



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

Kompozit szerkezetek tönkremenetelének nyomonkövetése mikrokapszulák segítségével

TDK dolgozat

Vermes Brúnó

BSc 5. féléves vegyészmérnök hallgató

Konzulens:

Dr. Czigány Tibor

Tartalomjegyzék

A dolgozatban szereplő rövidítések	3
1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. A polimerekben lejátszódó degradációk roncsolásmentes vizsgálatának lehetőségei ..	6
2.1.1. Penetrációs vizsgálat.....	6
2.1.2. Ultrahangos vizsgálat	6
2.1.3. Akusztikus emisszió vizsgálat	7
2.1.4. Mikrokapszulába töltött indikátor folyadékos vizsgálat.....	7
2.2. A mikrokapszulákkal és társított rendszereikkel szemben támasztott	
alapvető elvárások.....	9
2.3. A főbb kapszulázási lehetőségek.....	9
2.4. Kidolgozott mikrokapszulázási receptek.....	14
2.5. Az irodalom kritikai elemzése, célkitűzés	16
3. Kísérleti rész.....	17
3.1. Felhasznált anyagok és eszközök.....	17
3.1.1. Mikrokapszulák előállítása	17
3.1.2. Vizsgálati módszerek	20
3.2. Mikrokapszulázási kísérletek és eredményeik	21
3.3. Vizsgálatok.....	37
3.3.1. Az indikátor minőségének vizsgálata UV lámpával	37
3.3.2. A leszűrt, száraz por vizsgálata optikai mikroszkóppal.....	38
3.3.3. A kapszulák mátrixban történő elosztatása, majd a kész	
próbatetek szakítási vizsgálata.....	39
3.3.4. A szakítási (törési) felület vizsgálata optikai, illetve elektronmikroszkóppal ..	41
4. Összefoglalás	44
5. Irodalomjegyzék	45

A dolgozatban szereplő rövidítések

NASA	National Aeronautics and Space Administration
DCPD	diciklopentadién
PUF	karbamid-formaldehid kopolimer
PETMP	pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate)
PMF	melamin-formaldehid kopolimer
ROMP	gyűrűfelnylásos metatézispolimerizáció
PSMS	poli(sztirén-maleinsav) nátrium sója
EMA	etilén-malein anhidrid
RPM	revolutions per minute = fordulat percenként
SEM	scanning electron microscope = pásztázó elektronmikroszkóp

1. Bevezetés

A polimer kompozitok számos kedvező tulajdonságuknak köszönhetik, hogy egyre inkább előtérbe kerülnek a többi szerkezeti anyaggal szemben. Kis sűrűségük és kiváló mechanikai tulajdonságaik miatt előszeretettel alkalmazzák őket többek között sportszereknél, a járműiparban és az energetikában (pl. szélkerék). Joggal elvárható követelmény tehát, hogy a használat során minőségüket megőrizzék, vagy ha valamilyen külső behatás miatt szerkezeti integritásukban hiba keletkezik, azt időben észlelni tudjuk a minél hamarabbi javítás megkezdésének érdekében. Egy repülőgép szárnyában például a működés közbeni folyamatos rezonancia hatására mikrorepedések alakulnak ki, melyek idővel makro méretű repedésekké állnak össze, ami jobb esetben a szárny cseréjét, rosszabb esetben légi balesetet von maga után. Fontos tehát tudnunk az anyag aktuális állapotát, hiszen az alapján tudjuk megbecsülni a termék várható további élettartamát.

Ez a gondolat nem új a mérnökök számára, hiszen számtalan módon képesek vagyunk megbecsülni egy alkatrész állapotát, kisebb-nagyobb pontossággal, illetve precizitással. A fő probléma ezen módszerekkel, hogy vagy bonyolultak, és sok időt, drága gépeket, illetve nagy mérnöki tudást igényelnek, vagy egyszerűségükből kifolyólag nem elég precízek, hiszen ezen módszerekkel nem tudjuk megállapítani a polimer mátrix belsejében létrejövő mikrorepedések előrehaladását, vagy akár észlelni sem tudjuk azokat. Fontos, hogy az alkalmazott módszer oly módon szolgáltatson információt a degradációról, hogy közben nem segítjük azt még jobban elő, tehát nem vethetjük alá a szokásos mechanikai vizsgálati módszereknek a termékünket.

Létezik egy megoldás, ami meglehetősen egyszerű, és gyors információval szolgál a polimer-rendszerek tönkremenetelével kapcsolatban. A módszer lényege, hogy olyan szilárd falú és indikátor-folyadékkal töltött mikro méretű kapszulákat keverünk az alkatrész előállításakor a mátrix-anyagba, melyek a mikrorepedések terjedésekor - ha a repedés eléri a kapszulákat - felnyitja azok falát, melyekből így a kapilláris-hatásnak megfelelően a repedésbe folyik a jelzőfolyadék. Ekkor, amennyiben átlátszó mátrixot alkalmazunk, egyszerűen szemrevételezéssel meggyőződhetünk a repedések terjedéséről, hiszen a színes - vagy láthatóvá tehető - indikátor úgynevezett „hibatérképet” rajzol ki. Ez bármilyen gép segítségével is elegendő ahhoz, hogy az ember szubjektív módon eldöntse, hogy a vizsgált alkatrész javításra, illetve cserére szorul-e, azonban precíziós gépek segítségével elemezhetővé válik a tönkremenetel módja, mechanizmusa is, melynek leginkább kutatási, illetve fejlesztési területeken van nagy jelentősége.

Az elsődleges feladat tehát az irodalom alapján kiválasztani az indikátor folyadékot és a kapszula falának anyagát, majd a fellelhető ötletek alapján kidolgozni egy működő, reprodukálható receptet a kapszulák előállítására. Ezek után a kapszulákat mátrixba keverve meg kell nézni, hogy valóban működik-e az elgondolás, miszerint „hibatérképet” tudunk kapni az anyag degradációja során.

Fontos kérdés, hogy a mátrixba kevert kapszula mennyire ronthatja - ha egyáltalán rontja - az eredeti mechanikai tulajdonságokat, így adatokkal kell szolgálni ezzel kapcsolatban, hogy az adott területen dolgozó mérnökök mérlegelhessék az alkalmazhatóságát a technológiának. Ezért a későbbiekben mechanikai vizsgálatokat lesz szükséges végezni az eredeti műanyag, illetve a különböző mennyiségű kapszulát tartalmazó anyagok esetében is, szisztematikusan.

TDK dolgozatom célja, hogy összefoglaljam az irodalomban fellelhető módszerek közül azokat, melyek alkalmasak a degradáció roncsolás nélküli követésére, valamint vázoljak néhány lehetséges kapszulázási módszert, ami alapján kiválasztom a legígéretesebbet, és azt tovább fejlesztem, hogy létrehozzam a jelölőanyaggal töltött kapszulákat, majd az ezekkel társított műanyagban az „önjelölő degradációt”.

2. Irodalmi áttekintés

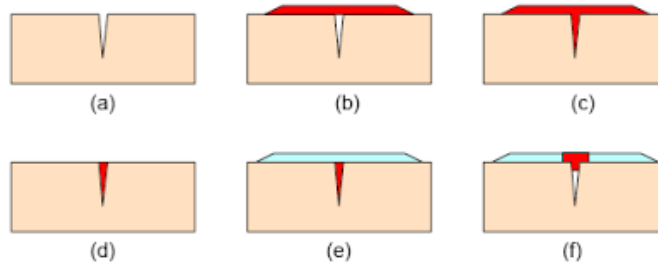
Célom a polimerekben előforduló degradációk néhány roncsolásmentes vizsgálati módszerének elméleti összefoglalása - a teljesség igénye nélkül -, valamint a kapszulázási eljárások közül az ígéretesebb eredményeket felmutató kutatócsoportok által kidolgozott technológiák ismertetése.

2.1. A polimerekben lejátszódó degradációk roncsolásmentes vizsgálatának lehetőségei

A hagyományos roncsolás-mentes vizsgálatok - pl. penetrációs vizsgálat, ultrahangos vizsgálat - lényege, hogy a minta felületét végigpásztázva információt ad a felderített hibákról, és azok méretéről, esetleg szerkezetéről.

2.1.1. Penetrációs vizsgálat

A penetrációs vizsgálat [1] lényege, hogy a vizsgált anyag felületét megtisztítva kis viszkozitású, színes folyadékkal terítjük be, amely a kapilláris hatásnak megfelelően beszívárog a felületre nyitott résekbe. A felületen maradt folyadékot eltávolítva, és a felületre nagy porozitású (nedvszívó) anyagot téve, az felszívja a repedésekben lévő folyadékot, amely átnedvesíti azt, így jelezve a repedés helyét (1. ábra). A módszernek egyértelmű hiányosságai vannak. Nem képes jelezni az anyag belsejében létrejövő, a felületre nem nyitott repedéseket, és egyéb hibákat, hiszen oda képtelen befolyjni az indikátor folyadék. Emellett nem is precíziós módszer, így messzemenő következtetéseket még a felületi repedések szerkezetéről sem vonhatunk le.

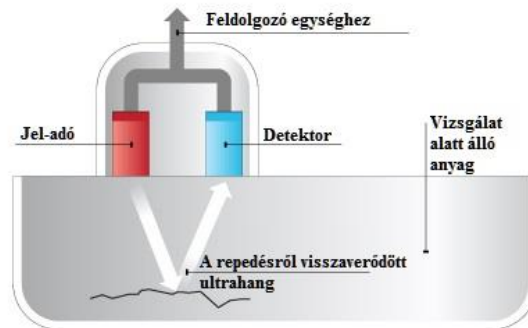


1. ábra: A penetrációs vizsgálat folyamata (a)-tól (f)-ig ahol a piros a viszkózus folyadékot, a kék a nedvszívó anyagot jelöli [1 alapján]

2.1.2. Ultrahangos vizsgálat

Az ultrahangos vizsgálat [1] lényege, hogy a vizsgált anyag felületére téve egy nagyfrekvenciájú hullám kibocsátására, és egy ennek érzékelésére alkalmas készüléket, képet kaphatunk a kialakult repedések, illetve egyéb szerkezeti hibák méretéről, minőségéről. A mérés

elve, hogy a hullámok határfelületekhez érve visszaverődnek az érzékelő irányába (is), és a mért jel alapján értékelik ki az eredményeket (2. ábra).



2. ábra: Az ultrahangos vizsgálat elméleti ábrája [1 alapján]

2.1.3. Akusztikus emisszió vizsgálat

Az akusztikus emisszió vizsgálat a megszokott roncsolásmentes vizsgálatoktól több dologban különbözik. A legfőbb különbség, hogy ez egy dinamikus vizsgálati módszer, vagyis a repedést annak keletkezése közben, illetve éppen annak eredményeképpen tudjuk vizsgálni, hiszen a repedés által emittált hullámokat érzékeljük az anyag felületére erősített mikrofonok segítségével. Ez jelentős előnyökkel jár, hiszen így meg tudjuk különböztetni az aktív, illetve a passzív hibákat egymástól. Más jellegű információt kaphatunk tehát a degradációnkról, hiszen bár az előbbi módszerek meg tudják adni nekünk egy repedés méretét, de a pillanatnyi előrehaladásáról, tehát a veszélyességéről - ami kulcskérdés - nem kapunk információt.

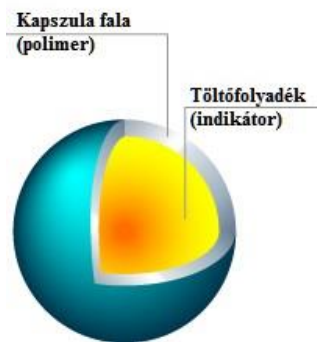
A módszert terhelés alatt álló mintán alkalmazhatjuk, ami jelentheti azt, hogy a készüléket, vagy szerszámot nem kell kivonni a működésből a vizsgálat időtartamára. Az eljárás viszonylag olcsó és gyors, azonban szakértelmet igényel az eredmények kiértékelése, és az összefüggések megfejtése [16].

2.1.4. Mikrokapszulába töltött indikátor folyadékos vizsgálat

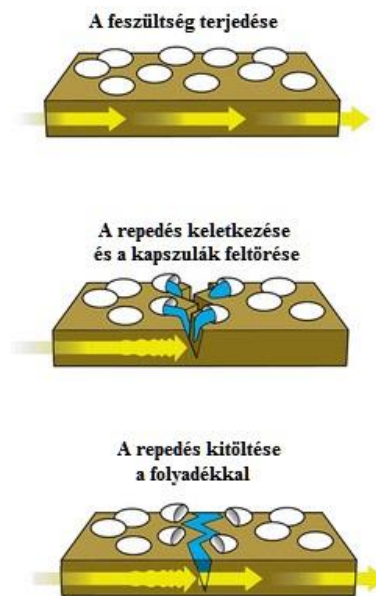
Ez a módszer rokon a penetrációs módszerrel, nagy előnye viszont azzal szemben, hogy az anyag belsejében keletkező repedéseket is meg tudjuk figyelni, ha teljesül a mátrix átlátszóságának feltétele. A rendszer működési elve, hogy a kívánt jelző folyadékot valamilyen módszerrel szilárd, polimer falú kapszulába zárják (3. ábra), majd ezt belekeverik a mátrixba, és így készítenek belőle terméket [2]. A termékben a használat (vagy mechanikai vizsgálatok) során

mikrorepedések keletkeznek, melyek a mikronos méretű (általában 1-200 mikrométer átmérőjű) kapszulákat elérve, felnyitják azok falát. Ennek következtében a kapilláris hatás miatt a repedésbe áramlik az indikátor, így jelölve a hibát (4. ábra).

Amennyiben a fal relatív vastagsága nem elegendően nagy, a feldolgozás során felszakadhat, és kifolyhat belőle az indikátor. Ha túl vastag a fal, a repedés nem rendelkezik akkora energiával, hogy felszakítsa azt, így meg fogja kerülni a kapszulát, és tovább halad. Ha az adhézió túl gyenge, a repedés megint csak könnyen meg tudja kerülni a kapszulát, anélkül, hogy felnyitná azt, valamint a könnyed kapszula-mátrix elválás miatt hibahelyként is viselkedhet minden egyes így kialakuló határfelület.



3. ábra: Egy kapszula felépítése [2 alapján]



4. ábra: A repedés és a kitöltési folyamat [2 alapján]

2.2. A mikrokapszulákkal és társított rendszereikkel szemben támasztott alapvető elvárások

A mikrokapszulák alkalmazhatóságának feltétele, hogy eleget tegyenek néhány követelménynek [2]. Először is biztosítani és bizonyítani kell, hogy a keletkezett gömbök nem tömörek, vagy üresek, hanem a bekapszulázni kívánt komponenst tartalmazzák. Kapszulák esetében abszolút méretekről és mennyiségekről bizonyos határokon belül értelmetlen beszélni, hiszen a szélsőséges esetektől eltekintve mindig az egymáshoz viszonyított, relatív értékek a meghatározók. Ezt jól szemlélteti az, hogy ha egy 100 mikron átmérőjű kapszulának 0,1 mikronos fala van, az valószínűleg könnyen felszakadhat, míg ha egy 1 mikronos kapszula rendelkezik hasonló vastagságú fallal, azt csak jóval nagyobb erőhatással lehet felnyitni.

