

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΜΙΚΡΟΚΑΨΟΥΛΩΝ

Χ. Ζωτιάδης, Δ. Κορρές, Σ. Βουγιούκα*, Κ. Παπασπυρίδης

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Πολυτεχνειούπολη
Ζωγράφου 15780, Αθήνα
(*mvuyiuka@central.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

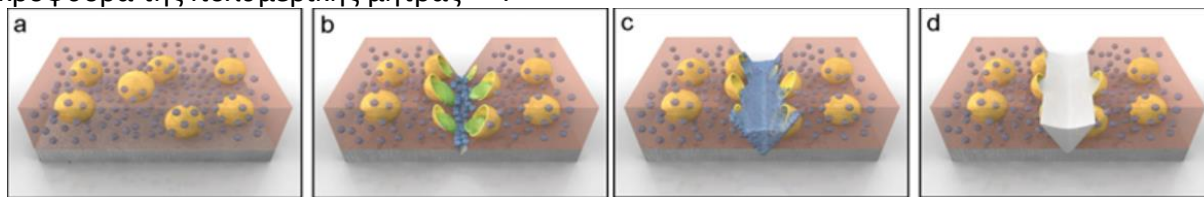
Η ανάπτυξη συστημάτων αυτοϊάσης (self-healing systems) αποτελεί μια υποσχόμενη τεχνολογία που προσφέρει τη δυνατότητα αυτόνομης επούλωσης ρωγμών και μπορεί να αυξήσει το χρόνο χρήσης των προστατευτικών επικαλύψεων. Πιο συγκεκριμένα, τα συστήματα πολυμερικών μικροκαψουλών (polymeric microcapsules) που περιέχουν επουλωτικούς παράγοντες και γενικότερα η τεχνολογία του μικροεγκλεισμού αποτελούν σημαντική κατηγορία συστημάτων αυτοϊάσης, οφελώντας σημαντικά τα σύνθετα και προηγμένα υλικά. Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η παραγωγή μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης) (PUF) με εγκλεισμένη εποξειδική ρητίνη διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης Α (DGEBA) χρησιμοποιώντας την τεχνική του επί τόπου πολυμερισμού (in situ polymerization) σε ένα στάδιο. Πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης κρίσιμων παραμέτρων της διεργασίας πολυμερισμού ως προς τα χαρακτηριστικά των μικροκαψουλών (μορφολογία, μέγεθος, απόδοση εγκλεισμού, θερμικές ιδιότητες).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, τα υλικά με ιδιότητες αυτοϊάσης έχουν προκαλέσει αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον: πρόκειται για υλικά με την ικανότητα να διατηρούν τη λειτουργικότητα τους και να αποκαθιστούν τη δομή τους μετά ή και κατά τη διάρκεια μηχανικής καταπόνησης. Η ικανότητα αυτοϊάσης ενός υλικού έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής του, την παράταση του κύκλου συντήρησης και κατά συνέπεια τη μείωση του κόστους.

Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί αυτοϊάσης, οι οποίοι βασίζονται σε μηχανικά, θερμικά, ηλεκτροχημικά ή άλλα εξωτερικά ερεθίσματα^[1], ικανά να προκαλέσουν την διαδικασία επούλωσης. Η πιο ρεαλιστική προσέγγιση περιλαμβάνει την ενσωμάτωση μικροκαψουλών, που περιέχουν μέσο ίασης, στην πολυμερική μήτρα (Σχ. 1a). Κάποια από τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει το συγκεκριμένο σύστημα αυτοϊάσης είναι ότι δεν απαιτείται χημική επεξεργασία της μήτρας στην οποία θα ενσωματωθούν, και η διαδικασία επούλωσης είναι αρκετά γρήγορη^[2].

