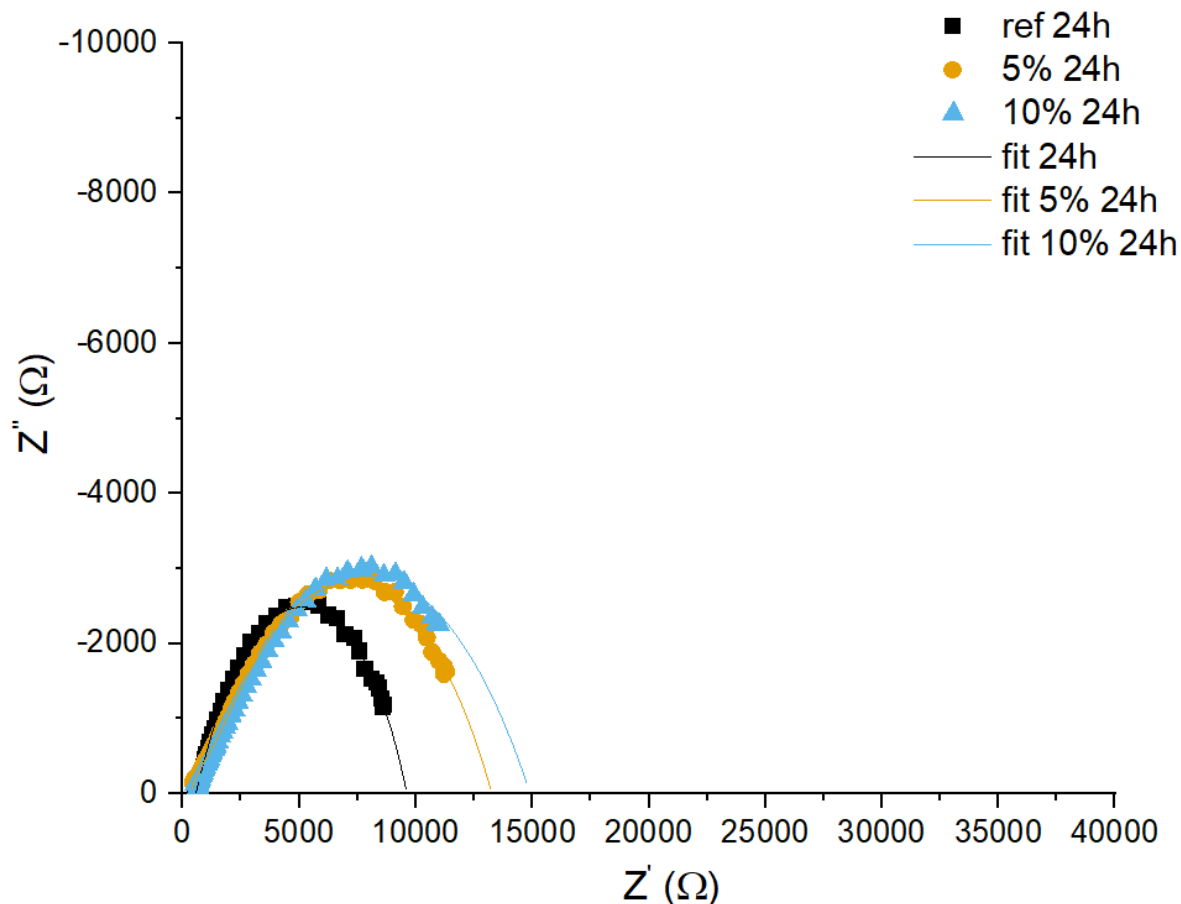
Εικόνα 4.12: Ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για την προσαρμογή των δεδομένων EIS.

Στο Σχήμα 14, πριν από τη ρωγμή, όλες οι επικαλύψεις είχαν συμπεριφορά, ιδανικού πυκνωτή (χωρική συμπεριφορά), που απεικονίζεται ως μία ευθεία γραμμή παράλληλη στον άξονα y . Η γραμμή αυτή υποδεικνύει προστασία του υποστρώματος.

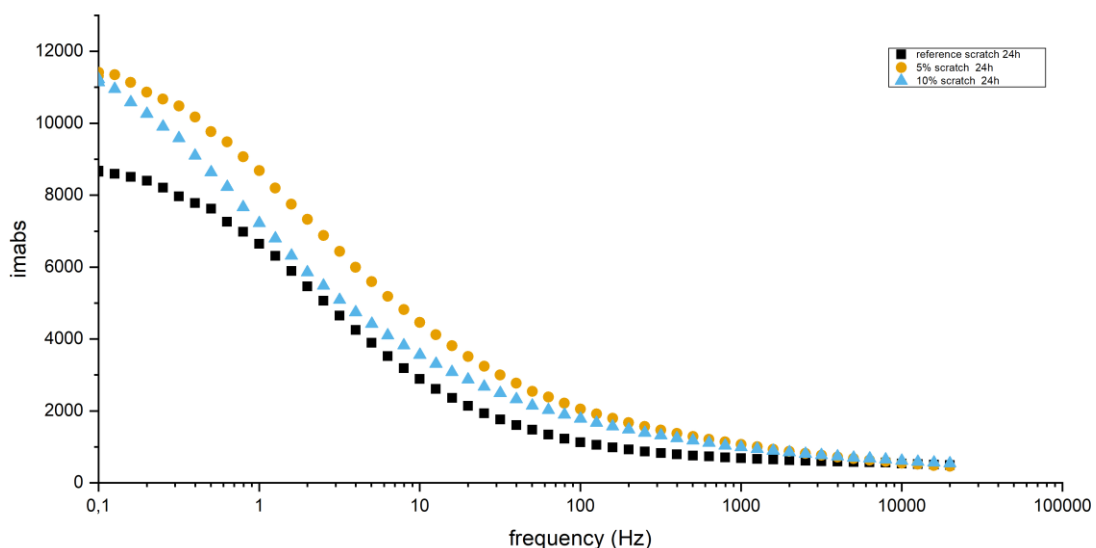


Σχήμα 14: Διαγράμματα Nyquist του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες πριν τη χαραγή.