A bekapszulázott anyagnak inertnek kell lennie a fallal szemben, hogy megőrizhesse minőségét, amíg a repedés el nem ér hozzá. Elegendően szilárdnak kell lennie a falnak ahhoz, hogy a feldolgozás során ne sérüljön, viszont elegendően gyengének ahhoz, hogy a repedés felnyithassa azt. Ez - amennyiben a minőségi paraméterek adottak - a falvastagság-kapszula átmérő hányados relatív értékével korrelál. Erős adhéziós kapcsolatnak kell lennie a kapszula és a mátrix között, hogy ne viselkedjen hibahelyként a kialakuló új határfelület, valamint, hogy a repedés átadhassa energiáját a falnak, ezzel megbontva azt, és szabadon engedve a maganyagot.

A maganyagnak megfelelően kis viszkozitásúnak kell lennie, hogy a kapilláris-hatásnak köszönhetően teljes mértékben ki tudja tölteni a repedéseket.

A polimerizációnak a repedés terjedéséhez képest gyorsnak kell lennie, és hatására nem következhet be nagy térfogat-kontrakció, ami felületi elválást vonhatna maga után. A valódi öngyógyítás lényege, hogy a degradációs folyamatok észrevételezése nem szükséges, és nem igényel semmiféle külső beavatkozást. Ennek értelmében szobahőmérsékleten (vagyis a tipikus felhasználási hőmérsékleten) kell megvalósulnia a polimerizációnak.

2.3. A főbb kapszulázási lehetőségek

A tudományos életben sokan foglalkoznak mikrokapszulázással, azonban kevesen töltik meg a kapszulákat indikátor anyaggal.

A NASA mérnökei kidolgoztak egy eljárást, aminek során pH indikátort tartalmazó kapszulákat gyártottak. Li és munkatársai [3] célja az volt, hogy a korróziós folyamatokat jelezni tudják egy egyszerű, könnyen értékelhető formában, ezért a pH függvényében színváltozással reagáló anyagot zárt kapszulákba. A rendszerük működési elve az, hogy a korróziós tartományt

megközelítve - amit a megnövekvő pH, vagyis a lúgos kémhatás vált ki - a kapszulák fala (melamin-formaldehid kopolimer) oldódik, így felszínre kerül a pH érzékeny folyadék, és szemmel látható módon, színváltoztatással jelzi a lokális kémhatást. Megvalósulhat ez preventív módszerként is, amennyiben már a korrózió lejátszódásához szükséges pH érték alatt oldódik a kapszula fala.

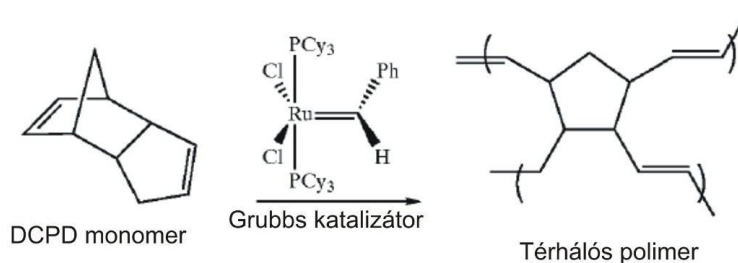
A mikrokapszulákkal foglalkozó kutatók és kutatócsoportok legnagyobb részének célja nem a degradációs mechanizmusok, illetve formák felderítése, hanem azok azonnali, automatikus megjavítása. Bár a végső cél valóban az lehet, hogy öngyógyító műanyag-kompozitokat hozzunk létre, kutatási és karbantartási célból azonban nagyon is fontos, hogy láthatóvá tegyünk a repedéseket. Mivel a legtöbben öngyógyító anyagot tartalmazó kapszulákat állítanak elő, ez nagyon jó alappal szolgálhat a munkámhoz, vagyis a degradáció-jelölő kapszulák megvalósításához.

Az önjavító kapszulák előállítása és működési mechanizmusuk sokféle lehet. Minden esetben szükség van szilárd falú, és a javítóanyagot folyékony állapotban tartalmazó mikro méretű gömbökre. Ezeket általában úgy állítják elő, hogy a folyékony javítóanyagot kimérik egy lombikba, majd felületaktív anyagot öntenek hozzá. Ezt keverőszáras, vagy mágneses keverő segítségével keverik, aminek hatására az „olajos” fázis (a javítóanyag) a vizes közegben kis cseppekre válik szét úgy, hogy a felületaktív anyag a felületén, a hidrofób csoportjával a csepp felé orientálódva, a hidrofíl csoportjával pedig kifelé nézve veszi körbe azt. Ezek után hozzáöntik a prepolimert, amely a rendszer melegítésével a cseppek felszínére, vagyis a felületaktív anyag hidrofíl részére polimerizálódik, így létrehozva a falat. Ezután következik általában a mosás, a szűrés, majd a szárítás.

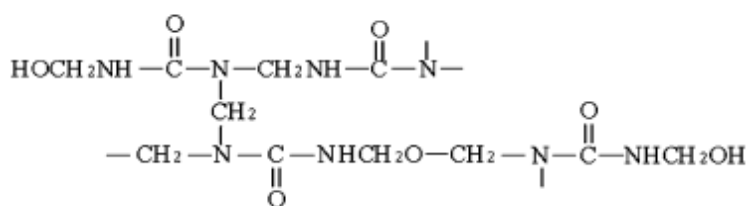
A cél az, hogy ha a repedés következtében a folyadék a repedésekbe szivárog, ott térhálósodjon, vagyis megkapaszkodva a falakban keresztkötések által megszilárduljon, a hibahelyet megszüntetve. A térhálósodáshoz szükség van minden esetben még legalább egy komponensre. Ez szerencsés esetben olyan katalizátor, melyet elég csupán a mátrixba elszórni homogénen, és amint a kiömlő folyadék érintkezik vele, megkezdődik a térhálósodás. Más esetekben ez nem tehető meg ilyen könnyen, és térhálósító folyadéokra van szükség, amit szintén be kell kapszulázni a javító anyaghoz hasonlóan. Ezen kapszulázási technológiák szintén jó kiindulási alapok lehetnek egy degradáció-jelölő rendszer kifejlesztésére. Nagy nehézséget okoz

viszont, hogy az esetek legkisebb hányadában működik ugyanaz, vagy akár hasonló kapszulázási recept két különböző anyagnál a fizikai-kémiai tulajdonságok különbsége miatt.

Az első lehetőségre, vagyis amikor falanyaggal csak a javító anyagot vesszük körül, a szilárd katalizátort pedig egyszerűen „elszórjuk” a mátrixban, White és munkatársai [4, 5] kínálják az egyik legjobban kidolgozott, és legkönnyebben reprodukálható módszert. A módszer lényege, hogy kapszulába csak a javítóanyagot zárják, ami esetükben diciklopentadién (DCPD), és ezt karbamid és formaldehid kopolimerizációjával létrejövő poli-karbamid-formaldehid (PUF) falanyaggal veszik körül. A DCPD a repedésbe szivároghatva az apró, szilárd, mátrixban elosztatott Grubbs katalizátor szemcsékkel érintkezve kezd térhálósodni. A mechanizmus neve ROMP, vagyis gyűrűfelníylásos metatézispolimerizáció (5. és 6. ábra). Fontos, hogy az így keletkezett nyílt láncú, majd térhálósodott javítóanyag teljes mértékben kitöltse a repedést, igazi javítás ugyanis csak a hibahely (rés) megszüntetésével érhető el.



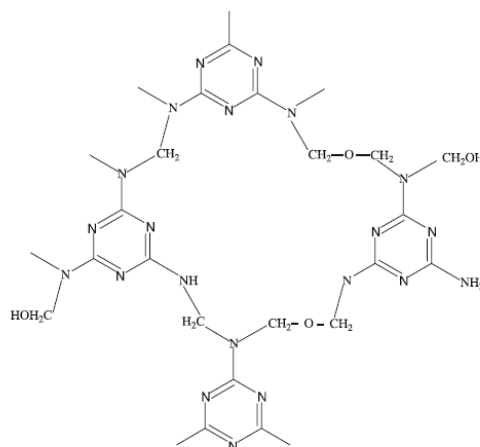
5. ábra: A DCPD térhálósodása Grubbs katalizátor jelenlétében [5]



6. ábra: Karbamid-formaldehid kopolimer (PUF) falanyag [14]

Blaiszik és munkatársai [6] egy, az előzőhöz hasonló, de nano-méretű rendszer előállításának módját közölte. A különbség lényege, hogy a kevertetés alatt hanghullám-kürt segítségével még kisebb méretűre osztatták a DCPD cseppeket, így a mátrixba keverve ezeket, lényegesen megváltoztak az anyag mechanikai tulajdonságai, valamint jelentősen megnőtt a rendszer termikus stabilitása is.

A DCPD-vel töltött kapszulák jól kidolgozott előállításuk, és előnyös tulajdonságaik miatt manapság a leginkább felkapott rendszerek a témában. Előnyös tulajdonságai közé tartozik hosszú távú eltarthatósága, kis viszkozitása, gyors, néhány perc alatt lejátszódó polimerizációja, és a térhálósodás során kis mértékű térfogati kontrakciója. Yuan és munkatársai [7] a falanyag minőségén változtatva, PUF helyett PMF, vagyis melamin-formaldehid kopolimert alkalmaztak (7. ábra).



7. ábra: Melamin-formaldehid kopolimer (falanyag) szerkezete [7]

Léteznek olyan elgondolások, amely szerint a katalizátor mátrixban való eloszlata helyett érdemesebb a kapszula felületén megkötni azt [8]. Ennek a módszernek előnye lehet, hogy a katalizátorból kevesebb mennyiség is elég, hiszen minden esetben, ha egy kapszula felhasad, a belőle kifolyó anyag azonnal kölcsönhatásba lép azzal. Ezen gondolat az általam végzett munkában is hasznos lehet, mert bár katalizátorra nincs szükség, az adhézió növelésére minden valószínűség szerint jó megoldást kínálhatnak a felületen megkötött különböző molekulák.

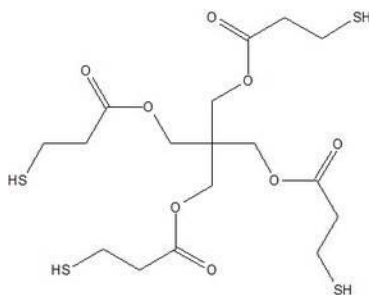
A másik lehetőség az önjavító rendszer előállítására, ha a javítóanyag mellett a folyékony térhálósító komponenst is bekapszulázzuk, és a kétféle kapszulát oszlatjuk el a mátrixban. Általánosan két nagy hátránya van ennek a módszernek a szilárd katalizátorossal szemben. Az első, a már említett bonyolultabb megvalósítás, hiszen új recept kell a térhálósító kapszulázásához, a másik pedig az, hogy ügyelni kell a megfelelő kapszula-arányok betartására. Ez a katalizátoros esetben nem volt szükségszerű, bár a hatásfokot ott is lehetett növelni az arányok változtatásával, azonban a tárgyalt rendszerrel ez sokkal kritikusabb. Emellett a több szükséges kapszula miatt a mechanikai tulajdonságok nagyobb mértékben változhatnak, ami viszont nem feltétlenül hátrány, ugyanis több kutatócsoport is beszámolt arról, hogy megfelelő

adhézió elérésével a mechanikai tulajdonságok a kapszulák arányának növelésével javulhatnak. Ezen módszerek esetében viszont a kétféle kidolgozott kapszulázási módszer több alternatívával szolgál továbbfejleszthetőség tekintetében a katalizátoros rendszereknél. A legtöbb esetben epoxi gyanta és térhálósító tartalmú kapszulákat kevernek epoxi mátrixba, így megvalósulhat az anyag tényleges öngyógyulása, hiszen epoxit javítunk epoxival.

Yin és munkatársai [9] az epoxi gyanta mellett $\text{CuBr}_2(2\text{-metilimidazol})_4$ térhálósítót kapszuláztak be, melynek előnye, hogy hosszú távon stabil. A rendszer érdekessége, hogy szigorú értelemben vett öngyógyulás nem valósul meg, hiszen az epoxi térhálósodását a 2-metilimidazol katalizálja, ami viszont komplex formájából csak annak disszociációs hőmérséklete felett szabadul ki. Ez azt jelenti, hogy a javítás megkezdéséhez külső beavatkozással biztosítani kell a 130-170 °C-os hőmérsékletet.

Jin és munkatársai [10] térhálósító anyagként módosított poliamint (EPIKURE 3274) használtak, melyet vákuum-beszívárgásos módszerrel töltöttek üreges, karbamid-formaldehid kopolimer falú kapszulákba. Ezzel a módszerrel működő, magas termotabilitással (121°C) rendelkező öngyógyító rendszert hoztak létre.

Yuan és munkatársai [11] térhálósító anyagként politiol, pontosabban pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate)-ot (PETMP-t) alkalmaztak (8. ábra). Ezt általuk előállított poli(sztirén-malein-nátrium) (PSMS) felületaktív anyaggal kevertetve oszlatták szét apró cseppekre, majd így zárták PMF falú kapszulákba azt.



8. ábra: PETMP politiol szerkezete [15]

A PETMP térhálósító működésének lényege, hogy az elektrontöbblettel rendelkező (nukleofil) kén a tiol-csoport elektrofil hidrogénjétől viszonylag könnyen megszabadul, miközben az epoxi oxirán csoportját felbontva a szintén nukleofil oxigénhez kötődve hidroxil csoportot képez a hidrogén. Az oxirán csoport felbomlását és a hidrogén átadását követően az epoxi komponens rendelkezik egy elektrofil szénatommal, a térhálósító kén-atomja pedig nukleofil csoport, így

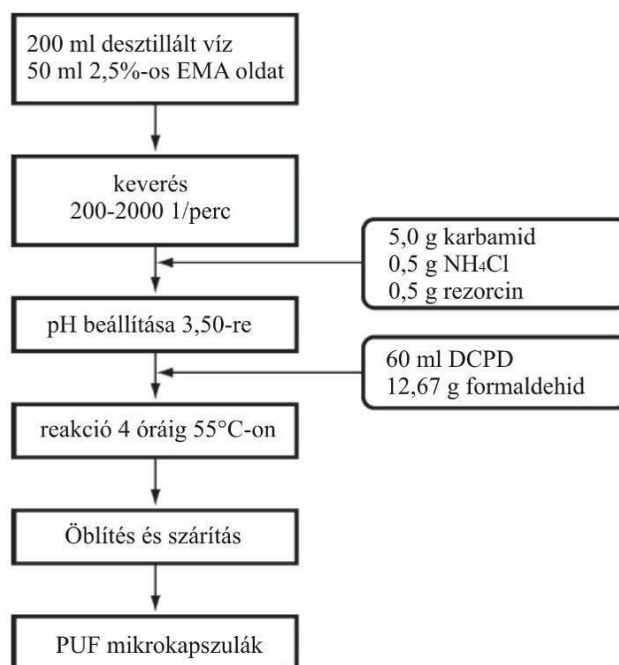
kötést létesítenek. Mivel több funkciós csoportot tartalmaz mind az epoxi-komponens, mind pedig a térhálósító, így a sok keresztkötés kialakulása révén a reakciók térhálósodást eredményeznek. A hasonló funkciós csoporttal (pl. tiol, amin) rendelkező térhálósítók működési elve hasonló ehhez.