Οι μικροκάψουλες είναι σφαιρικά σωματίδια με τυπική διάμετρο 5–500 μm, αποτελούμενα από στερεό πολυμερικό κέλυφος και ένα υγρό υλικό πυρήνα. Κατά τη μηχανική φθορά της πολυμερικής μήτρας σχηματίζονται μικρορωγμές, με αποτέλεσμα να θραύονται οι κάψουλες αποδεσμεύοντας το μέσο ίασης (Σχ. 1b). Εν συνεχεία, το μέσο ίασης (μετα)πολυμερίζεται, καθώς έρχεται σε επαφή με τον ενσωματωμένο στη μήτρα καταλύτη/σκληρυντή και το σχηματιζόμενο πολυμερές καλύπτει τη μικρορωγή (Σχ. 1c,d). Μέσω αυτού του μηχανισμού αποκαθίσταται η μικροφθορά της πολυμερικής μήτρας^[3,4].



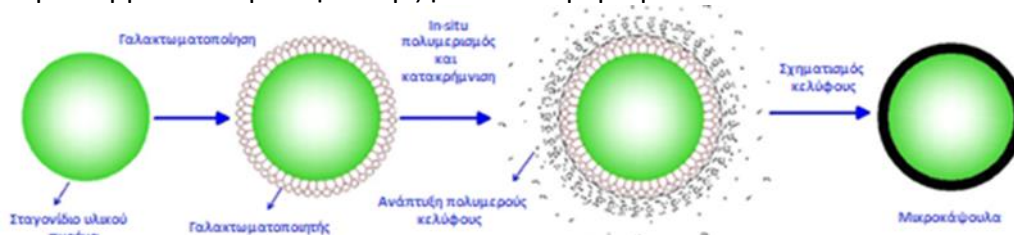
Σχήμα 1. Διαδικασία αυτοϊάσης πολυμερικής μήτρας με τη χρήση μικροκαψουλών.

Σε ό,τι αφορά την τεχνική εγκλεισμού, η πιο διαδεδομένη είναι ο επί τόπου πολυμερισμός (in situ polymerization), που χαρακτηρίζεται από υψηλές αποδόσεις εγκλεισμού, καλή ικανότητα ελέγχου

των ιδιοτήτων των παραγόμενων καψουλών και εύκολη κλιμάκωση μεγέθους (scale up). Ειδικά για τα συστήματα αυτοϊασης έχουν μελετηθεί θερμικά σταθερά κελύφη από πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο), πολυουρεθάνη, πολυ(ουρία-φορμαλδεΐδη) και εποξειδικές ρητίνες, με τις αμινορητίνες (ουρία, φορμαλδεΐδη) να διαθέτουν ένα συνδυασμό ιδιοτήτων, που καθιστά τα υλικά αυτά ιδανικά για την παραγωγή μικροκαψουλών^[5].

Ο επί τόπου πολυμερισμός διεξάγεται συνήθως σε υδατικό περιβάλλον. Η προς εγκλεισμό ουσία είναι υδρόφοβη και έτσι σχηματίζεται ένα γαλάκτωμα ελαίου σε νερό. Αντίθετα τα μονομερή για το πολυμερικό κέλυφος είναι υδρόφιλα και διαλυμένα στην συνεχή υδατική φάση. Ο πολυμερισμός αρχίζει με θέρμανση σε θερμοκρασία 55 – 80°C, παρουσία καταλύτη στο γαλάκτωμα και λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του υλικού πυρήνα, οδηγώντας στο σχηματισμό στερεού πολυμερικού κελύφους. Ειδικότερα, ο πολυμερισμός ουρίας-φορμαλδεΐδης μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε βασικό όσο και σε όξινο περιβάλλον. Οι πρώτοι ερευνητές που ασχολήθηκαν με την παραγωγή μικροκαψουλών ουρίας-φορμαλδεΐδης μέσω επί τόπου πολυμερισμού, ανέπτυξαν μια διεργασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο, σε συνθήκες βασικού pH γίνεται η παραγωγή ενός προπολυμερούς, με αντιδράσεις προσθήκης μεταξύ της φορμαλδεΐδης και των αμινομάδων της ουρίας για το σχηματισμό μονομεθυλενουρίας και διμεθυλενουρίας. Η διάρκεια της αντίδρασης, η αναλογία ουρία/φορμαλδεΐδη και το pH καθορίζουν τη δομή του προπολυμερούς και είναι ιδιαίτερα σημαντικά για τις τελικές ιδιότητες των μικροκαψουλών. Στο δεύτερο στάδιο, το προπολυμερές προστίθεται στο γαλάκτωμα με το υλικό πυρήνα, σε όξινες συνθήκες και αρχίζει η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης. Τα προϊόντα της αντίδρασης επικάθονται στην επιφάνεια των σταγονιδίων του υλικού πυρήνα και σχηματίζουν το πολυμερικό κέλυφος. Με τη χρήση προσθέτων, όπως η ρεσορκινόλη, είναι δυνατός ο σχηματισμός ενός διασταυρωμένου σκληρού κελύφους^[6-8].