Μετά την χάραξη, και 24 ώρες εμβάπτισης, ο ηλεκτρολύτης ήταν σε θέση να έρθει σε επαφή με το μεταλλικό υπόστρωμα. Στο Σχήμα 15 απεικονίζεται ένα ενιαίο ημικύκλιο που υποδεικνύει την ενεργή διάβρωση. Από τον Πίνακα 4.7, παρατηρείται πως στην περίπτωση του 5 % και του 10 % wt., η αντίσταση πόλωσης (R_p) είναι υψηλότερη σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς. Από το Σχήμα 16 φαίνεται επίσης πως το μέτρο εμπέδησης (i_{mabs}) των επικαλύψεων με 5 % και 10% wt είναι υψηλότερο της επικάλυψης αναφοράς με το 5% να υπερिशύει.

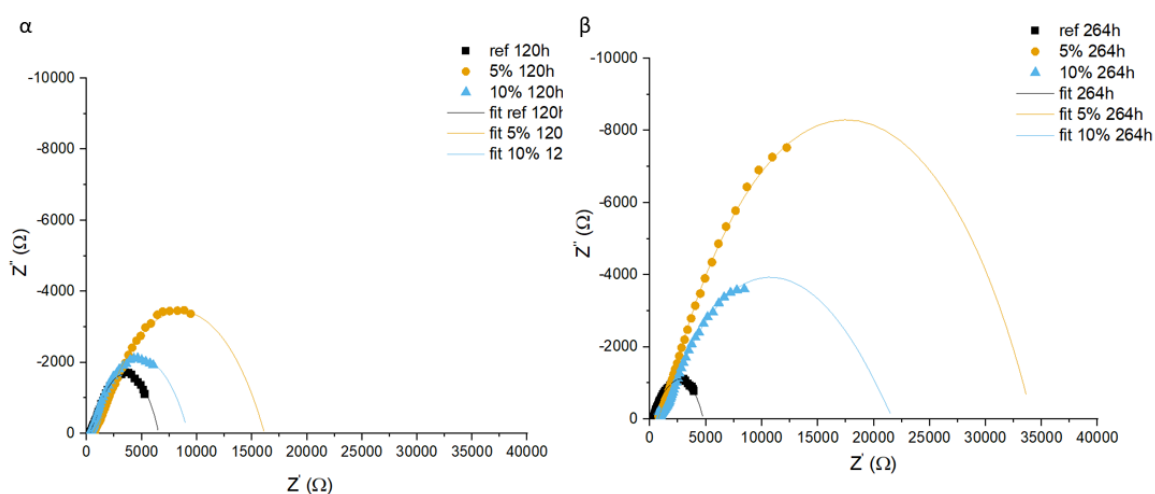


Σχήμα 15: Διαγράμματα Nyquist του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες 24 ώρες μετά τη χαραγή

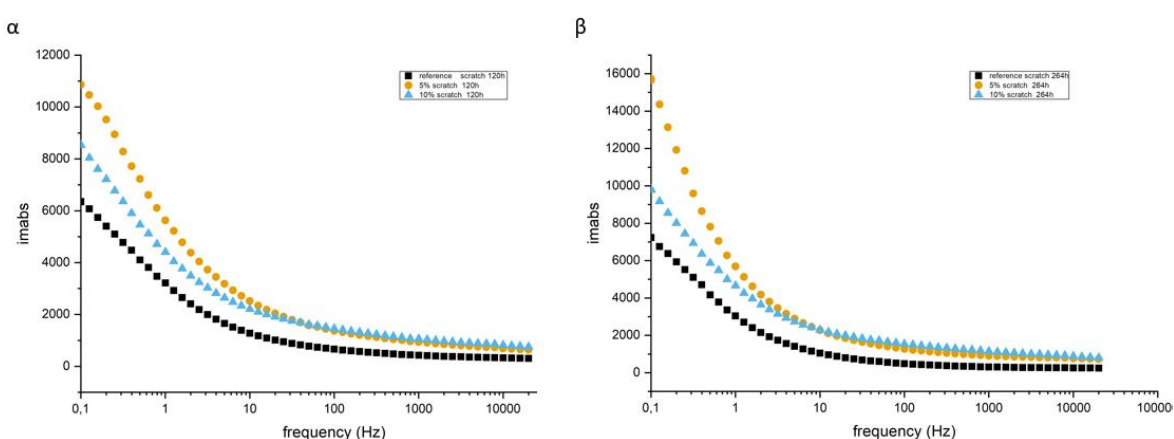


Σχήμα 16: Διαγράμματα Bode του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες 24 ώρες μετά τη χαραγή.

Στο Σχήμα 17, για τις 120 και 264 ώρες, παρατηρείται πως το ημικύκλιο της επικάλυψης αναφοράς μειώνεται, άρα μειώνεται και η αντίσταση. Αντίθετα, η συνολική αντίσταση της επικάλυψης με 10 % μικροκάψουλες αυξάνεται, αφού μεγαλώνει το ημικύκλιο. Το ίδιο ισχύει και για την επικάλυψη με 5% μικροκάψουλες, της οποίας η συνολική αντίσταση είναι ακόμη μεγαλύτερη από αυτή με 10%. Στο Σχήμα 18 παρατηρείται πως και στις δύο περιπτώσεις το μέτρο εμπέδησης των επικαλύψεων με 5 % και 10% wt είναι υψηλότερο της επικάλυψης αναφοράς με το 5% να υπερिशύει και πάλι.