Yuan és munkatársainak eredménye alapján Czeller és Czigány kidolgoztak egy ahhoz nagyon hasonló módszert [12], melynek lényegi különbsége az előzőtől, hogy nem kell előállítani a felületaktív anyagot, hanem etilén-malein-anhidridet (EMA) alkalmazhatunk a kapszulázási paraméterek gondos változtatása mellett. Ennek hátránya, hogy savas kémhatása miatt a kezdeti oldatot lúgosítani kell a pH precíz beállítása céljából. Bár kisebb termelést ért el a kapszulák előállítása során, és aggregátumok is képződtek a gömbök mellett, mégis egy egyszerűbben megvalósítható és továbbfejleszthető módszert írt le.

2.4. Kidolgozott mikrokapszulázási receptek

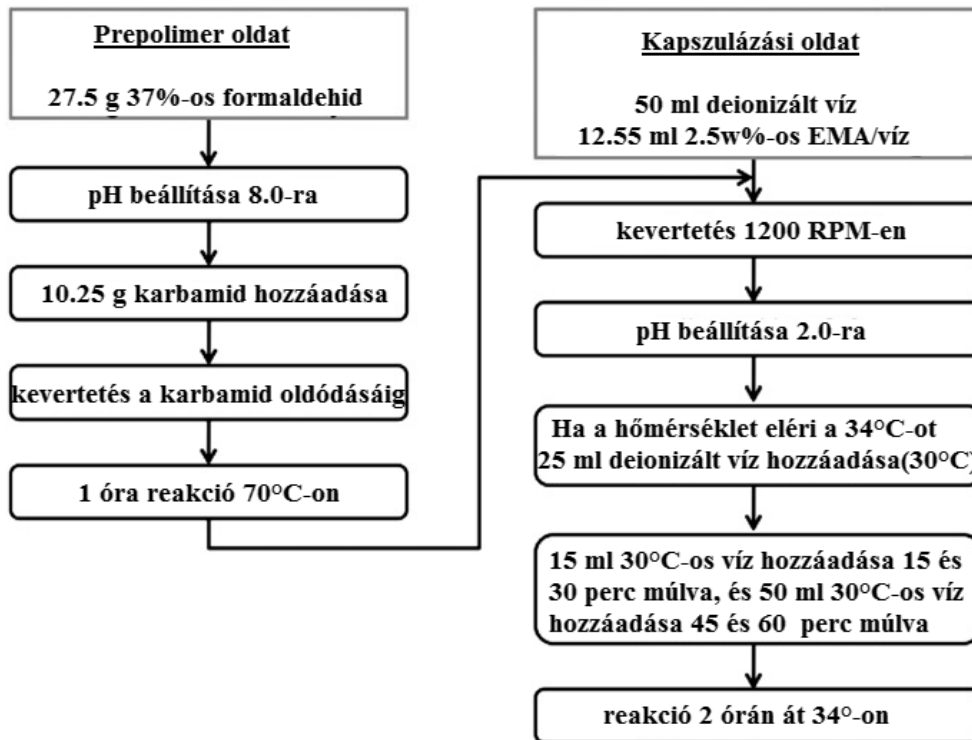
Itt az előbbieken vázlatosan leírt módszerek közül közlöm azoknak a pontos előállítási módját, amelyek egyszerűségük, jó reprodukálhatóságuk, vagy egyéb okok miatt munkám alapjául szolgálhatnak.

White és munkatársai munkássága alapján [4, 5] Brown és munkatársai által kidolgozott [13] DCPD töltetű PUF falú kapszulák előállítási lehetősége (9. ábra):



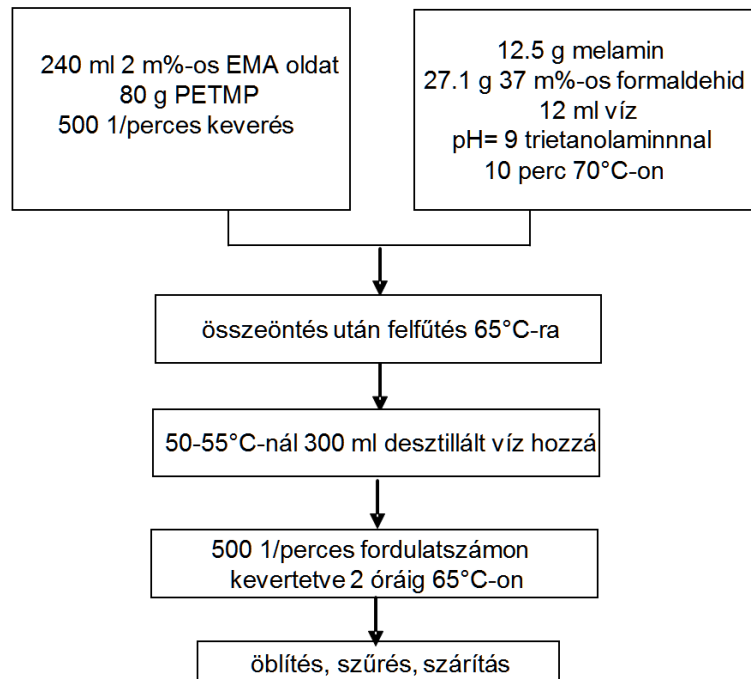
9. ábra: Brown és munkatársai által kidolgozott kapszulázási módszer [13]

Jin és munkatársainak módszere (10. ábra):



10. ábra: Jin és munkatársai által kidolgozott kapszulázási módszer [10]

A Czeller és Czigány által kidolgozott módszer (11. ábra):



11. ábra: Czeller és Czigány által kidolgozott kapszulázási módszer [12]

2.5. Az irodalom kritikai elemzése, célkitűzés

Az áttekintett roncsolásmentes vizsgálati, és kapszulázási módszerekkel igyekeztem bemutatni a tudomány jelenlegi állását a teljesség igénye nélkül. Megállapítható, hogy a vizsgálati módszerek közül alig akad olyan, amely megfelelően egyszerű, mégis hatékonyan méri fel a polimerekben lejátszódó degradációs folyamatok előrehaladását. Szükség van tehát egy eddig keveset kutatott módszer továbbfejlesztésére, amit a gyakorlatban is lehet alkalmazni. Az irodalomban fellelhető ötletek közül az öngyógyító polimerek megvalósításánál alkalmazott mikrokapszulázási módszerek megfelelő alapjai lehetnek egy olyan társított polimer rendszer kifejlesztésének, melyben az elosztatott kapszulák indikátor folyadékot tartalmaznak, ami degradáció hatására a repedésekbe befolyva "hibatérképet" rajzol ki.

Vázoltam az öngyógyító polimerek területén végzett fő kutatási irányokat, valamint egyes módszereknél a pontos kapszulázási recepteket is megadtam. A kapszulázás során a kompozit mechanikai tulajdonságainak változásaira, illetve vizsgálataira szándékosan nem tértem ki. Ez nagyon fontos, és feltétlenül vizsgálandó kérdés, jelenlegi TDK munkám tematikáján azonban - ennek az irodalmi pontossággal való összefoglalása - túlmutat.

Céлом az irodalomban fellelhető kapszulázási módszerek alapján indikátor-folyadékkal töltött szilárd polimer falú kapszulákat létrehozni, reprodukálható előállításuk receptjét leírni. Céлом továbbá, hogy a kapszulákat mátrixba keverjem, és megvizsgáljam, valóban alkalmasak-e megvalósítani a degradációs folyamatok jelölését.

3. Kísérleti rész

A dolgozat ezen részében ismertetem az általam választott kapszulázási módszert, a felhasznált anyagokat, eszközöket, illetve részletesen tárgyalom az előállítási folyamatot. Leírom az egymást követő kísérletekben az egyes paraméterek változtatásának okát, illetve eredményét, majd megadom a működő, reprodukálható kapszulázási módszert. A kapszulákat mátrixba keverve megvizsgálom, hogy valóban működőképes-e a módszer, és kijelölöm a további kísérletek irányát.

3.1. Felhasznált anyagok és eszközök

Itt bemutatom a kísérletekhez használt anyagokat, valamint a reakciókhoz, és az eredmények vizsgálatához használt eszközöket.

3.1.1. Mikro kapszulák előállítása

Kísérleteim hosszú távú célja, hogy önjelölő-öngyógyító polimer-kompozitot hozzak létre, vagyis olyan heterogén rendszert, ami a külső mechanikai, illetve egyéb behatások által keltett mikropedéseket az anyagban automatikus módon jelöltni tudja, azok azonnali gyógyításával egyidőben.

Az irodalmazás alapján Czeller és Czigány [12] munkásságát választottam munkám kiinduló pontjaként. Ennek fő oka, hogy az epoxi az egyik legtöbbet alkalmazott hőre keményedő polimer-mátrix, és ha szigorú értelemben vesszük az öngyógyítás fogalmát, akkor a cél egy epoxit epoxival gyógyító rendszer létrehozása. Ekkor a mechanikai tulajdonságait elméletileg 100%-osan vissza tudja állítani az anyag a gyógyulás után.

Céлом a térhálósító anyagot (PETMP) tartalmazó kapszulák előállítása úgy, hogy a térhálósítót előzetesen UV érzékeny jelölőanyaggal (Keystone Rhodamine B Base) színezem meg. A beszerzett anyagok jellemzőit az 1. táblázatban foglaltam össze.

Anyag	Megjelenési forma	Beszerzés helye	Kiszerezés
melamin (99%)	fehér por	Sigma-Aldrich	100 g
trietanolamin	viszkózus folyadék	Sigma-Aldrich	100 ml
PETMP	viszkózus, jellegzetes szagú folyadék	Sigma-Aldrich	100 ml
EMA	fehér por	Sigma-Aldrich	100 g

Formaldehid (37%, metanollal stabilizálva)	szúrós szagú, átlátszó folyadék	Merck Hungary	1 l
Desztillált víz	átlátszó folyadék	BME, Szerves Kémia Tanszék	5 l
Keystone Rhodamine B Base	rózsaszín por	BME, Polimertechnika Tanszék	20 g

1. táblázat: a reakcióhoz felhasznált anyagok

Az anyagok megfelelő tömegének kiméréséhez 0,05 g pontosságú, CAS márkájú, MWP 1500 típusú tára funkciós mérleget használtam (12. ábra).



12. ábra: Tára funkciós mérleg

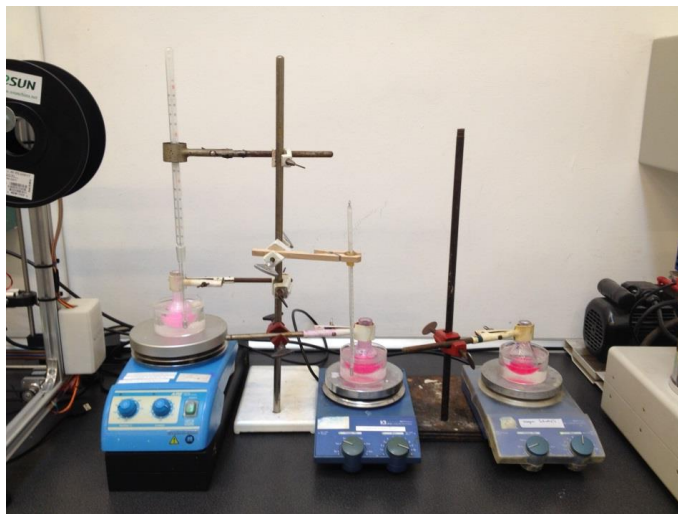
A szükséges térfogat-méréseket üveg cseppentővel, valamint 5, illetve 10 ml-es osztott pipettával végeztem, vákuum-pipettalabdával (13. ábra).



13. ábra: Térfogatméréshez használt pipetták

A szükséges keverést fűtőlapos mágneses keverők és megfelelő méretű (13 mm*2 mm) keverőmagok segítségével oldottam meg. Az első lépésben kimért anyagokat 50 ml-es lombikba töltöttem, belehelyeztem a keverőmagot, majd hőtranszfer közegként csapvizet tartalmazó üveg főzőpohárba (lapos, 150 ml) helyezve a lombikot, laborállványhoz szorított lombikfogók

segítségével rögzítettem az üvegeszközöket. Végül a vízfürdőbe hőmérőt téve (szintén lombikfogóval befogva) előkészítettem mindent a reakció indításához. Kísérleteim közben a hatékonyság növelése érdekében beszereztem két másik mágneses keverőt is, így innentől három keverővel folytathattam párhuzamos méréseimet (14. ábra).



14. ábra: A három összeszerelt, fűthető mágnes-kevertetésű „reaktor”

A reakció befejeztével a kapszulákat tartalmazó reakcióelegyet puffer-edényen keresztül vízsugárszivattyúra kötött üvegszűrőn, vákuum segítségével szűrtem le (15. ábra).



15. ábra: Víz-sugárszivattyúra kötött üvegszűrő puffer-edénnyel

Az egyes komponensek, illetve az összeöntött oldatok pH-ját pH papír segítségével ellenőriztem.

A kapszulák homogenizálását - ahol szükséges volt -, SONOREX SUPER RK 31 típusú ultrahangos homogenizátorral végeztem (16. ábra).



16. ábra: Ultrahangos homogenizátor

3.1.2. Vizsgálati módszerek

A leszűrt, vagy szűrés nélkül szárított mintákat Olympus BX 51M típusú optikai mikroszkóppal vizsgáltam, melyhez számítógépes megjelenítő és kiértékelő program tartozik (17. ábra).



17. ábra: Digitális megjelenítésű Olympus BX 51M optikai mikroszkóp

A kapszulákkal társított epoxi mátrixú polimer próbatestek szakítását Zwick Z005 típusú szakítógéppel, majd a szakadási felület vizsgálatát JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó (SEM) elektronmikroszkóppal végeztem (18. ábra).



18. ábra: Zwick Z005 szakítógép és SEM elektronmikroszkóp

3.2. Mikrokapcsolási kísérletek és eredményeik

Kapcsolási kísérleteimet az irodalomból vett recept reprodukálásával kezdtem, eleinte tehát nem használtam a PETMP-be kevert jelölőanyagot.

Kísérleteim elvi alapja, így a munkafázisok sorrendje minden esetben azonosak voltak. A következőekben leírt lépések általánosítottak, ahol nem tüntettem fel pontos értékeket, ott azok változó paraméterként jelentkeztek kísérleteim során, így az egyes elvégzett kísérletek tárgyalásánál térek ki rájuk.

Első lépésként összeszereltem a berendezéseket. Mindegyik mágneses keverőt kalibráltam, hogy megtudjam, melyik fokozatra állítva képes tartani az üvegedényben a szükséges 65°C-os hőmérsékletet, valamint az egyik esetében elvégeztem a kalibrációt 70, illetve 90°C-ra is, vízzel töltött fém-edény fűtésének beállítására. A kalibrációkat nem végeztem el minden mérés előtt újra.

Az anyagok közül mindig a felületaktív anyagot tartalmazó oldatot készítettem el először a forgalmazó által előírt módon, minden alkalommal frissen, hiszen tapasztalataim szerint hosszú távon változtatja minőségét. Az elkészítés módja az volt, hogy kimértem a megfelelő mennyiségű (1g) EMA port egy 100 ml-es főzőpohárba, majd desztillált vízzel 50 ml vizet adagoltam hozzá. Egy mágneses keverő (kalibrált) fűtőlapjára fém edényt tettem, beletettem a főzőpoharat, és hőtranszfer közegként meleg csapvizet töltöttem az edénybe, majd 90°C-ra melegítettem azt, és hagytam oldódni az anyagot 1 órán keresztül. Eredményül víztiszta oldatot kaptam -2%-os EMA felületaktív oldatot-, amit áramló csapvíz alá tartva szobahőmérsékletre hűtöttem vissza.