Η διεργασία πολυμερισμού σε ένα στάδιο βασίζεται στις ίδιες αντιδράσεις, ωστόσο η βασική διαφορά είναι ότι ο πολυμερισμός μεταξύ ουρίας και φορμαλδεΐδης γίνεται απευθείας στο γαλάκτωμα. Η ουρία μαζί με τα πρόσθετα και τον γαλακτωματοποιητή διαλύονται και στη συνέχεια, υπό ισχυρή ανάδευση, προστίθεται η ελαιώδης φάση για τη δημιουργία του γαλακτώματος. Μετά τη σταθεροποίησή του, προστίθεται η φορμαλδεΐδη, ρυθμίζεται το pH και το γαλάκτωμα θερμαίνεται για την έναρξη του πολυμερισμού.



Σχήμα 2. Επί τόπου πολυμερισμός ενός σταδίου

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πρώτες ύλες

Για την παραγωγή του κελύφους των μικροκαψουλών χρησιμοποιήθηκαν ουρία σε στερεή μορφή, υδατικό διάλυμα φορμαλδεΐδης 37 %wt και τα πρόσθετα χλωριούχο αμμώνιο και ρεσορκινόλη, τα οποία βελτιώνουν τις ιδιότητες των τελικών καψουλών. Το χλωριούχο αμμώνιο δρα ως καταλύτης στο σχηματισμό του κελύφους και βοηθά στη σκλήρυνση του δικτύου πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης). Η ρεσορκινόλη ευνοεί το σχηματισμό διασταυρώσεων συμμετέχοντας στην αντίδραση πολυσυμπύκνωσης της ουρίας και φορμαλδεΐδης. Βελτιώνει επίσης την ανθεκτικότητα των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ ουρίας και φορμαλδεΐδης έναντι του νερού, κάνοντας το κέλυφος περισσότερο υδρόφοβο και συνεπώς πιο σταθερό^[8,9]. Ως προς εγκλεισμό εποξειδική ρητίνη επιλέχθηκε ο διγλυκιδυλαιθέρας δισφαινόλης A (Diglycidyl

ether of bisphenol A-DGEBPA). Για τη μείωση του ιξώδους της ρητίνης έγινε χρήση του διαλύτη βουτυλο-διγλυκιδυλαιθέρα (Butyl-glycidylether BGE). Ως γαλακτωματοποιητής επιλέχθηκε ο μηλεϊνικός ανυδρίτης του αιθυλενίου (Ethylene maleic anhydride-EMA) και τέλος χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) για τη ρύθμιση το pH του γαλακτώματος.