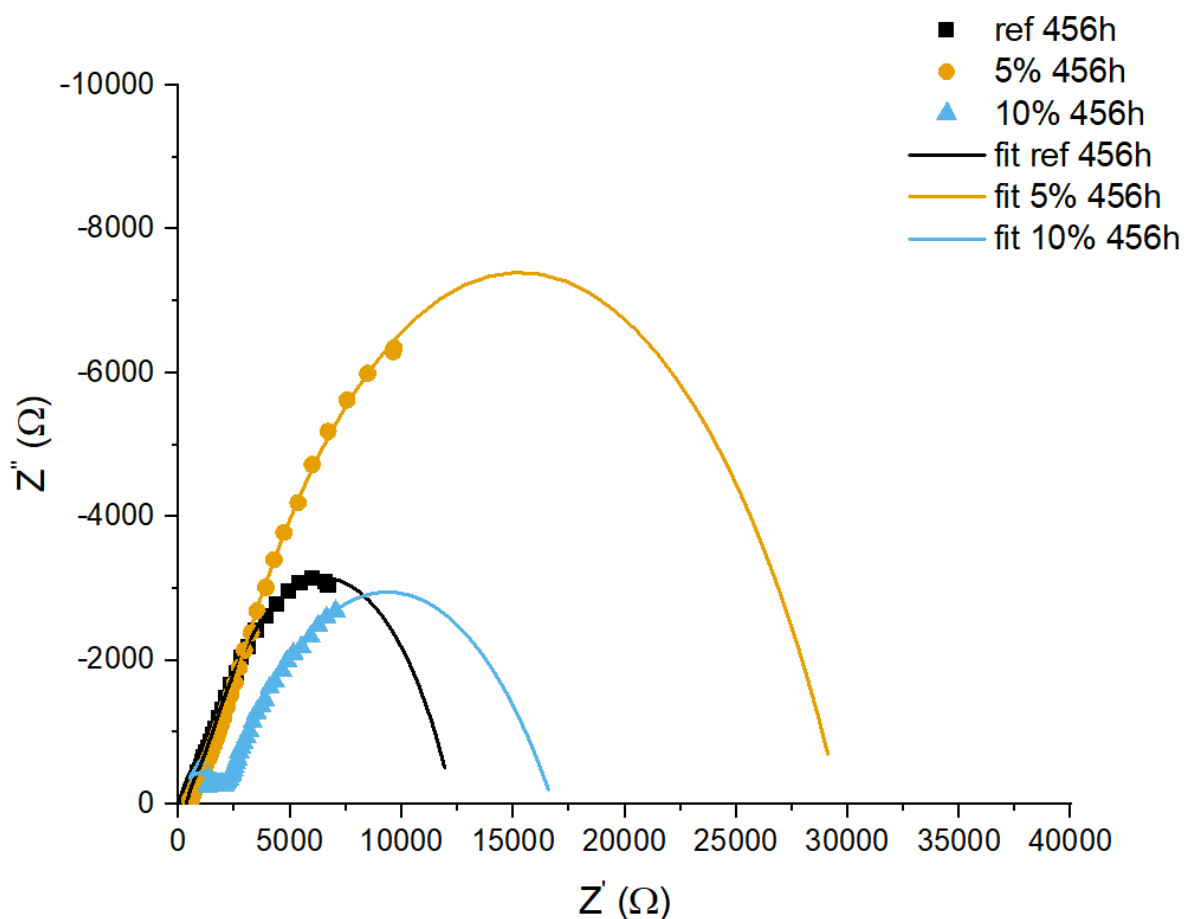


Σχήμα 17: Διαγράμματα Nyquist του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες α) 120 ώρες μετά τη χαραγή, και β) 264 ώρες μετά τη χαραγή.

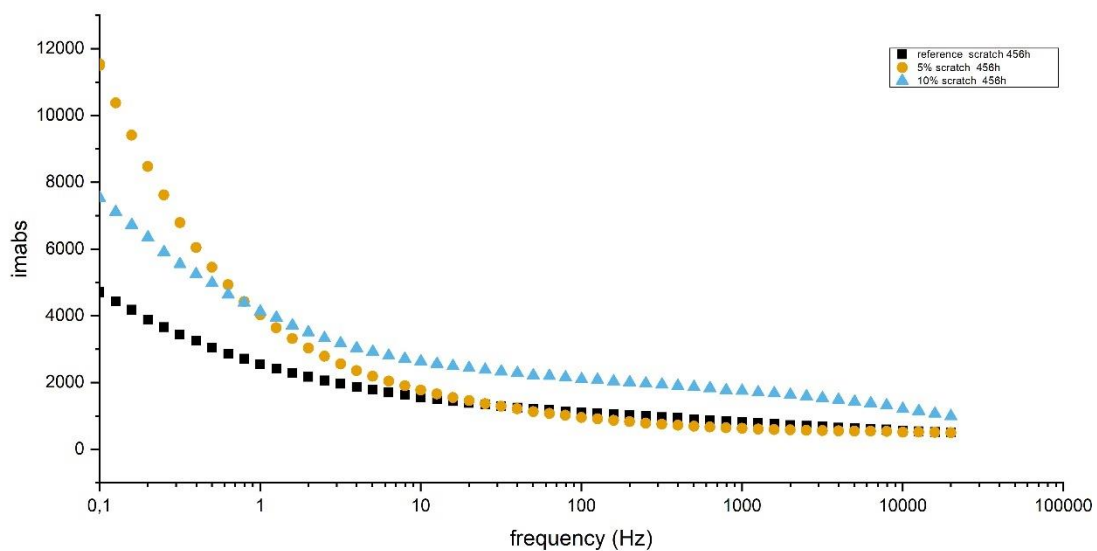


Σχήμα 18: Διαγράμματα Bode του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες α) 120 ώρες μετά τη χαραγή, και β) 264 ώρες μετά τη χαραγή.

Μετά από 456 ώρες έκθεσης στο διάλυμα ηλεκτρολύτη, στο Σχήμα 19 παρατηρείται αύξηση της διαμέτρου του ημικυκλίου για την επίστρωση αναφοράς. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του σχηματισμού στρώματος οξειδίου, το οποίο είναι αποτέλεσμα της διάβρωσης που έχει ήδη υποστεί. Μείωση του ημικυκλίου παρατηρείτε και στην επίστρωση με 10% μικροκάψουλες, παραμένοντας όμως πάνω από την επικάλυψη αναφοράς. Αντίθετα, η αντοχή της επικάλυψης με 5% μικροκάψουλες παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα, πάνω από τις αντίστοιχες επικαλύψεις αναφοράς και 10 % wt. Αυτό δείχνει ότι το στρώμα επούλωσης που σχηματίζεται στην περίπτωση της επίστρωσης με 10 % wt μικροκάψουλες είναι ασθενές επιτρέποντας τη διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος. Στο Σχήμα 20 το μέτρο εμπέδησης των επικαλύψεων με 5 % και 10% wt είναι και πάλι υψηλότερο της επικάλυψης αναφοράς, με το 5% να υπερिशύει.