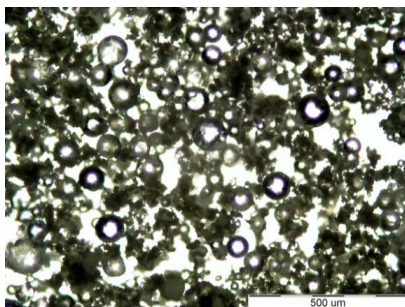
Egy 50 ml-es lombikba kimértem a PETMP térhálósítót, majd hozzámértem a szükséges mennyiségű felületaktív anyagot (12 ml 2%-os EMA). Ezt az összeszerelt mágneses keverős berendezéshez erősítettem, beletettem a keverőmagot, és fűtés nélkül elindítottam a keverését. Ennek eredményeképp az olajszerű térhálósító a keverés miatt ébredő nyíróerők és a felületaktív anyag hatására apró cseppeké vált szét, melynek felületén a felületaktív anyag a hidrofíliával kifelé nézve helyezkedett el.

Egy kis méretű (50 ml-es) főzőpohárba melamint, és 1 ml desztillált vizet mértem. Pár csepp trietanolamin hozzáadásával lúgosítottam, és beállítottam a pH-t a szükséges értékre. A formaldehidet csak azért ezután adtam hozzá pipettával, mert lúgos közegben gátolt (illetve lassabb) a melamin és a formaldehid kopolimerizációja, így nem kellett félnem az idő előtti polimerizációtól. A főzőpohárba kis méretű keverőmagot tettem, és 10 percen keresztül lassú keverés mellett fűtött lapú mágneses keverőn, csapvízzel töltött fémmedényben, 70°C-on melegítettem. Eredményül egy átlátszó folyadékot, melamin-formaldehid prepolimert kaptam.

A prepolimert a keverésben lévő cseppekké oszlatott maganyag (PETMP) oldatához öntöttem vékony sugárban, majd azonnal elindítottam a felfűtést 1 °C/perc-es sebességgel egészen 65°C-ig. Ezen a hőmérsékleten - megfelelő pH mellett - a prepolimer a maganyag felületén lévő felületaktív anyag hidrofíliájára polimerizált, így zárva szilárd falú kapszulába a térhálósítót. Bizonyos időközönként mintát vettem a kevert oldatból, és vékony rétegben elterítettem tárgylemezen. Ahogyan a tárgylemezen lévő minta megszáradt, optikai mikroszkóp segítségével megvizsgáltam a reakció előrehaladtát.

A teljes reakció lejátszódásához szükséges idő után leállítottam a kevertetést, és az - ideális esetben kapszulákat is tartalmazó - oldat egy részét tárgylemezen terítettem szét, vagy a üvegszűrőn kíséreltem meg a szűrését. A végeredményt ismét optikai mikroszkóp segítségével vizsgáltam meg.

Reprodukálási kísérleteimhez a fent említett módszert választottam. A leírt recept szerint átlagosan 55 mikron átmérőjű kapszulákat lehet létrehozni 22 mikronos szórással [12]. A keletkezett kapszulák mellett az oldatban nem falyanyagként, hanem önálló aggregátumként polimerizálódott szemcsék is megjelentek, amik rontották a kitermelést, és további technológiai problémát jelentett ezek elválasztása (19. ábra).

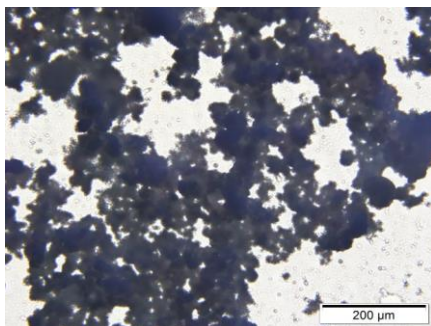


19. ábra: Irodalmi recept alapján előállítható (nem saját) kapszulák [12]

Kísérleteim kiindulásaként a receptben leírt mennyiségeket huszadukra csökkentettem, mellyel gazdasági okok mellett célom volt, hogy az egyes paraméterek kisebb mértékű változtatása is láthatóan módosítsa az eredményt.

1. kísérlet

Az első kísérletben minden arányt és lépést betartottam az irodalmi recepthez képest. A maganyag:falanyag tömegarányt 3,55:1 értékre állítottam be. Először kimértem 4 g PETMP-t egy 50 ml-es lombikba, majd ehhez az előkészített felületaktív (2%-os EMA) oldatból 12 ml-t mértem hozzá, és feltettem keverni az összeállított mágneses keverőre 1000 rpm fordulaton. Ezután kimértem egy kis főzőpohárba 0,625 g melamint, 1 ml desztillált vizet, 2 csepp trietanolamint, és 1,355g 37 tömeg%-os formaldehidet, amit 10 percen keresztül 70°C-on lassú kevertetés mellett melegítettem. A trietanolamin szerepét tekintve csak a pH beállítására szolgál. Először a prepolimer oldatban állít be olyan nagy (lúgos kémhatású) pH-t, hogy az oldódás során még a 70°C-os hő hatására se polimerizálódhasson a melamin-formaldehid rendszer, majd a maganyag-emulzióba öntve a savas kémhatású EMA felületaktív anyag pH értékét kompenzálja olyannyira, hogy a polimerizáció csak megfelelően lassan mehessen végbe. A feloldódott prepolimert ezután a maganyagot tartalmazó emulzióhoz öntöttem, és megkezdtem annak felfűtését 65°C-ra 1°C/perc-es sebességgel. 10 perc elteltével a receptnek megfelelően 20 ml desztillált vízzel hígítottam a besűrűsödés elkerülése céljából. 2 óra reakcióidő után mintát vettem a reakcióelegyből, és tárgylemezen elterítve, a száradását követően optikai mikroszkóppal megvizsgáltam azt (20. ábra).



20. ábra: A keletkezett aggregátumok képe 2 óra után

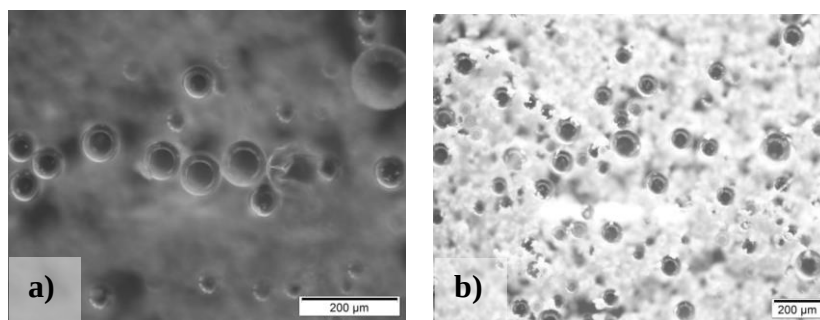
A képen nem láthatók kapszulák, csupán a falanyag polimerizációjából származó szabálytalan formájú aggregátumok. Ennek oka a túl gyors polimerizáció lehet, ami miatt a falanyagnak nem jutott elég idő, hogy a cseppek falán szétterülve, lassan, fokozatosan hozzanak létre összefüggő héjat. Másik oka a felületaktív anyag nem megfelelő elkészítése lehetett, mert első alkalommal nem a forgalmazó által leírt átlátszó, sokkal inkább egy erősen opaleszkáló oldatot kaptam. Így előfordulhatott, hogy a maganyag-cseppek ki sem alakultak, így lehetősége sem volt a falanyagnak azok felületére polimerizálni.

2. kísérlet

Ebben a kísérletben majdnem mindent az előzőhöz hasonlóan csináltam, annak kivételével, hogy új felületaktív anyagot tartalmazó oldatot (2% EMA) készítettem, ami átlátszó, így az előírásnak megfelelő lett. Még egy változtatást eszközöltem. Mivel az előírtnál kisebb szájú edényben végeztem a kísérleteimet, nem kellett tartanom az oldat párolgás miatti túlzott besűrűsödésétől, így kivettem a lépések közül a 20 ml desztillált víz hozzáadását. Ennek nagy jelentősége van, hiszen a desztillált víz több szempontból is hatással van a rendszerre, nehezen ellenőrizhető formában. Mivel semleges pH-ja mellett növeli az oldat térfogatát, így a pH-t eredetileg savas oldat esetében lúgos, míg eredetileg lúgos pH esetében savas irányba tolja el. Előbbi a polimerizáció lassulását, utóbbi annak gyorsulását eredményezi. Emellett a felületaktív anyag koncentrációját csökkentve hatással lehet a már kialakult maganyag-cseppek stabilitására is, hiszen azok felületén is csökkenti az EMA koncentrációját. Az eredmény az első kísérlethez nagyon hasonló lett, kapszulák nem keletkeztek. Az aggregátumok kialakulásának oka tehát első sorban nem a felületaktív anyag nem megfelelő minősége, hanem a pH túl kicsi értéke lehetett. A következő kísérletemben ennek alapján a pH értéken kellett módosítanom annak érdekében, hogy kapszulákat kapjak.

3. kísérlet

A pH változtatására két lehetőség kínálkozott. Vagy a savas kémhatású EMA oldat mennyiségét csökkentem, vagy a lúgos kémhatású trietanolaminét növelem. Mivel a két lehetőség közül a reakció lejátszódására nézve - a pH hatását kivéve - mindkét vegyület indifferens, a cseppek képződésében viszont az EMA-nak, illetve annak megfelelő koncentrációjának jelentős szerepe van, változó paraméterként a trietanolamin mennyiségét választottam. A harmadik kísérletben megdupláztam a trietanolamin mennyiségét, vagyis a második kísérlethez képest csupán annyit változtattam a folyamaton, hogy a prepolimer elkészítésénél 2 helyett 4 csepp trietanolamint adagoltam a melaminhoz. Mintát vettem az elegyből, amikor éppen felfűtött a rendszerem 65°C -ra, illetve fél órával utána is (21. ábra). További mintavételezést nem tartottam célszerűnek, hiszen ekkorra látszólag a teljes falanyag polimerizációja lezajlott.

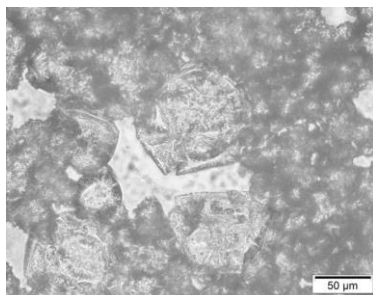


21. ábra: Az előállított kapszulák 65°C -ra éppen felfűtve (a) és fél órával utána (b)

Látható, hogy amikor a hőmérséklet elérte a 65°C -ot, akkor jól definiált kapszulák keletkeztek, amik mellett nem találhatók aggregátumok. A minta állaga viszkózus, ragadós volt, valamint a kapszulák fala még nem erősödött meg eléggé, amit a képen látható felszakadt kapszula is jelez. A fél órával később vett minta megszáradva fehér, porszerű megjelenésű volt. A falanyag teljes mennyisége polimerizált melamin-formaldehid kopolimerré, azonban a polimerizáció sebességében ugrásszerű növekedés történhetett, mert a falak további építése helyett aggregátumokká álltak össze a makromolekulák. Ezen aggregátumok kapszuláktól történő elválasztása technológiai nehézséget jelentene, valamint a termelés hatásfoka - falanyagra nézve mindenképpen - elmarad attól, amikor csupán kapszulák keletkeznének, ezért további változtatást szükséges eszközölni az előállítás során.

Annak leellenőrzésére, hogy jó úton haladok-e, megvizsgáltam, hogy a keletkezett kapszulák valóban tartalmazzák-e a térhálósítót, illetve képesek-e azt szabadon engedni mechanikai

behatásra. Ezért a (b) mintámat két üveglap között összenyomtam, majd ismét megvizsgáltam optikai mikroszkóp alatt (22. ábra).



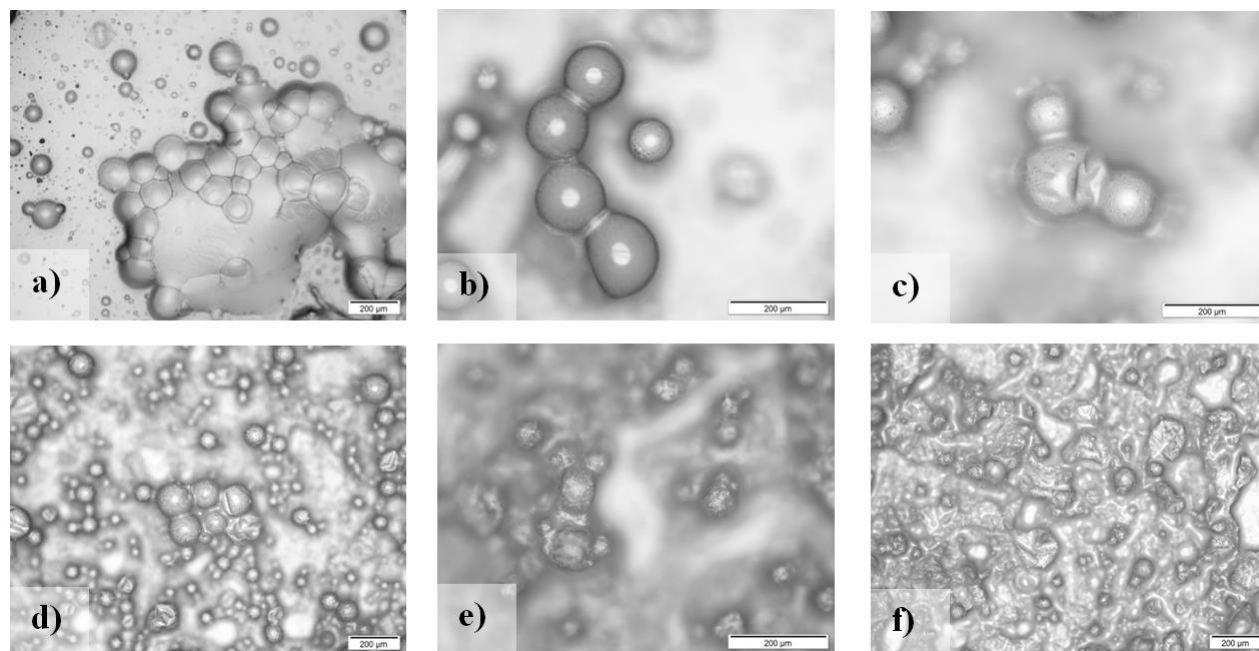
22. ábra: Összenyomott PETMP tartalmú kapszula

A képen megfigyelhető a felhasadt kapszula fala, valamint az abból kifolyó világosabb színű folyadék. Az összenyomás pillanatában intenzív, a PETMP-re jellemző szagot éreztem, ami összenyomás előtt nem volt észlelhető. Ezek alapján kijelenthető, hogy sikerült előállítani, illetve reprodukálni PETMP tartalmú kapszulákat, és innentől a technológia fejlesztése a cél.