Πειραματική διαδικασία

Για την παραγωγή των μικροκαψουλών χρησιμοποιήθηκε ο επί τόπου πολυμερισμός σε γαλάκτωμα ελαίου-νερού σε ένα στάδιο με ταυτόχρονο εγκλεισμό της εποξειδικής ρητίνης και παραγωγή του πολυμερικού κελύφους. Ως κρίσιμη παράμετρος της διεργασίας εξετάστηκε ο λόγος υλικών πυρήνα/υλικών κελύφους επιλέγοντας διαφορετικές ποσότητες εποξειδικής ρητίνης στο γαλάκτωμα. Αρχικά προστίθενται 200 mL απιονισμένου νερού και 50 mL υδατικού διαλύματος μηλεϊνικού ανυδρίτη του αιθυλενίου (EMA) 2,5 %wt, το οποίο χρησιμοποιείται ως γαλακτωματοποιητής, σε κλειστό γυάλινο αντιδραστήρα. Το μίγμα αφήνεται να ομογενοποιηθεί υπό μηχανική ανάδευση στα 1000 rpm για 30 λεπτά σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στο μίγμα προστίθεται 5 g ουρία, 0,5 g χλωριούχο αμμώνιο, 0,5 g ρεσορκινόλη. Κατάλληλη ποσότητα εποξειδικής ρητίνης διγλυκιδυλαιθέρα δισφαινόλης A (DGEBPA), που αποτελεί την προς εγκλεισμό ουσία, προστίθεται στο μίγμα στάγδην, αφού έχει πρώτα αναμειχθεί με τον διαλύτη (BGE) σε ποσοστό 30% για τη μείωση του ιξώδους της. Ακολουθεί η σταθεροποίηση του pH του μίγματος στην τιμή 3,5 με υδατικό διάλυμα NaOH. Τέλος, στο μίγμα προστίθεται υδατικό διάλυμα φορμαλδεΰδης 37 %wt ώστε να επιτευχθεί αναλογία ουρίας-φορμαλδεΰδης 1:1,9M. Μετά την προσθήκη της φορμαλδεΰδης η θερμοκρασία αυξάνεται στους 55°C με χρήση θερμαντικού μανδύα και η αντίδραση διεξάγεται για 4 ώρες.

Μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος για το οποίο αφήνεται να διεξαχθεί η αντίδραση, η παροχή θερμότητας και η ανάδευση διακόπτονται και το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό του μίγματος και έκπλυση των καψουλών με ακετόνη με στόχο την απομάκρυνση της ρητίνης που δεν εγκλείστηκε. Τέλος μετά την έκπλυση οι κάψουλες ξηραίνονται σε θερμοκρασία 40°C για 48 ώρες, συλλέγονται και ζυγίζονται.

Με βάση την ίδια πειραματική διαδικασία έγινε παραγωγή πολυμερούς πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) (PUF) το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν δείγμα αναφοράς.

Χαρακτηρισμός μικροκαψουλών

Ο χαρακτηρισμός των σχηματισθέντων καψουλών περιελάμβανε μελέτη της τοπολογίας τους με οπτικό μικροσκόπιο, μέτρηση μέσου μεγέθους καψουλών με τη μέθοδο της σκέδασης φωτός, υπολογισμό της απόδοσης του εγκλεισμού, η οποία αντιστοιχεί στην ποσότητα της ρητίνης η οποία έχει εγκλειστεί σε συγκεκριμένη μάζα μικροκαψουλών, μελέτη της χημικής δομής με φασματοσκοπία υπεριώθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και των θερμικών ιδιοτήτων τους με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