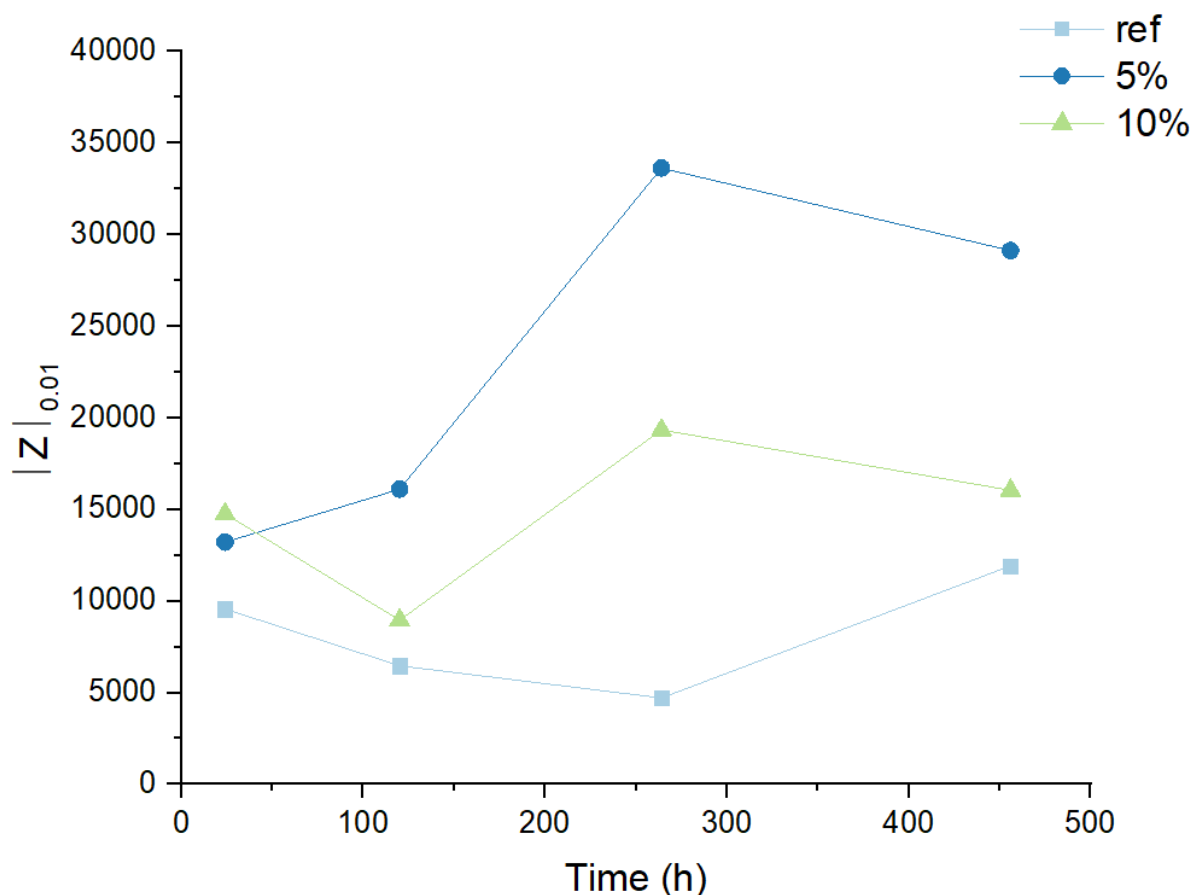


Σχήμα 19: Διαγράμματα Nyquist του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες 456 ώρες μετά τη χαραγή.



Σχήμα 20: Διαγράμματα Bode του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες 456 ώρες μετά τη χαραγή.

Το διάγραμμα του μέτρου εμπέδησης (Σχήμα 21), επαληθεύει ότι σε κάθε περίπτωση πως το δοκίμιο με 5 % w.t. μικροκάψουλες έχει την μεγαλύτερη αντίσταση.



Σχήμα 21: Μέτρο Z συναρτήσει του χρόνου του δείγματος αναφοράς, και των δειγμάτων με 5 % και 10% wt μικροκάψουλες.

Από τον Πίνακα 4.7 όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων στο ισοδύναμο κύκλωμα παρατηρείται πως τα σφάλματα (n) είναι αρκετά μικρά, κάτι που είναι πολύ θετικό, και πως η τάξη μεγέθους των παραμέτρων είναι σύμφωνη με τη βιβλιογραφία [49]. Δυστυχώς, δεν είναι δυνατή η αντιστοίχιση των αντιστάσεων με ένα μεμονωμένο φαινόμενο.

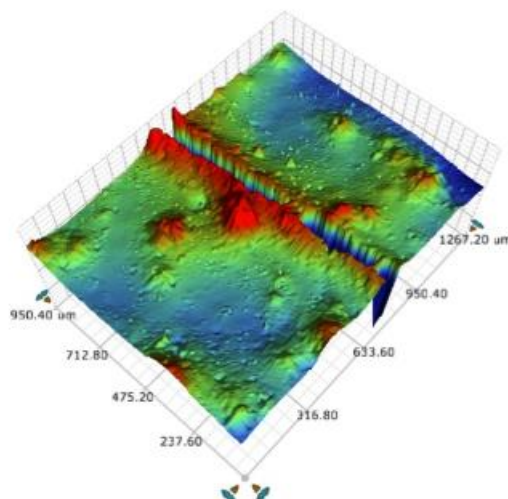
Πίνακας 4.7: Αποτέλεσμα προσαρμογής κάθε δείγματος για κάθε χρόνο εμφάνισης.

Χρόνος εμφάνισης	Δείγμα	chi sq	Ccoat	n	Rcoat	Cdl	n	Rp
24h	ref	1,78E-04	1,07E-05	7,02E-01	8,56E+02	1,58E-05	5,99E-01	8,19E+03
	5%	1,80E-03	1,14E-05	5,05E-01	2,15E+03	1,39E-05	5,69E-01	1,11E+04
	10%	1,84E-03	2,62E-05	4,63E-01	3,48E+03	1,76E-05	5,89E-01	1,10E+04
120h	ref	2,69E-04	4,61E-05	5,87E-01	1,02E+03	4,39E-05	7,34E-01	5,22E+03

	5%	2,50E-03	2,23E-05	5,01E-01	9,77E+02	3,66E-05	5,68E-01	1,46E+04
	10%	3,07E-04	4,80E-05	5,25E-01	6,31E+02	4,99E-05	6,22E-01	8,31E+03
264h	ref	6,35E-05	8,38E-05	5,77E-01	3,64E+03	2,26E-04	6,78E-01	8,64E+02
	5%	2,99E-03	3,58E-05	5,53E-01	1,98E+03	2,74E-05	6,55E-01	3,15E+04
	10%	3,20E-03	3,95E-05	3,50E-01	1,33E+03	5,55E-05	5,80E-01	1,99E+04
360h	ref	1,13E-04	3,88E-05	5,63E-01	3,22E+02	1,82E-04	5,06E-01	1,19E+04
	5%	2,67E-03	4,66E-05	5,58E-01	1,99E+03	4,07E-05	6,97E-01	2,18E+04
	10%	1,31E-04	3,04E-05	5,48E-01	4,45E+02	1,30E-04	6,18E-01	4,13E+03
456h	ref	2,17E-04	6,95E-05	5,83E-01	2,24E+03	6,24E-05	7,26E-01	9,73E+03
	5%	2,35E-03	4,45E-05	5,57E-01	2,31E+03	5,42E-05	6,67E-01	2,68E+04
	10%	1,03E-04	4,70E-06	4,92E-01	1,39E+03	1,40E-04	5,17E-01	1,27E+04