4. kísérlet:

Az előző kísérlethez képest ismét csak a pH értékét változtattam (növeltem) több trietanolamin hozzáadásával. A prepolimer elkészítésénél így 6 cseppet adtam ebből az elegyhez, majd feloldva ezt öntöttem a cseppekké oszlatott maganyaghoz. Itt a nagyobb pH érték miatt jóval lassabb reakciót vártam, így az első mintámat a felfűtés kezdete után 1 órával vettem, majd ezután fél óránként 2 órán keresztül. Végül 4 óra reakcióidő után leállítottam a keverést, és megvizsgáltam az ekkor vett mintát is. A minták megszáritva egyik esetben sem lettek por állagúak, hiszen a lassabb reakció miatt nem keletkeztek aggregátumok, így a kapszulák a falanyagba, illetve a be nem kapszulázott térhálósítóba beleragadva száradtak meg. Ez a későbbi felhasználhatóságot tekintve előnytelen tulajdonsága a mintáknak, ezért ha megtalálom az ideális kapszulázási receptet, valamilyen módszerrel majd szeparálnom is kell a keletkezett kapszulákat a zavaró anyagoktól. Szeparálási módszerrel a megfelelő minőségű kapszulák előállításáig nem foglalkozom.

A megfigyelt kapszulaképződési folyamatot a 23. ábrán mutatom be.

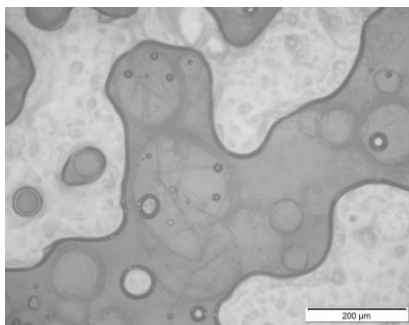


23. ábra: 6 csepp trietanolaminnal készített kapszulák a felfűtés kezdete után 1 órával (a), 1.5 órával (b), 2 órával (c), 2,5 órával (d), 3 órával (e) és 4 órával (f)

A felfűtést követő első órában a kialakult kapszulák olyannyira gyengék voltak, vagyis annyira vékony faluk keletkezett - amelyiknek egyáltalán kialakult a fala -, hogy a keverés megszűnésével hab szerkezetűvé álltak össze. A következő fél órában (b) a falak vastagodtak, így már nem álltak össze „habbá” a keverés megszüntetésével. Az ezt követő harminc percben (c) a még jobban megvastagodott falak ellenére néhol még mindig „összetapadt” 2-3 kapszula a faluknál fogva. Jól látható, hogy itt már annyira vastag a fal, hogy nem viselkedik teljesen rugalmasan, vagyis a kapszula felnyílása nélkül maradandó horpadás keletkezhet azon. A felfűtéstől számított 2,5 óra elteltével (d) alakultak ki a vastag falú, jól definiált gömb alakú kapszulák, ennek a receptnek tehát az ideális reakcióideje 2,5 óra. Tovább is vizsgáltam a folyamatot, hogy képet kapjak az ezt követő változásokról a kapszulák, illetve azok környezetével kapcsolatban. További fél óra reakció (e) a falanyag túlzott polimerizációját okozta a kapszulák felületén. Mivel a felületaktív anyag hatása a falvastagság növekedésével egyre alább hagyott, a túlzottan vastag fal már nem volt szabályos gömb alakú. Feltehetően olyan relatív vastagsággal rendelkező falak keletkeztek, amelyek feldolgozási célból ideálisak, felhasználási célból azonban nem, mert a mikrorepedéseknek túlzottan nagy energiával kellene rendelkezniük a feltörésükhöz. A következő egy órában (f) lezajlott a falanyag teljes polimerizációja, melynek során már nem csak a kapszulák falán, hanem az azok közötti térben is kialakult a szilárd fázis.

Ez azért nem aggregátumok formájában jelentkezett, mert a nagyobb pH miatt lassabb volt a polimerizáció, így egyenletesebb, homogénebb fázis jöhetett létre.

Az ideális reakcióidejű minta esetében (d) megbizonyosodtam róla, hogy a kapszulák valóban tartalmazzák-e a térhálósító folyadékot, vagyis az előző kísérlethez hasonlóan üveglapok között összenyomtam a száraz mintát, és ezt vizsgáltam optikai mikroszkóp alatt (24. ábra).



24. ábra: Az összetört kapszulák és az azokból kifolyó térhálósító anyag

A 24. ábrán jól megfigyelhetők az összetört kapszulák összegyűrődött falai, valamint a köztük lévő teret kitöltő folyadék, amely az azokból kifolyt PETMP térhálósító anyag. Ezt alátámasztja, hogy az összenyomás előtt nem, utána viszont intenzíven éreztem a PETMP jellegzetes szagát a mintán.

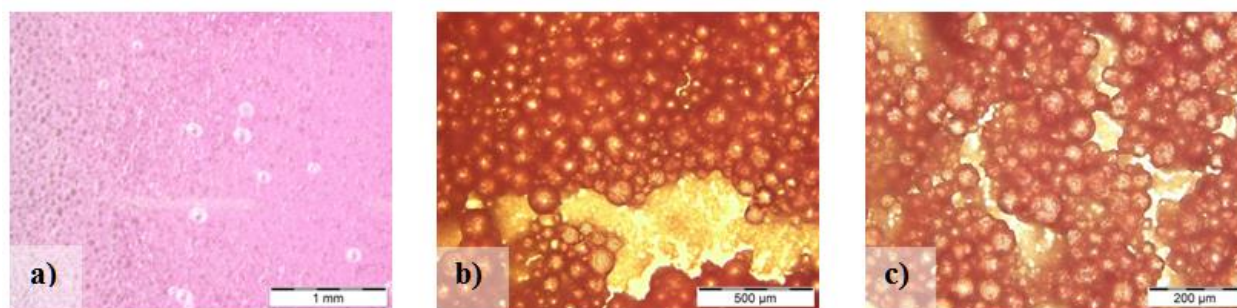
Az előző kísérletek alapján megbizonyosodtam róla, hogy reprodukálhatóan elő tudom állítani a kapszulákat, valamint kézben tudom tartani az egyes paramétereiket, így azok változtatásával képes vagyok finomra hangolni a reakciót. Mivel célom az irodalomban már leírt, majd az általam finomított recept színezék hozzáadásával való továbbfejlesztése, a végső optimalizálást a színezett kapszulák előállításánál végeztem el. Munkám ezen fázisában jutottam hozzá még két mágneses keverőhöz, így immár három párhuzamos mérést tudtam végezni egyidejűleg, ezeket a méréseket egyazon kísérlethez sorolom.

5. kísérlet

Az előző kísérletek tapasztalata az volt, hogy a falanyag nem volt képes az összes maganyagot magába zárni, így bőven maradt a kapszulák közötti teret kitöltő viszkózus, felesleges PETMP térhálósító, ami a kapszulák száraz formában való kinyerését is jelentősen megnehezítette. Ettől a ponttól mindegyik folyamatnál megváltoztatott maganyag:falanyag tömegarányt használtam (2,22:1); az eddigi 4 g PETMP helyett 2,5 g-ra csökkentettem annak mennyiségét. A színezőanyag hozzákeverését minden esetben a művelet legelején végeztem. A

térhálósító kimérése után 0,05 g UV érzékeny jelölőanyagot adtam ahhoz, majd üvegbot segítségével kézzel intenzíven keverve homogenizáltam a rendszert. Az így kapott oldathoz öntöttem a felületaktív anyagot, majd az előzőekben már ismertetett lépések alapján elvégeztem a reakciót.

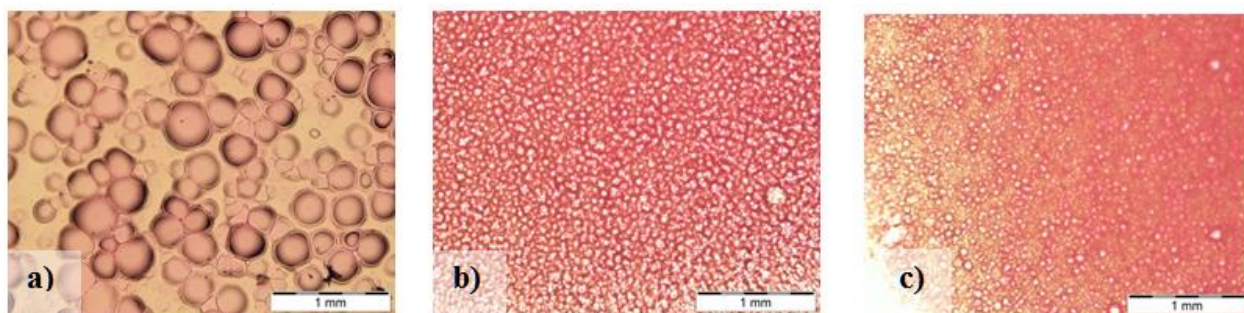
Mivel két helyen módosítottam az eddigi, finomított receptemen, kihasználva a párhuzamos mérések adta lehetőséget, megkíséreltem kijelölni a reakció szempontjából kedvező pH tartományt. Így a három mérés során az egyetlen változó a trietanolamin mennyisége volt. Ez rendre 3 (5/a), 5 (5/b), illetve 7 cseppet (5/c) jelentett. A legkevésbé lúgosított oldat esetében kapott eredményeket a 25. ábrán mutatom be.



25. ábra: 3 csepp trietanolaminnal lúgosított, színezett PETMP tartalmú kapszulák a felfűtés kezdete után 0,5 órával (a), 1 órával (b), illetve 2 órával (c).

A képeken megtévesztő lehet, hogy az első más színű, mint a többi, ám ez csak a megvilágítás különbözősége miatt van, nem jelent semmiféle különbséget sem fizikailag, sem pedig kémiaiilag. Fél órával a felfűtés után már kialakultak a kapszulák, bár kinézetük inkább habra emlékeztet, mint önálló kapszulákra. A következő 30 percben a falak megvastagodtak, létrejöttek az önálló kapszulák, azonban valószínűleg a kissé túl gyors reakció miatt felületük nem lett sima. Egy órával ezután még inkább megvastagodott falú kapszulákat kaptam, amiknek alakja még gömbre emlékeztetett, ám felületük még kevésbé volt szabályos az előzőekénél. Bár a minták külső, porszerű megjelenése az elvárásoknak megfelelő volt, nem tudtam összetörni a kapszulákat két tárgylemez között, így a kapszulák vagy tömörök voltak, vagy –ami sokkal valószínűbb- túl nagy lett a relatív falvastagságuk, így csak nagy erőhatásra lettek volna képesek feltörni.

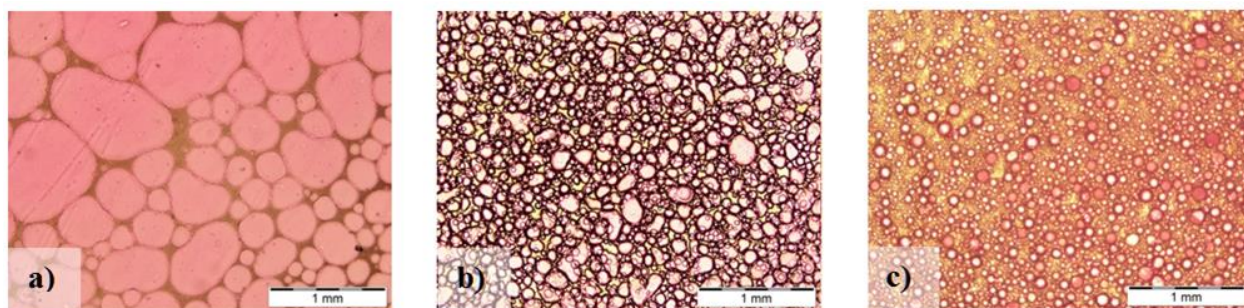
Az 5/b kísérlet során az 5 csepp trietanolaminnal lúgosított oldatból vett minták mikroszkóppal készített képeit a 26. ábra foglalja össze.



26. ábra: 5 csepp trietanolaminnal lúgosított, színezett PETMP tartalmú kapszulák a felfűtés kezdete után 0,5 órával (a), 1 órával (b), illetve 2 órával (c).

A könnyebb összehasonlíthatóságért mindhárom képet azonos nagyítással készítettem. Látható, hogy az első fél órában „nagy” méretű cseppek keletkeztek, nagyon vékony falú kapszulák csupán a következő 30 percben alakultak ki. Ezen kapszulák azonban nem voltak különállók, inkább egy nagy heterogén fázist alkotva beékelődtek a köztük lévő helyet kitöltő maradék térhálósítóba. Még az ezt követő órában sem alakult ki megfelelően vastag héjú, önálló, elkülönülő kapszula, így feltételezhető, hogy az oldat túl lett lúgosítva.

Mivel a mérések párhuzamosak voltak, így 7 csepp trietanolaminnal lúgosított reakcióelegyet is vizsgáltam, aminek eredményeit a 27. ábra mutatja.



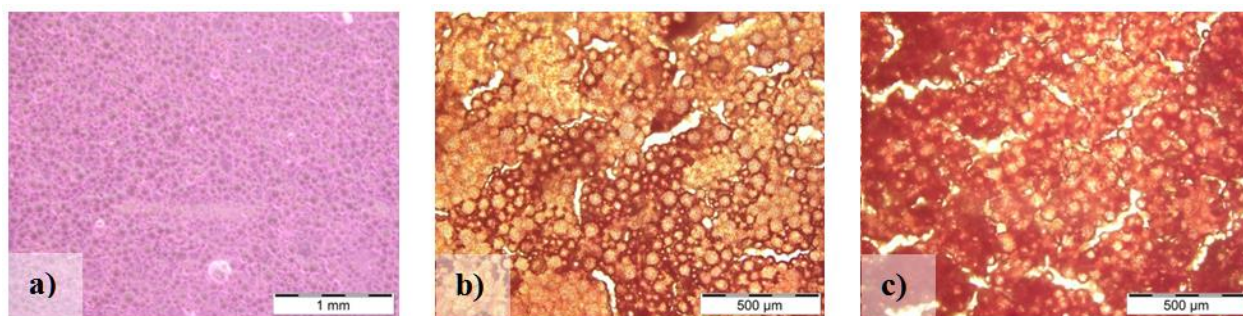
27. ábra: 7 csepp trietanolaminnal lúgosított, színezett PETMP tartalmú kapszulák a felfűtés kezdete után 0,5 órával (a), 1 órával (b), illetve 2 órával (c).

Az eredmények az 5/b kísérlet eredményeihez hasonlóak lettek. Eleinte még kevésbé definiált, és még nagyobb cseppek alakultak csak ki, majd az első óra elteltével szabálytalan alakú, vékony falú, nem különálló kapszulák keletkeztek. A 2 órás reakcióidő leteltével megfigyelhetők voltak kialakult vékony falú kapszulák, ezek azonban még mindig be voltak ragadva a PETMP-be, valamint a nem polimerizált melamin-formaldehid prepolimerbe.

A három kísérlet közül csupán az elsőben sikerült porszerű terméket előállítani, a másik két esetben a vizsgált minták viszkózusak, ragadós érzetűek voltak.