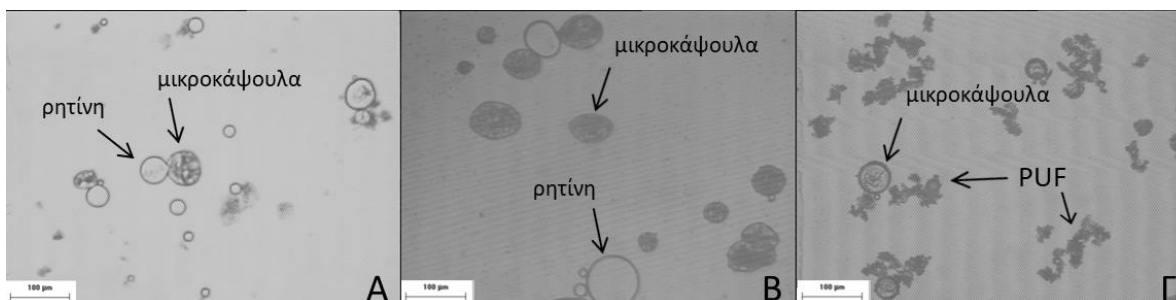
Η βασική παράμετρος του επί τόπου πολυμερισμού που εξετάστηκε για την σύνθεση μικροκαψουλών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης) ήταν η αναλογία εποξειδικής ρητίνης προς την ποσότητα των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν για το πολυμερικό κέλυφος (3:1, 2:1, 1:1). Μελετώντας τις εικόνες από το οπτικό μικροσκόπιο (Σχ. 3) παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του δείγματος A με την μεγαλύτερη αναλογία εποξειδικής ρητίνης, υπάρχει σημαντική ποσότητα υλικού πυρήνα το οποίο δεν έχει εγκλειστεί οδηγώντας σε απόδοση εγκλεισμού 68 % και δυσχεραίνοντας το στάδιο της διήθησης για την παραλαβή των μικροκαψουλών ως λευκή πούδρα (free flowing powder). Μειώνοντας την ποσότητα της προς εγκλεισμό ρητίνης στο δείγμα B, παρατηρήθηκε τοπολογία μικροκαψουλών μικρότερου μέσου μεγέθους (37 μm) επιτυγχάνοντας υψηλότερη απόδοση εγκλεισμού (78 %), ενώ περαιτέρω μείωση της αναλογίας,

στο δείγμα Γ, είχε σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικροκαψουλών μικρότερης απόδοσης εγκλεισμού (43 %) αλλά και απλής καταβύθισης ολιγομερών πολυ(ουρίας-φορμαλδεΐδης).

Πίνακας 1. Μέγεθος μικροκαψουλών και απόδοση εγκλεισμού για τρεις διαφορετικές αναλογίες υλικό πυρήνα:υλικά κελύφους.