Για την καλύτερη παρατήρηση της ρωγμής μετά την εμφάνιση 456 ωρών στο διάλυμα ηλεκτρολύτη και τη σύγκρισή της με την ρωγμή πριν την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης, χρησιμοποιήθηκε το SEM και το προφιλόμετρο. Παρατηρώντας τις εικόνες (Πίνακας 4.8) επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός επικάλυψης αυτοΐασης στην περίπτωση του δείγματος με 5 % wt μικροκάψουλες.

Με τη βοήθεια του προφιλόμετρου ήταν δυνατή η μέτρηση του βάθους της χαραγής. Πριν από την επούλωση στα μετρήθηκε 160 μm (Εικόνα 4.13), περίπου ίσο με το πάχος των επικαλύψεων (150 μm), επαληθεύοντας την ύπαρξη ρωγμής που εκθέτει το μεταλλικό υπόστρωμα στον ηλεκτρολύτη. Μετά από 456 ώρες μετρήθηκε πάλι το βάθος της χαραγής το οποίο βρέθηκε πολύ μικρότερο, στα 30 μm . Αυτό οφείλεται στο ότι ο παράγοντας επούλωσης γέμισε το κενό προστατεύοντας το κάποτε εκτεθειμένο μέταλλο. Τέλος, όσον αφορά το δείγμα με 5 % wt μικροκάψουλες, ο επουλωτικός παράγοντας κάλυψε τη ρωγμή, καλύπτοντας πλήρως το μεταλλικό υπόστρωμα.



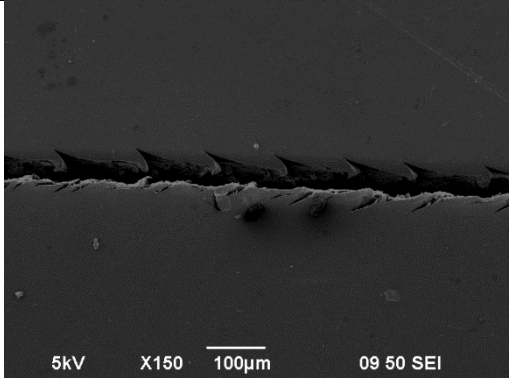
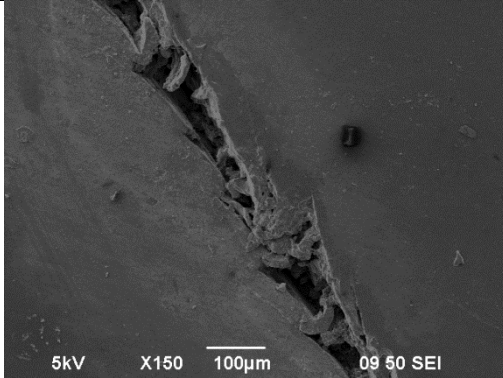
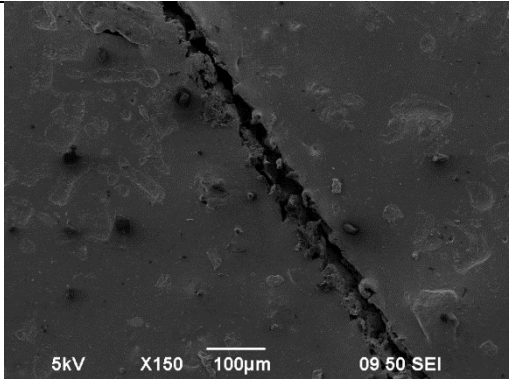
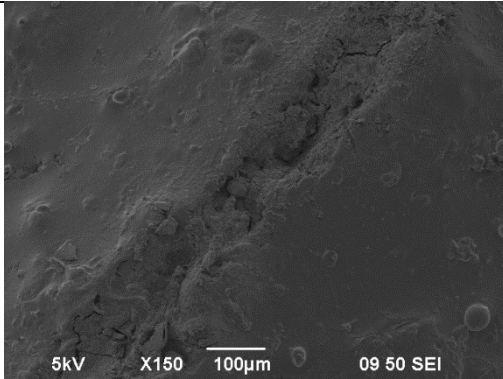
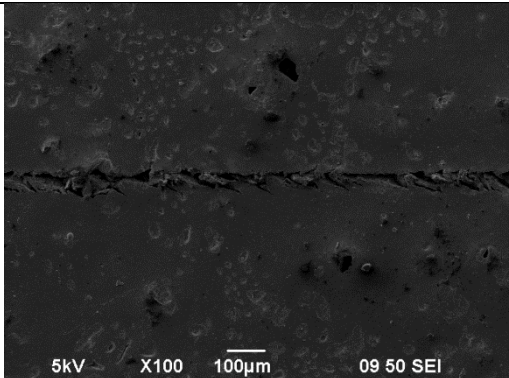
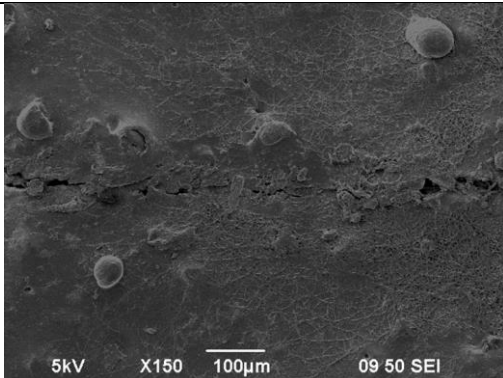
Εικόνα 4.13: Εικόνα ρωγμής δοκιμίου με 5 % wt μικροκάψουλες πριν την επούλωση.