6. kísérlet:

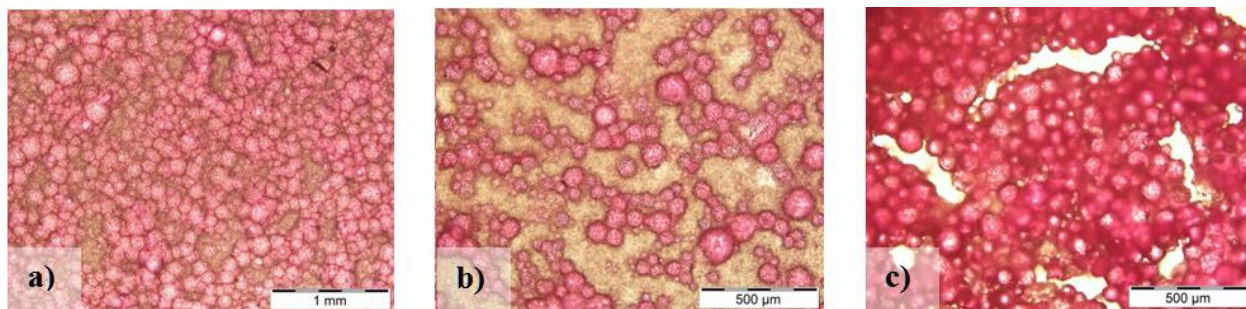
A következő párhuzamos kísérletsorozatomban elvégeztem egy reprodukálási kísérletet a 3 csepp trietanolaminnal lúgosított kapszulák elkészítésére (6/a). A másik két folyamatban 1-1, egymástól eltérő paramétert módosítottam. A 6/b kísérletben még jobban meglúgosítottam az oldatot, így immár 4 csepp trietanolamint adtam a rendszeremhez, míg a 6/c kísérletben a keverés sebességének kapszulázásra gyakorolt hatására voltam kíváncsi, így ebben az esetben maradtam a 3 csepp trietanolaminnál, ám 1000 rpm helyett 600 rpm fordulatszámon működtettem a mágneses keverőmet. A 6/a kísérlet folyamán vett minták mikroszkópos képeit a 28. ábra mutatja.



28. ábra: 3 csepp trietanolaminnal lúgosított, színezett PETMP tartalmú kapszulák a felfűtés kezdete után 0,5 órával (a), 1 órával (b), illetve 2 órával (c).

Az eredmények az 5/a kísérlet eredményeihez nagyon hasonlóak lettek, így kijelenthető, hogy sikerült a reprodukálás.

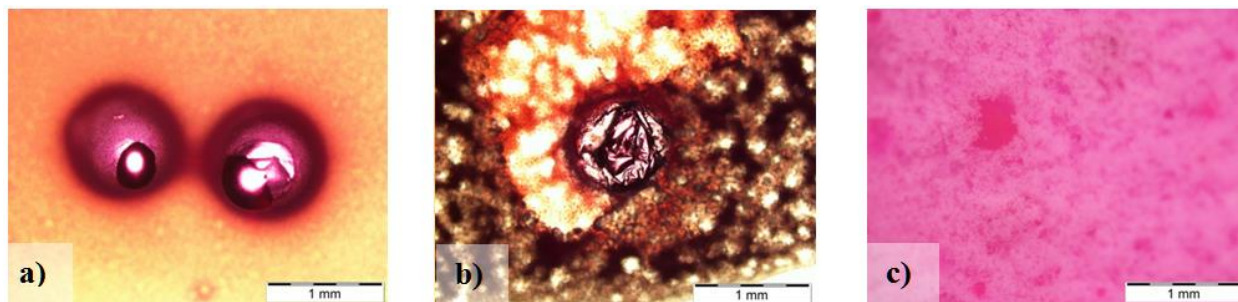
A 6/b kísérlet eredményeit a 29. ábra foglalja össze.



29. ábra: 4 csepp trietanolaminnal lúgosított, színezett PETMP tartalmú kapszulák a felfűtés kezdete után 0,5 órával (a), 1 órával (b), illetve 2 órával (c).

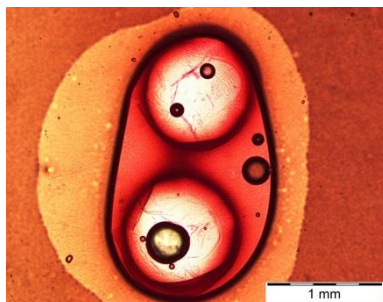
Már az első fél órában megjelentek a fallal rendelkező kapszulák. A falak a következő 30 percben vastagodtak, és különálló kapszulák keletkeztek, melyeknek a feldolgozáshoz még mindig vékony volt a faluk, hiszen könnyen össze lehetett nyomni azokat. Az ezt követő egy órában további falvastagodás ment végbe. Összességében kijelenthető, hogy eddig ez kapszulázási módszer a legígéretesebb, hiszen a keletkező kapszulákat megszáritva azok por állagúak lettek makroszkopikusan szemlélve.

A 6/c kísérlet során készített fényképeket a 30. ábra tartalmazza.



30. ábra: 3 csepp trietanolaminnal lúgosított, 600 rpm-en kevertetett, színezett PETMP tartalmú kapszulák a felfűtés kezdete után 0,5 órával (a), 1 órával (b), illetve 2 órával (c).

A kisebb sebességű keverés hatására nagyon kevés, nagyjából 1 mm-es csepp keletkezett a maganyagból. Az első fél órában a kis pH értéknek köszönhetően kialakult rajtuk egy majdnem teljesen összefüggő melamin-formaldehid kopolimer fal, ám néhány helyen még hiányosan, illetve vékony rétegben. A következő fél órában amelyik csepp felületén ki tudott alakulni a teljes, összefüggő fal, azon az meg is vastagodott, azonban a nagy átmérő miatt ez igen kis relatív falvastagságot, ezzel együtt kis mechanikai ellenálló képességet jelentett csak a kapszuláknak, így azok rendre összenyomódtak, illetve behorpadtak (b). A reakció befejeztével nem maradtak ép kapszulák, csupán néhány törött fal, amit a mikroszkóppal nem tudtam kielégítően megfigyelni. A 30. ábra első képén látható két kapszulát szemmel is jól lehetett látni, így meg tudtam vizsgálni, hogy hogyan néz ki éppen az a két kapszula összenyomva. Ezt mutatja a 31. ábra.



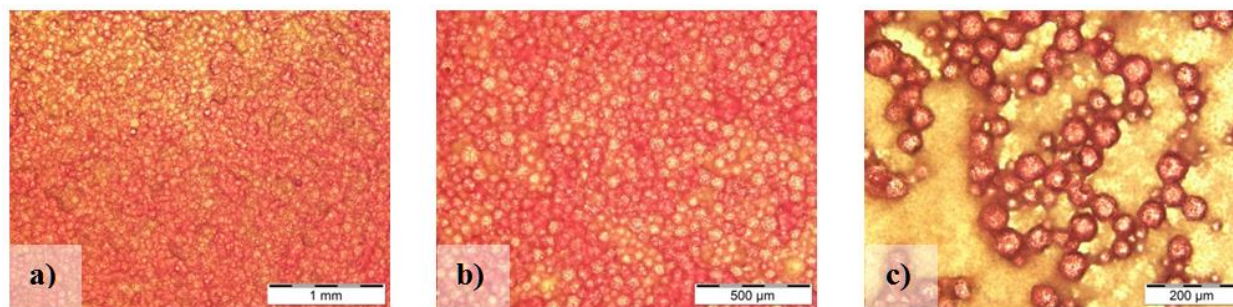
31. ábra: A 6/c kísérlet 0,5 órás reakcióidejénél vett kapszulák összenyomva

A kapszulákból kiáramló nagy mennyiségű PETMP és az összegyűrődött falak jól megfigyelhetők. Az előállított, kisebb méretű kapszulák esetében a törési folyamat azonos ezzel.

7. kísérlet:

Az eddig legkiválóbb eredményt hozó 4 csepp bázissal lúgosított rendszerek paramétereinek változtatását kíséreltem meg a következő három párhuzamos mérés során. Az első két esetben a keverés fordulatszámát változtattam először 700 rpm-re (7/a), majd 850 rpm-re (7/b). Ezután, hogy megbizonyosodjak arról, hogy valóban a megfelelő pH értéken végzem a kísérleteimet, megismétltem az 5/b kísérletet, vagyis 4 helyett 5 csepp trietanolamint használtam.

A 7/a kísérlet során vett mintákról rögzített képeket a 32. ábra foglalja össze.

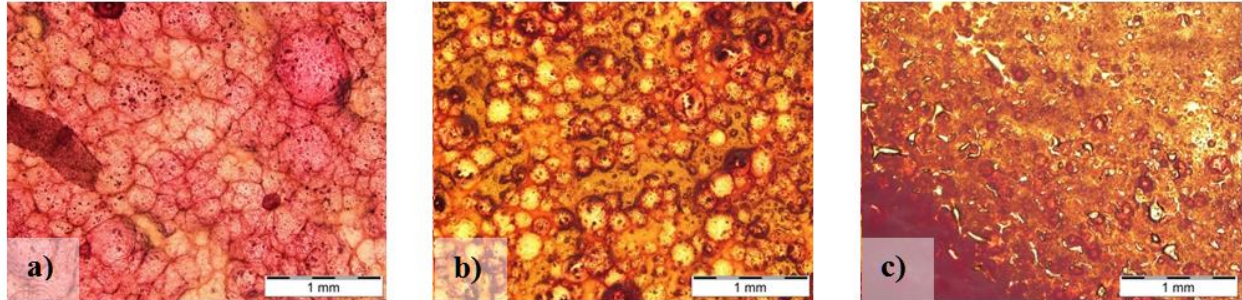


32. ábra: 4 csepp trietanolaminnal lúgosított, 700 rpm-en kevertetett, színezett PETMP tartalmú kapszulák a felfűtés kezdete után 0,5 órával (a), 1 órával (b), illetve 2 órával (c).

Jól definiált kapszulák csak egy óra elteltével kezdtek kialakulni, azonban a felfűtéstől számított 2 óra elteltével különálló, megvastagodott falú, az 1000 rpm-es keverésű kísérletben tapasztaltakhoz hasonló méretű kapszulák keletkeztek. Ez- és az előzőek alapján megállapítottam, hogy a keverésnek van egy kritikus sebessége, ami felett már ébrednek akkora nyíróerők, hogy megfelelően kis méretű cseppekre váljon szét a maganyag, a további sebesség-

növelésnek viszont - bizonyos határokon belül - nincs jelentős szerepe a cseppek, és a kapszulák méretének alakításában.

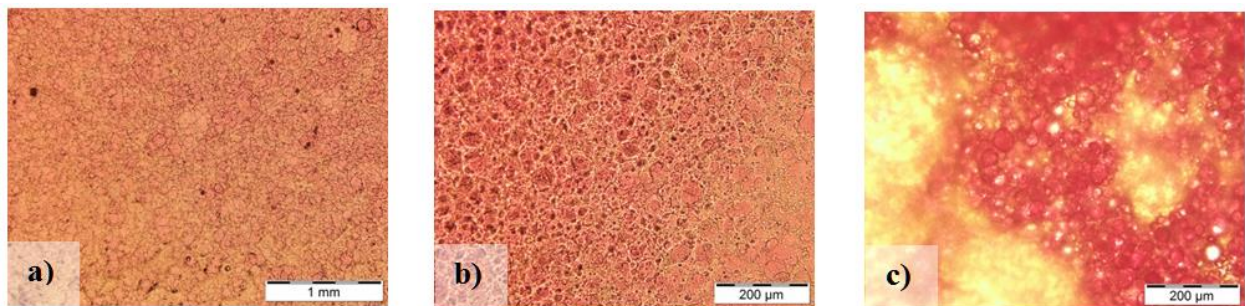
A 7/b kísérlet eredményeit a 33. ábra segítségével közlöm.



33. ábra: 4 csepp trietanolaminnal lúgosított, 850 rpm-en kevertetett, színezett PETMP tartalmú kapszulák a felfűtés kezdete után 0,5 órával (a), 1 órával (b), illetve 2 órával (c).

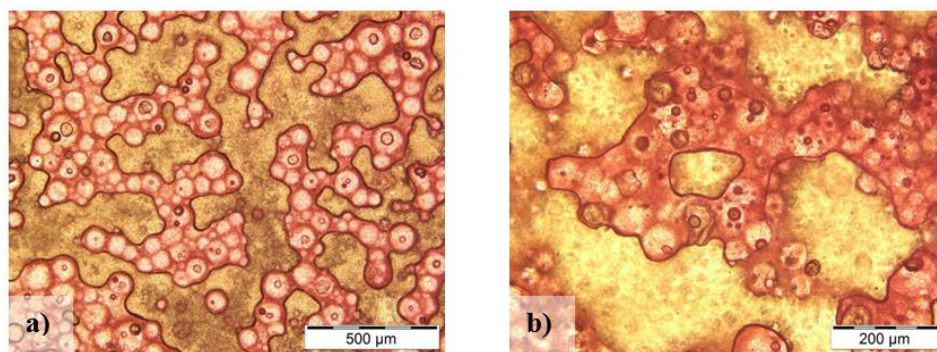
A reakció folyamán szemmel láthatóan probléma merült fel, ugyanis a keverőmag nem keverte rendesen az emulziót, így a képek kiértékelését mellőzöm.

A 7/c kísérlet során vett minták fényképeit a 34. ábra mutatja.



34. ábra: 5 csepp trietanolaminnal lúgosított, színezett PETMP tartalmú kapszulák a felfűtés kezdete után 0,5 órával (a), 1 órával (b), illetve 2 órával (c).

Ezen kísérlet a várt 5/b kísérlet eredményeitől eltérő eredményt adott, azaz nem sikerült azt teljes mértékben reprodukálni, de ez nem is volt céлом. Még 2 óra elteltével sem alakult ki különálló, megvastagodott fallal rendelkező kapszula, és a mintát megszáritva az nem lett por állagú. Kijelenthető tehát, hogy az ideális lúgosítás 4 csepp trietanolaminnal történik. Az eddig előállított két olyan mintát, melyek színezettek, és 4 csepp trietanolaminnal lúgosítottak voltak, megvizsgáltam, hogy valóban tartalmazzák-e a színezett térhálósítót. Ennek meghatározására a 6/b, illetve a 7/a kísérletben előállított, 2 órán keresztül reagáltatott kapszulákat két üveglap között összenyomtam, majd lefényképeztem optikai mikroszkóppal (35. ábra).

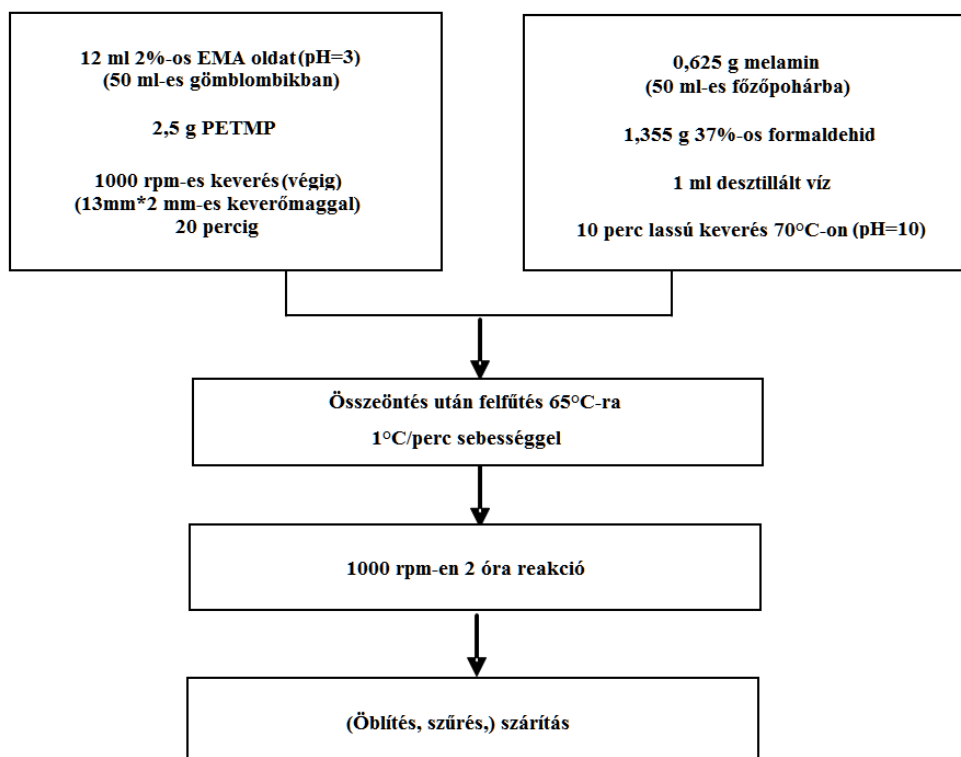


35. ábra: A 6/b (a) és a 7/a (b) kísérletekben kapott kapszulák összenyomva

Mindkét esetben nehezen ment a kézi erővel történő összenyomás, ami a feldolgozhatóság szempontjából előnyös tulajdonságra utal. Összenyomás után mindkétszer intenzív PETMP szagot éreztem, és a mikroszkóp alatt egyértelműen látszódtak az összegyűrődött kapszulák, valamint az ezek közötti teret kitöltő folyadék megjelenése. Meggyőződtem róla tehát, hogy a kapszulák tartalmazzák a színezett térhálósítót, mégpedig olyan formában, hogy a feldolgozás során nem, de nagyobb mechanikai erőhatásra kiengedik azt. A képek alapján a keletkezett kapszulák kedvező méreteloszlása miatt az 1000 rpm-es keverésű technológiát vettem további kísérleteim alapjául.