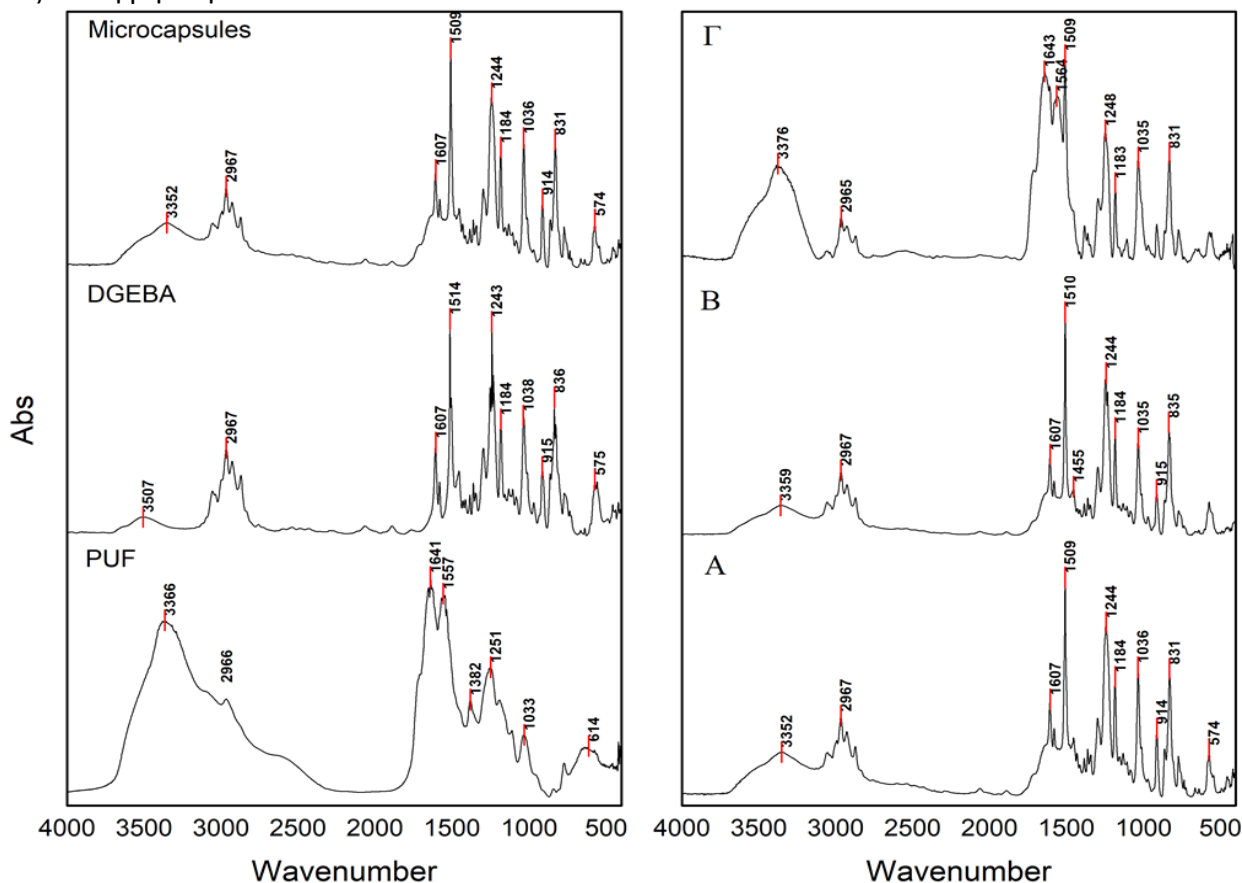
Δείγμα	Υλικό πυρήνα:Υλικά κελύφους	Μέγεθος (μm)	Δείκτης πολυδιασποράς	Απόδοση εγκλεισμού(%)
A	3:1	47,6	2,8	68
B	2:1	36,8	2,4	78
Γ	1:1	n.d.*	n.d.*	43

*δεν έχει μετρηθεί.



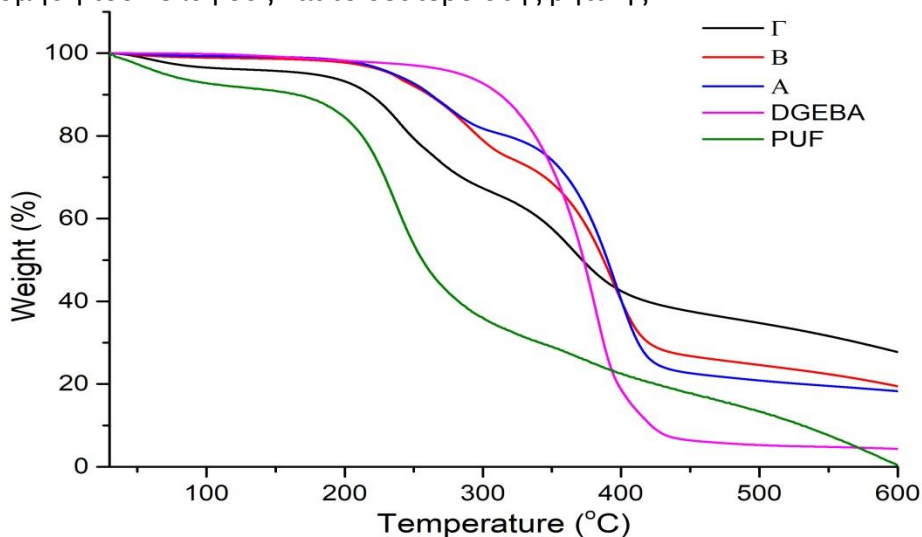
Σχήμα 3. Εικόνες απο το οπτικό μικροσκόπιο των δειγμάτων A,B,Γ.