Όσον αφορά το δείγμα με ποσοστό καψουλών 10 % wt, οι μετρήσεις EIS αποκάλυψαν πως η ικανότητα επούλωσης του δεν ήταν καλή. Αυτό οφειλόταν στον λεπτότερο σχηματισμό επουλωτικής επικάλυψης, όπως έδειξαν οι μετρήσεις προφίλομετρίας. Το βάθος της χαραγής βρέθηκε 100 μm μετά από 456 ώρες, σημαντικά υψηλότερο από το αντίστοιχο της επικάλυψης με 5 % wt μικροκάψουλες (δηλ. 30 μm), γεγονός που δικαιολογεί την κατώτερη ικανότητα αυτοϊασης. Επιπλέον, από τις εικόνες του SEM στον Πίνακα 4.8, φαίνεται μια μερικώς επουλωμένη επικάλυψη, καθώς η ρωγμή γέμισε ανομοιόμορφα, με βαθιές περιοχές να είναι ακάλυπτες.

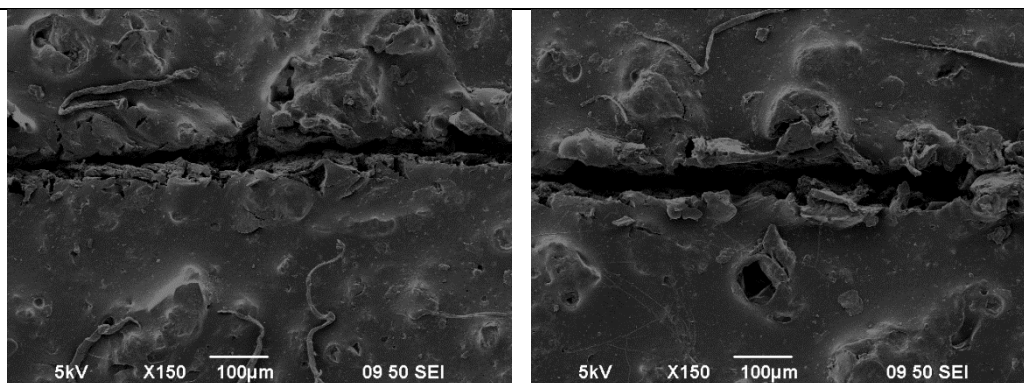
Στην περίπτωση του δείγματος με 15 % wt μικροκάψουλες, η κατεστραμμένη επιφάνεια της επικάλυψης μετά από 456 ώρες έκθεσης σε διαβρωτικές συνθήκες, δεν μπορούσε να μετρηθεί με ακρίβεια και να συγκριθεί με τα υπόλοιπα δείγματα με τη χρήση της προφίλομετρίας. Χρησιμοποιώντας το SEM, λήφθηκε μια καλύτερη εικόνα της ρωγμής μετά από 456 h. Η ρωγμή ήταν ορατή και η επούλωση περιορίστηκε σε μερικές συγκεκριμένες περιοχές. Αυτό συνέβη διότι

το διάλυμα του ηλεκτρολύτη μπορούσε να διεισδύσει εύκολα στην επίστρωση, προκαλώντας αποκόλληση της βαφής από το υπόστρωμα, εμποδίζοντας έτσι την αποτελεσματικότητα του παράγοντα επούλωσης.

Πίνακας 4.8: εικόνες SEM επικαλύψεων στις 0 και στις 456 ώρες μετά τη χαραγή.

Δείγμα	0 h	456 h
Αναφορά		
MC 5 %		
MC 10 %		

MC 15 %



Τέλος μετά τις 456 ώρες μέσα στον ηλεκτρολύτη, μετρήθηκε ξανά η στυλπνότητα των πλακιδίων. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων αναγράφονται στον Πίνακα 4.9.. Παρατηρείται πως η στυλπνότητα μειώνεται αρκετά, πάνω από 10 % σε κάθε δοκίμιο, με τη μεγαλύτερη μείωση στη περίπτωση ου 5 %, όπου μειώθηκε 41,7 %. Η στυλπνότητα του 10% ήταν ήδη πολύ χαμηλή για αυτό το λόγο δεν παρατηρήθηκε μεγαλύτερη πτώση. Η μείωση αυτή οφείλεται στην εμβάπτιση των δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα. Και πάλι, δεν ήταν δυνατή η μέτρηση του δείγματος 15% γιατί μετά τις 456 ώρες η επικάλυψη είχε καταστραφεί.

Πίνακας 4.9:Αποτελέσματα στυλπνότητας στις 0 και τις 456 ώρες.

	Στυλπνότητα 0h (60°)	Στυλπνότητα 456h (60°)	Μείωση στυλπνότητας (%)
Αναφοράς	81,2	66,1	18,6
+5% MCs	15,6	9,1	41,7
+10% MCs	5,1	4,5	11,8
+15%MCs	2,8	-	-

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Σύμφωνα λοιπόν με την παραπάνω έρευνα, το πρώτο βήμα για την ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτοϊασης είναι η παρασκευή των μικροκαψουλών. Οι μικροκάψουλες πολυ(ουρίας-φορμαλδεϋδης), με εγκλεισμένη εποξειδική ρητίνη παρασκευάστηκαν μέσω επί τόπου πολυμερισμού βασισμένοι σε προηγούμενες μελέτες που είχαν πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Έτσι προέκυψαν μικροκάψουλες, οι οποίες ήταν σταθερές κατά την αποθήκευσή τους, με μέση διάμετρο 50 μm, απόδοση εγκλεισμού 80 % και πάχος κελύφους 10 μm. Οι κάψουλες αυτές στην συνέχεια, ενσωματώθηκαν σε βαφή αλκυδικής βάσης, σε ποσοστά 5, 10 και 15% wt., για την εύρεση της ποσότητας με στόχο τις ιδιότητες αυτοϊασης της βαφής. Για να ελεγχθούν οι ιδιότητες αυτοϊασης της επικάλυψης χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS). Στη περίπτωση της ποσότητας 5 %, ήταν εμφανές ότι η διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος μειώθηκε σημαντικά και αποτράπηκε σε ένα βαθμό, σε σύγκριση με το υλικό αναφοράς. Επίσης, από τις εικόνες του SEM φάνηκε πως η ρωγμή είχε επουλωθεί μετά από 456 ώρες, επαληθεύοντας τα δεδομένα EIS. Στην περίπτωση αύξησης της ποσότητας των μικροκαψουλών (10 και 15 % wt.), οι ιδιότητες της αυτοϊασης ήταν πολύ κατώτερες, μιας και οι επικαλύψεις ήταν πιο μαλακές και υπήρχαν τρύπες. Στην περίπτωση του 10 %, από τις εικόνες SEM φάνηκε πως η ρωγμή έχει κλείσει σε ένα βαθμό, ενώ στη περίπτωση του 15 % wt., η επικάλυψη έχει καταστραφεί τελείως. Η προσθήκη όμως των μικροκαψουλών στην βαφή άλλαξε τις ιδιότητές της. Αν και το πάχος της επικάλυψης παρέμεινε σταθερό, η τραχύτητα της επίστρωσης αυξήθηκε, εξαιτίας της ύπαρξης των μεγαλύτερων καψουλών ($D(v,0,9)=106 \mu\text{m}$). Η σκληρότητα της ξηρής επικάλυψης μειώθηκε, λόγω του καταλύτη του επουλωτικού παράγοντα, της εποξειδικής ρητίνης. Τέλος, στην περίπτωση του 5 % wt. οι ρεολογικές ιδιότητες παρέμειναν σταθερές, κάτι που όμως δεν ισχύει για το 10 και 15% κ.β. Συνολικά, συμπεραίνεται πως η ανάπτυξη ενός συστήματος επικαλύψεων με μικροκάψουλες PUF ήταν επιτυχής για ποσοστό μικροκαψουλών 5 % wt., χωρίς όμως η εικόνα και ιδιότητες της επικάλυψης να είναι οι βέλτιστες.