8. kísérlet: reprodukálhatóság

Az irodalomban leírt kísérletekkel szemben támasztott egyik legfőbb elvárás, hogy reprodukálhatóak legyenek. Amennyiben egy kísérlet nem reprodukálható, az valószínűleg a recept hiányosságaiból származik. Ennek oka általában az, hogy a szerző valamilyen paramétert evidensnek vett, ami annak a személynek, aki a leírat alapján szeretné elvégezni a kísérletet, nem az. Így elvégeztem a 6/b kísérletem reprodukálását a saját receptem alapján három párhuzamos méréssel. Az eredmények mindhárom esetben azonosak lettek a referencia-kísérletével, így kijelenthetem, hogy sikerült egy reprodukálható módszert fejlesztenem UV érzékeny anyaggal színezett PETMP térhálósító tartalmú mikrokapszulák előállítására. A reprodukálható receptet a 36. ábra mutatja.



36. ábra: Reprodukálható, színezett PETMP tartalmú kapszula előállítási receptje

9. kísérlet:

Az eddigiekben az egyes mintákat tárgylemezen szétterítve, és így megszáritva vizsgáltam. A kapszulák felhasználhatóságának azonban feltétele, hogy megszabaduljunk minden olyan komponensből, mely a kívánt terméken kívül a végoldatban van, ezért a következő három párhuzamos kísérletsorozatban a receptnek megfelelően előállított - a kapszulákat tartalmazó - oldatot leszűrtem vákuum segítségével, 4-es porozitású üvegszűrőn, aminek pórusmérete 10-16 mikrométer. Azért ilyen tulajdonságú szűrőt választottam, mert a kapszuláim várható mérete nagyjából 50 mikron, így a pórusok elég kicsik ahhoz, hogy ne legyen kapszula-veszteség, és elég nagyok ahhoz, hogy minimalizálják az eltömődés valószínűségét. Miután összeszereltem a vákuumszűrőt, és beindítottam azt, a lombikok tartalmát fokozatosan az üvegszűrőbe adagoltam. A szűrés nagyon hamar leállt, mert a maradék viszkózus PETMP - amit nem sikerült bekapszulázni - eltömítette a pórusokat. Megoldásként a térhálósítót egészen jól oldó, de a kapszulák falanyagával nem reagáló acetonnal hígítottam a szürendő elegyet, ami kis mértékben ugyan elősegítette a szűrést, de a problémát nem oldotta meg teljesen; a szűrő rendre eltömődött. Több fokozatú szűrést követően sokszori hígítással és átmosással végül sikerült kinyernem kis

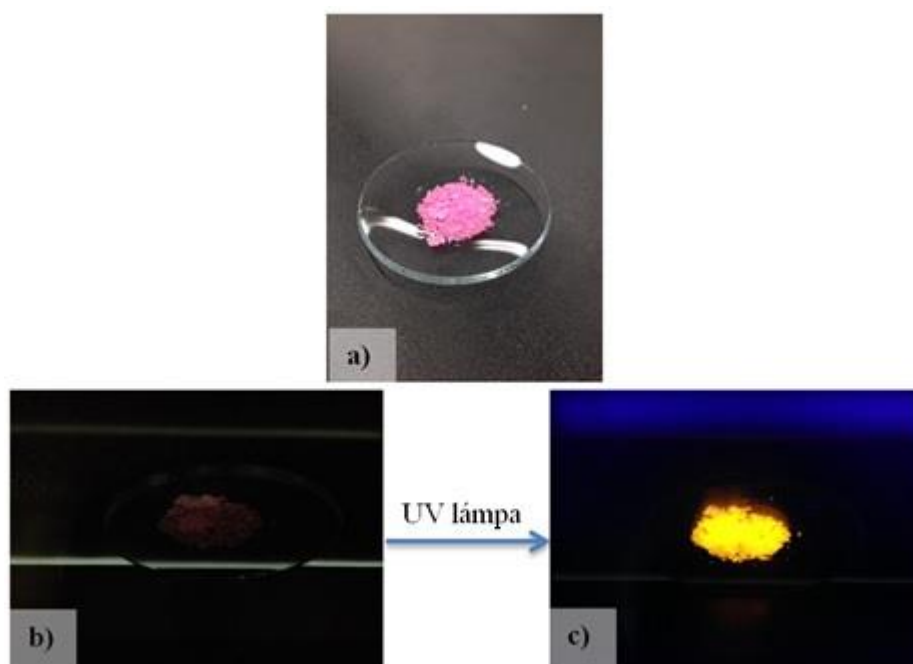
mennyiségű, por állagú rózsaszínű anyagot. A port még egyszer mostam kis mennyiségű acetonnal, majd óraüvegen hagytam száradni 2 napig. A megszáradt port lemértem, tömegének összesen 0,10 g adódott az elméletileg lehetséges 11 g (a három lombik összes falanyag és PETMP tartalmának tömege) helyett, ami annak nagyjából egy százalékos kitermelését jelenti. A rossz kitermelés adódhatott abból, hogy a térhálósító anyagot nem sikerült hiánytalanul kapszulába zárni, ám a szűrés nehézsége okozta egyértelműen a nagyobb hibát, hiszen a keletkezett „száraz” anyagnak csak nagyon kis hányadát sikerült leszűrni.

3.3. Vizsgálatok

Ebben a fejezetben a kapszulázás utáni lépéseket, illetve ezen lépések termékeinek vizsgálatait mutatom be, különböző módszerek segítségével.

3.3.1. Az indikátor minőségének vizsgálata UV lámpával

A kiszárított anyagot sötét szobába vittem, és megvilágítottam UV lámpával, hogy megbizonyosodjak róla, hogy valóban képes-e UV-fény hatására jól érzékelhető indikátorként viselkedni (37. ábra).

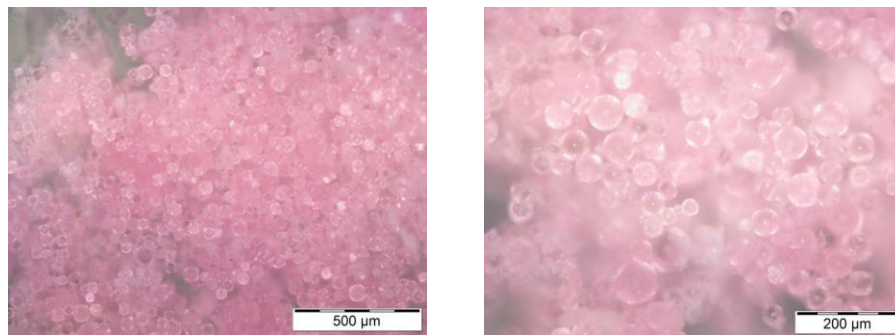


37. ábra: Leszűrt, megszáritott, recept alapján készült rózsaszínű por napfényben (a), sötét szobában (b) és sötét szobában UV megvilágítással (c)

A kiszárított por egyértelmű, intenzív fényjelenséggel reagál az UV besugárzásra, tehát minőségileg megfelelő formában sikerült tartani az indikátort a kísérlet során.

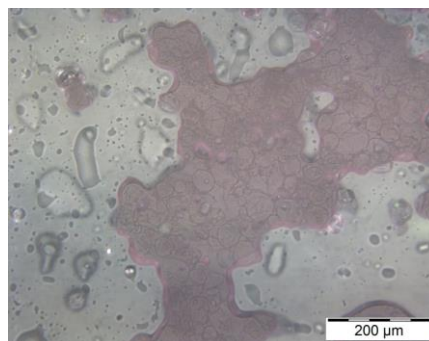
3.3.2. A leszűrt, száraz por vizsgálata optikai mikroszkóppal

A kísérletet csak akkor lehet sikerként elkönyvelni, ha a por valóban kapszulákból áll, vagy legalább tartalmazza azokat. Követelmény ezen felül az is, hogy a kapszulákat feltörhető formában tartalmazza, tehát tökéletes alapanyaga legyen az önjelölő, majd később az öngyógyító rendszereknek. A leszűrt, szárított por optikai mikroszkópos képét a 38. ábrán mutatom be.



38. ábra: A recept alapján készült, leszűrt, szárított, makroszkopikusan por állagú kapszulák optikai mikroszkópos képei különböző nagyítások mellett

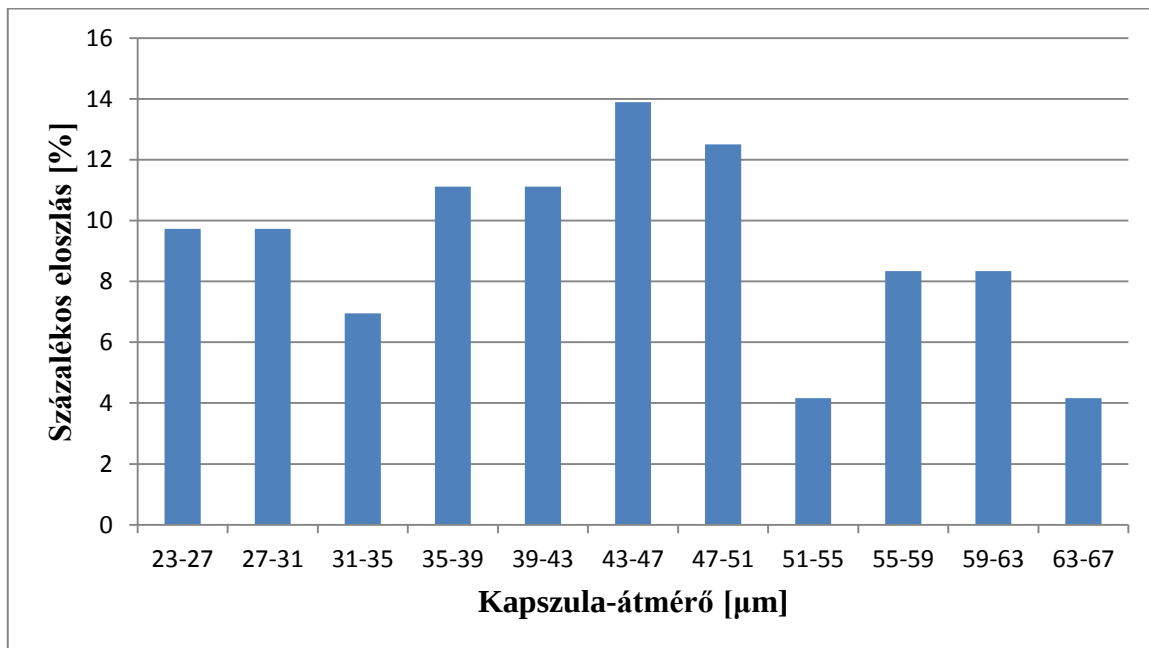
A mikroszkópos képek azt mutatják, hogy a kapott por 100%-ban kapszulákból áll, azok mellett nem tartalmaz semmiféle aggregátumot, oldószert, vagy egyébbet. Ez azt jelenti, hogy az előállított kapszulák zavaró anyagoktól történő szeparációja sikeres volt. A teljes siker kijelentéséhez meg kell győződni arról is, hogy ezek a gömbök nem tömörek, vagyis valóban tartalmazzák a térhálósítót, ami előzetes kísérleteim alapján valószínűsíthető, de két üveg lap között összenyomva a kapott por egy nagyon kis hányadát, ebben az esetben is megbizonyosodtam felőle (39. ábra).



39. ábra: Összenyomott, eredetileg száraz kapszulák

A képen látható szürke rész csupán az üveglap, az értékelendő rész a rózsaszínű tér. Látszik, hogy a kapszulákból kifolyó folyadék kitölti az összegyűrődött felületű falak közti teret. A folyadékban megfigyelhető, hogy a kapszulák összegyűrődése hártyszerű volt, tehát viszonylag kis vastagságú fallal rendelkeztek, ami a feldolgozás során óvatosságra int. Összenyomáskor intenzív PETMP szagot éreztem, tehát a kifolyt anyag valóban UV érzékeny indikátorral színezett térhálósító volt.

Az ép kapszulák optikai mikroszkópos képét vizsgálva számítógépes program segítségével lemértem az átmérőjüket, melynek során a következő méreteloszlást kaptam (40. ábra).



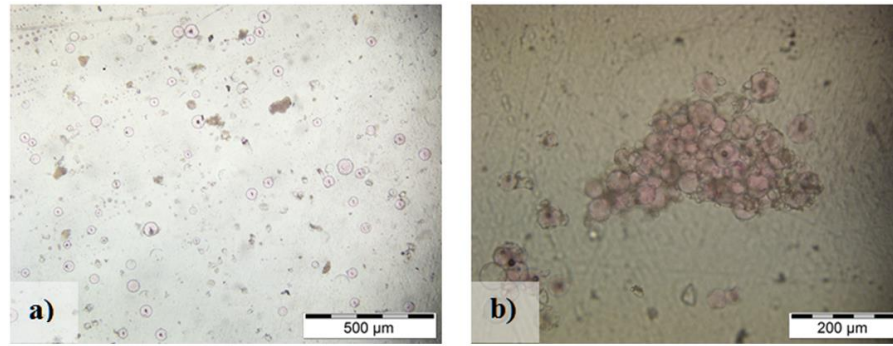
40. ábra: A kapszulák átmérőeloszlása

A mért értékek nem egyenletes eloszlása a véletlenszerű kiválasztásoknál elkövetett emberi hibából fakadhat. Nagy számú átmérő-mérés esetében Gauss-eloszlást lehetne várni, hiszen a technológia egyik lépése sem okozhatja az ettől való eltérés törvényszerűségét. A kapszulák átlagos átmérőjére 43,2 μm , míg annak szórására 11,6 μm adódott.

3.3.3. A kapszulák mátrixban történő elosztatása, majd a kész próbatestek szakítási vizsgálata

A kapszulákat epoxi mátrixban elosztatva vizsgáltam a mátrix-kapszula adhéziót, hiszen a távlati célom egy epoxit epoxival gyógyító rendszer előállítás.