Η ανάλυση FTIR (Σχ. 4) έδειξε την ύπαρξη των χαρακτηριστικών κορυφών του κελύφους PUF στα 1641cm^{-1} και 1557cm^{-1} και της εποξειδικής ρητίνης (DGEBA) στα 1607 , 1509 , 915 και 835cm^{-1} στα φάσματα των δειγμάτων. Για το δείγμα Γ επιβεβαιώνεται, επίσης, η ύπαρξη μικροκαψουλών με μικρή απόδοση εγκλεισμού και μεγάλης ποσότητας συσσωματωμάτων PUF μέσω των υψηλών κορυφών στα 3376 , 1643 και 1554cm^{-1} σε σχέση με της κορυφές που αντιστοιχούν στην εποξειδική ρητίνη.



Σχήμα 4. Φάσματα FTIR των δειγμάτων αναφοράς (αριστερά) και των δειγμάτων μικροκαψουλών (δεξιά).

Η θερμική αποικοδόμηση των δειγμάτων, από την ανάλυση TGA αποτυπώνεται στο Σχήμα 5 ενώ στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων, που προσδιορίστηκαν. Τα δείγματα αναφοράς (PUF, DGEBA) ακολουθούν μια αποικοδόμηση ενός σταδίου ενώ αντίθετα τα δείγματα μικροκαψουλών αποικοδομούνται σε δύο στάδια, με το πρώτο στάδιο να αποδίδεται στην αποικοδόμηση του κελύφους και το δεύτερο στις ρητίνες.



Σχήμα 5. Γραφήματα TGA.

Πίνακας 2. Θερμικές ιδιότητες απο την ανάλυση TGA.

Δείγμα	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	T _{d5%} (°C)	Residue (%)
PUF	240	-	51	0,4
DGEBA	371	-	234	4,3
A	263	389	212	18,3
B	287	386	204	19,5
Γ	242	367	75	27,6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, επιβεβαιώνεται πως μέσω της πειραματικής διαδικασίας επί τόπου πολυμερισμού ενός σταδίου που μελετήθηκε, παράγονται μικροκάψουλες μεγέθους μικρότερου των 50 μm και υψηλής απόδοσης εγκλεισμού. Συμπεραίνουμε επιπλέον ότι, η ποσότητα της ρητίνης παίζει καθοριστικό ρόλο στις ιδιότητες των μικροκαψουλών, αλλά και τη δυνατότητα παραλαβής τους, απαλλαγμένες από προσμίξεις, σε μορφή πούδρας. Η αναλογία υλικά πυρήνα:υλικά κελύφους με τη βέλτιστη απόδοση εγκλεισμού (78%), φαίνεται να προσεγγίζει την τιμή 2.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] E.B. Murphy, F. Wudl. Prog. Polym. Sci. 35 (2010) 223–251
- [2] Zhu D., Rong M., Zhang M. Prog. Polym. Sci. 49 (2015) 175–220
- [3] Yuan L, Liang G. Polymer (2006) 47-53
- [4] Cho SH, White SR, Braun PV. Advanced Materials 21 (2009) 645
- [5] Nesterova T., Dam-Johansen K., Kiil S. Prog. In Organic Coatings 70 (2011) 343-352
- [6] Yuan L., Gu A., Liang G. Materials Chemistry and Physics 110 (2008) 417–425
- [7] Liu X, Zhang H, Wang J, Wang Z, Wang S. Surface & Coatings Technology 206 (2012) 4976-4980
- [8] Cosco S., Ambrogi V., Musto P., Carfagna C. Journal of Applied Polymer Science 105 (2007) 1400-1411
- [9] Nguon O., Lagugné-Labarthe F., Brandys F., Li J., Gillies E. R. Polymer Reviews 58 (2018) 326-375