Κεφάλαιο 6: Μελλοντική Έρευνα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας αναπτύχθηκαν επικαλύψεις με ιδιότητες αυτοϊασης μέσω της ενσωμάτωσης μικροκαψουλών. Από τη μελέτη των ιδιοτήτων τους προέκυψε ότι η ενσωμάτωση των καψουλών προκαλεί υποβάθμιση των ιδιοτήτων της επικάλυψης (στιλπνότητα, σκληρότητα κ.α.) ενώ αποδοτικότερη αυτοϊαση παρατηρήθηκε στην περίπτωση χρήσης 5% wt μικροκαψουλών. Με στόχο την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων της επικάλυψης προτείνεται η μελέτη του μεγέθους των μικροκαψουλών και πιο συγκεκριμένα η χρήση μικροκαψουλών με $D(0,9) < 10 \mu\text{m}$. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ομογενοποιητή. Βασισμένη στα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής, βρίσκεται ήδη σε εξέλιξη μελέτη της τεχνικής με την οποία γίνεται εφαρμογή της βαφής (σπρέι) καθώς και η εφαρμογή του συστήματος εγκλεισμού που αναπτύχθηκε σε βαφές εποξειδικής βάσης δύο συστατικών. Τα πρώτα αποτελέσματα είναι ήδη αρκετά ενθαρρυντικά. Τέλος σημαντική είναι η εξέταση τεχνικών χαρακτηρισμού, όπως η αλατονέφωση (salt-spray) για τη μελέτη των ιδιοτήτων αυτοϊασης.

Βιβλιογραφία

- [1] A. C. M. Silva, R. A. Renzetti, A de Sousa Andrada, P. Singh, P. K. Rohatgi, M. C. da Silva. Adapted synthesis routes and healing evaluation of a self-healing anticorrosive coating. *J Coat Technol Res.* 2020 Sep 1;17(5):1351–61.
- [2] C. Zotiadis, I. Patrikalos, V. Loukaidou, D. M. Korres, A. Karantonis, S. Vouyiouka. Self-healing coatings based on poly(urea-formaldehyde) microcapsules: In situ polymerization, capsule properties and application. *Prog Org Coat.* 2021 Dec 1;161.
- [3] M. Huang, J. Yang. Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings. *Prog Org Coat.* 2014 Jan;77(1):168–75.
- [4] R. P. Wool. Self-healing materials: A review. *Soft Matter.* 2008;4(3):400–18.
- [5] D. Y. Wu, S. Meure, D. Solomon. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. Vol. 33, *Progress in Polymer Science.* Oxford 2008. p. 479–522.
- [6] D. Yuan, V. S. Bonab, A. Patel, I. Manas-Zloczower. Self-healing epoxy coatings with enhanced properties and facile processability. *Polymer.* 2018 Jul 4;147:196–201.
- [7] G. Cui, Z. Bi, S. Wang, J. Liu, X. Xing, Z. Li, et al. A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings. Vol. 148, *Progress in Organic Coatings.* 2020.
- [8] T. C. Mauldin, M. R. Kessler. Self-healing polymers and composites. Vol. 55, *International Materials Reviews.* Maney Publishing; 2010. p. 317–46.
- [9] S. A. Hayes, F. R. Jones, K. Marshiya, W. Zhang. A self-healing thermosetting composite material. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2007 Apr;38(4):1116–20.
- [10] S. J. Kalista, T. C. Ward. Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers. *J R Soc Interface.* 2007 Apr 22;4(13):405–11.

- [11] S. J. Kalista, T. C. Ward, Z. Oyetunji. Self-healing of poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 2007 Jun;14(5):391–7.
- [12] H. R. Williams, R. S. Trask, P. M. Weaver, I. P. Bond. Minimum mass vascular networks in multifunctional materials. Vol. 5, *Journal of the Royal Society Interface*. Royal Society; 2008. p. 55–65.
- [13] A. M. Aragón, J. K. Wayer, P. H. Geubelle, D. E. Goldberg, S. R. White. Design of microvascular flow networks using multi-objective genetic algorithms. *Comput Methods Appl Mech Eng*. 2008 Sep 15;197(49–50):4399–410.
- [14] K. S. Toohey, C. J. Hansen, J. A. Lewis, S. R. White, N. R. Sottos. Delivery of two-part self-healing chemistry via microvascular networks. *Adv Funct Mater*. 2009 May 8;19(9):1399–405.
- [15] C. J. Hansen, W. Wu, K. S. Toohey, N. R. Sottos, S. R. White, J. A. Lewis. Self-healing materials with interpenetrating microvascular networks. *Advanced Materials*. 2009 Nov 6;21(41):4143–7.
- [16] Βασιλεία Λουκαΐδου. Διπλωματική Εργασία: Ανάπτυξη επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ϊασης με χρήση πολυμερικών μικροκαψουλών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2021.
- [17] D. Y. Zhu, M, Z. Rong, M. Q. Zhang. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. Vols. 49–50, *Progress in Polymer Science*. 2015. p. 175–220.
- [18] H. R. Azimi, R. W. Hertzberg. *Fatigue of Hybrid Epoxy Composites: Epoxies Containing Rubber and Hollow Glass Spheres*.
- [19] J. Spanoudakis, R. J. Young. Crack propagation in a glass particle-filled epoxy resin Part 2 Effect of particle-matrix adhesion. Vol. 19, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. 1984.
- [20] E. B. Murphy, F. Wudl. The world of smart healable materials. Vol. 35, *Progress in Polymer Science*. Oxford 2010. p. 223–51.