Először megadott epoxi (ipox MR 3012): térhálósító (ipox MH 3122) aránnyal dolgozva kimértem 100 g epoxit és 33,3 g térhálósítót, majd üvegbot segítségével intenzíven elkevertem azokat. Kitöltöttem a két, nagyjából 2 mm*80 mm*80 mm-es szilikon formámat a gyantával, majd egy napig hagytam térhálósodni. Arról szerettem volna ezzel meggyőződni, hogy elegendő-e a fazékidő ahhoz, hogy majd a kapszulákat elkeverhessem egy következő adag hasonló arányú gyantában, valamint hogy a termék nem lesz-e túl rideg, hiszen az megnehezítené a további vizsgálatokat. Eredményként egy szilárd, de elasztikusan alakítható terméket kaptam, így megismételtem az összekeverést hasonló arányokkal. Most a 133,3 g oldatból kivettem 15 g-ot (mert nagyjából ennyi lett az előzőekben elkészített mintáim közül egynek a tömege), majd az elkészített, leszűrt és szárított kapszuláim fele mennyiségét beleszórtam, és megkísértem üvegbottal óvatosan, a kapszulák feltörése nélkül, homogénen elkeverni azokat. Az elkeverés csak nagyon kis mértékben sikerült, több nagyobb darabbá összeálló kapszula-tömb maradt a gyantában, feltehetően az ébredő nagy felületi feszültségek miatt. A gyantából ekkor kimértem másik 15 g-ot, és igyekeztem ehhez már különálló szuszpenzióvá oszlatott formában hozzáadni a kapszulákat. Előzetes tapasztalataim alapján az acetont képes a kapszulákat pillanatszerűen szeparálni egymástól, így a maradék (fele mennyiségű) kapszulámhoz kis mennyiségű acetont adtam. Az szeparáció még intenzív rázogatásra sem következett be, ezért betettem ultrahangos homogenizátorba a szuszpenziót 5 percre, ahol szemmel láthatóan szétváltak az egyes kapszulák. Ezután lepároltam a maradék acetont nagy részét a szuszpenzióról, hogy csak a mindenképpen szükséges kis mennyiséget kelljen a gyantához kevernem. A kapszulák gyantával történő elkeverése gyorsan és könnyedén ment. Az acetont térhálósodásra gyakorolt hatásától a jelenlegi rendszerben kémiailag inert viselkedése, illetve gyors párolgása miatt nem kellett tartanom. A szilikon formám egyik üregét a rosszul elkevert kapszulákat tartalmazó gyantával - aminek homogenitása még ultrahangos rázatás hatására sem javult -, a másikat a megfelelően homogenizált gyanta-kapszula rendszerrel töltöttem ki, és 5 napig hagytam térhálósodni azokat, hogy elnyerjék végleges szerkezetüket. A kevés előállított kapszula miatt mindkét próbatest megközelítőleg csupán 0,4 tömeg% kapszulát tartalmazott, ami azok túl ritka előfordulását eredményezte a mátrixban. Későbbi kísérleteim során ezt az arányt szisztematikusan változtatva fogom vizsgálni a kompozit próbatestek mechanikai és egyéb tulajdonságait, ám ez túlmutat jelenlegi dolgozatomon. Az előállított minták kapszula-eloszlását a 41. ábra mutatja.



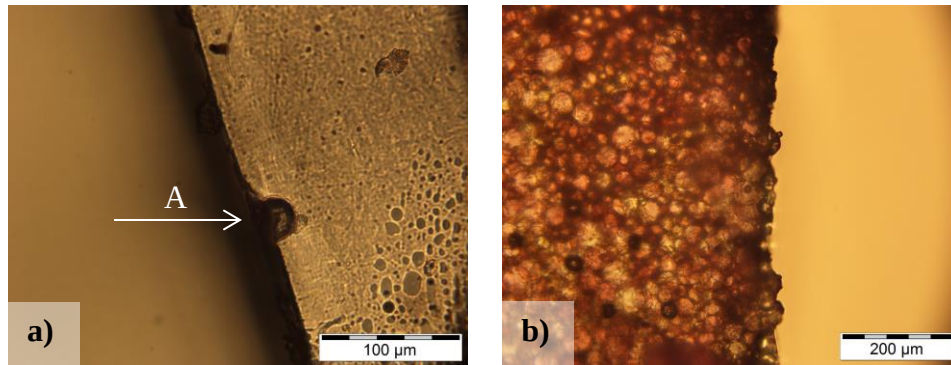
41. ábra: A mátrixban homogénen (a), illetve nem megfelelő homogenitással (b) elosztatott kapszulák

Az előállított kapszulák zavaró anyagoktól történő szeparációja során a jobb kitermelés érdekében a jövőben két módszer alkalmazását fogom megkísérelni. Megpróbálok olyan oldószert keresni, amely a maradék anyagot az acetonnál jobban oldja, a kapszula falával azonban nem reagál, így várhatóan szűréssel sikerülni fog jobb kitermelést elérni a szűrő eltömődésének megakadályozásával. Amennyiben ez a módszer nem működik, a végoldatról rotadeszt (rotációs vákuumbepárló) segítségével fogom megkísérelni a térhálósítót, illetve az egyéb zavaró anyagok lepárlását. Utóbbi esetben elméletileg 100%-os kitermelés mellett, tiszta kapszulákat kaphatok termékként.

A szakítási próba elvégzéséhez az előállított két mintát 3-3, egyenként 25 mm szélességű próbatestté vágtam szét. A próbatesteken éles késsel bevágást ejtettem a repedés indulási helyének lokalizálása céljából. Erre leginkább a kapszulákat kevésbé homogenizált formában tartalmazó minták esetében volt szükség, itt ugyanis szemmel jól láthatóan, egyes helyeken koncentráltan helyezkedtek el a törésfelületen megfigyelni kívánt kapszulák, így igyekeztem azok felé irányítani a repedést. Mivel a mintáim igen elasztikusak voltak, ám a jobb energiaátadás miatt minél ridegebb törést szerettem volna előidézni, nagy, 2500 mm/perces keresztfejsebességgel végeztem a szakításokat. Ez megfelelően rideg törési felületeket eredményezett, hiszen nem hagytam elég időt az anyagnak elasztikus tulajdonságai érvényesítéséhez.

3.3.4. A szakadási (törési) felület vizsgálata optikai, illetve elektronmikroszkóppal

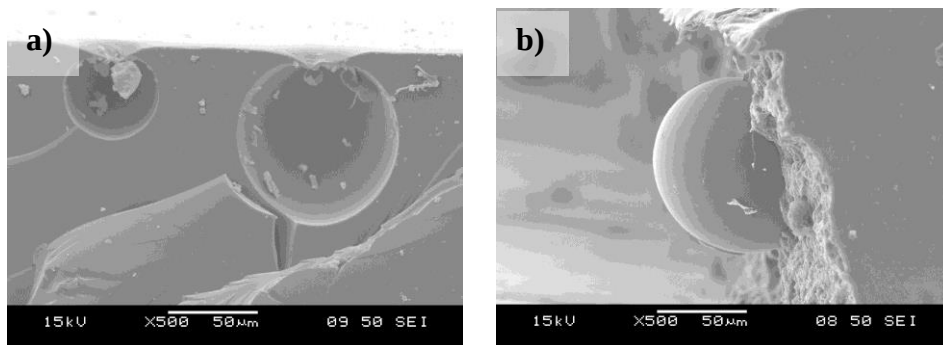
A törési felületek optikai mikroszkópos képeit a 42. ábra mutatja.



42. ábra: A kapszulázott epoxi törési felülete megfelelően (a), illetve nem megfelelően (b) elosztatott kapszulák esetében

Az első képen (a) a mátrixban egy kapszula által üresen hagyott üreg (erre mutat rá az A-val jelölt nyíl), míg a második képen (b) a mátrixból kilógó, ép falú kapszulák árulkodnak a nem megfelelő kapszula-mátrix adhézióról.

A jobb értelmezhetőség kedvéért megkíséreltem megfigyelni az elválási felületeket pásztázó elektronmikroszkóppal is. Első lépésben a törési felületeimet előkészítettem, aranyoztam azokat néhány atomnyi vastagságban, majd az általános SEM vizsgálati módszereknek megfelelően megvizsgáltam a felületeket. Az eredményeket a 43. ábra mutatja.



43. ábra: Kapszulától elvált mátrix (a), illetve mátrixtól elvált kapszula (b) SEM képe

Az első képen (a) a kapszula falától elvált epoxi mátrix látható, ahogyan abban a szétválás után félgömb alakú üreg maradt. A második kép (b) egy, a törési felületen a mátrixból kilógó, épen maradt kapszulát ábrázol. Ezen képek alapján fontos következtetéseket lehet levonni. Egyértelmű, hogy a kapszula-mátrix adhézió nem megfelelő, így a jövőben ennek javítása a cél. A kapszula nagyon sima, egyenletes felületű, vagyis igen kis érdessége miatt fizikailag képtelen a mátrixba megfelelően „belekapaszkodni”. A felületi érdesség növelésére több lehetőség is kínálkozik. Már a kapszulák előállítása folyamán a paraméterek megfelelően finom

módosításával, vagy utólagosan kémiaiilag, illetve fizikailag is lehetőség nyílhat az érdesség növelésére. Utólagos beavatkozás esetén ez történhet a meglévő falanyag egy részének bontásával, vagy egyéb - a felületen megkötődő - anyag felületre vitelével. A felületi tulajdonságokon kívül a kapszulák relatív falvastagságát is érdemes csökkenteni, ugyanis sem a feldolgozás, sem pedig a mechanikai próba hatására nem törtek el a falak. Ezt egyszerűen el lehet érnei a kapszulázás reakcióidejének csökkentésével.

4. Összefoglalás

TDK dolgozatomban irodalmazási részében bemutattam a polimerekben lejátszódó degradációs folyamatok roncsolásmentes vizsgálati módszerei, valamint a polimer töltetű mikrokapszulázási módszerek közül azokat, melyek alapján összefogó képet kaphatunk a tudomány jelenlegi állásáról ezeken a területeken.

Az irodalmi források alapján kutatásom céljaként egy olyan rendszer kifejlesztését jelöltem ki, amely szilárd, melamin-formaldehid kopolimer falú kapszulákba zárva, UV érzékeny anyaggal színezett PETMP epoxi-térhálósítót tartalmaz. Egy, az irodalomban fellelhető recept paramétereinek gondos módosításával létre tudtam hozni olyan –makroszkopikusan szemlélve– por állagú, kizárólag mikrokapszulákból álló anyagot, mely megfelelő relatív falvastagsággal rendelkezik. Ez biztosítja, hogy a feldolgozás során ne, de a mikrorepedések terjedése által –amennyiben azok a megfelelő kapszula-mátrix adhézió következtében képesek energiájukat elvesztéssel a kapszula falára juttatni – felhasadhassanak a kapszulák, és így a belőlük kifolyó folyadék a kapilláris hatásnak megfelelően kitölthesse a repedéseket. Az önjelölő polimer-kompozitok előállítási módjának teljes kidolgozásához javítanom kell még a kapszula-mátrix adhézió, hogy ne elválás, hanem a kapszula falának feltörése történjen a repedések hatására.

A dolgozat címe előre vetíti kutatásaim további célját, vagyis az előállított kapszulákkal társított epoxi-mátrixú kompozitok tönkremenetelének későbbi vizsgálatát, a cím tehát egy teljes technológia hiánytalan kidolgozására utal, melynek eddigi munkám, így dolgozatomban is csupán az első állomása. Távlati törekvésem önjelölő-öngyógyító polimer rendszerek létrehozása, melyben epoxi mátrixot gyógyít epoxi gyanta, és külön kapszulázott – a dolgozatban reprodukálhatóan receptúrázott – színezett térhálósító. Az epoxi tartalmú kapszulák előállítását egy, – Ye és munkatársai [17] által – a közelmúltban leírt recept alapján, annak gondos módosításával fogom megkísérelni. Ezen két fajta kapszulával társított kompozitok esetében egyidejűleg valósulhat meg a polimerek belsejében létrejövő degradációs folyamatok jelölése, illetve azok azonnali meggyógyítása teljesen automatikus módon.

5. Irodalomjegyzék

- [1] Palotás B., Éva A., Mészáros I.: Roncsolásmentes anyagvizsgálat (Hibakereső vizsgálatok), Egyetemi jegyzet, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2012).
- [2] Swapan K. Ghosh: Self-healing Materials: Fundamentals, design strategies, and applications. Self-healing Materials, 6 (edited by Swapan K. Ghosh), Wiley-VHC, Weinheim, Germany (2009).
- [3] Li W., Buhrow J. W., Jolley S.I., Calle L.M., Hanna J.S. and Rawlins J.W.: Microencapsulation of corrosion indicators for smart coatings. DoD Corrosion Conference, Cocoa Beach, Florida, United States, ID: 20110014386 (2011).
- [4] White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S.: Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, **409**, 794-797 (2001).
- [5] White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Sriram S.R., Kessler M.R., Brown E.N.: Multifunctional autonomically healing composite material, US Patent: 6518330-B2, USA (2003).
- [6] Blaiszik B.J., Sottos N.R., White S.R.: Nanocapsules for self-healing materials. *Composites Science and Technology*, **68**, 978-986 (2008).
- [7] Yuan L., Liang G.-Z., Lie J.-Q.: Synthesis and characterization of microencapsulated dicyclopentadiene with melamine–formaldehyde resins. *Colloid Polymer Science*, **285**, 781-791 (2007).
- [8] Skipor A.F., Scheifer S.M., Olson B.: Self healing polymer compositions, US Patent: 2004/0007784 –A1, USA (2004).
- [9] Yin T., Rong M.Z., Zhang M.Q., Yang G.C.: Self-healing epoxy composites – Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent. *Composites Science and Technology*, **67**, 201-212 (2007).
- [10] Jin H., Mangun C.L., Stradley D.L., Moore J.S., Sottos N.R., White S.R.: Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry. *Polymer*, **53**, 581–587 (2012).
- [11] Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q.: Preparation and characterization of microencapsulated polythiol. *Polymer*, **49**, 2531-2541 (2008).

- [12] Czeller A., Czigány T.: Effect of healing agent-loaded microcapsules on the mechanical properties of self-healing epoxy composites. ECCM15 – 15th European Conference on Composite Materials, Venice, Italy, 1353 (2012).
- [13] Brown E.N., Kessler M.R., Sottos N.R., White S.R.: In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *Journal of Microencapsulation*, **20**, 719-730 (2003).
- [14] Li H., Wang R., Hu H., Liu W.: Surface modification of self-healing poly(urea-formaldehyde) microcapsules using silane-coupling agent. *Applied Surface Science*, **255**, 1894-1900 (2008).
- [15] Zhang M.Q., Rong M.Z.: Self-healing polymers and polymer composites. Wiley-VHC, Weinheim, Germany, 115 (2011).
- [16] Szűcs P.: Az akusztikus emisszió mint szilárdtestfizikai jelenség és mint roncsolásmentes anyagvizsgálati módszer, Egyetemi jegyzet, Veszprémi Egyetem (1994).
- [17] Ye X.J., Ma Z.X., Song Y.X., Huang J.J., Rong M.Z., Zhang M.Q.: SbF₅-loaded microcapsules for ultrafast self-healing of polymer, *Chinese Chemical Letters*, first online: DOI: 10.1016/j.cclet.2014.07.002 (2014).