- [21] M. W. Keller, N. R. Sottos. Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer. *Exp Mech.* 2006 Dec;46(6):725–33.
- [22] A. S. Jones, J. D. Rule, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White. Life extension of self-healing polymers with rapidly growing fatigue cracks. *J R Soc Interface.* 2007 Apr 22;4(13):395–403.
- [23] Αριστοτέλης Α. Καμτσικάκης. Διπλωματική Εργασία: Εγκλεισμός μορίων με αντιβιοεπιστρωτική δράση (antifouling) σε νανοσωματίδια πολυ(γαλακτικού οξέος). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2015.
- [24] Άρτεμις Χριστίνα Λέλλα. Διπλωματική Εργασία: Σύνθεση νέων παραγώγων της ουμπελιφερόνης και μελέτη της διεργασίας εγκλεισμού τους σε νανοσωματίδια PLGA. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2017.
- [25] Ιωάννης-Παναγιώτης Πατρίκαλος. Μελέτη επί τόπου πολυμερισμού ουρίας – φορμαλδεΐδης με στόχο την ανάπτυξη συστημάτων αυτοϊασης (self – healing). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2020.
- [26] X. Liu, X. Sheng, J. K. Lee, M. R. Kessler. Synthesis and characterization of melamine-urea-formaldehyde microcapsules containing ENB-based self-healing agents. In: *International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering.* 2007. p. 642337.
- [27] C. Fan, X. Zhou. Effect of emulsifier on poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of tetrachloroethylene. *Polymer Bulletin.* 2011 Jun;67(1):15–27.
- [28] G. Kurt Çömlekçi, S. Ulutan. Role of hardener, crosslinker, and pH in bare process of urea–formaldehyde polymerization and for in situ encapsulation of linseed oil. *J Appl Polym Sci.* 2019 Jan 15;136(3).
- [29] X. Chen, B. Zheng, H. Liu. Optical and digital microscopic imaging techniques and applications in pathology. Vol. 34, *Analytical Cellular Pathology.* 2011. p. 5–18.

- [30] Γλέζος Παντελής. Πτυχιακή Εργασία: Ανάλυση μορφολογίας επιφάνειας με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης. Ηράκλειο 2012.
- [31] Κ. Χαριτίδης, Κ. Κόλλια, Ε. Παυλάτου. Εργαστηριακές ασκήσεις μαθήματος επιστήμης και τεχνικής μεταλλικών υλικών. Αθήνα 2019.
- [32] Σταματίνα Ν. Βουγιούκα, Δημήτριος Μ. Κορρές. 9ο Εξάμηνο Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Αθήνα 2021.
- [33] O. E. George, C. L. Koliopoulos, B. Bhushan. An Optical Profilometer for Surface Characterization of Magnetic Media. ASLE Transactions. 1984;27(2):101–13.
- [34] R. R. Eley. Applied rheology and architectural coating performance. Vol. 16, Journal of Coatings Technology and Research. Springer New York LLC; 2019. p. 263–305.
- [35] Θωμάς Β. Γκουδουλας. Διδακτορική Διατριβή: Ρεολογία και ευστάθεια πυκνών αιωρημάτων λιγνίτη-νερού. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2003.
- [36] J. S. Arney, L. Ye, S. Banach. Interpretation of Gloss Meter Measurements. 2006.
- [37] X. Ma, Z. Qiao, Z. Huang, X. Jing. The dependence of pendulum hardness on the thickness of acrylic coating. J Coat Technol Res. 2013;10(3):433–9.
- [38] J. Rodger, S. Bartlett, A. Atrens. Corrosion of the galvanizing of galvanized-steel electricity transmission towers. Materials and Corrosion. 2017 Aug 1;68(8):902–10.
- [39] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann. Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation [Internet]. Vol. 45, Electrochimica Acta. 2000. Available from: www.elsevier.nl/locate/electacta

- [40] E. Cano, D. Lafuente, D. M. Bastidas. Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: A review. Vol. 14, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2010. p. 381–91.
- [41] S. Tzavidi, C. Zotiadis, A. Porfyrus, D. M. Korres, S. Vouyiouka. Epoxy loaded poly(urea-formaldehyde) microcapsules via in situ polymerization designated for self-healing coatings. *J Appl Polym Sci*. 2020 Nov 15;137(43).
- [42] L. Yuan, G. Liang, J. Q. Xie, L. Li, J. Guo. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Polymer*. 2006 Jul 12;47(15):5338–49.
- [43] S. N. Gan, B. Y. Tan. FTIR Studies of the Curing Reactions of Palm Oil Alkyd-Melamine Enamels. 2001.
- [44] Y. Fu, D. Sun, X. Liu, X. An, X. Zhang. The curing kinetic analysis of epoxy based on FT-IR. 2015.
- [45] J. Cañavate, X. Colom, P. Pagès, F. Carrasco. Study of the curing process of an epoxy resin by FTIR spectroscopy. *Polym Plast Technol Eng*. 2000 Nov;39(5):937–43.
- [46] J. N. Balaraju, Kalavati, K. S. Rajam. Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings. *Surf Coat Technol*. 2006 Mar 31;200(12–13):3933–41.
- [47] E. Leivo, M. Vippola, P. Sorsa. Wear and Corrosion Properties of Plasma Sprayed Al₂O₃ and Cr₂O₃ Coatings Sealed by Aluminum Phosphates.
- [48] M. Z. Khan, M. H. Younes, A. Zaib, U. Farooq, A. Khan, M. D. Zahid, et al. Investigation of space charge behavior in self-healing epoxy resin composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021 Jul 1;32(14):19646–54.
- [49] M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, M. Esfandeh, R. R. Farnood. Evaluation of corrosion performance of a self-healing epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy. Vol. 105, *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V.; 2017. p. 212–24.

- [50] N. A. Ismail, A. Khan, E. Fayyad, R. Kahraman, A. M. Abdullah, R. A. Shakoor. Self-healing performance of smart polymeric coatings modified with tung oil and linalyl acetate. *Polymers*. 2021 May 2;13(10).